



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S. C.**

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO.

***Propiedades magnéticas de la aleación
nanocrystalina $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ por molienda
mecánica.***

Tesis que como Requisito para Obtener el Grado de

Maestro en Ciencias en Materiales

Presenta:

Ing. José Luis Hidalgo González.

Director de Tesis

Dr. José Andrés Matutes Aquino
Departamento de Física de Materiales

Chihuahua, Chih. México

Agosto 2006.

Propiedades magnéticas de la aleación nanocrystalina $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ por molienda mecánica.

Agradecimientos.

Agradezco antes que todo a Dios , a mi cristo, por su ayuda que me brindo cuando las cosas no estaban bien, claro a mis ojos, pero a sus ojos todo iba muy bien.

Agradezco también a Dios por la familia que me dio, que siempre creyeron en mi y que me apoyaron cuando los necesite.

Agradezco también a Dios por todas aquellas personas que forman parte de mi vida como amigos, compañeros y hermanos en cristo que siempre estuvieron conmigo para animarme y motivarme a seguir adelante.

Agradezco también a Dios por mi asesor el doctor José Andrés Matutes que siempre estuvo dispuesto a enseñarme magnetismo.

Agradezco también a Dios por Francisco Rivera, Oscar Ayala, Darío Bueno, y José Elizalde que siempre me ayudaron en todo lo que pudieron.

Agradezco también a Dios por mis compañeros de clase que siempre puede aprender algo de cada uno de ellos.

Agradezco también a Dios por Carlos Orquiz y por Jacqueline Bocarando que siempre me acompañaron.

También agradezco a Dios por cada uno de los técnicos de CIMAV que me ayudaron cuando necesite de su trabajo.

Agradezco a Dios por aquellos técnicos que me enseñaron a usar sus equipos y que permitieron que los usara , gracias por tener esa confianza.

Agradezco también a Dios por Mari Mendoza que siempre me facilito las cosas en la biblioteca.

INDICE.

Resumen.....	1
Abstract.....	1
1.- Introducción.....	2
1.1.-Hipótesis.....	7
1.2.-Objetivo general.....	7
1.3.-Obtención de los compuestos.....	7
1.4.-Caracterización estructural, composición química y micro estructura.....	7
1.5.-Caracterización magnética.....	7
2.-Bases de magnetismo permanente.....	8
2.1.-Materiales magnéticos duros y blandos.....	8
2.2.-Momento magnético.....	8
2.3.-Dominios magnéticos.....	9
2.4.-Anisotropía en cristales hexagonales.....	9
2.5.-El origen físico de la anisotropía cristalina.....	11
2.6.-Temperatura de Curie.....	11
2.7.-Dominios y partículas monodominio.....	12
2.8.-Procesos de magnetización.....	12
2.9.-Acoplamiento de Intercambio magnético entre Cristalitos.....	15
2.10.-Propiedades extrínsecas.....	17
2.10.1.-Remanencia.....	17
2.10.2.-Coercitividad.....	17
2.10.3.-Máximo producto de energía.....	17
2.10.4.-Propiedades de remanencia.....	18
2.11.-Estructura y propiedades magnéticas de los compuestos inter metálicos TRM ₅	20
3.-Materiales y métodos.....	21
3.1.-Composición de los compuestos.....	21
3.2.-Fusión en horno de arco eléctrico.....	21
3.3.-Procesamiento por molienda mecánica.....	23
3.4.-Técnicas experimentales de caracterización.....	24
3.5.-Difracción de rayos X.....	25
3.6.-Calorimetría Diferencial de Barrido.....	25
3.7.-Microscopía electrónica de barrido.....	26
3.8.-Magnetometría de muestra vibrante.....	26
4.-Resultados y Discusión.....	28
4.1.Compuestos recién fundidos.....	28
4.2.-Difracción de rayos x de las aleaciones recién fundidas..	28
4.3.-Micro estructura de las aleaciones recién fundidas.....	29
4.4.-Análisis elemental semicuantitativo de las aleaciones recién fundidas.....	30

4.5.-Propiedades magnéticas de las aleaciones recién fundidas.....	31
4.6.-Compuestos recién molidos.....	32
4.7.-Difracción de rayos x de las aleaciones recién molidas....	32
4.8.-Calorimetría diferencial de barrido.....	34
4.9.-Propiedades magnéticas a diferentes tiempos de molienda.....	35
4.10.-Determinación de los tiempos y temperatura de los Tratamientos térmicos.....	37
4.11.-Compuestos tratados térmicamente.....	38
4.12.-Difracción de rayos x de las aleaciones recién molidas y tratadas térmicamente.....	38
4.13.-Análisis de la Micro-estructura de las aleaciones tratadas térmicamente.....	39
4.14.- Análisis elemental semicuantitativo de las aleaciones recién molidas y tratadas térmicamente.....	40
4.15.-Propiedades magnéticas de las aleaciones tratadas térmicamente.....	40
4.16.-Máximo producto de energía.....	43
4.17.-Propiedades de remanencia.....	44
4.18.-Susceptibilidad irreversible.....	46
5.-Conclusiones.....	48
6.-Recomendaciones para trabajos futuros.....	49
7.-Aplicaciones.....	50
8.-Bibliografía.....	54

Resumen.

Polvos nanocristalinos de $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ fueron producidos por templado desde el estado amorfo, las aleaciones de $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ previamente fueron obtenidas en un horno de arco eléctrico, luego estos fueron procesados por molienda mecánica en un atmósfera de Ar.

Como muestra el análisis calorimetría diferencial de barrido la cristalización comienza alrededor de 500 °C. Se usaron diferentes temperaturas de templado de 700 a 900 °C y tiempos de 1 a 5 minutos respectivamente.

Patrones de difracción muestran tamaño de cristalito en un rango promedio de entre 11 y 18 nm. Agregando que las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente indicando altos valores de coercitividad de $H_c=23$ KOe y un incremento del radio de remanencia $\sigma_r/\sigma_{max} = 0.71$. Graficas de Δm VS H indican interacciones positivas y negativas de intercambio, mostrando las interacciones de intercambio entre los granos.

Abstract.

Nanostructured crystalline $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ powders were produced by annealing amorphous intermetallic $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ alloys previously obtained from arc-melting pure metals under argon atmosphere followed by mechanical milling. As shown by differential scanning calorimetry (DSC) measurements crystallization initiated around 500 °C.

Different annealing temperatures T and times t ranging from 700 to 900°C and 1 to 5 min, respectively. Yet, X-ray diffraction (XRD) data demonstrate that the average grain size $\langle D \rangle$ of the nanocrystalline powders depends on the annealing time: $\langle D \rangle$ ranges from 11 to 18 nm, for .

In addition, magnetic measurements performed at room temperature indicate high coercivity values $H_c = 23$ kOe, and an enhanced remanence $\sigma_r/\sigma_{max}=0.71$. Δm plots indicate positive interactions and negative of the exchange, show the exchange coupling between the grains.

1.-Introducción.

Los imanes permanentes van íntimamente entrelazados con el desarrollo de nuevos materiales magnéticos con mejores propiedades para diferentes aplicaciones, por lo cual sería algo complicado entender nuestro mundo sin ellos, ya que estos los podemos encontrar en muchos de los aparatos electrodomésticos al igual que en la medicina, la industria automotriz y la aeronáutica.

Los materiales nanoestructurados para imanes permanentes, basados en tierras (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 magneto cristalina, H_a , y su relativa mente alta magnetización de saturación, M_s . Ya que estas propiedades son un requisito para desarrollar altas coercitividads según (J.T. Elizalde y col 2003) .

La primera generación de imanes permanentes de Fe tierra rara datan de los 1960 's fueron aleaciones binarias de cobalto y samario teniendo la estructura CaCu_5 , SmCo_5 tiene un enorme campo de anisotropía terminando en 40 T, el cual da el desarrollo de la coercitividad en estos materiales. Las aleaciones binarias con estructura $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ tienen insuficiente anisotropía que permite la realización de alta coercitividad, pero una segunda generación de imanes de SmCo fue descubierta en los 1970 's con una composición intermedia entre la 1:5 y 2:17 , en donde hay una extensiva sustitución química de Fe,Cu y Zr por Co.

Estas aleaciones muestran el crecimiento entre granos a una nivel de la nano escala de los dos tipos de estructuras, lo cual dirige a coercitividads por anclaje de las paredes de dominio. Los imanes de SmCo tienen una alta temperatura de curie la cual depende de la magnetización, esta puede ser reducida hasta un despreciable valor por la sustitución de una tierra rara como el Gd por el samario. Estas fracciones garantizan que imanes de Sm-Co continuaran a encontrar aplicaciones donde temperaturas elevadas arriba de 300°C sean involucradas o cuando sea necesario tener un campo magnético estable, requerido en un medio ambiente de variación de la temperatura (J. M. Coey , 1999). .

El SmCo es ampliamente usado como imán permanente debido a su alta temperatura de curie y alto campo anisotropico, con coercitividads de hasta 23 KOe. Estudios hechos por melt spun muestran que se encontraron coercitividads de 30.5 KOe para una velocidad de la rueda de cobre de 37 m/s y la mas alta remanencia de 80 emu/g, calculando de igual manera un máximo producto de energía de 18 MOe (Z. Chen y col 2000).

Se ha podido observar que el compuesto ínter metálico SmCo_5 posee un alto producto de energía $(\text{BM})_{\text{max}}$ alrededor de 20 MOe, los cuales fueron preparados por metalurgia de polvos (I. CH. Tung y col 1999).

La magnetización de los imanes sinterizados de SmCo_5 es controlada por la nucleación de dominios inversos. Sin embargo también se puede comentar que la sustitución de Gd en compuestos ínter metálicos SmCo_5 incrementa la coercitividad de 5 KOe a 11 KOe lo cual se le atribuye a el decremento de la fase 2: 17° , el cual sirve como un centro de nucleación de dominios invertidos y un producto de energía de 16 MGOe sin la necesidad de un tratamiento térmico según (W. Zhang y col 2001).

Por otra parte se ha podido observar que al introducir Fe en el compuesto ínter metálico SmCo_5 producido por enfriamiento ultra rápido se mejoran las propiedades magnéticas del SmCo_5 dando una coercitividad de 8.2 KOe, $M_s = 117.72 \text{ emu/g}$ y un máximo producto de energía de 16.06 MGOe según (I. Tung y col 1999).

Cabe también mencionar que en el $\text{Sm}_{1+y}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ con ($x=0-0.3$ y $Y=0-0.2$) se alcanzo una coercitividad de 21 y 8.8 KOe en las cintas de $\text{Sm}_{1.1}\text{Co}_5$ y $\text{Sm}(\text{Co}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})_5$ respectivamente como lo menciona (W. Zhang y col, 2000).

Por otro lado, como el cobalto tiene $1.7 \mu\text{B/at.}$ y el hierro $2.2 \mu\text{B/at.}$, las aleaciones ricas en cobalto tienen menor magnetización de saturación que las ricas en hierro. Los imanes permanentes de SmCo tienen mayor campo coercitivo que los de NdFeB, aunque no alcanzan la magnetización de remanencia de estos últimos, los cuales son hoy en día imanes de alta ejecución. Compuestos ternarios de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ fueron descubiertos el cual tiene $\mu_0 M_s = 1.61 \text{ T}$ según (J.M. Coey 1999)

El record del producto de energía, 445 KJm^{-3} [55.9 MOe] en una escala pequeña de producción, es tomado por $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, y mas imanes de alta ejecución son ahora hechos de estas aleaciones. Este no es un material magnético perfecto en cuanto a su temperatura de Curie porque esta es de 312°C , además este es susceptible a la corrosión.

Progresos en imanes permanentes en el siglo 20 fueron caracterizados por el descubrimiento de una serie de nuevas fases con mejoramiento de las propiedades intrínsecas. El máximo producto de energía fue doblado en 12 años como lo muestra la figura 1.

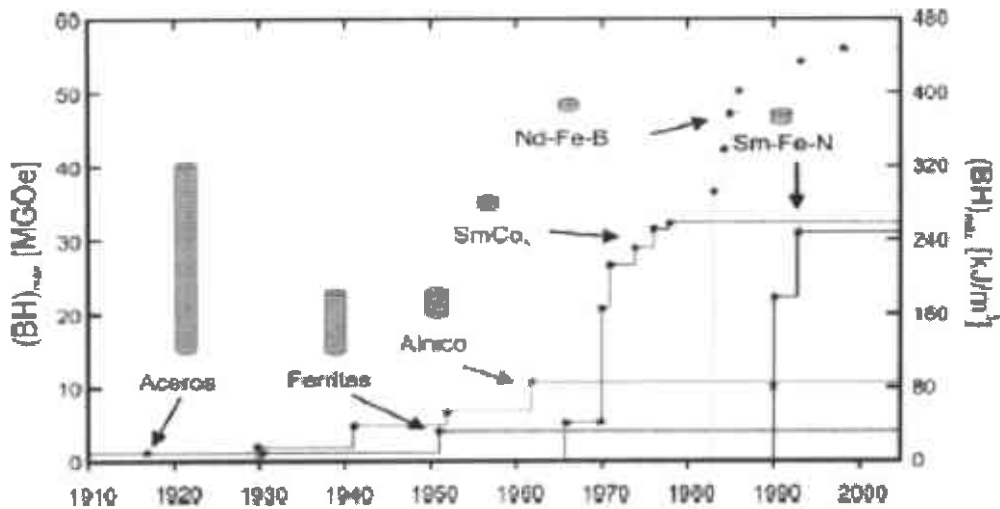


Figura 1. Evolución del producto de energía a través de los años.

También existe una gran demanda de los materiales magnéticos en el mercado. En años atrás se tenía el problema de lograr la anisotropía necesaria para soportar una provechosa coercitividad.

Modernos imanes como $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ o SmCo_5 superan este problema por apareado por intercambio de los átomos de Fe y los átomos de las tierras raras en los sitios de fuerte anisotropía uní axial. Se han estado buscando nuevas aleaciones con el propósito de mejorar las propiedades de los materiales magnéticos permanentes por lo cual se encontró una nueva familia con la aleación meta estable de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ producida por modificación intersticial fase-gas (J.M.D Coey 1999).

De igual forma que el SmCo_5 dopado con diferentes elementos el YCo_5 y PrCo_5 presenta buenas propiedades magnéticas. Recientemente, imanes de alta ejecución de PrCo_5 basados en polvos producidos por molienda mecánica y un templeado subsecuente son hechos en los laboratorios.

Estos materiales indican que la alta coercitividad es obtenida en otros compuestos basados en RCO_5 con un alto campo de anisotropía cristalina usando la técnica de molienda mecánica (N.Tang y col , 2000).

En años pasados los materiales nanoestructurados han atraído mucha de la atención y se pagan muchos estudios para ellos porque estos poseen interesantes propiedades magnéticas y tecnológicas que son obtenidas por el apareado por intercambio de una sola fase o dos fases magnéticas en sistemas nanoestructurados.

El descubrimiento en 1966 de el alto campo de anisotropía uní axial, H_a la cual es definida como la diferencia entre la razón de estados de energía debido a la rotación del campo magnético como lo menciona (I.Opahle y col 2004) del YCo_5 abrió una nueva era en el campo de los imanes permanentes.

Estos compuestos cristalizan en la estructura hexagonal $CaCu_5$. Este 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 alta coercitividad.

El YCo_5 presenta un engrandecimiento de sus propiedades magnéticas, $H_c=7.23$ KOe y $\sigma_r/\sigma_s=0.75$ los cuales son provocados por el alto campo coercitivo de la fase YCo_5 , este presenta un tamaño medio de cristalito de 12 nm, lográndose en este un tamaño de cristalito de monodominio lo cual es favorable en estos compuestos (J.T. Elizalde, 2003).

Además se ha encontrado en otros estudios que las propiedades del YCo_5 pueden ser optimizadas dependiendo de algunos factores como los tratamientos térmicos y tiempos de molienda, en este estudio se encontró una coercitividad de 16.0 KOe, $\sigma_r/\sigma_s=0.67$ y un máximo producto de energía de 7.7 MGOe a cierto tiempo de molienda y su respectivo tratamiento térmico según (N.Tang y col, 2000).

En la búsqueda de imanes permanentes el factor mas importante es el mejoramiento de la coercitividad a altas temperaturas, lo cual es muy sensible a la composición y micro-estructura de los imanes.

Los imanes permanentes con un alto producto de energía y alta anisotropía pueden ser obtenidos por diferentes técnicas como molienda mecánica aleado mecánico, solidificación direccional, sputtering (I.Chung y col 1999) y solidificación en un campo magnético, este método requiere de tiempo y energía. También se ha observado que estos procesos son algo complicados para la producción comercial según (A.Yany col 2000). Al refinar la micro estructura de los imanes es posible obtener mejores propiedades magnéticas según (N. Tang. Y col 2000).

