



CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**SÍNTESIS Y ESTUDIO MAGNETO – ESTRUCTURAL
DEL COMPUESTO $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$,
 $x = 0, 0.03, 0.07$**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA

CLAUDIA ISELA TORRES GARIBAY

ASESOR

DR. JOSE ANDRÉS MATUTES AQUINO

**EGRESADA DEL PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES
CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS 964031**

CHIHUAHUA, CHIH.

AGOSTO 3, 2000

*Con todo mi amor, a mis padres,
Armando y Elia, quienes,
como siempre,
me han brindado todo su apoyo
en todos los sentidos
para que pueda alcanzar una meta más en mi vida.
¡Gracias por estar ahí!
¡Gracias por su amor!*

*A mi gran amigo y consejero,
el Ing. Fernando Álvarez-Lara, nSJ,
pues tus metas me impulsan y me motivan
a alcanzar las mías:
tus votos perpetuos como jesuita,
la culminación de mis estudios de maestría.*

y sobre todas las cosas...

A. M. D. G.

Agradecimientos

Le agradezco a Dios, nuestro Señor, la oportunidad y los recursos que me ha concedido de realizar mis estudios de Maestría en Ciencias. Sobre todo gracias a Él por todas las personas que estuvieron en mi recorrido:

Mis padres, por su amoroso apoyo constante y sostenido.

Mis amigos Sergio Cabrera, Myriam Morales, Sandra y Jorge Moure, Cristina Carreón y Pepe García, Zayde Moreno, Dora Soto, Jorge Pacheco, Sylvia Ramírez y Enrique Carreón, que siempre animaron y trataron de comprender y apoyar mis actividades académicas.

Cimav, que ha sido la institución que me ha proporcionado la oportunidad de superarme como profesionista.

Mi tutor, Dr. José Andrés Matutes Aquino, por su confianza otorgada, por su guía académica, por su paciencia, y porque me contagió el gusto por el tema de investigación.

Dr. José Luis Sánchez y M.C. Darío Bueno, quienes me compartieron su experiencia con los materiales magnéticos.

Sr. Héctor Salazar, que siempre nos apoyó desde el taller, así como a todo el equipo de trabajo del Ing. Ortega.

Ing. Luis Licón, por su amistad y asesoría en lo relativo a Sistemas.

Sra. Vivi Tavares, Lic. Soraya Hernández, Sra. Mary Mendoza, Dr. Roberto Martínez, Dr. Ezequiel Cruz, Dr. José Chacón y a todos los investigadores y empleados de Cimav que me otorgaron su amistad y ayuda.

Los técnicos de laboratorio que siempre tan amablemente me atendieron: M. C. Oscar Ayala, M. C. Hilda Esparza, Ing. Armando Reyes, Ing. Daniel Lardizabal.

Todos mis compañeros de estudios a por su amistad invaluable, su acompañamiento, soporte y asesoría, especialmente a Paola Castrezana, Héctor Camacho, Ernesto Arias, Rosy Saucedo, Yolanda Cabrales, Ángela Medina, China Fuentes.

Instituto Tecnológico de Chihuahua, muy especialmente a la Ing. Irene Nevarez, jefa del Departamento de Ciencias Básicas por su amistad y apoyo para la impresión de esta tesis.

Finalmente quiero agradecer a CONACYT el apoyo concedido para la realización de este trabajo.

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
1. ANTECEDENTES DE LOS COMPUESTOS PSEUDOBINARIOS EN BASE AL COMPUESTO R_3M_{29}	5
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	17
2.1. MATERIALES USADOS	17
2.2. ADAPTACION DEL SISTEMA DE VACIO	17
2.3. METODO DE PREPARACION DE LAS MUESTRAS	21
3. TECNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACION	25
3.1. DIFRACCION DE RAYOS X	25
3.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	26
3.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO	28
3.4. MAGNETOMETRIA DE MUESTRA VIBRANTE	30
3.5. ESPECTROMETRIA MÖSSBAUER	31
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
CONCLUSIONES	50
REFERENCIAS	51
APENDICE	54

INTRODUCCIÓN

El siglo XX ha sido testigo de un vigoroso desarrollo en todas las ramas del conocimiento humano. La humanidad inicia el siglo XXI disfrutando de los grandes avances en la ciencia y la tecnología que se dieron durante el siglo pasado. Lo que alguna vez fue un sueño ahora es cosa de todos los días, por ejemplo, el amplio uso de computadoras, sofisticados equipos médicos y los medios de transporte, comunicación e información cada vez más eficientes. La contribución de la Ciencia de los Materiales ha sido pieza clave para este progreso.

De manera especial, los materiales magnéticos para imanes permanentes tienen parte importante dentro de esta contribución. Los imanes permanentes se utilizan en una variedad sorprendente de aplicaciones que incluye motores y generadores, diversos tipos de interruptores y microinterruptores, sensores, bocinas, teléfonos, ayudas auditivas, medidores eléctricos, dispositivos de microondas y electrónicos, televisores, radios, separadores magnéticos, imanes de retención, selectores de monedas y juguetes [1].

Los materiales que se utilizan para imanes permanentes son los llamados materiales magnéticos duros. La dureza magnética de estos materiales se determina por la resistencia que éstos oponen a ser desmagnetizados. La fuerza coercitiva mide esta resistencia. Los materiales magnéticos con una fuerza coercitiva elevada son difíciles de desmagnetizar. Los materiales magnéticos duros para imanes, además de oponer una elevada resistencia a su desmagnetización, deben tener la capacidad de generar campos magnéticos intensos. La inducción remanente mide esta intensidad. Entonces también es conveniente que los materiales magnéticos para imanes posean una inducción remanente elevada. Sin embargo, el parámetro que da una mejor medida del desempeño global de un material magnético duro como imán permanente es el llamado producto de energía máximo. Un valor mayor del producto de energía máximo significa que entre los polos del imán

se produce un campo magnético más intenso, para el mismo volumen del imán, comparado con otro material que posea un valor menor del producto de energía máximo; dicho de otra manera, si se quiere producir un campo magnético de una intensidad dada, se necesitará un volumen menor del material magnético que posea el valor mayor del producto de energía máximo [2].

Hasta hace 30 años, los Alnicos y la ferrita de Bario, con un desempeño aceptable y un costo modesto, habían dominado el mercado de los imanes permanentes. Sin embargo, en 1970 sucede un acontecimiento de profunda importancia: comienza la era de los superimanes con el desarrollo de los imanes permanentes en base a compuestos intermetálicos tierra rara - metal de transición de la familia samario-cobalto y el producto de energía máxima aumenta en 10 veces aproximadamente como se muestra en la Figura 1. En estos compuestos el elemento de tierra rara aporta la mayor parte de la anisotropía magnética cristalina, mientras que el elemento de transición aporta la mayor contribución a la magnetización.

Los imanes de $SmCo_5$ y Sm_2Co_{17} son los más convenientes gracias a sus elevadas anisotropía magnetocristalina, magnetización y temperatura de Curie. Pero debido al alto costo del cobalto y el samario, los imanes de samario-cobalto se consignan, cada vez más, a aplicaciones de nicho donde un punto de Curie elevado y una buena estabilidad a la corrosión justifican el alto costo del cobalto. Esta razón económica motivó la búsqueda ulterior de nuevos compuestos libres de cobalto y samario [3, 4].

Este objetivo se logró en parte en el año de 1983 cuando se introdujo un nuevo imán permanente constituido por elementos más accesibles: Nd, Fe y B. Los superimanes basados en la fase $Nd_2Fe_{14}B$ se han convertido en imanes importantes, que maduran rápidamente a medida que los valores de sus propiedades magnéticas se aproximan a los límites establecidos por las propiedades magnéticas intrínsecas de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ [4, 5, 6].