Por esta razón se encontró que la técnica de molienda mecánica es un factible camino para la preparación de imanes permanentes. Por lo cual cabe destacar que tanto el $SmCo_5$ e YCo_5 poseen muy buenas propiedades magnéticas para imanes permanentes, sin embargo se puede mencionar que no se ha estudiado el compuesto $YSmCo_5$ por la técnica de molienda mecánica, cabe destacar que en trabajos anteriores como lo ya mencionado se ha sustituido dentro del compuesto $SmCo$ el Sm por otros elementos como el Fe, Gd y el Cu por el cobalto pero sin embargo un elemento que no se ha sustituido por el Sm en este tipo de compuestos es el Y el cual es un elemento no magnético, al sustituir este por alguna tierra rara se espera ver cual es la contribución de la tierra rara a este compuesto.

Además la idea básica de usar íter metálicos 4f-3d en imanes permanentes es para combinar las mejores fracciones de ambos componentes. Los átomos de tierra raras ofrecen una fuerte anisotropía magneto-cristalina uní axial cuando ellos ocupan sitios de una apropiada simetría (J .M .D .Coey 1999).

Es por eso que en la presente investigación se pretende investigar las propiedades magnéticas y la micro-estructura de el compuesto íter metálico SmCo_5 sustituyendo parcialmente el Sm por el Y produciéndolo por la técnica de molienda mecánica.

1.1.-Hipótesis.

Los compuestos íter-metálicos de la formula $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ obtenidos por molienda mecánica con tamaño de cristalito nanometrico presentan valores de coercitividad y magnetización remanente aumentada que permiten obtener productos de energía máxima apropiados para su aplicación como imanes permanentes

1.2.-Objetivo general.

Obtener los compuestos íter-metálicos nanocristalinos basados en $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ por molienda mecánica , y su caracterización magneto-estructural.

1.3.-Obtención de los compuestos.

Obtener los compuestos intermetálicos $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ por fusión en horno de arco eléctrico y seguido por molienda mecánica.

1.4.- Caracterización estructural, composición química y micro-estructura.

Caracterizar los compuestos íter metálicos $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ mediante el uso de las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis químico elemental por espectroscopía de energía dispersiva.

1.5.-Caracterización magnética.

Determinar las propiedades magnéticas de los compuestos íter metálicos $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ mediante magnetometría vibracional .

2.-Bases de magnetismo permanente.

2.1.-Materiales magnéticos duros y blandos.

El propósito de un imán permanente es de proveer un campo magnético en un volumen particular del espacio.

Un campo magnético puede ser producido por corriente de un conductor o por polos dentro de un imán. Para una gran cantidad de aplicaciones un imán permanente es el más adecuado, porque provee un campo constante sin el continuo gasto de poder eléctrico y sin la generación de calor.

Un imán fundamentalmente es una invención de almacenaje de energía. Esta energía se encuentra dentro del imán, cuando este es magnetizado por primera vez la energía se queda dentro de el, si esto es correctamente hecho y manejado durara por un largo tiempo indefinido. En otras palabras el magnetismo será permanente. Por otra parte la energía de un imán esta siempre disponible para usar y no es consumida por el repetido uso como lo es el de una batería, porque un imán no es de trabajo neto en sus alrededores.

Algunas propiedades de gran importancia para los imanes permanentes se dan en el segundo cuadrante de la curva de desmagnetización que son los siguientes: H_c , B_r , $(BH)_{max}$, los cuales determinan la habilidad que tiene un imán para considerarse como permanente según (J.M.Coe, 1996).

Existen algunos imanes permanentes como el AlNiCo, las ferritas cerámicas aleaciones especiales como el Vicalloy, cunife, imanes de polvos de hierro y no podrían faltar uno de los mas interesantes y atractivos para los imanes permanentes como las aleaciones de tierra rara y metales de transición de los cuales se hablara mas ampliamente en esta tesis.

2.2.- Momento magnético.

El concepto más básico en magnetismo de estado sólido es el *momento dipolar magnético* m , donde los momentos magnéticos son asociados a los electrones atómicos, los cuales son los imanes elementales en los sólidos (Jiles, 1991; Skomski y Coey, 1999).

El momento magnético de los sólidos se origina prácticamente en los electrones de las capas semillenas en los átomos de los metales de transición. Siendo de particular importancia los compuestos de los elementos de transición Fe, Co, Ni y las tierras raras Nd, Sm, Gd y Dy.

Hay dos fuentes del momento magnético atómico: a) el momento magnético orbital de los electrones; y b) el espín del electrón (Skomski, 2003). Donde el

momento magnético orbital es muy pequeño ($0.1 \mu_B$), por lo tanto el momento magnético es dado por la suma del espín de los electrones no apareados (Skomski, 2003). Tal es el caso de los compuestos con Fe, Co, Ni y metales de transición, por ejemplo el YCo₅ (Skomski, 2003). Finalmente, la magnetización, M , se toma como el momento magnético por unidad de volumen (Skomski y Coey, 1999).

2.3.-Dominios magnéticos.

Considerando una barra de una sustancia ferromagnética la cual es magnetizada paralelamente a lo largo. Si nosotros cortamos la barra en secciones muy pequeñas, cada una de las piezas actuara como un solo imán con sus polos N y S.

Este hecho dice que todas las partes de la sustancia ferromagnética contribuye a la magnetización uniforme. La magnetización interna no puede ser mas uniforme debajo de la escala microscópica.

Si nosotros observamos la magnetización de la sustancia por un microscopio óptico con una magnificación de alrededor de 100 veces, nosotros podríamos ver cada uno de los momentos magnéticos los cuales son magnetizados en diferentes direcciones (Chikazum . 1978).

2.4.-Anisotropía en cristales hexagonales.

Las curvas de magnetización del cobalto, el cual tiene una estructura hexagonal compacta es mostrada en la figura 2.4.1.

El eje c hexagonal es la dirección de fácil magnetización, y con la exactitud de las medidas, y direcciones en el plano basal es encontrado a ser el eje duro de magnetización.

Por debajo de estas circunstancias la energía de anisotropía E depende de no solo un ángulo, el ángulo θ entre el vector M_s y los ejes.

Por eso:

$$E = k'_0 + k'_1 \cos^2 \theta + k'_2 \cos^4 \theta + \dots \quad \text{Ec .2.1}$$

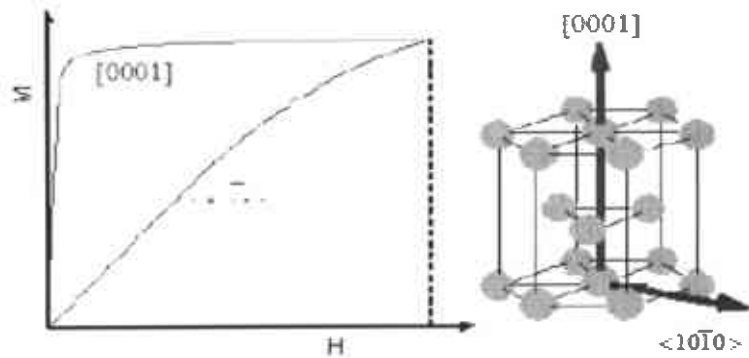


Figura 2.4.1. Estructura hexagonal del Co.

Sin embargo, es acostumbrado a escribir la ecuación para E en un cristal en polvos de $\sin^2 \theta$. Graficando $\cos^2 \theta = 1 - \sin^2 \theta$ introduciendo en la ecuación (4.1) nosotros tenemos.

$$E = k_0 + k_1 \sin^2 \theta + k_2 \sin^4 \theta + \dots \quad \text{Ec.2.4.1.}$$

Cuando k_1 es positivo y $k_2 > -k_1$, la energía E es un mínimo para $\theta = 0$, y el eje c es el eje de fácil magnetización. Estas condiciones son conocidas para el cobalto hexagonal y la ferritas de bario hexagonal $\text{BaO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Un cristal con un solo eje fácil, a lo largo del cual la magnetización puede apuntar hacia arriba o hacia abajo, es referido como un cristal uniaxial. Esta estructura de dominio en el estado desmagnetizado es particularmente simple.

La energía E tendrá un mínimo para $\theta = 90^\circ$ si k_1 es negativa y $k_2 < \text{el modulo de } k_1 / 2$, o si k_1 y $k_2 < -k_1$. El plano basal es entonces un plano de fácil magnetización. Un valor estable intermedio de θ puede también existir. Si k_1 es negativo y $k_2 > \text{que el modulo de } k_1 / 2$, entonces E es un mínimo para $\theta = \sin^{-1} (K_1 / K_2)^{1/2}$.

El vector M_s puede entonces tender a donde quiera en la superficie de un cono con un ángulo semivertice de θ . Ambos de estos estados (un mínimo en E a $\theta = 90^\circ$ o particular valor entre 0 y 90°) son inusual pero tienen que ser observados en el cobalto a altas temperaturas.

2.5.-El origen físico de la anisotropía cristalina.

La anisotropía magneto cristalina es un efecto intrínseco y está relacionado con el acoplamiento spin-orbita. El acoplamiento spin-orbita es la interacción que existe entre el momento magnético de spin del átomo y momento magnético orbital del mismo átomo .

Como los orbitales electrónicos se orientan en determinadas direcciones, relacionadas con el tipo de enlace químico existente, entonces, en ausencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos atómicos se orientan con facilidad en determinadas direcciones de la red cristalina llamadas ejes de fácil magnetización.

Cuando un campo magnético externo trata de orientar el momento magnético de spin en su dirección, este momento de spin trata a su vez de orientar el momento magnético orbital debido a que ambos están ligados por el acoplamiento de spin-orbita.

Pero como los orbitales de los electrones están fuertemente unidos en la red mediante enlaces, se ejerce una resistencia al rotar el momento magnético de spin en la dirección del campo magnético externo.

La anisotropía magneto cristalina se mide por la energía requerida para rotar el sistema de spines de un dominio desde la dirección de fácil magnetización, la cual llamamos energía de anisotropía (Cullity ,1992).

2.6.-Temperatura de Curie .

En los materiales ferromagnéticos reales el alineamiento de los momentos magnéticos atómicos o moleculares depende de muchos factores. El alineamiento es una manifestación de orden. La energía térmica introduce desorden.

Ambos factores compiten entre sí y la frontera entre el comportamiento ordenado y el desordenado es la temperatura de Curie según (Juan C. Fernández 2004). La figura 2.6 muestra el comportamiento de la magnetización reducida en función de la temperatura reducida.

Los insertos muestran esquemáticamente el comportamiento de los momentos magnéticos, cuyo mayor grado de desalineamiento provoca la disminución de la magnetización durante el aumento de la temperatura hasta su ordenamiento aleatorio cuando se alcanza la temperatura de Curie (Bertotti, 1998).

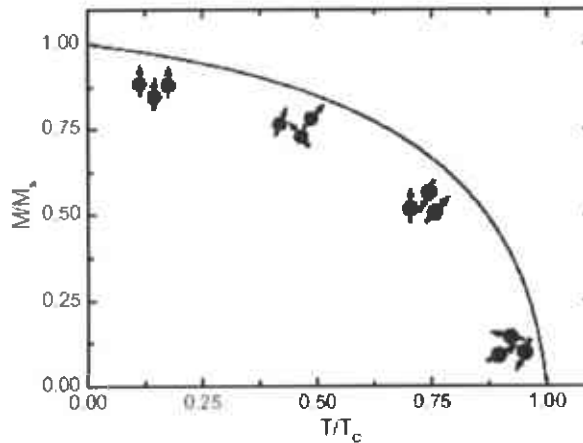


Figura 2.6. Magnetización reducida en función de la temperatura.

2.7.-Dominios y partículas monodominio.

Históricamente, el concepto de dominios magnéticos fue introducido para explicar porque dos piezas de hierro suave no se atraen entre sí.

En 1907, Weiss argumentó que el hierro suave es ferromagnético en una escala local pero pierde su magnetización neta por la formación de dominios magnéticos.

Siendo estos las regiones donde la magnetización es prácticamente uniforme (Weiss, 1907, citado por Skomski y Coey, 1999). Basado en esa idea, Bloch sugirió la pared de dominio (Bloch, 1932, citado por Skomski y Coey, 1999). La cual es la capa que actúa como interfase entre un dominio y otro (Bertotti, 1998).

2.8.- Procesos de magnetización.

En general, la inversión de la magnetización ocurre por alguno, o algunos, de los cuatro mecanismos siguientes: a) rotación; b) movimiento de paredes; c) nucleación; d) anclaje (Bertotti, 1998; Skomski y Coey, 1999).

En 1948, E. C. Stoner y E. P. Wohlfarth realizaron el cálculo de las curvas de magnetización para una partícula elipsoidal monodominio con anisotropía uniaxial cuya magnetización rota coherentemente (Cullity, 1972). En la figura 2.8 se muestran las curvas de

magnetización que se obtienen cuando el campo se aplica a lo largo de los ejes de fácil ($\alpha = 0^\circ$) y difícil magnetización ($\alpha = 90^\circ$).

Para éste último, el material satura a partir de cierto campo H, el cual se denomina campo de anisotropía, H_a (en la figura 2.8, esto se cumple cuando $m = 1$). Cuando se aplica un campo antiparalelo a la magnetización de la partícula, ésta invierte su magnetización abruptamente para

$$H = H_a = 2K_1/M_s \quad \text{Ec.2.1.8.a)}$$

Dicho de otra manera,

$$H_c = H_a \quad \text{Ec 2.1.8.b)}$$

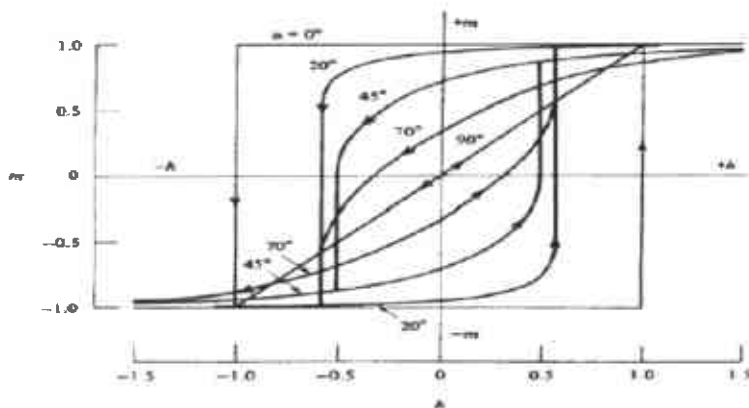


Figura.2.8. Curvas de magnetización según el modelo de Stoner-Wohlfarth en función del ángulo α entre el campo H aplicado y el eje de fácil magnetización. En la figura se utilizan los parámetros normalizados: $m = M/M_s$ y $h = H/H_a$.

Con estos trabajos, se estableció la idea de que para obtener una elevada coercitividad en materiales policristalinos es necesario partir de un compuesto con un alto campo de anisotropía magnetocristalina uniaxial, que pueda ser sometido a un proceso que permita reducir el tamaño de sus granos hasta un valor en torno a d_c .

La figura 2.8.1. esquematiza la dependencia de H_c con el tamaño de partícula (Coey, 1996). Obsérvese que, si se reduce excesivamente el tamaño de grano, las partículas devienen superparamagnéticas. Por último, los materiales reales se comportan diferentes a lo predicho por el modelo de Stoner y Wohlfarth ya que las coercitividades en los imanes permanentes

desarrollados hasta la fecha no sobrepasan el 25% del valor de H_a (Coey, 1996). Esto se conoce en la literatura como la paradoja de Brown y se atribuye principalmente a la inhomogeneidad propia de los sistemas reales (Cullity, 1972).

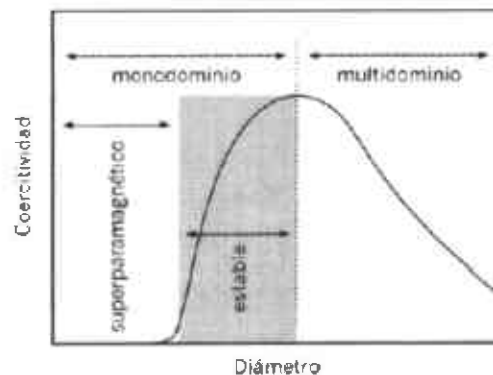


Figura 2.8.1. Representación esquemática de la dependencia de H_c con el tamaño de grano.

La nucleación de dominios inversos se da en las regiones cercanas a las imperfecciones del material debido al campo magnético aplicado (Bertotti, 1998).

Cuando el desplazamiento de las paredes de dominio se ve afectado por las microtensiones o impurezas, las cuales impiden que ocurra, se dice que el proceso de magnetización es el anclaje de paredes de dominio (Bertotti, 1998). La figura 2.8.2 muestra los dos mecanismos: a) nucleación; y b) anclaje.

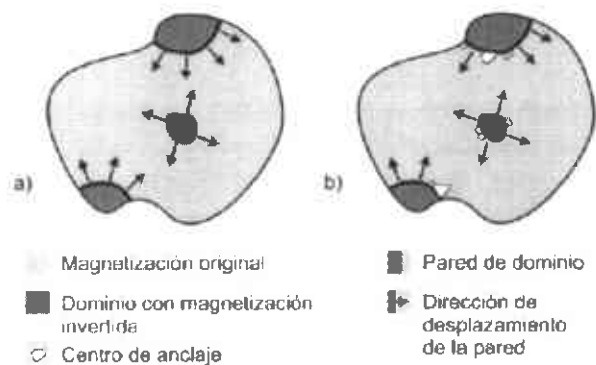


Figura 2.8.2. Interpretación micro-estructural de: a) nucleación; y b) anclaje. La nucleación puede ocurrir en la superficie y/o el interior de la partícula, mientras que el anclaje se da en los defectos en cualquier lugar de la partícula.

2.9.-Acoplamiento de Intercambio magnético entre cristalitos.

Si dos cristalitos con diferente dirección de su eje fácil, eje c , son acopladas por intercambio magnético, el momento magnético de cada una puede ser desviado de la dirección de su eje fácil, debido a que el espín, de cada electrón dentro del volumen acoplado por intercambio, tiende a alinearse paralelamente a los demás (Skomski y Coey, 1999; Grössinger y Sato, 2003). La figura 2.9 muestra un esquema fenomenológico de la interacción de intercambio entre dos cristalitos.

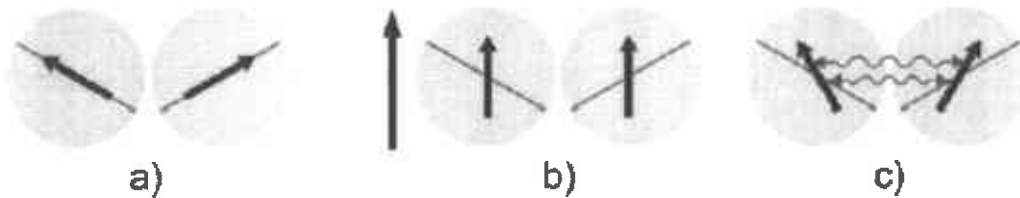


Figura.2.9. Representación esquemática de la influencia del acoplamiento de intercambio entre dos cristalitos magnéticas duras con sus ejes fácil en diferentes direcciones: a) dos cristalitos aislados; b) dos cristalitos bajo un campo aplicado; y c) dos cristalitos que tienen sus momentos magnéticos desviados del eje fácil debido a la interacción de intercambio.

Los compuestos intermetálicos presentan dos tipos de comportamiento básicos en los procesos de magnetización en dependencia de la microestructura: a) nucleación; y b) anclaje.

Estos comportamientos son identificables por la forma típica de las curvas iniciales de magnetización (Bertotti, 1998). La figura 2.9.1 muestra las curvas de magnetización y desmagnetización en el primer cuadrante para cada caso.

Ambos mecanismos de magnetización fueron discutidos en la sección 2.8. En el caso de los materiales tipo A, el movimiento de las paredes de dominio existentes ocurre fácilmente dentro de cada grano, mientras la nucleación de dominios inversos después de remover todas las paredes es difícil. Este comportamiento ha sido reportado para el SmCo_5 (Téllez Blanco y col., 1998), YCo_5 (Tellez Blanco y col., 2000) con tamaño de cristalito micrométrica.

En el caso de los materiales tipo B, existen pequeños dominios en todos los granos o se forman fácilmente para bajos campos desmagnetizantes, pero los obstáculos presentes en el volumen de los granos de los materiales

impiden fuertemente el movimiento de las paredes de dominio (Bertotti, 1998).

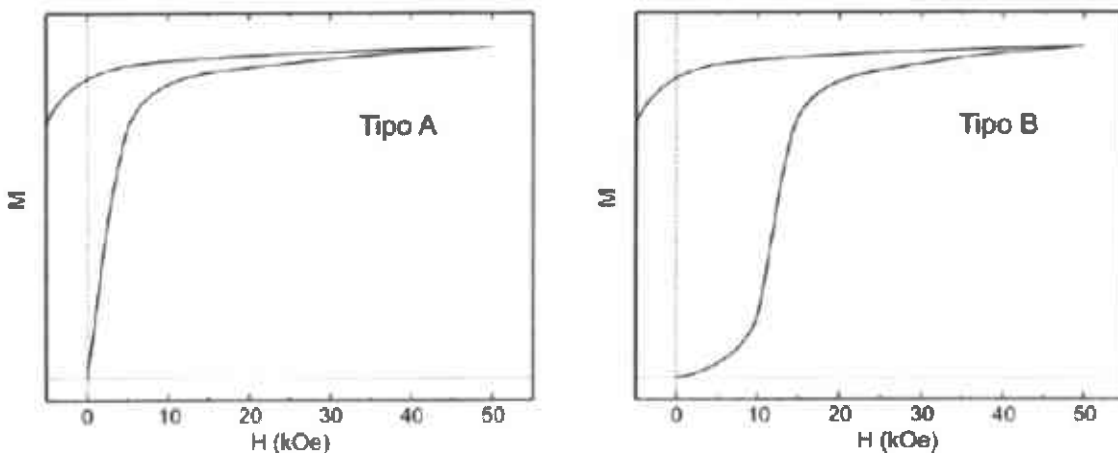


Figura.2.9.1. Curvas de magnetización y desmagnetización en el primer cuadrante para los mecanismos: nucleación (tipo A) y anclaje (tipo B).

Este comportamiento es característico de los materiales que contienen cobre, $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ (Télez Blanco y col., 1998), además de los materiales con tamaño de cristalito nanométrico .

En (Sánchez y col. (2005) se han reportado las propiedades magnéticas de polvos del compuesto $\text{Pr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Co}_5$ y sugieren la formación de dominios de interacción entre las cristalitos nanométricas, debido al reducido tamaño de cristalito observado.

Esos dominios de interacción han sido propuestos por Coey (1996) y posteriormente discutidos por Hadjipanayis (1999). La figura 2.9.2 representa la comparación entre un dominio en una partícula y un dominio de interacción formado por varias partículas adyacentes.

Como se observa el dominio de interacción está formado por varias cristalitos, donde la interacción de intercambio magnético entre las cristalitos adyacentes provoca que su magnetización se encuentre alineada en una sola dirección (Coey, 1996; Hadjipanayis 1999).

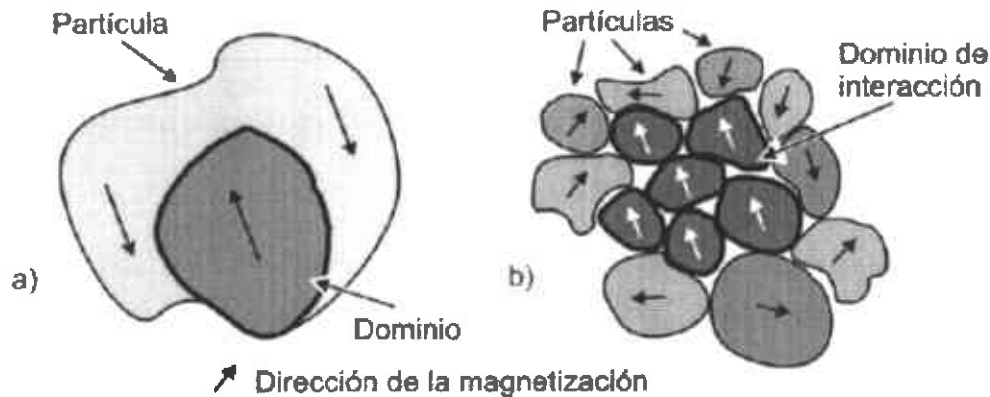


Figura.2.9.2. Representa la comparación entre un dominio en una partícula y un dominio de interacción formado por varias partículas adyacentes.

2.10.-Propiedades extrínsecas.

2.10.1.-Remanencia.

La magnetización de remanencia M_r de un imán es definida como la magnetización que se queda después de la saturación cuando el campo total es reducido a cero, pero en la práctica esto es frecuentemente dado como la magnetización remanente en campo externo cero.

Los mejores imanes permanentes son caracterizados por el lazo de histéresis cuadrado donde $M_r \approx M_s$. La cuadratura puede ser definida como M_r/M_s . La cantidad $\mu_0 M_r$ da la máxima densidad de flujo $B = \mu_0 H$ eso puede ser producido por fuera de un imán permanente casi de su superficie. . Cuanto mayor es la remanencia mayor es el flujo magnético que puede crear un imán.

2.10.2.-Coercitividad.

La coercitividad es la habilidad que un imán tiene para soportar un campo desmagnetizante, esta normalmente es muy grande en los imanes permanentes, esta fuerza distingue a los imanes duros de lo imanes blandos.

2.10.3.-Máximo producto de energía.

El máximo producto de energía $(BH)_{max}$ es una propiedad extrínseca. Experimentalmente esto es obtenido para el segundo cuadrante del lazo de histéresis B-H, como es mostrado en la figura 2.10.3. El valor de $(BH)_{max}$ indica la máxima densidad de energía que puede almacenarse en el imán.

Cuanto mayor es este valor, se requerirá menos material para producir un dado flujo magnético en un circuito.

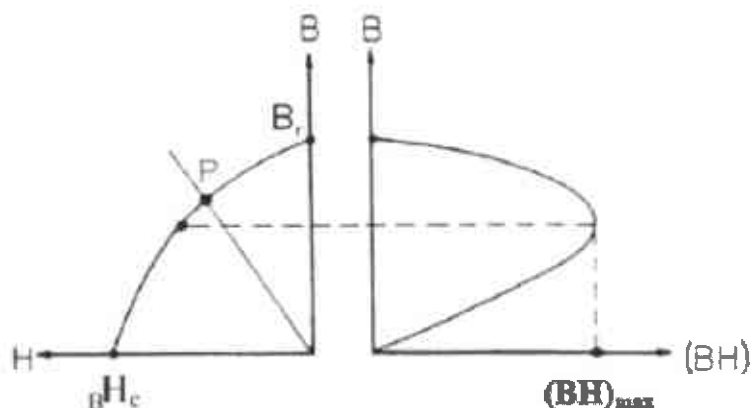


Figura 2.10.3. Máximo producto de energía $(BH)_{max}$

Generalmente no es posible alcanzar estas tres características simultáneamente. Un material **duro**, de alta remanencia y coercitividad presenta un ciclo de histéresis de gran superficie, lo que implica altas pérdidas. Por este motivo en aplicaciones que usen corriente alterna se usan materiales **blandos**, de ciclo de histéresis angostos y pérdidas menores. Los materiales duros se usan para imanes permanentes en aplicaciones donde no están expuestos a ciclos de magnetización desmagnetización.

2.10.4.-Propiedades de remanencia.

La variación de la magnetización observada en las curvas de histéresis viene dada tanto por los cambios reversibles como los irreversibles de los momentos magnéticos que tienen lugar al aplicar un campo externo.

Sin embargo, el estado de remanencia de una partícula monodominio (tras aplicar un campo), cambiara solamente debido a los cambios irreversibles que hayan tenido lugar tras la aplicación y eliminación del campo, las cuales se pueden determinar por medio de las curvas de remanencia.

Estas son una herramienta general que nos sirve para explorar las propiedades del lazo de histéresis de un sistema dado de partículas. En la figura 2.10.4. se muestra la curva de magnetización remanente isotermal (DCD).

En el Proceso de magnetización isotérmica remanente se parte de un sistema de partículas en el estado desmagnetizado, cuando sin campo magnético aplicado la magnetización del sistema es nula, aplicar un campo magnético

positivo de valor $+h_0$, invertir el sentido del campo magnético hasta un valor $-h$ y luego quitar completamente el campo magnético.

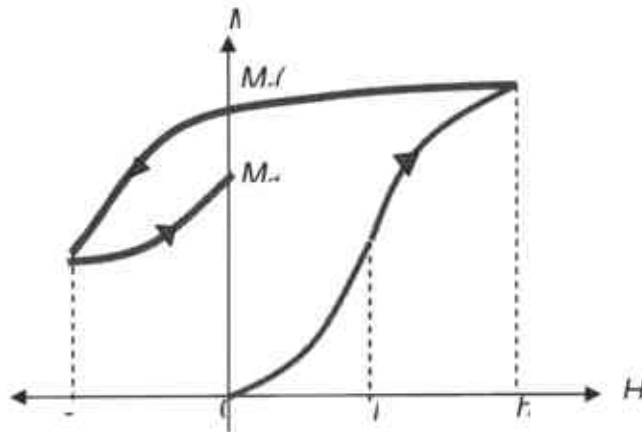


Figura 2.10.4 a).-Proceso de desmagnetización de corriente directa.

En la figura 2.10.4.b) se muestra el proceso magnetización isotérmica remanente en el cual se parte de un sistema de partículas en el estado desmagnetizado, cuando sin campo magnético aplicado la magnetización del sistema es nula, y aplicar y quitar un campo magnético positivo de valor $+h$.

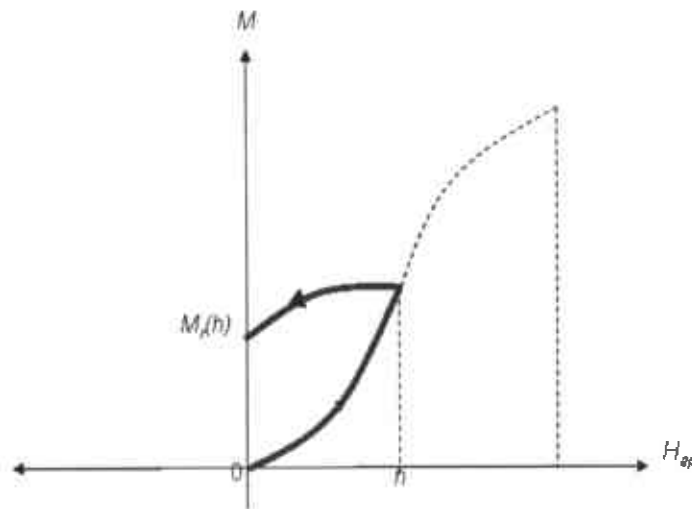


Figura 2.10.4 b) Proceso de magnetización isotérmica remanente.

2.11.-Estructura y propiedades magnéticas de los compuestos íter metálicos TRM₅.

El diagrama de fases binario del Sm-Co muestra 2 fases ricas en cobalto las cuales son SmCo₅ y Sm₂Co₁₇. Cada una de estas tiene una estructura uní axial y alto punto de Curie. La estructura hexagonal del YCo₅ y SmCo₅ son del tipo CaCu₅ es algo simple con planos alternados de Co a $z = 0$ en el sitio 3g y planos de cobalto y samario a $z = \frac{1}{2}$ en el sitio 2c y 1a respectivamente (figura 2.11). La estructura se asemeja al del cobalto hcp, el samario es rodeado por un prisma hexagonal de cobalto. Existen variantes donde alguno de lo cobaltos 2c son remplazados por otro átomo tal como el boro, en SmCo₄B (Cuillity 1972). Al igual que el SmCo₅ también el YCo₅ posee una estructura hexagonal compacta del mismo tipo ya mencionado.

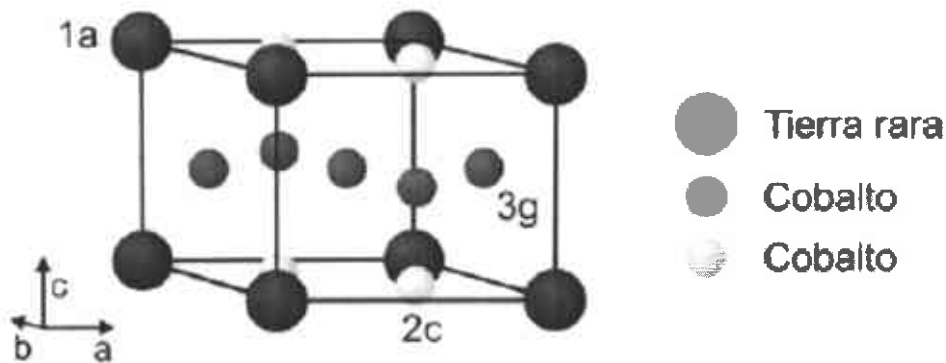


Figura 2.11. Estructura cristalina de los compuestos hexagonales TRCo₅.

3. Materiales y métodos.

Preparación de las muestras.- En esta sección se presentan las técnicas de obtención utilizadas para fabricar los compuestos estudiados en este trabajo.

3.1.- Composición de los compuestos.- Las muestras obtenidas en el presente trabajo fueron preparadas a partir de trozos de Y (99.9%, Alfa Aesar), Sm (99.9%, Alfa Aesar) y Co (99.8%, Alfa Aesar). Las cantidades necesarias de estos elementos se pesaron en una balanza marca Ohaus, modelo TS200S, que posee 1 mg de sensibilidad.

La tabla 3.1. muestra la composición de el compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ de partida, se da el porcentaje en átomos por celda unitaria para cada elemento presente en las diferentes fórmulas.

En (J.T. Elizalde, 2002) se dice que es necesario agregar un 2 %at de los elementos de tierras raras sobre la composición estequiométrica, sin embargo otros autores usan hasta un 10 % at por tal motivo se prefirió usar un poco mas la cual se presenta en la tabla 3.1 .