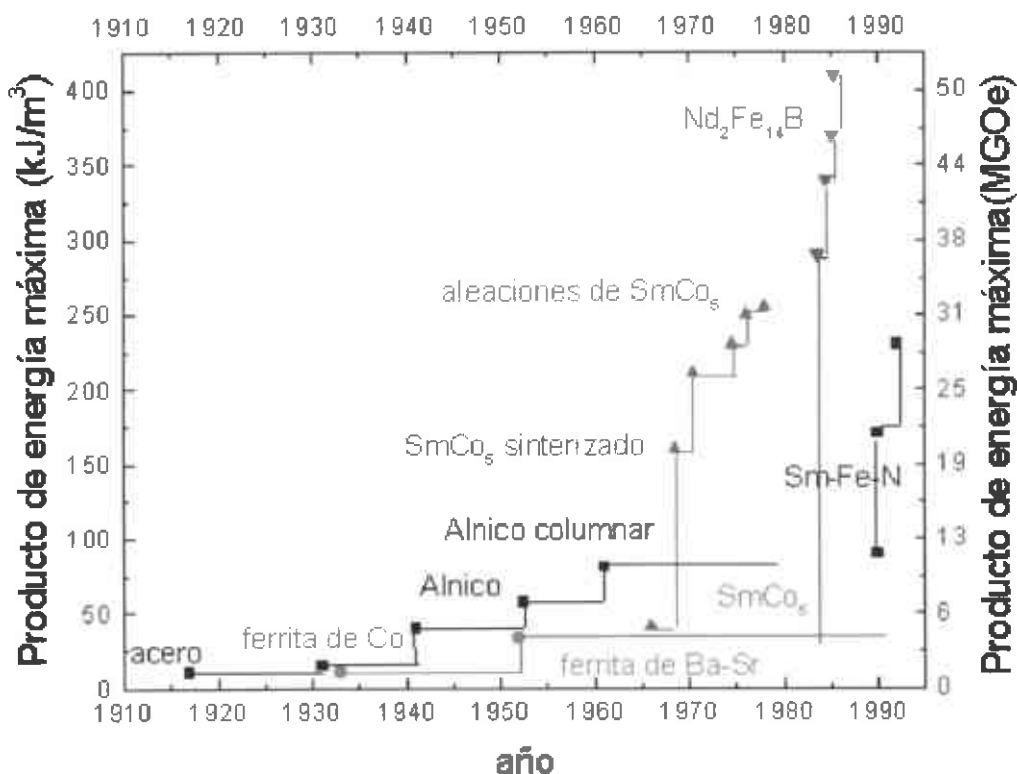


Figura 1. Desarrollo en el progreso de las propiedades de los imanes permanentes.

Desde el año 1990 se han realizado estudios extensos de compuestos que contienen átomos intersticiales, como el nitrógeno y carbono, en sus estructuras. La introducción de átomos en los intersticios de la red cristalina parece ser la manera más efectiva de aumentar el punto de Curie y mejorar la anisotropía magnetocristalina. Entre los compuestos con átomos intersticiales, el compuesto $Sm_2Fe_{17}N_3$ muestra una combinación favorable de propiedades magnéticas intrínsecas, pero no han alcanzado todavía la etapa de producción industrial [4,7].

Los tipos de imanes permanentes de tierras raras (R) y metales de transición (M) se denominan por la relación entre el número de átomos de la tierra rara y el número de átomos del metal de transición presentes en la fórmula química. Así pues, nos encontramos con imanes del tipo 1:5, 1:12 ó 2:17. Estos tipos de imanes de tierras raras se estudian exhaustivamente y recientemente han dado lugar a un nuevo tipo de compuesto pseudobinario, 3:29, que al igual que el 1:12 requiere de un tercer elemento de transición no magnético (T) para formarse. La

ventaja de los compuestos 3:29 es que al ser modificados intersticialmente, generalmente mediante la difusión de átomos de nitrógeno, las propiedades magnéticas mejoran sustancialmente, a la vez que la proporción del elemento de tierras raras en el compuesto es menor, lo cual contribuye a disminuir su costo. Entre las tierras raras que se usan se encuentran el praseodimio, el neodimio y, sobre todo, el samario. Obviamente, encontramos que el hierro es el metal de transición más comúnmente utilizado.

En la actualidad, la búsqueda de nuevos compuestos intermetálicos se dirige a encontrar compuestos con propiedades magnéticas intrínsecas que sean superiores a las del $Nd_2Fe_{14}B$, pero también interesa encontrar un material barato, superior a las ferritas, con un producto de energía máximo en el rango 100-150 kJ/m^3 [4].

El objetivo del presente trabajo es el estudio magneto-estructural del compuesto pseudobinario $R_3(M,T)_{29}$, donde $R=Sm$, $M=Fe$ y $T=Mo$. La aportación de esta tesis consiste en estudiar el efecto que causa pequeñas sustituciones de átomos de hierro por cobalto, que aunque también es un elemento magnético, posee propiedades distintas al hierro. La fórmula química del compuesto estudiado es $Sm_3(Fe_{1-x}Co_x)_{27.5}Mo_{1.5}$, con $x=0, 0.03, 0.07$. No se encontró en la literatura reportes sobre estudios previos de este compuesto.

Resultados parciales de esta Tesis de Maestría se encuentran en el trabajo "On the Synthesis of the New Intermetallic Phase $Nd_3(Fe,W)_{29}$ ", J. L. Sánchez LI., A. D. Santana Gil, J. Matutes Aquino, C. Torres-Garibay, *Journal of Alloys and Compounds* 313 (2000) L15-L18. Puede consultarse este artículo en el apéndice de este trabajo.

1 ANTECEDENTES DE LOS COMPUESTOS PSEUDOBINARIOS EN BASE AL COMPUESTO R_3M_{29}

Después del descubrimiento de la fase $Nd_2Fe_{14}B$ con sus propiedades magnéticas duras superiores en 1983, tomó varios años descubrir otras fases que podrían ser apropiadas para imanes permanentes. Esas fases deben tener un alto contenido de Fe (o Co) y deben contener elementos de tierras raras, para lograr una alta magnetización de saturación y una alta anisotropía magnética cristalina. Además, sólo las fases no cúbicas exhiben una anisotropía cristalina uniaxial [8].

En la actualidad los compuestos de R (metales de tierras raras o itrio) y M (metales de transición como Mn, Fe, Co, Ni) con composiciones RM , RM_2 , RM_5 y R_2M_{17} tienen gran interés [2], ya que exhiben las densidades de energía más altas conocidas para imanes permanentes. En estos compuestos, la subred de tierras raras contribuye con el componente de anisotropía necesario y la subred de átomos de metales de transición contribuye con la mayor parte de la magnetización [9].

Los compuestos RCO_5 son magnéticamente los más atractivos [2]. Por 20 años, el material con la mayor densidad de energía magnética conocida fue $SmCo_5$ [9]. El éxito comercial de un material para imanes permanentes está en función del costo, disponibilidad y fuente geográfica de sus elementos constituyentes [10]. La crisis global de cobalto a finales de la década de los años setenta dio lugar a una intensa búsqueda de compuestos ricos en Fe [11].

Con la excepción del sistema binario Sm-Co no se encontraron otros sistemas binarios tierra rara - metal de transición para imanes permanentes y el siguiente paso consistió en buscar fases ternarias, incluyendo las fases metaestables. Las fases metaestables no están descritas en los diagramas de equilibrio de fases

ternarios y sólo pueden obtenerse por procesos de preparación fuera de equilibrio como el enfriamiento rápido o el aleado mecánico [8].

Todos los compuestos RCO_5 poseen la estructura cristalina hexagonal tipo CaCu_5 . En la mayoría de estos compuestos el eje c es el de fácil magnetización a temperatura ambiente [2]. El compuesto intermetálico SmFe_5 no existe como una fase estable. Sin embargo, existen otros compuestos intermetálicos, cuyas estructuras cristalinas están relacionadas por transformaciones cristalográficas con la fase original SmCo_5 de estructura cristalina tipo CaCu_5 . Estos compuestos intermetálicos son compuestos binarios de una tierra rara y el hierro, o son compuestos pseudobinarios de una tierra rara y el hierro, con otro metal de transición generalmente no magnético, T , como Ti o Mo [13] como es el caso de $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ con la estructura ThMn_{12} (imán 1:12), o el $\text{Sm}_3\text{Fe}_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$ (imán 3:29). En el diagrama de equilibrio de fases de la Figura 1-1 del sistema binario Sm-Fe solamente aparece el compuesto 2:17 como fase estable a temperatura ambiente.