Aleación	Y(% at)	Sm(% at)	Co(% at)
$Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$	8.19	8.2	76.7

Tabla. 3.1. Composición del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ de partida.

3.2.- Fusión en horno de arco eléctrico.

El calentamiento por arco eléctrico es un tipo específico de calentamiento por plasma. Un arco eléctrico es creado cuando una corriente pasa a través de gas ionizado entre dos electrodos.

Este método de calentamiento permite muy altas potencias y la posibilidad de alcanzar temperaturas de hasta 4 000 °C.

Actualmente, los hornos de arco eléctrico usan menos de la mitad de los recursos de energía total que los utilizados por hornos tradicionales empleados en la fabricación de acero. Asimismo, su tamaño es menor comparado con los hornos de coque.

El proceso del horno de arco es también mucho más flexible en cuanto a tamaño (sus potencias pueden variar de 3 a 150 MW) . Además, la tecnología del horno de arco promete aún mejores beneficios .

A través de la punta del electrodo pasa una corriente la cual se genera rompiendo un arco, con el electrodo del manubrio se toca el otro electrodo que se encuentra en el crisol de Cu ,tomando así cada uno de los electrodos su respectivo lugar siendo uno el cátodo y el otro el ánodo.

Se usó un sistema de horno de arco sencillo marca Centorr 5SA.El equipo incluye también una fuente de poder para soldadora eléctrica de corriente directa de 300 A a 30 V, también se cuenta con una bomba mecánica que se encarga de hacer el bajo vacío y una bomba difusora que se encarga del alto vacío.

La bomba mecánica nos permite llevar el sistema desde la presión atmosférica hasta el rango de $\sim 10^{-4}$ Torr. Para lograr un mayor vacío se cuenta con la bomba difusora que alcanza el rango de $\sim 10^{-6}$ Torr.

También el sistema del horno consta de un juego de cables enfriados por agua, a través de los cuales se proporciona al horno la energía y un medio de enfriamiento.

Es posible alcanzar temperaturas superiores a los 3500 ° C gracias a esta técnica. El horno consta de dos secciones, superior e inferior, enfriada por agua, separadas por un tubo de cuarzo, que hace la función de ventana de observación y también sirve como aislante entre las dos secciones.

Este horno también consta de un manubrio con una punta, la cual lleva un electrodo de tungsteno y está montado en una articulación esférica penetrando la sección superior, lo que permite un movimiento angular y vertical. La sección inferior posee una apertura cónica en la que se introduce el crisol de cobre, que se asegura mediante unos sujetadores.

Las pastillas fueron fundidas en un horno de arco eléctrico con atmósfera de argón de ultra-alta pureza (99.999%). Los botones obtenidos fueron volteados y fundidos cuatro veces, para mejorar la homogeneidad de la aleación.

Previo a cada fusión se fundió un botón de Ti metálico (99.8%, BDH Chemicals), el cual a alta temperatura tiene la propiedad de absorber el oxígeno que pueda haber en la cámara, lo que disminuye el riesgo de oxidación de las muestras.



Figura.3.1.Horno de arco

3.3.- Procesamiento por molienda mecánica.

Su principal diferencia con el aleado mecánico consiste en que se parte de aleaciones con la fase que se desea ya formada. Esto favorece la obtención de un precursor amorfo más homogéneo después de la molienda, por lo tanto, la formación más completa de la fase principal con el tratamiento térmico.

El crecimiento del tamaño de grano viene controlado principalmente por el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico (Zhang y col., 2000). Como regla, se obtienen mejores propiedades que con el aleado mecánico (Neu y Schultz, 2001).

Una de las razones por la cual nuestros polvos deberían estar a la escala de los nanómetros es debido a que los imanes permanentes son muy usados en la grabación magnética y para aumentar la densidad de grabación es necesario reducir el tamaño de los granos, sin que disminuya su magnetización y alta coercitividad.

Esta necesidad ha dado lugar en los últimos años a una fuerte actividad investigadora en el campo de las partículas monodominio con el Co como protagonista. Las aleaciones fundidas fueron trituradas en un mortero de ágata para reducir y homogeneizar el tamaño de las partículas al inicio de la molienda mecánica. Posteriormente, la molienda mecánica se realizó en un molino SPEX 8000 (figura. 3.1.1a), con bolas de acero de 8 g y 12 cm de diámetro (figura 3.1.1b). La relación peso-muestra/peso-bolas usada en este trabajo fue 1:8, la cual se encuentra dentro de lo reportado en la bibliografía (Smith y McCormick, 1992). Además, la experiencia obtenida en trabajos anteriores indica que es una relación apropiada para obtener una reducción

relativamente rápida del tamaño de grano sin que la contaminación con el material del que están hechos el vaso y las bolas, principalmente hierro, sea muy elevada (2 %at) (J.T. Elizalde, 2002). Los polvos recién triturados y las bolas de acero fueron colocados en el vaso de molienda dentro de una caja de guantes en atmósfera de argón de ultra-alta pureza para evitar la oxidación durante la molienda mecánica. Se usaron diversos tiempos de molienda entre 4hrs, 6hrs y 8 hrs para determinar el tiempo de amortización de las diferentes aleaciones. En los tratamientos térmicos, los polvos recién molidos fueron separados en porciones equitativas (~0.5 g) que se colocaron dentro de ámpulas de vidrio Vycor (0.9 cm de diámetro interno).

Las ámpulas se cerraron en alto vacío (5.0×10^{-5} Torr). Con este fin se utilizó una línea de alto vacío, formada por una bomba mecánica modelo RV5 y una bomba difusora modelo B30207110, ambas de la firma Edwards. El sistema cuenta con medidores de vacío tipo pirani y penning también de la firma Edwards, modelos APG-M-NW16 y AIM-SNW25, respectivamente. Los polvos encapsulados fueron sometidos a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos. Con este fin se empleó un horno tubular marca Thermoline modelo F21100 con un control de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$. Al final de cada tratamiento térmico se efectuó un temple en agua.

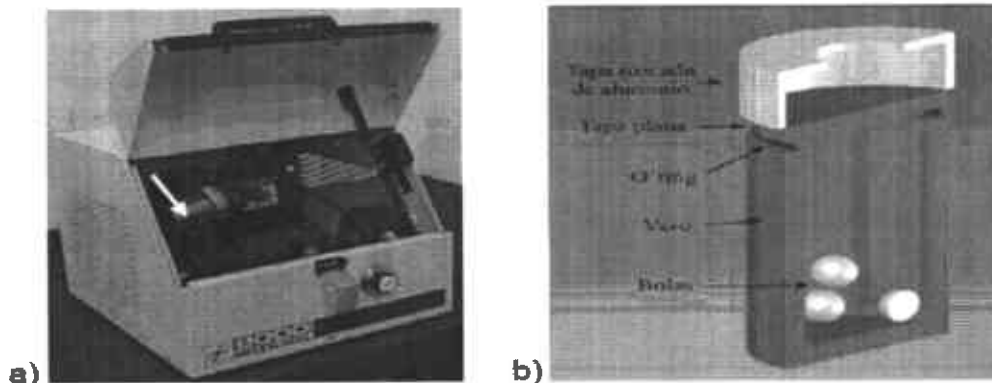


Figura.3.1.1 a) Molino de bolas SPEX 8000 y figura 3.1.1. b) Vaso de molienda.

3.4.-Técnicas experimentales de caracterización.

La caracterización se llevó a cabo utilizando las siguientes técnicas experimentales: difracción de rayos X (DRX), microscópica electrónica de barrido(MEB), análisis elemental semicuantitativo por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), magnetometría de muestra vibrante (MMV) . A continuación aparece un breve comentario sobre las mismas, así como las condiciones en que se realizaron los experimentos.

3.5.-Difracción de rayos X.

En la difracción de rayo x se emplean tubos específicos dotados como partes esenciales de un cátodo, un ánodo, sistema de refrigeración y ventanas de salida.

Los electrones salen del cátodo luego estos son acelerados de una manera impresionante hacia el ánodo por un potencial de algunos cuantos kilovolts. Dentro del ánodo, los rayos x se generan por el frenado de los electrones que inciden y por la excitación de los átomos en el "blanco".

Dentro de la dispersión de los rayo x existen varios mecanismos como la dispersión incoherente de Compton, la producción de fluorescencia y la dispersión coherente de Thomson .

De estas la que nos interesa es la dispersión coherente que es la que genera la difracción. Esta cumple con la condición exacta de Bragg $n \lambda = 2 d \sin \theta$. Cuando esto se cumple se da la interferencia constructiva de modo que se produce un pico de difracción.

En este trabajo se utiliza el método de DRX de polvos para determinar el patrón de difracción de las muestras. Éste permite una rápida identificación cualitativa de las fases presentes. Otra posibilidad, es la determinación del tamaño medio de los cristales (L .Fuentes ,2004).

Para la caracterización de las muestras se usó un difractor metro de rayos X de la marca Philips modelo X'Pert . Los patrones se determinaron con un paso de 0.05° con 12 segundos por paso, utilizando como radiación la línea $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

3.6.-Calorimetría Diferencial de Barrido.

Esta técnica permite determinar la cantidad de energía que absorbe o emite un material al experimentar una transformación, que puede ser de los siguientes tipos: un cambio de estado físico (líquido \leftrightarrow sólido), una reacción química, por ejemplo una oxidación, o una transformación estructural, por ejemplo una cristalización.

Un calorímetro diferencial consiste básicamente en dos crisoles que pueden calentarse independientemente mediante dos resistencias y a través de los cuales se hace pasar un flujo de Ar.

En un crisol se coloca la muestra a analizar y en el otro crisol se coloca un material inerte que hace de referencia. La temperatura de ambos crisoles también se registra de manera independiente mediante dos sensores de Pt.

Cuando el material sufre una transformación, absorbe o desprende energía, de manera que su temperatura varía respecto a la de referencia. Se produce entonces una diferencia entre las temperaturas que registran ambos sensores de Pt. El calefactor reacciona suministrando potencia a uno u otro crisol hasta que la diferencia de temperaturas vuelve a ser nula. Esta potencia extra suministrada es proporcional a la variación de entalpía del proceso.

Las mediciones que se presentan en este trabajo fueron realizadas en un DSC modelo 2920 de la marca TA Instruments. Las mediciones se efectuaron con una velocidad de calentamiento (y enfriamiento) de 5 ° C/min, en el rango de temperatura de 20 ° C a 600° C.

3.7.- Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es un método común en la ciencia de materiales este involucra un barrido de la superficie de la muestra con un rayo de electrones enfocado finamente y detectando los electrones secundarios emitidos por la superficie.

Es usado para obtener imágenes de la micro-estructura y topología también puede proveer análisis químico en la escala local porque las energías de los electrones secundarios acompañados por rayos x son característicos para saber los elementos químicos presentes. La sensibilidad es buena para elementos con las capas electrónicas más profundas 3s (J.M. Coey ,1999). Para las observaciones micro-estructurales realizadas en este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la firma JEOL modelo JSM-5800 LV. Estas se realizaron con un voltaje de operación de 15 kV.

Para su observación, las muestras fueron preparadas metalográficamente puliéndolas hasta alúmina de 0.3 µm con alcohol como lubricante.

Luego, fueron atacadas químicamente con Nital al 3% durante 10 segundos para exponer su micro estructura y posteriormente recubiertas con una capa de plata.

3.8.- Magnetometría de muestra vibrante.

Esta Técnica fue desarrollada por Foner, la cual se basa en el cambio en el flujo en una bobina cuando hay una muestra vibrando en su vecindad. La muestra se hace vibrar en una dirección vertical por un dispositivo similar a una bocina. Este se alimenta por un generador sinusoidal de potencia a baja frecuencia ($f \approx 90$ Hz).

La señal de corriente alterna inducida por el campo de dipolo de la muestra en un par de bobinas secundarias puestas en los lados de la muestra es

debidamente filtrada y amplificada y el voltaje resultante es comparado en un amplificador lock-in y comparada con una señal producida por una muestra patrón, que oscila a la misma frecuencia, dando como resultado una señal de salida que es proporcional al momento magnético de la muestra. Con esta técnica se miden las propiedades magnéticas de muestras de diferentes formas y tamaños, polvos, películas delgadas, cintas magnéticas, ect (Rolling.J.Parker, 1990, Cullity, 1972 otros).

El magnetómetro de muestra vibrante es bueno para realizar mediciones a altas temperaturas y bajas temperaturas. El equipo puede ser usado con una cámara de alta temperatura y un dejar de bajas temperaturas. Muchos lo han usado para medir la magnetización de saturación, los campos y las constantes de anisotropía en un amplio rango de temperaturas (Rolling.J.Parker, 1990).

Las medidas fueron realizadas en un Quantum Design Physical Property Measurement System modelo 6000 con bobina superconductora de 70 kOe, el máximo campo aplicado fue de 70 kOe.

4.- Resultados y Discusión.

4.1. Compuestos recién fundidos.

En esta sección se presentan y discuten las propiedades estructurales y magnéticas de la aleación ínter metálica $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ recién fundida en el horno de arco eléctrico.

4.2.- Difracción de rayos x de las aleaciones recién fundidas.

La figura 4.1.1. muestra el difracto grama de la aleación recién fundida en el horno de arco eléctrico del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$, el patrón de difracción muestra una fase mayoritaria del compuesto ínter metálico $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$. En este patrón de difracción de rayos X, las reflexiones son indexadas con la fase 1:5 la cual tiene una estructura hexagonal del tipo $CaCu_5$ usando los datos de la ficha cristalográfica 12-507 (PDF-2, 1995).

Cabe mencionar que al principio de realizar esta aleación se tenían un poco de problemas ya que dentro del patrón de difracción se mostraba un halo amorfo no mostrado aquí, mas o menos como en un ángulo de 2θ igual a 20° , también se podía observar dentro de esta misma aleación que existían muchas fases dentro del patrón de difracción lo cual indicaba que la aleación no era lo suficiente mente homogénea como para poder observar una sola fase, la 1:5, la cual tiene buenas propiedades magnéticas y al no tener una sola fase dentro del compuesto se dificultaron las cosas ya que es necesario para la molienda mecánica tener una aleación lo mas homogénea que se pueda ya que después de la molienda se tendrá un precursor amorfo mas homogéneo y al tratar térmicamente el compuesto obtendríamos la fase que buscamos que es la 1:5 y en dado caso de no tener una sola fase después de fundir prosiguiendo a hacer la molienda, y en seguida los tratamientos térmicos seria muy probable no llegar a la fase 1:5 ya que a la hora de hacer los tratamientos térmicos la composición se podría desviar fácilmente con el tiempo de tratamiento térmico y por todo esto fundimos una vez mas la aleación como lo reportado en (Elizalde 2003) para así tener una aleación mas homogénea, lo cual dio resultado.

Después se tomo nuevamente el difracto grama en el cual se pudo observar como las reflexiones de los picos del patrón de difracción coinciden con el compuesto ínter metálico YCo_5 , además también se verifico con lo reportado por (Shibata y col. 1972) mostrando las reflexiones de este compuesto.

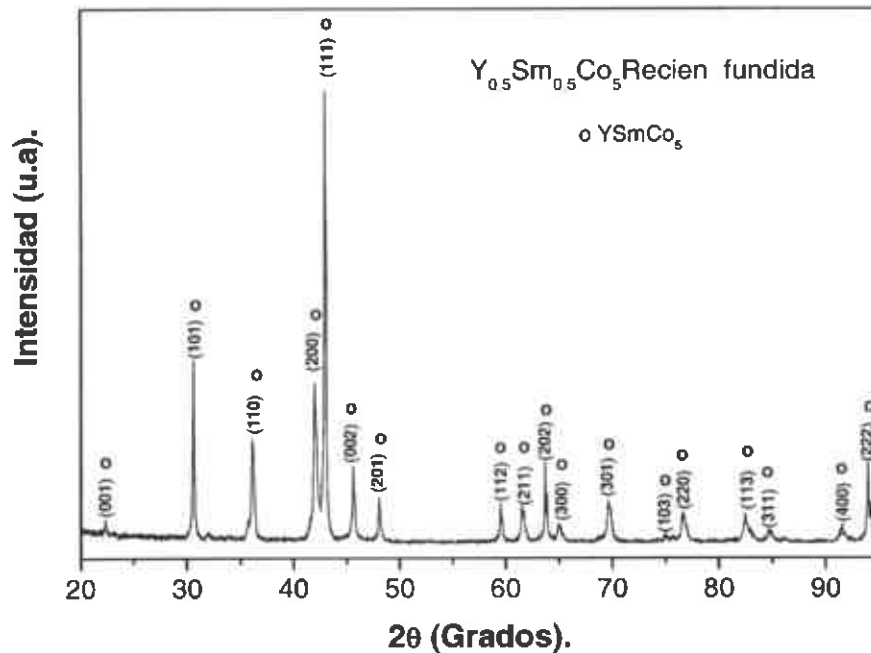


Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ fundido en horno de arco

4.3.-Micro-estructura de las aleaciones recién fundidas.

La figura 4.3. muestra la micro-estructura característica de la aleación inter metálicas $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ recién fundidas.

Las micrografías fueron obtenidas por microscopia electrónica de barrido mediante electrones retrodispersados para las superficies de las muestras pulidas y atacadas químicamente.

El ataque químico se efectuó sumergiendo las muestras en nital al 3% durante 10 segundos .

Al inspeccionar la micro estructura se puede observar dos zonas de la micro-estructura una es la zona blanca y la otra la oscura.

En la próxima sección se discute la composición de cada una de estas regiones.

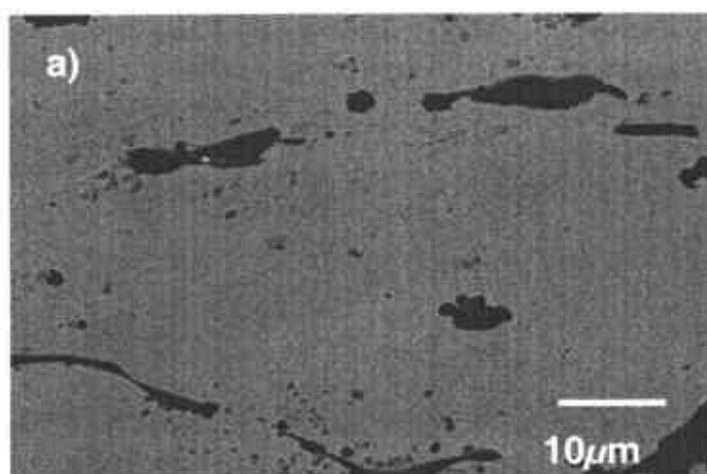


Figura 4.3. Micro-estructura característica de la aleación inter metálicas $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ recién fundidas.

4.4.-Análisis elemental semicuantitativo de las aleaciones recién fundidas.

La tabla 4.4. muestra los resultados del análisis elemental semicuantitativo de la aleación inter metálica $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ recién fundida. En ella podemos observar una micro-estructura característica obtenida mediante electrones retrodispersados sobre la superficie pulida y atacada. La composición general de la aleación observada con el análisis semicuantitativo EDS difiere de la nominal. Estas diferencias en la composición de entre cada región son atribuidas a la inhomogeneidad de las aleaciones recién fundidas en el horno de arco.

Región	Y(% at)	Sm(% at)	Co(% at)
Análisis general	12.63±0.5	10.02±0.5	77.35±0.5
Zona blanca	12.10±0.5	9.38±0.5	78.52±0.5
Zona oscura	14.13±0.5	8.90±0.5	76.97±0.5

Tabla 4.4. Análisis elemental semicuantitativo realizado por EDS para el análisis global del compuesto recién fundido $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$.

4.5.- Propiedades magnéticas de las aleaciones recién fundidas.

La figura 4.5 muestra el lazo de histéresis del compuesto íter metálico recién fundido $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ en la parte superior izquierda muestra algunas de sus propiedades. El lazo presenta una coercitividad muy pequeña de 0.4 KOe debido que las muestras recién fundidas tienen un tamaño de cristalito en el orden de los micrómetros, comprobando esto con los patrones de difracción de el compuesto recién fundido, mostrado anteriormente en la sección 4.2, estos patrones muestran picos muy angostos lo cual es característico de compuestos con un tamaño de cristal grande alrededor de las micras, si en este patrón los picos de difracción fueran mas anchos nos daría a entender que los cristales son mas chicos ya que picos anchos corresponde a tamaños de cristales pequeños, en este caso se dice que las partículas son multidominio y el desplazamiento de las paredes de dominio permite invertir la magnetización con un campo aplicado inverso muy pequeño, dando lugar a los valores reducidos de desmagnetización remanente y coercitividad observados (Skomski y Coey, 1999).

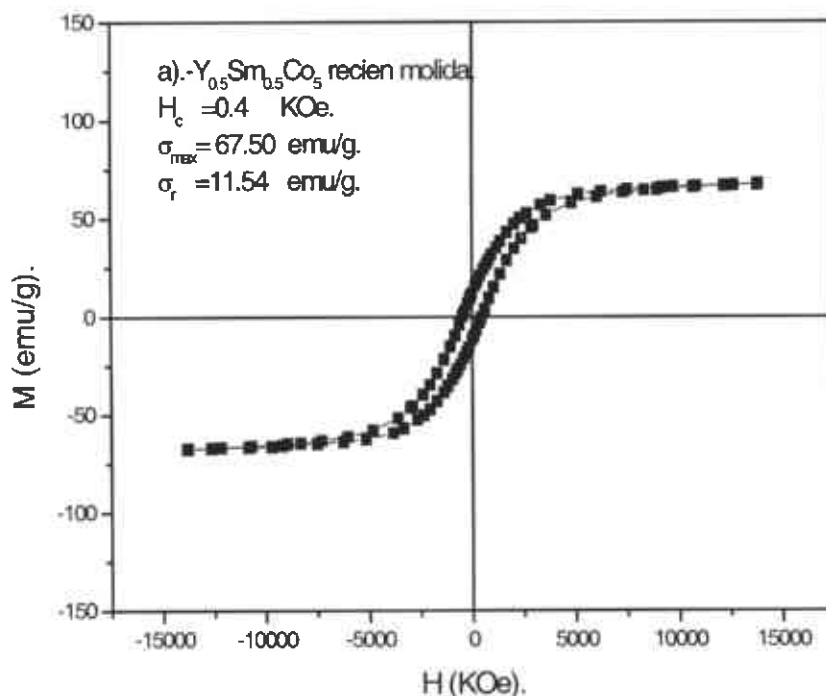


Figura 4.5.Lazo de histéresis para el compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ recién fundido.

4.6.- Compuestos recién molidos.

En esta sección se presentan y discuten las propiedades estructurales de la aleación inter metálica $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ recién fundida en el horno de arco eléctrico para posteriormente moler la aleación a varios tiempos de molienda .

4.7.-Difracción de rayos x de las aleaciones recién molidas.

La figura 4.7 muestra como el compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ evoluciona con el tiempo de molienda mecánica. Los picos van desapareciendo conforme pasa el tiempo de molienda, estos se hacen cada vez mas anchos lo cual es debido a el tamaño reducido de cristalito y a la introducción de defectos cristalino y micro tensiones. Se observa que a 4 horas de molienda el compuesto ya es amorfo.

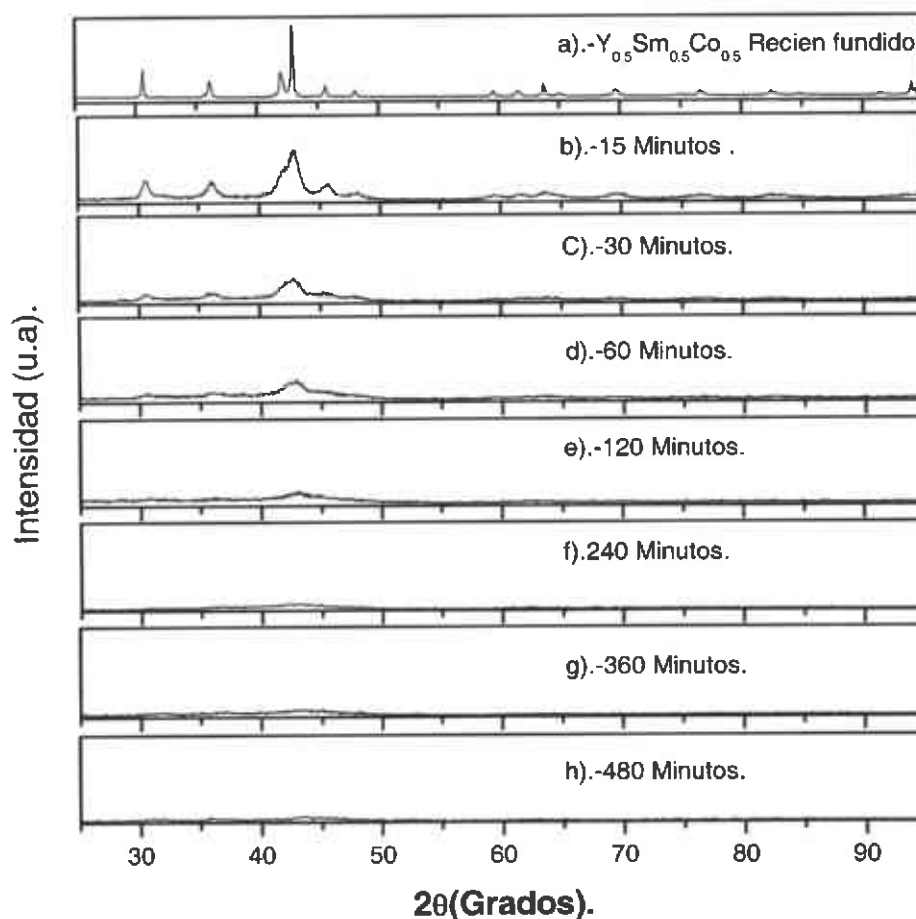


Figura 4.7.-Evolución de los patrones de difracción de rayos X de las aleación inter metálica con el tiempo de molienda mecánica: $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$.

También en la figura 4.7 se observa una reflexión de un pico en la posición de $2\theta = 45$ el cual es característico a la reflexión mas intensas de $Fe \alpha$ este es adquirido en el proceso de molienda mecánica, al colisionar las bolas con las paredes del vaso y con el compuesto.

El ancho de los picos es porque por medio de la molienda mecánica se introducen defectos a nivel atómico lo cual disminuye el tamaño de los cristalitos y la densidad de dislocaciones aumenta.

El ensanchamiento de los picos del patrón de difracción es a menudo observado en materiales metaestables debido a las grandes cantidades de tensión. La energía de tensión es almacenada en fronteras de grano y otras regiones de defecto de los cristalitos. Aunque la mayor parte de la energía mecánica en el proceso de molienda es convertida en calor, una parte de esta energía es almacenada en el polvo y liberada cerca del proceso de recristalización según (Diandra L. y col 1999). La energía puede ser almacenada en el material como desorden atómico y/o granos de los alrededores como lo menciona (Suryanarayana, 2001). Debido a lo ya mencionado podemos decir que de acuerdo a que nuestro compuesto es una mitad de Y y la otra de Sm en la fórmula química y que el radio de los átomos de Y es parecido a del Sm se dice que los átomos intercambian posiciones y esto genera así desorden en el compuesto debido a la presencia de los tres elementos dentro del compuesto en la molienda.

La figura 4.7 a) muestra una simple definición de la nanoestructura producida por la molienda mecánica del compuesto $SmCo_5$ el cual es muy similar al nuestro, la zona con círculos negros representa el $SmCo_5$ cristalino y la zona con círculos blancos representa zonas desordenadas de $SmCo$.

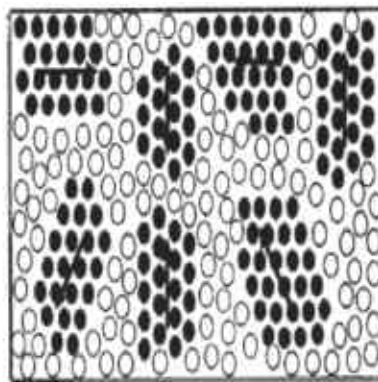


Figura 4.7. a).-Nano estructura del SmCo recién molido.

4.8.-Calorimetría diferencial de barrido.

Luego de saber que nuestro compuesto ya es amorfo para las 4 horas de molienda nos interesaría saber cual es la temperatura en que este compuesto cristaliza para poder así hacer los tratamientos térmicos convenientes, para lo cual se utilizo un análisis de calorimetría diferencial de barrido ya que es uno de los métodos mas usados y que nos proporciona este tipo de información .

En la figura 4.8 es mostrado el análisis de DSC , el cual muestra que el compuesto es amorfo para ciertos grados de calentamiento , sin embargo se pueden observar dos picos ,los cuales están a una temperatura de unos 350 °C y otro a 500 °C .

El pico de intensidad baja, de baja temperatura que se encuentra como en 350 °C es atribuido al reestablecimiento del rango de corto alcance dicho de otra manera al comienzo de la nucleación del sistema.

El segundo pico es asociado con la simultánea evolución de ordenamiento y crecimiento de los granos conocido comúnmente como el crecimiento de los nanocristales formados.

La energía de activación evidente para la transformación es encontrada para ser inferior que el esperado durante el ordenamiento de una aleación convencional.

La explicación podría ser que la alta densidad de defectos de punto como vacantes y defectos de antisitios , generados durante la molienda, asiste a los procesos de difusión y la ayuda a alcanzar el nuevo ordenamiento fácilmente.

Otros compuestos exhiben estos dos picos, la intensidad de ellos y su temperatura a la cual se presentan, varía dependiendo de la naturaleza estructural y química del compuesto y de el tiempo de molienda según (Suryanarayana, 2001).

Además el ultimo pico es considerado como exotérmico e irreversible el cual es el pico de cristalización de la fase magnéticamente dura del SmCo_5 , para la fase amorfa de SmCo_5 según (Mikio ,et al.,2001), .

Pero también ese pico es similar a el de la fase de YCo_5 ya que se da también en el mismo rango de temperatura como lo reportado en (Sanchez y col ,2002). Lo cual indica que el ancho de este pico es debido al solapamiento de la fase formada de $\text{Y}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$.

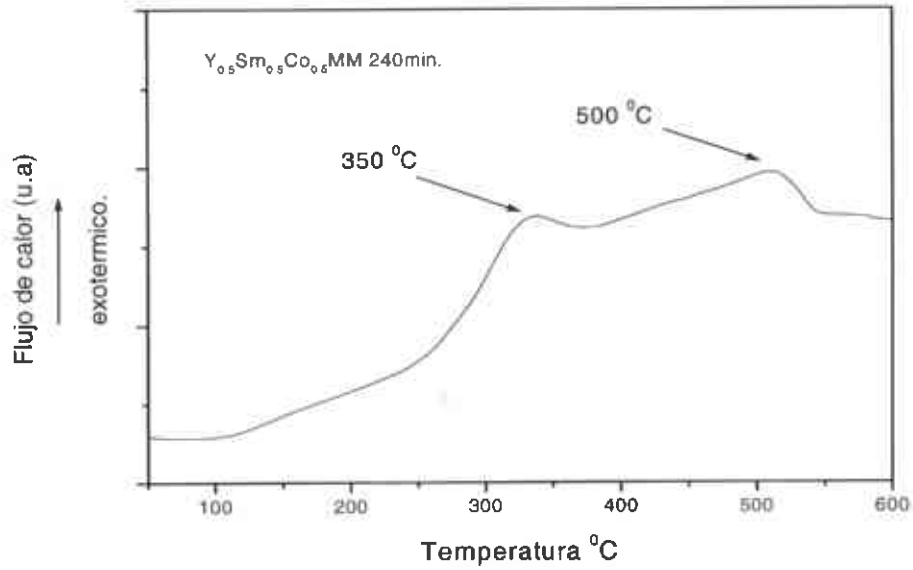


Figura 4.8. Calorimetría diferencial de barrido del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_{0.5}$ después de 4 horas de molienda mecánica.

4.9.-Propiedades magnéticas a diferentes tiempos de molienda.

La figura 4.9 muestra la variación de la coercitividad intrínseca, iH_C , en función del tiempo de molienda del compuesto inter metálico $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ aplicando un campo magnético de 13 KOe. Se puede observar en esta que la coercitividad aumenta en función de que el tiempo de molienda es incrementado hasta llegar a un máximo dado en un tiempo de 15 minutos con una coercitividad de 5.8 KOe, una posible explicación es debido al decremento de el tamaño de cristalito como lo reportado en (Chen y col ..1999) sin embargo esto también es debido a la introducción del desorden en el compuesto y no solo a el reducido tamaño de cristalito según los estudios de envejecimiento de (Diandra L. y col 1999) .

Posteriormente, el aumento del tiempo de molienda mecánica provoca la reducción de iH_C hasta alcanzar un mínimo a los 480 min, debido a que el reducido tamaño de cristalito provoca un efecto de anisotropía magnética aleatoria que provoca que la agitación térmica destruya el orden magnético, por lo cual disminuye el valor de coercitividad observable (Skomski y Coey, 1999).

Se puede observar también en la curva de la magnetización con respecto al tiempo de molienda que a tiempos de 15,30 y 60 minutos la magnetización

es menor que para cuando se comienza con la molienda , esto es debido a que el campo aplicado no es suficiente para que el compuesto sature por lo cual estos valores de magnetización son menores que al empiezo de la molienda, si el campo aplicado fuera suficiente para saturar la muestra, la magnetización estaría por encima del punto donde todavía no es molido nuestro compuesto ,

El aumento de $\sigma_{\text{máx}}$ alcanzado con el paso del tiempo de molienda, es producto de las deformaciones en la estructura cristalina de las aleaciones ínter metálicas; ya que la reducción del orden cristalino provoca la disminución de la anisotropía magneto cristalina, permitiendo alcanzar mayores valores de $\sigma_{\text{máx}}$ para un mismo valor de campo magnético aplicado.