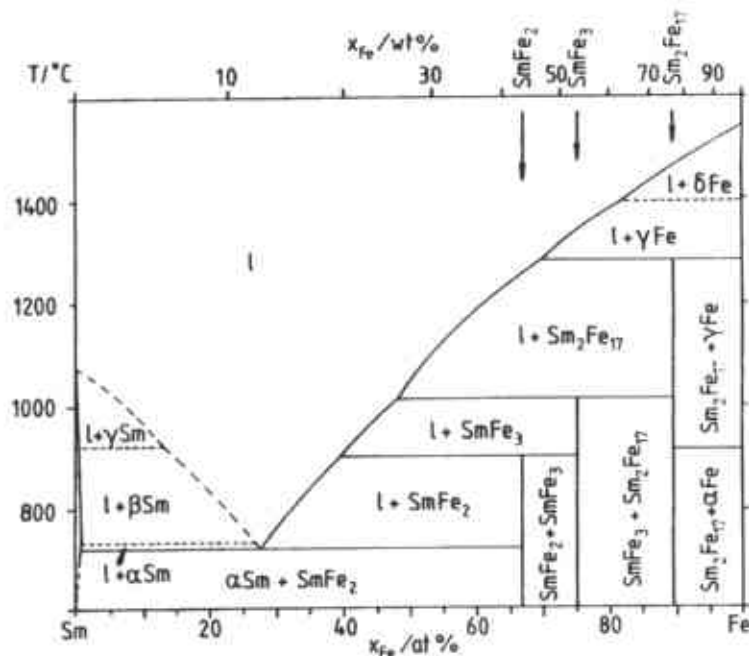


Figura 1-1. Diagrama de fases Sm-Fe [12].

Los compuestos intermetálicos tierra rara - metal de transición con estructura del tipo $ThMn_{12}$ se forman por la sustitución de un átomo de tierra rara por un dumbbell de átomos de metales de transición por cada dos fórmulas unitarias en la estructura tipo $CaCu_5$ [9]. El compuesto intermetálico binario Sm_2Fe_{17} es un ejemplo de una fase formada al sustituir un átomo de samario con un dumbbell de átomos de hierro, cada tres fórmulas unitarias de la estructura tipo $CaCu_5$. Los ejes de las parejas dumbbell están alineados a lo largo de la dirección del eje c de la estructura original tipo $CaCu_5$ [13]. Como las estructuras $R(Fe,T)_{12}$ y R_2Fe_{17} , la estructura monoclinica tipo $Nd_3(Fe,Ti)_{29}$ se relaciona con la estructura tipo $CaCu_5$. En realidad su estructura es intermedia entre la estructura romboédrica tipo Th_2Zn_{17} y la estructura tetragonal tipo $ThMn_{12}$, de acuerdo a:



En la Figura 1-2 se muestra la evolución de las estructuras cristalinas de las fases 1:12, 2:17 y 3:29 partiendo de la estructura cristalina de la fase 1:5.

La Tabla 1-1 muestra la familia de compuestos R-M que se derivan de la estructura cristalina hexagonal tipo $CaCu_5$ por la sustitución de $R \rightarrow 2M$: por ejemplo, el reemplazo de un tercio de R da la estructura romboédrica Th_2Zn_{17} (para tierras raras ligeras) o la hexagonal Th_2Ni_{17} (para tierras raras pesadas), el reemplazo de dos quintos de R da la estructura monoclinica $Nd_3(Fe,Ti)_{29}$ y reemplazando un medio de R nos da la estructura tetragonal $ThMn_{12}$ [4]. La Tabla 1-1 muestra los sitios cristalográficos que ocupan los átomos de tierras raras, los átomos de metales de transición y los átomos intersticiales.

Los compuestos 3:29 pertenecen al grupo espacial $A 1 2/m 1$ del sistema monoclinico. En la Tabla 1-2 se muestran las posiciones atómicas en la celda unitaria de los compuestos 3:29 [15].

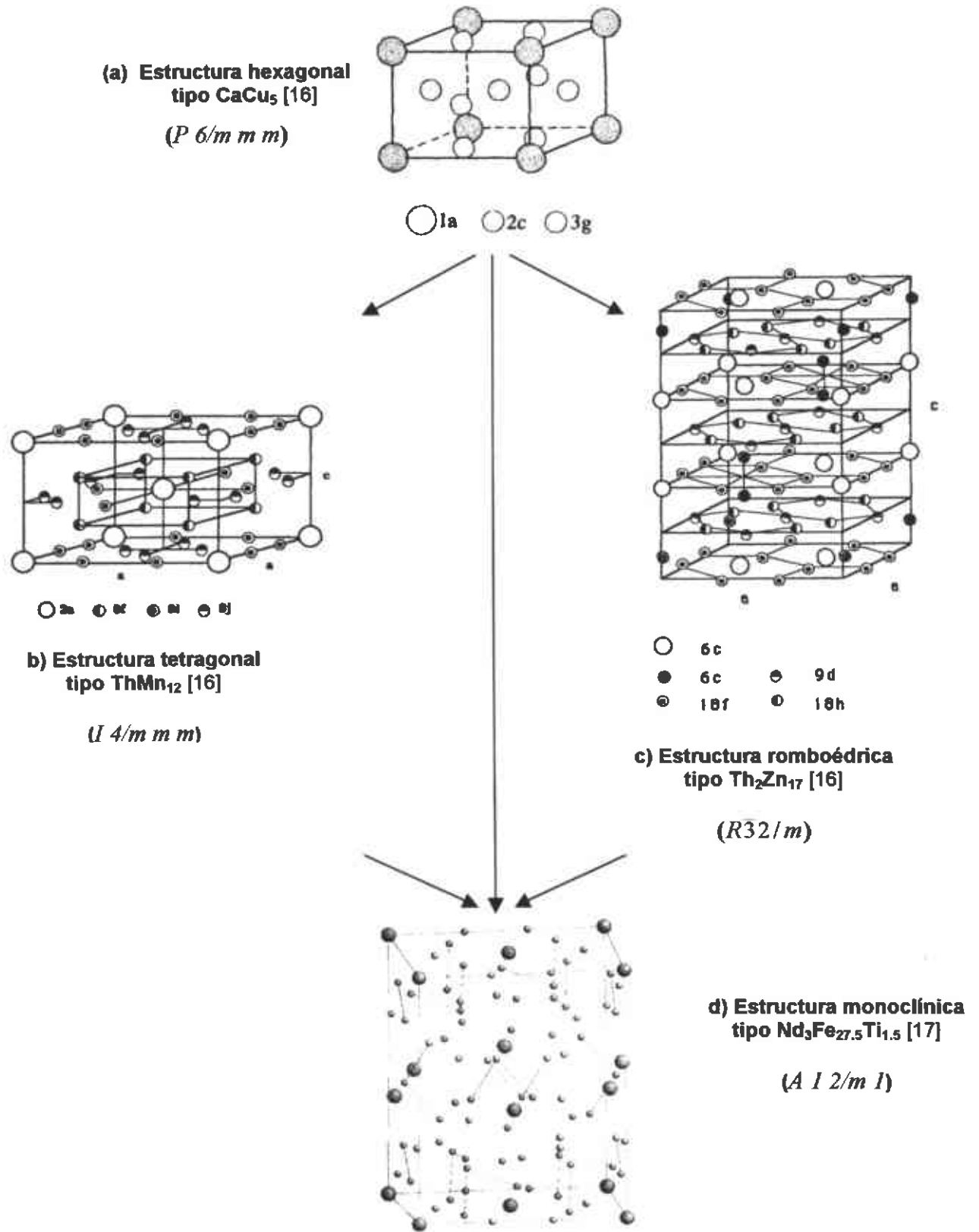


Figura 1-2. Estructura cristalina de la fase 3:29 y otras relacionadas.