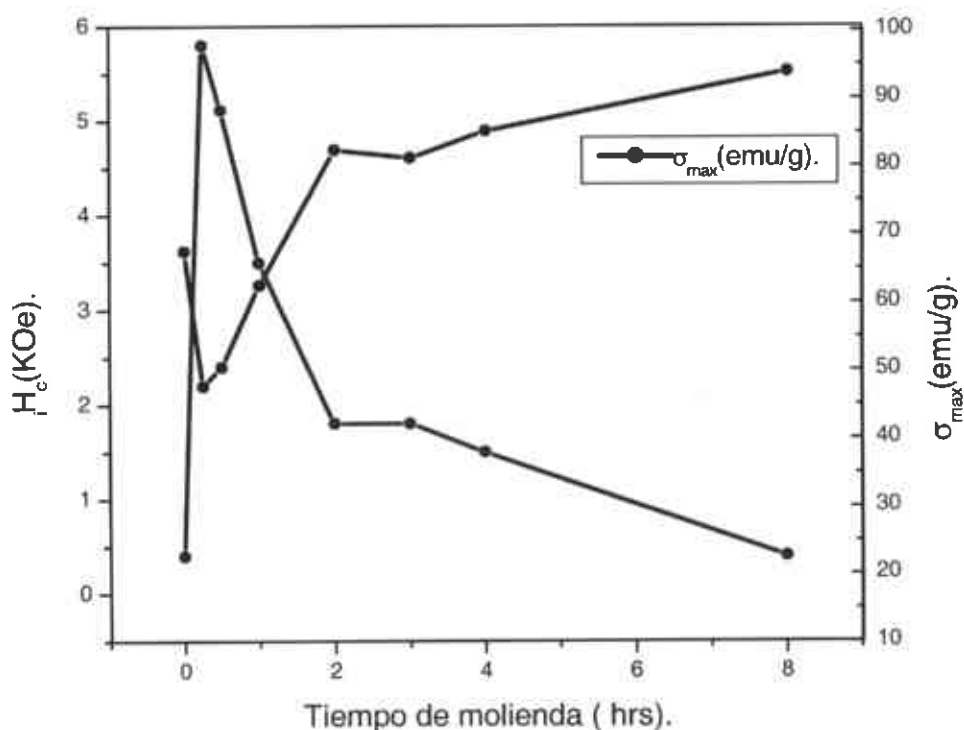


Figura 4.9. Comportamiento del campo coercitivo intrínseco en función del tiempo de molienda mecánica para el compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$.

4.10.-Determinación de los tiempos y temperatura de los Tratamientos térmicos.

Como ya hemos observado en el análisis de DSC nos revela cual es la temperatura a la cual estos compuestos cristalizan, esta es alrededor de unos 500 °C, lo cual da una guía en la que se realizan los tratamientos térmicos, los tratamientos que son por arriba de los 500 °C para asegurar que el compuesto cristalice, además también se realizan a estas temperaturas porque, altos rangos temperatura dirigen a una micro estructura con un optimo tamaño para el endurecimiento magnético según (Hadjipanayis 1999).

La tabla 4.10. muestra los tiempos y temperaturas de los tratamientos térmicos de compuesto el compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$.

Identificación de muestras	Tiempo (min).	Temperatura(°C)
M4A	5 ±1	700 ±9
M4B	2.5 ±1	700 ±9
M4C	1 ±1	700 ±9
M3A	5 ±1	800 ±9
M3B	2.5 ±1	800 ±9
M3C	1 ±1	800 ±9
M5A	5 ±1	900 ±9
M5B	2.5 ±1	900 ±9
M5C	1 ±1	900 ±9

Tabla 4.10. Tratamientos térmicos del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_{0.5}$ después de 4 horas de molienda mecánica.

Como se observo en la tabal 4.3. se puede notar que se realizaron varios tratamiento térmicos a diferentes temperaturas y diferentes tiempos, esto es debido que se pudo observar en el YCo_5 según (Ning Tang y col . 2000) que una de las temperaturas de tratamiento empleadas aquí fue de 950 °C durante 1 minuto obteniendo así buenas propiedades , también se pudo observar en estudios sobre el $SmCo_5$ que la mejor temperatura a la cual se alcanza buenas propiedades es en 850 °C según (M. Campos., y P. Ríos , 2004.).

En algunos otros compuestos de tierras raras con metales de transición como PrCo_5 y nanocompositos de $\text{PrCo}_5/\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$, mencionados en (Z. Chen, 2000) también se usa el tiempo de 1 minuto pero con una temperatura de 800°C , también se observa en (J. T. Elizalde, 2005 y J. L. Sánchez, 2003) que el compuesto de YCo_5 es tratado térmicamente a 830 y 800°C respectivamente durante 2.5 minutos, sin embargo también encontramos en (I. A. Al-Omari y col., 2001) que se trató térmicamente los compuestos de YCo_5 y SmCo_5 durante 5 minutos a 900 y 800°C respectivamente.

También se observaron tratamientos en el rango de 550 a 800°C en (J. Zhang y col., 2002) al igual que en (J. Zhang, 2001) se observaron rangos de temperatura de 550 a 700°C . Y por tales motivos se tomó el rango de temperaturas de 700 a 900°C siendo estos un buen rango. Los tiempos también se escogieron de igual manera.

4.11.-Compuestos tratados térmicamente.

En esta sección se presentan y discuten las propiedades estructurales y magnéticas de la aleación intermetálica $\text{Y}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$ molida durante 4 horas y tratada térmicamente.

4.12.-Difracción de rayos x de las aleaciones recién molidas y tratadas térmicamente.

En la figura 4.12 se presenta el difractograma de rayos X correspondiente a el compuesto intermetálico $\text{Y}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{Co}_5$ tratados a $800^\circ\text{C} / 5 \text{ min}$.

Las reflexiones se indexan con la fase 1:5, con una estructura hexagonal del tipo CaCu_5 , estas a simple vista son un poco más anchas comparadas con el compuesto recién fundido mostrado en la figura 4.1.1, se calculó por medio de la fórmula de Scherrer el tamaño promedio de cristalito de acuerdo a (B.D. Cullity, 2001).

El cual está entre 11 y 18 nm en general, muy similar a lo reportado en (Sánchez y col., 2003) de 12 nm , el que este compuesto tenga ese tamaño de cristalito es correspondiente a la formación de partículas nanocristalinas como lo reportado en (N. Tang y col., 2000).

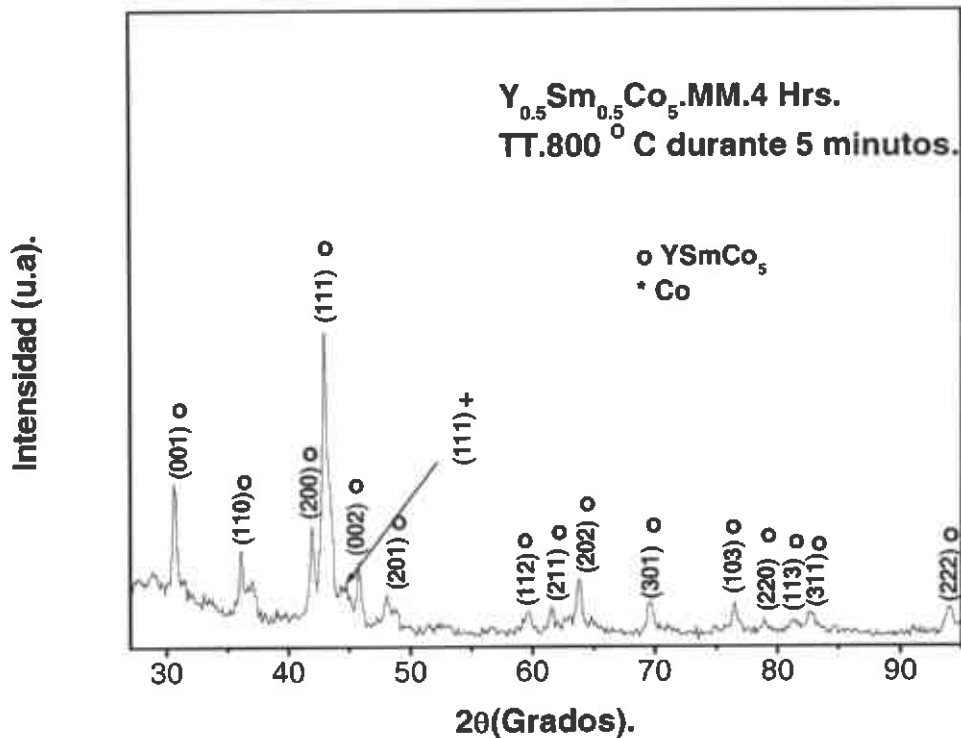


Figura 4.12. Patrón de difracción de rayos X del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratado térmicamente a 800 °C durante 5 minutos.

4.13.-Análisis de la Micro-estructura de las aleaciones tratadas térmicamente.

En la figura 4.13 se muestran dos micrografías de el compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$
a).-Molido 4 horas tratado térmicamente a 800 °C durante 5 minutos y
b).- Es polvo del compuesto recién fundido.

Se puede observar en la micrografía a).- Un aglomerado de partículas las cuales se encuentran en grupos, estos aglomerados de partículas tienen un tamaño de alrededor de unas 30-40 μm .

La aglomeración regular de estas partículas, es debido a que las partículas se atraen entre si por medio de fuerzas intermoleculares débiles llamadas de Van Der Vals como se explica en (R.Chang. 2002).

La micrografía b) muestra una comparación entre el tamaño de las partícula al ser fundidas en el horno de arco.

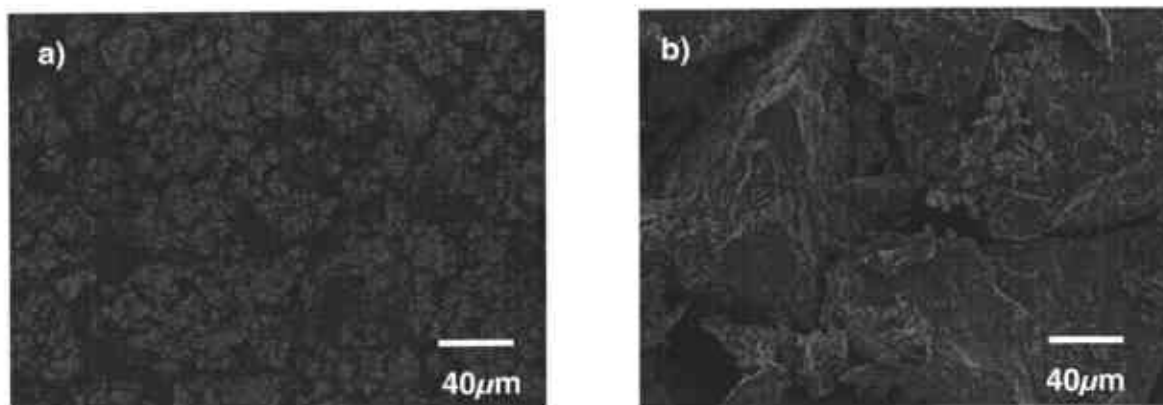


Figura 4.13. Micro estructura del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ después de 4 horas de molienda mecánica , a).- Tratado térmicamente a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos, b).-Polvo del compuesto recién fundido.

4.14.- Análisis elemental semicuantitativo de las aleaciones recién molidas y tratadas térmicamente.

La tabla 4.14 muestra los resultados del análisis elemental semicuantitativo de la aleación inter metálica del $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratado térmicamente durante $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos. En esta tabla podemos observar una pequeña contaminación de Fe el cual se adquiere en el proceso de molienda mecánica al colisionar las bolas de molienda con las paredes del vaso y el compuesto. También podemos observar que los porcentajes de los elementos presentes son muy cercanos a la fase 1:5, estos tienen una ligera desviación, lo cual es debido a que el análisis es semicuantitativo.

Aleación	Y(% at)	Sm(% at)	Co(% at)	Fe(% at)
$Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$	7.94	10.73	80.70	0.63

Tabla 4.14. Análisis elemental semicuantitativo por EDS para la aleación $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratada térmicamente a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos

4.15.-Propiedades magnéticas de las aleaciones tratadas térmicamente.

En esta sección se presentan y discuten las propiedades magneto-estructurales de la aleación inter metálica $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ procesadas por molienda mecánica hasta amorfizar y posteriormente tratadas térmicamente para el desarrollo de cristalitos nanométricos. La figura 4.15 muestra el lazo de histéresis del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratados térmicamente a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

para 5 minutos. Este lazo de histéresis es el que mejores propiedades magnéticas tiene, este tiene una coercitividad de 23 KOe y un notable incremento la $\sigma_r/\sigma_{max} > 0.5$.

La alta coercitividad es explicada de acuerdo a que no ocurra el movimiento libre de las paredes de dominio para lo cual es necesario que sea difícil la creación de las paredes desde el estado saturado o que se impida el movimiento libre de las paredes debido a la presencia de heterogeneidades según (V. Martín , 1999). El primer mecanismo es llamado de nucleación de dominios invertidos y el segundo por anclaje de paredes de dominio, esto son reconocidos de acuerdo a su curva virgen de magnetización como lo mostrado en secciones anteriores. En el lazo también se observa que solo existe una sola fase, lo cual es evidenciado en la segunda parte del lazo ya que no se observa ningún hombro o rodilla en la curva de desmagnetización esto ayuda a que la coercitividad sea mas alta ya que la presencia de otra fase lleva a el decremento de la coercitividad debido a la otra fase de menores propiedades magnéticas.

Observando la curva virgen de magnetización de nuestro compuesto nos podemos dar cuenta que el mecanismo de magnetización del compuesto es el correspondiente a el anclaje de paredes de dominio por heterogeneidades, lo cual por lo normal es característico de materiales con altas coercitividades, el movimiento de las paredes de dominio es impedido por las inhomogeneidades en la red como lo menciona (J.M. Coey.1999). Los centros de anclaje (pinning) mas efectivos son los originados por defectos planares, pues involucran toda el área de la pared; otras posibles inhomogeneidades efectivas son los precipitados, los defectos puntuales, las dislocaciones y los bordes de antifase según (O. Billón.2004).

También algo que determina el valor final de la coercitividad son las interacciones magnéticas entre los granos de la fase principal, (magnéticamente dura) como lo menciona (V. Martín , 1992). Los imanes de SmCo_5 son caracterizados por una muy alta anisotropía, en los cuales sus curvas de magnetización son comúnmente de nucleación controlada sin embargo este no fue el caso debido a lo ya comentado.

Otra razón por la cual se tiene una la alta coercitividad es debido a la presencia de la fase 1:5 de los compuestos YCo_5 y SmCo_5 ya que estas fases tiene un alto campo de anisotropía magneto cristalina.

También podemos observar en el lazo de histéresis en la parte que corresponde a el segundo cuadrante, este tiene muy buena cuadratura lo cual es atribuido a el fino y uniforme tamaño de granos en los polvo como lo reportado en (Z. Chen y col . 2000) , esto se debido a el proceso de molienda mecánica y su subsecuente tratamiento térmico según (Z. Chen y col 2000), también el lazo suave es debido a el acoplamiento entre granos

vecinos a través de las interacciones de intercambio. Además también el tratamiento térmico suaviza la interfase entre las partículas y elimina las imperfecciones del cristal como lo menciona (J.M.Coey .1999).

Algo que podemos observar también en el lazo de histéresis es que el compuesto no alcanza su magnetización de saturación lo cual es debido a que el campo aplicado máximo no es suficiente para eliminar todas las paredes de dominio y así poder saturar según (J.T. Elizalde 2003), esto no se puede lograr debido a que la presencia de heterogeneidades en el compuesto ocasiona que las paredes de dominio sean mas difícil de moverse debido a que las paredes son ancladas por las mismas heterogeneidades. También hay que mencionar que las paredes que existen en el material son paredes entre partículas, de una a otra ya que al momento de que nuestros granos llegan a ser monodominio las paredes entre dominios ya no existen, estas interacciones entre partículas son comúnmente llamada dominios de interacción como lo menciona (J. M. Coey ,1999)

Otra de las cosas que podemos notar en el lazo de histéresis es que existe un incremento en $\sigma_r/\sigma_{max} > 0.5$ lo cual indica que existe un acoplamiento entre los granos vecinos a través de las interacciones de intercambio magnético, lo cual dirige a la magnetización hacia el eje de fácil magnetización según (J.L . Sánchez LI , 2005).