Tabla 1-1. Estructura 1:5 y transformaciones cristalográficas derivadas.

Compuesto Intermetálico	Estructura cristalina tipo	Simetría / Grupo espacial	Sitios (R = tierras raras; T = metal de transición; X = átomo intersticial)	Fórmulas unitarias por celda unitaria	Fracción de átomos R sustituidos por dumbbells M
$SmCo_5$	$CaCu_5$	Hexagonal $P 6/m m m$	R : 1a Co : 2c, 3g	1	0
$Sm(Fe,T)_{12}$	$ThMn_{12}$	Tetragonal $I 4/m m m$	R : 2a Fe,T: 8f, 8i, 8j X: 2b	2	1/2
Sm_2Fe_{17}	Th_2Zn_{17}	Romboédrica $R\bar{3}2/m$	R: 6c Fe,T: 6c, 9d, 18f, 18h X: 9e	3	1/3
$Sm_3(Fe,T)_{29}$	$Nd_3Fe_{27.5}Ti_{1.5}$	Monoclínica $A 1 2/m 1$	R: 2a, 4i Fe,T: 2e, 4i, 4i, 8j, 8j, 4g, 4i, 8j, 4i, 8j, 4e X: ¿?	2	2/5

Tabla 1-2. Posiciones atómicas de la estructura tipo R_3M_{29} .

Átomo	Posición	x	y	z
R1	2a	0	0	0
R2	4i	0.5945	0	0.1848
M1	2c	0.5	0	0.5
M2	4i	0.1442	0	0.2907
M3	4i	0.2559	0	0.5176
M4	8j	0.8053	0.7914	0.0908
M5	8j	0.6277	0.6471	0.1857
M6	4g	0	0.3542	0
M7	4i	0.8885	0	0.2754
M8	8j	0.7998	0.2476	0.3442
M9	4i	0.7036	0	0.9070
M10	8j	0.4066	0.7464	0.0653
M11	4e	0	0.25	0.25

En el año 1990 Coey y Sun [18] descubrieron que el compuesto binario Sm_2Fe_{17} muestra un dramático mejoramiento en sus propiedades magnéticas al introducir átomos intersticiales de nitrógeno (nitruración en fase gaseosa). El compuesto Sm_2Fe_{17} cristaliza con una estructura tipo Th_2Zn_{17} , tiene anisotropía magnética cristalina planar y una temperatura de Curie de sólo 116 °C. Sin embargo, mediante la nitruración de este compuesto se obtiene el compuesto nitrurado $Sm_2Fe_{17}N_x$. La nitruración aumenta el volumen de la red cristalina en un 6%. Debido al campo eléctrico cristalino creado por los átomos de nitrógeno, la anisotropía magnetocristalina cambia de planar a axial y la temperatura de Curie aumenta hasta 476 °C [8]. Las modificaciones intersticiales del compuesto Sm_2Fe_{17} no se limitan al nitrógeno. El carbono se introduce de manera semejante en la red cristalina mediante una reacción en fase gaseosa y también mejora las propiedades magnéticas.

En los compuestos 3:29, la baja simetría de la estructura cristalina hace que las longitudes de los enlaces Fe-Fe abarquen un rango amplio. Muchas de estas longitudes de enlace Fe-Fe están en un rango que provocan una interacción de carácter antiferromagnético entre los átomos de hierro. Esto contribuye a la temperatura de Curie relativamente baja de los compuestos 3:29. Sin embargo, los átomos de nitrógeno insertados intersticialmente en la estructura cristalina de la fase 3:29 pueden cambiar estas longitudes de enlace entre los átomos de hierro a valores tales que la interacción adquiera un carácter ferromagnético, lo que provoca el aumento de la temperatura de Curie de la fase. El nitruro $Sm_3(Fe,M)_{29}N_x$ tiene excelentes propiedades magnéticas con alta temperatura de Curie, alta magnetización de saturación a temperatura ambiente y altos campos de anisotropía uniaxial, lo cual lo convierte en un excelente candidato para las aplicaciones en imanes permanentes [13].