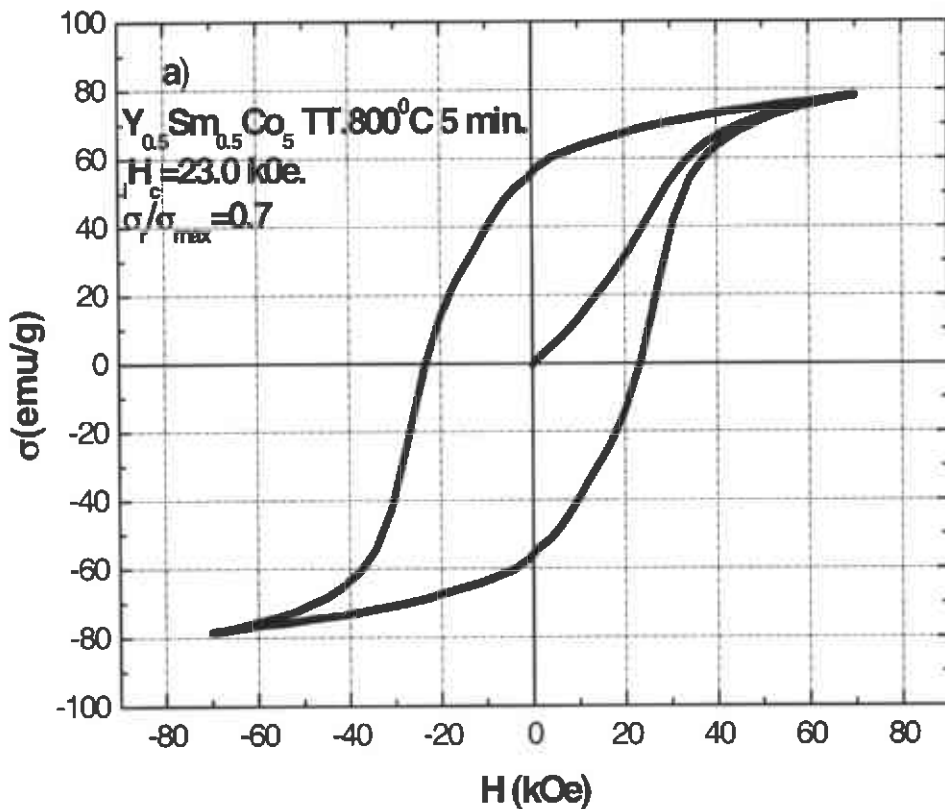


Figura 4.15.1.lazo de histéresis para el compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratado térmicamente a 800 ° C durante 5 min.

4.16.-Máximo producto de energía.

Las características importantes en la selección de un material para usar en imanes permanentes son :

- 1.- Alta remanencia.- Cuanto mayor es la remanencia mayor es el flujo magnético que puede crear un imán.
- 2.-Alta coercividad.- Cuanto mayor es la coercividad es más difícil que el imán se desmagnetice por acciones mecánicas o cambios de temperatura.
- 3.-Alto producto $(BH)_{max}$.-Cuanto mayor es este valor, se requerirá menos material para producir un dado flujo magnético en un circuito.

Generalmente no es posible alcanzar estas tres características simultáneamente. Un material **duro**, de alta remanencia y coercividad presenta un ciclo de histéresis de gran superficie, lo que implica altas pérdidas según (J.C. Fernández.2004).En la figura 4.16 se puede observar el segundo cuadrante de la curva B vs H del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratados térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para 5 minutos. En esta grafica se puede observar el producto de energía máximo el cual esta en el segundo cuadrante de la curva B vs H este es donde el producto de BH es máximo. En la tabla 4.16. son mostradas sus propiedades magnéticas mas importantes.

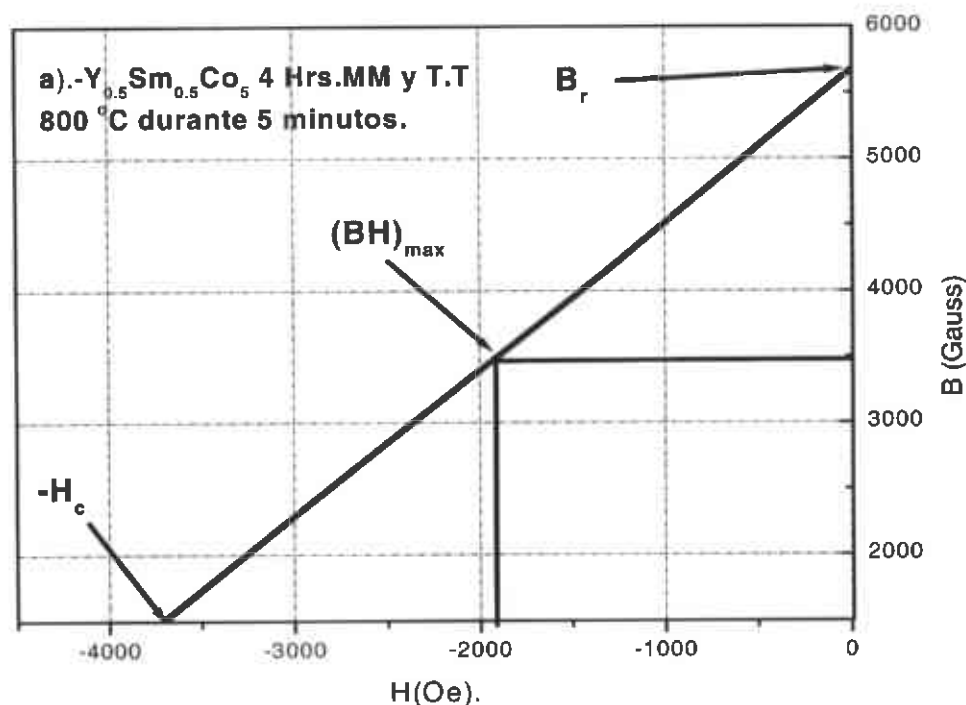


Figura 4.16 . Producto de energía del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratado térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos .

Compuesto	H_c (KOe)	σ_r (emu/g)	$\sigma_{(max)}$ (emu/g)	σ_r/σ_{max}	$(BH)_{max}$ MGOe
$Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$	23 KOe	56.07	78.30	0.71	7.08

Tabla 4 .16.Propiedades mas importante del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratado térmicamente a 800 ° C durante 5 minutos.

La tabla 4.16.1. muestra algunas de las coercitividads de algunos de los tratamientos térmicos hechos al compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ para efecto de comprobación y comparación de los resultados obtenidos .

Cabe mencionar que no se muestran los lazos de histéresis del compuesto , en los cuales se observan segundas fases en los tratamientos que dan menor coercitividad ,dándonos cuenta así que no es provechoso tener segundas fases ya que esto baja la coercitividad del compuesto, no se profundiza mucho en los demás tratamientos para así enfocar nuestra atención a el tratamiento que mejores propiedades que fue el de 5 minutos a 800 ° C.

Temperatura de tratamiento	Tiempo del tratamiento	Coecitividad.
800 ° C	1 minutos	19.9 KOe
800 ° C	2.5 minutos	22.2 KOe
800 ° C	5 minutos	23 KOe

Tabla 4.16.1. Tratamientos térmicos del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$.

4.17.-Propiedades de remanencia.

Así como en los imanes permanentes como el $Nd_2Fe_{14}B$ procesado por enfriamiento-ultra rápido y $Sm_2Fe_{17}N_3/Fe$ producido por aleado mecánico es observado las interacciones magnéticas entre los granos como lo menciona (J.M.Coey .1999) también de esta manera es observado estas mismas interacciones en la aleación de $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$.

Para estudiar las interacciones magnéticas se midieron las curvas de remanencia en desmagnetización DC (siglas DCD en inglés) y las curvas de magnetización remanente isotérmica (siglas IRM en inglés).

Una descripción de estas interacciones magnéticas puede ser obtenida en términos de las curvas de Δm , según (G. Bertotti.1998).

Para todo sistema de partículas monodominio que no interactúan se cumple la relación de Wohlfarth que establece que $M_d(H) = M_r(\infty) - 2M_r(H)$ (E. P. Wohlfarth., 1958).

$M_d(H)$ corresponde a la magnetización remanente obtenida a partir de las curvas DCD partiendo del estado de saturación en campo positivo y medida como función del incremento negativo del campo hasta el estado de saturación negativa.

$M_r(\infty)$ corresponde al valor de remanencia del lazo mayor de histéresis. $M_r(H)$ corresponde al valor de la magnetización remanente partiendo del estado desmagnetizado AC como función del incremento del campo aplicado hasta el estado de saturación positiva. $\Delta m(H) = M_d(H) - [M_r(\infty) - 2M_r(H)]$ mide la desviación de la relación de Wohlfarth.

Para un sistema de partículas que interactúan entre sí es posible estimar el tipo y magnitud de las interacciones presentes a partir del valor de $\Delta m(H)$.

La Figura 4.17. muestra la curva de la desviación de $\Delta m(H)$ contra el máximo campo aplicado para el compuesto de $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratado térmicamente a $800^\circ C$ durante 5 minutos.

Se observan cambios positivos y negativos en el valor de $\Delta m(H)$. Valores positivos de $\Delta m(H)$ corresponden a interacciones magnetizantes mientras que valores negativos se asocian a interacciones desmagnetizantes.

Se observan interacciones inicialmente negativas (desmagnetizantes) a bajos campos, estas aumentan rápidamente con el aumento del campo, tomando valores positivos (magnetizantes).

Las integraciones negativas (desmagnetizantes) son atribuidas al desorden estructural presente en la muestra como se menciona en (M. P. Morales,1995).

Las interacciones magnetizantes reflejan el acoplamiento por intercambio entre los nanogranos de $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$.

Las interacciones magnéticas entre los granos favorece el alineamiento paralelo de los spines mientras que la afortunada orientación del eje fácil tiende a desalinear los spines, la interacción entre las partículas guía un aumento de la remanencia según (J.M.Coe 1999).

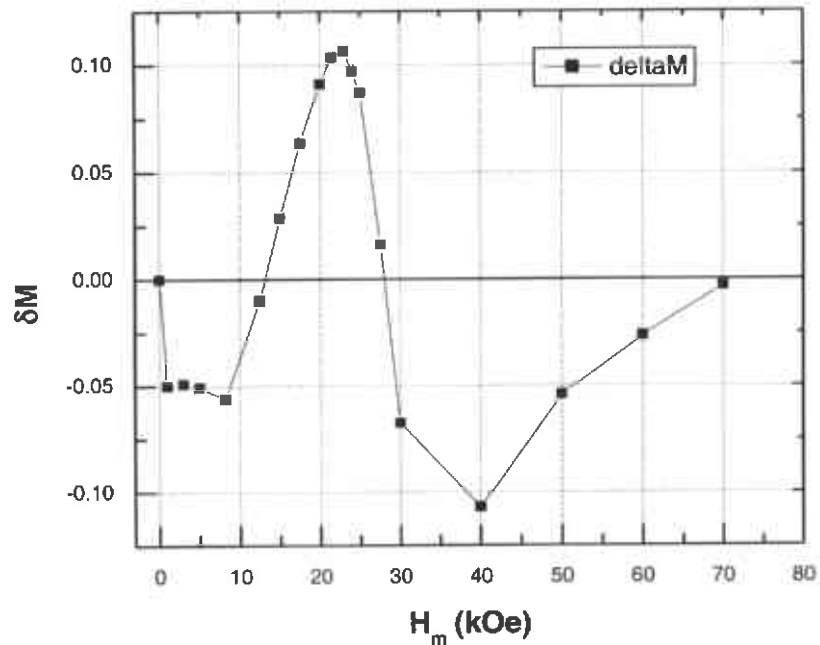


Figura 4.17. Grafica de ΔM como función del campo aplicado en el compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratado térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min.

Una de las razones por la cual es importante estudiar las interacciones magnéticas entre las partículas es debido a que los imanes permanentes son muy usados en la grabación magnética y para aumentar la densidad de grabación es necesario reducir el tamaño de los granos, sin que disminuya su magnetización y alta coercitividad.

Esta necesidad ha dado lugar en los últimos años a una fuerte actividad investigadora en el campo de las partículas monodominio con el Co como protagonista y además nuestro compuesto ofrece un buen sistema para el estudio de las interacciones magnéticas entre las partículas debido al aumento de $\sigma_r/\sigma_{max} > 0.5$, tamaño para el cual las partículas son monodominio.

4.18.-Susceptibilidad irreversible.

La figura 4.18 muestra la susceptibilidad irreversible en función del campo aplicado del compuesto de $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratado térmicamente a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos, a partir de 2 tipos de curvas de desmagnetización de corriente directa (DCD) y la curva de magnetización isotérmica remanente (IRM). H_r es la coercitividad remanente la cual es 27.6 KOe y H_r'

es el punto de media saturación y la susceptibilidad irreversible es el máximo valor de la curva en la mitad de estos gráficos.

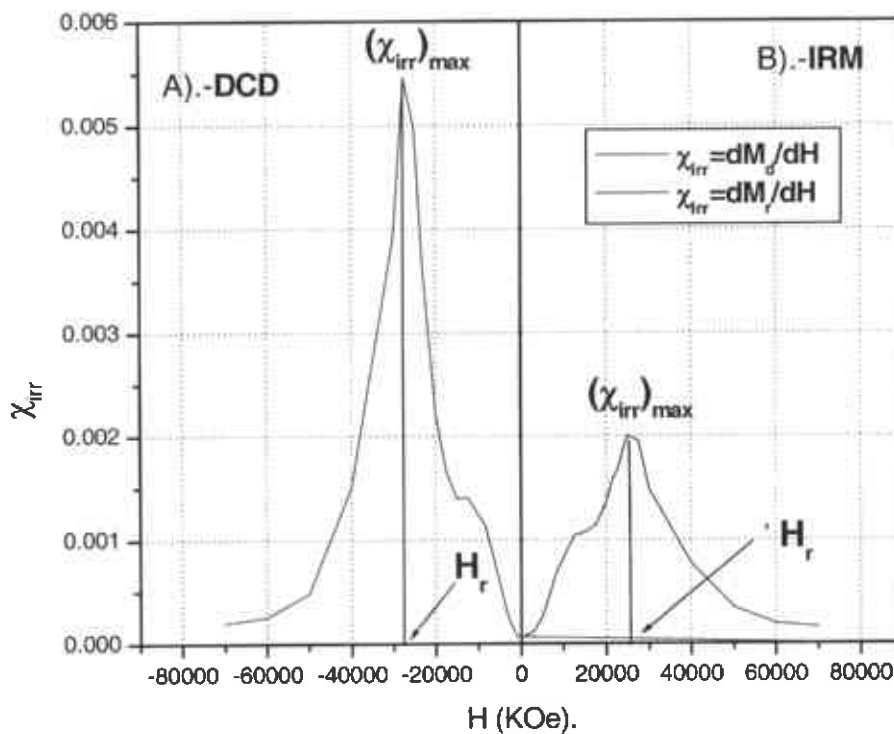


Figura 4.18. Susceptibilidad irreversible en función del campo aplicado en el compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ tratado térmicamente a $800^\circ C$ durante 5 min.

Es interesante mencionar que en la tecnología de las grabaciones magnéticas, en donde se aplica en primer lugar un pulso magnético inverso a un material previamente saturado, que es eliminado posteriormente, la curva de DCD es la más apropiada para la caracterización del material, además el valor del campo que reduce la magnetización remanente a cero (H_r) es más apropiado para la caracterización del medio magnético que su valor de coercitividad (H_c) obtenido a partir de las curvas de histéresis según (K.O' Garay y col. 1999).

5.-Conclusiones

En la presente tesis se obtuvieron polvos nanocristalinos del compuesto intermetálico $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ por molienda mecánica y se caracterizaron su estructura y propiedades magnéticas. Las conclusiones principales de la tesis son:

Mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, magnetometría de muestra vibrante y calorimetría diferencial de barrido se efectuó una caracterización preliminar de las aleaciones de partida fundidas en horno de arco, así como de los polvos obtenidos por la molienda mecánica y tratados térmicamente.

Como lo mostró los patrones de rayos x la aleación de $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ recién fundida, obtenida por arco eléctrico en atmósfera de argón, es prácticamente monofásica, con el compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ como fase principal concordando con el análisis de microscopía de barrido..

El análisis de rayos x del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ procesado por molienda mecánica muestra que este ya es amorfo a las 4 horas de molienda., teniendo así un precursor amorfo lo suficientemente homogéneo.

El proceso de cristalización para el compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ se inicia a 350 ° C este es atribuido al reestablecimiento del rango de corto alcance. El segundo pico es asociado con la simultánea evolución de ordenamiento y crecimiento de los granos conocido comúnmente como el crecimiento de los nanocristales formados.

La microscopía de barrido muestra un aglomerado de partículas con un tamaño de 30-40 μm debido a las fuerza de Van Der Waals y las fuerzas magnéticas.

El compuesto presenta sus mejores propiedades magnéticas en un tiempo de tratamiento térmico de 5 minutos durante 800 ° C, obteniendo así una coercitividad de 23 KOe y un máximo producto de energía de 7.08 MGOe.

La remanencia aumentada que se observó en el compuesto intermetálico $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ procesado por molienda mecánica es producto de la interacción de intercambio magnético provocada por el tamaño nanométrico de los cristales desarrollados en la molienda comprobando esto con las curvas de remanencia.

Se observó por medio de las mediciones de las propiedades de remanencia el tipo de interacciones mostradas por la curva de $\Delta m(H)$ VS H estas interacciones son desmagnetizantes, las que son relacionadas con el desorden

estructural de la muestra y las interacciones magnetizantes reflejan el acoplamiento por intercambio entre los nanogranos de $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$.

Se encontró la coecitividad remanente del compuesto por medio de las curvas de susceptibilidad contra el tiempo, siendo este valor de mucha importancia en la caracterización de un medio magnético.

Las propiedades magnéticas exhibidas por el compuesto íter metálico $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ se deben a la micro estructura nanométrica desarrollada con los procesos de molienda mecánica y a su elevado campo de anisotropía magnetocristalina.

Los polvos de $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ con las mejores propiedades presentaron una alta coercitividad y un incremento de σ_r/σ_s de 0.71.

El compuesto íter metálico $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ obtenido por molienda mecánica con tamaño de cristalito, de un promedio de entre 11-18 nanometros exhibe propiedades magnéticas apropiadas para su aplicación como imanes permanentes, incluso en altas temperaturas.

6.-Recomendaciones para trabajos futuros.

Sería de vital importancia seguir estudiando los compuesto de metales de transición con los metales de tierra rara por medio de la técnica de molienda mecánica, ya que se ha observado que estos tiene buenas propiedades para aplicaciones como imanes permanentes.

Se empezó a incursionar con la mezcla de 3 elementos dos de tierras raras con un metal de transición el Co , la línea de investigación según lo observado en nuestra revisión de la bibliografía indica que sería interesante estudiar el compuesto $Y_{0.5}Gd_{0.5}Co_5$, este compuesto ha sido estudiado por medio de la técnica llamada enfriamiento ultra-rápido o comúnmente conocida como Melt Spinner sin embargo este no es estudiado por molienda mecánica, según la literatura entre los elementos ferromagnéticos aparte del Co ,Fe y algunos otros se encuentra el Gd el cual tiene una alta temperatura de curie, propiedad de gran importancia en los imanes permanentes.

Cabe también mencionar que la técnica de Melt Spinner también es un proceso en el cual se obtienen materiales nanocristalinos por lo cual es muy importante debido a la aplicación de los imanes permanentes en los medios de grabación magnética y sería muy interesante también continuar el estudio del compuesto $Y_{0.5}Sm_{0.5}Co_5$ por medio de esta técnica, al igual que sería muy atractivo también seguir estudiando este compuesto por medio de las capas delgadas con la técnica del sputtering.

7.-Aplicaciones.

Para empezar con las aplicaciones de los imanes permanentes es necesario primero mencionar uno de los problemas de estos, el cual es que el cobalto tuvo una fuerte escasez y los métodos relativamente complejos de obtención, hacen que su precio en el mercado sea bastante superior al de otros elementos similares, como el hierro, el níquel o el aluminio.

A pesar de esto, el cobalto es utilizado en la industria para multitud de aplicaciones, entre las que destacan: medios de grabación magnética, imanes y aleaciones para aplicaciones de alta temperatura y en todas aquellas en las que se necesite una alta resistencia a la corrosión y al desgaste, por ejemplo: turbinas de aviones, hornos metalúrgicos, materiales inoxidables, etc. De los tres elementos de transición ferromagnéticos a temperatura ambiente, el hierro, el níquel y el cobalto, este último es el que tiene mayor constante de anisotropía magneto-cristalina ($4.5 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ frente a $4.8 \cdot 10^4$ y $5 \cdot 10^3 \text{ Jm}^{-3}$ del Fe y Ni, respectivamente).

Lo imanes permanentes son componentes clave en numerosos aparatos electrónicos, dispositivos médicos como en imágenes de resonancia magnética, procesamiento de datos y una larga suma de ellos es usada en la industria automotriz según (O.Gutfleisch. 2000). La figura 7 muestra las aplicaciones de los imanes permanentes en la industria automotriz.



Figura 7. - Aplicaciones de los imanes permanentes en la industria automotriz

También en la industria espacial se comienzan a utilizar sistema de propulsión más baratos basados en propulsión iónica que utiliza imanes permanentes en altas temperaturas como lo muestra la figura 7.1.

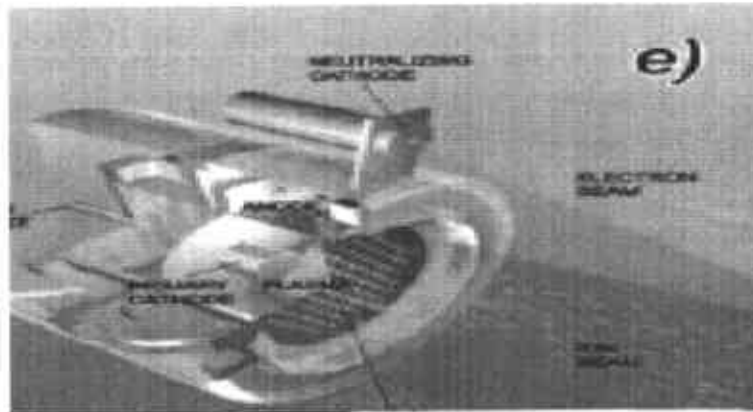


Figura 7.1. Aplicación de los imanes permanentes en la industria espacial.

Los imanes permanente también se están usando es nuevos actuadores basados en mejores imanes permanentes han permitido la sustitución de sistemas convencionales en la industria aeronáutica como lo muestra la figura 7.2.



Figura 7.2. Aplicaciones de los imanes permanentes en la industria aeronáutica.

También los imanes permanentes se usan en la generación de energía eléctrica, por ejemplo en los sistemas eólicos; Como lo muestra la figura 7.3.



Figura 7.3.-Aplicaciones de los imanes permanentes en la generación de energía eléctrica.

Los imanes permanentes se usan en los aparatos electrodomésticos como:

- Computadoras.
- Televisores.
- Sistemas de audio.
- Refrigeradores.
- Hornos de microondas.
- Teléfonos.
- Relojes digitales.

Según (J.M. Coey, 2002),(Skomski y Coey, 1999).

Los imanes permanentes son componentes clave en numerosos aparatos electrónicos, dispositivos médicos como en imágenes de resonancia magnética, procesamiento de datos y una larga suma de ellos es usada en la industria automotriz, también imanes permanentes de SmCo son usados en microtubos de microondas, giroscopios y acelerómetros, sensores y actuadores, estos imanes exhiben una alta resistencia a la corrosión (O.Gutfleisch. 2000).

Los imanes Sm-Co son usados en dispositivos médicos tales como motores ligeros en bombas implantables y válvulas.

También se utilizan para motores de paso de relojes electrónicos de pulso y tubos electrónicos que crean ondas de radiofrecuencia, corriente continua, motores sincronizados y generadores son producidos a partir de imanes de tierras raras, obteniéndose una notable reducción de tamaño, también se usan en sensores en que los imanes están integrados con sondas de efecto hall o de magnetoresistencia que requieren un campo definido creado por un mínimo de material.

También los imanes permanentes son usados en los medios de grabación magnética donde el material usado para el registro de información como se muestra en la figura 7.4. como lo menciona (J.M.Coe.1999).

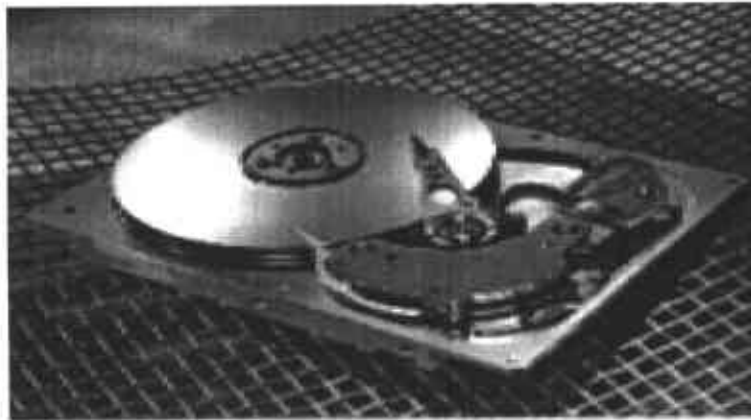


Figura 7.4.- Aplicaciones de los imanes permanentes en los medios de grabación

8. - Bibliografía.

- A-ru Yan, a) Wen-yong Zhang, Hong-wei Zhang, and Bao-gen Shen. 2000. Magnetic properties of Sm- and Cu-doped oriented SmCo_5 ribbons prepared by melt spinning. *Journal of Applied Physics* .88. 2787- 2790
- Coey, J. M. D. 1996. *Introduction*. En: J. M. D. Coey. *Rare-earth Iron Permanent Magnets*. Oxford Science Publications, Clarendon Press. Oxford. UK. 1.
- Coey, J. M. D., 2002, Permanent magnet applications, *J. Magn. Magn. Mater.*, 248: 441-456.
- Cullity, B. D. 1972. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing .Company, Reading. Massachussets. US.
- Cullity, B. D., Stock, S. R., 2001, *Elements of X-ray diffraction*, Third edition, D. Bueno Baqués, J. A. Matutes Aquino. V. Corral Flores y O. Ayala Valenzuela. 2005. Efectos de la micro-estructura en las propiedades magnéticas de imanes híbridos de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{MQP-Q}$. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 4. 228-230.
- D. L. Quintero-castro. Rosales-rivera. Pineda-gómez y v. H. Valencia. 2006. Propiedades estructurales, magnéticas, térmicas, y estructura de dominios en cintas magnéticas ultrablandas de FeCrNbCuSiB . *Revista colombiana de física*. 38. 485-488.
- D.C. Jiles. 2003. Recent advances and future directions in magnetic materials. *Acta Materialia* .51 . 5907-5939.
- Diandra L. Leslie-Pelecky and E.M.Kirkpatrick. 1999. Room-temperature ageing effects on magnetic properties of mechanically milled SmCo_5 . *Nanostructured Materials*. 12. 887-890.
- Diandra L. Leslie-Pelecky. 1999. Effect of disorder on the magnetic properties of SmCo_5 . *Physical review*. 59. 457-462.
- E. P. Wohlfarth., "Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles", *J. Appl. Phys.* 29 . 595-596 (1958)
- Fuentes, L, 2004, *Difracción de rayos x*. Sociedad Mexicana de Cristalografía. Cd. México.
- G. Bertotti, Part V "Preisach Systems" pp. 433-534 in *Hysteresis in Magnetism*, Academic Press series in Electromagnetism, Edited by Isaak Mayergoyz. Academic Press, San Diego, CA. USA, 1998
- George C. Hadjipanayis. 1999. Nanophase hard magnets. *Journal of Magnetism and Materiales*. 200. 373-391.
- H. Kronmüller .R . Fischer. M. Seeger and A. Zern. 1996. Micromagnetism and microstructure of hard magnetic materials. *Journal of Applied physics*. 29. 2274-2283.
- I. A .Al- Omari. R. Skomski. R. A. Thomas . D .Leslies-Pelecky and D.J.Sellmyer. 2001. High-Temperature Magnetic Properties of Mechanically Alloyed SmCo_5 and YCo_5 Magnets. *IEEE Transition on magnetic*. 37. 2534-2536.

I-Chung Tung†, Hong-wei Zhang‡, Shyue-Yen Yao§, Jhy-Chau Shiht†, Bao-gen Shen‡ and Tsung-Shune Chint† .1999.Hard magnetic properties and microstructures of melt-spun SmCo_5Fe_x ($x = 0, 1$ and 2) ribbons. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 .1587–1590.

J. L. McNaughton y C. T. Mortimer, "Calorimetría Diferencial de Barrido", J. Sorta, J. Noguera, S. Suri nach, J.S. Munoz, G. Chouteau,M.D. Baro.2002.Effect of magnetic interactions on the magnetic properties of ball milled SmCo_5+NiO powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* .242–245 1287–1289

J.Ding.P.A.I.Smith.P.G.McCormick.R.Street.1995.Magnetisation processes and magnetic viscosity of mechanically alloyed SmCo_5 .*Journal of Magnetism and Materiales*.161.303-308.

J.L. Sanchez Ll. C.F. Sanchez Valdes, A. Santana Gila.2005. Hard magnetic properties of isotropic nanostructured $\text{Y}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Co}_5$ powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 294. 226–231.

J.L. Sanchez Ll. J . A. Matutes Aquino , J . T . Elizalde Galindo.2002.High coercivity nanocrystalline YCo_5 powers produced by mechanical milling. *Solid state communications*.127.527-530

J.T Elizalde Galindo .H. Esparza Ponce. J. A. Matutes Aquino . F .Paraguay Delgado.2003.Caracterización por microscopia electrónica de polvos de YCo_5 molidos mecánicamente.*Revista Mexicana de fisica*.50.17-22

J.T Elizalde Galindo and J. A. Matutes Aquino . M. Costes and J.M.Broto.2006.Coercitivity and magnetic viscosity in mechanically milled nanocrystalline YCo_5 . *Journal of Applied physics*. 99.5121-5123.

Jian Zhang . Bao-gen Shen.Shao-ying . Zhang.2002.Structure and magnetic properties of nanostructured $\text{PrCo}_{7-x}\text{Ti}_x(x=0-0.4)$. *Applied physics letters*.80.1418-1420.

Jian Zhang .Shao-ying . Zhang.Hong-wei Zhang and Bao-gen Shen.2001. Structure , magnetic properties, and coecitivity mechanism of nanocomposite SmCo_5/α Fe magnets prepared by mechanical milling. *Journal of Applied physics* .89.5601-5605.

K.O`Grady and H.Laidier. 1999. *J. Mag.Magn.Mater*.200.616.

L. Steinbeck, M. Richter, H. Eschrig.2001.Magnetocrystalline anisotropy of RCo_5 intermetallics: itinerant-electron contribution. *Journal of Magnetism and Materiales*.226-230.1011-1013.

M. P. Morales, K. O'Grady, P.I. Mayo, "Textura and interactions effects in Barium ferrite media". *IEEE Trans. Magn.* 316. 2904-2906 (1995)

Marcos Flavio de Campos., Paulo Rangel Rios.2004.Kinetical analysis of the heat treatment procedure in SmCo_5 and other rare-earth transition-metal sintered magnets. *Journal of Alloys and Compounds* .377 .121–126

Mikio Ito , Kazuhiko Majima, Takashi Umemoto , Shigeru Katsuyama, Hiroshi Nagai . 2001 .Magnetic properties and microstructure of $\text{SmCo}_5+\alpha\text{-Fe}$ nanocomposite magnets prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 329 . 272–277.

O Gutfleisch.2000.Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes. *Journal applied of physics*.33.157-172.

Orlando Vito Billón.2004.Procesos de magnetización en materiales compuestos nanoestructurados.1-181

P. Larson*, I.I. Mazin.2002.Calculation of magnetic anisotropy energy in YCo₅ Prentice Hall.

R. Grössinger. Reiko Sato.2005.The physics of amorphous and nanocrystalline hard magnetic materials. Journal of Magnetism and Materiales.294.91-98.

R.Chang.2002.Química. Séptima Edición.Mc.Graw Hill. reimpresso de IRS Physical Chemistry Series 2, Vol.10, Butterworths (1975). Science. 46: 1-184.

Rollin J.Parker.1990.Advances in Permanent Magnetism. ohn Wiley y Aons,Inc.US

Skomski, R.; y Coey, J. M. D. 1999. *Series Studies in Condensed Matter Physics: Permanent Magnetism*. Institute of Physics Publishing. Philadelphia. US.

Suryanarayana, C. 2001. *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials

V. Patel, M. El-Hilo, K. O'Grady, R. W. Chantrell,.1993."Fluctuation field of reversal in oriented and non-oriented barium hexaferrite media", IEEE Trans. Magn. 29 . 3622- 3624 .

Victoria Eugenia Martin.1992.Relacion entre la microestructura y las propiedades histericas en el sistema Nd-Dy-Fe-B.Madrid.

Wen-yong zhang, bao-gen shen, and zhao-hua cheng.2001.beneficial effect of Gd substitution on magnetic properties of magnetically anisotropic SmCo₅ ribbons.Journal applied of physics letters.79

Yang. A . Bollero .O . Gutfleisch and K.H.Müller. 2002. Microstructure and magnetization reversal in nanocomposite SmCo₅/Sm₂Co₁₇ magnets. Journal of Applied physics .91.2192-2196.

Zhongmin Chen. Yong Zhang and G. C. Hadjipanayis .2000.Nanocomposite PrCo₅/ Pr₂Co₁₇ magnets with enhanced maximum energy product. Journal of Magnetism and Materiales.219.178-182.

Zhongmin Chen. Yong Zhang and G. C. Hadjipanayis.2000.Microstructure and magnetic properties of mechanically milled nanograined Pr_xCo_{100-x}(x=15.4-20.5) powders. Journal of Applied physics.88.1547-1551.