En la Figura 1-3 se muestra el proceso de modificación intersticial en fase gaseosa. Las moléculas de nitrógeno se disocian en la superficie de la partícula, superan la barrera energética superficial E_s y se difunden en la red cristalina con una energía de activación E_a produciendo el compuesto intermetálico modificado.

Las interacciones entre los átomos de nitrógeno en diferentes sitios de la red son básicamente de naturaleza elástica. La nitruración de los compuestos intermetálicos es un proceso que ocurre en cuasiequilibrio y el producto es termodinámicamente inestable con respecto a productos de reacción posteriores como el SmN, Fe_4N y α -Fe en el caso del compuesto $Sm_2Fe_{17}N_x$. Esto significa que el proceso es viable si existe un rango de temperaturas donde los átomos intersticiales se difunden a lo largo de la red cristalina del compuesto intermetálico, pero la difusión a escala atómica de los átomos metálicos se encuentra bloqueada [19].

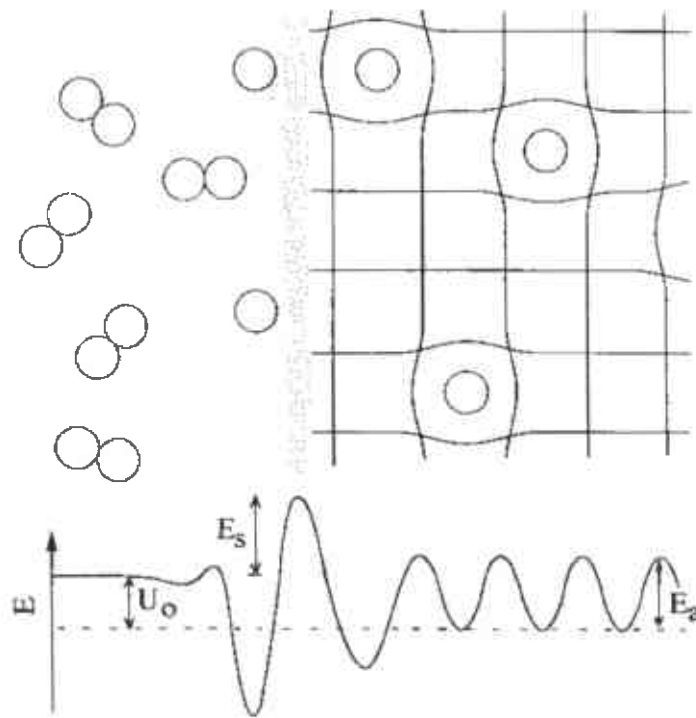


Figura 1-3. Ilustración del proceso de modificación intersticial en fase gaseosa.

Las interacciones complejas que ocurren en los compuestos intermetálicos 3d-4f, así como el gran número de parámetros asociados a estas interacciones, dificultan la descripción detallada de su comportamiento magnético. Pero los principios básicos detrás de las propiedades magnéticas de estos compuestos intermetálicos se entienden perfectamente y consisten en que:

1. La interacción de intercambio 3d-3d es la mayor contribución al acoplamiento ferromagnético de los compuestos intermetálicos y a sus temperaturas de Curie.
2. La elevada anisotropía magnetocristalina de muchos compuestos intermetálicos 3d-4f se origina en los iones de tierras raras. Esta anisotropía magnetocristalina se transfiere a los iones 3d mediante las interacciones de intercambio 3d-4f, y es la causa de campos coercitivos elevados.
3. Los momentos magnéticos de los elementos 3d y 4f se acoplan por las interacciones de intercambio que se describen comúnmente en un modelo tipo campo molecular, donde las interacciones entre los espines de los átomos de tierras raras son débiles, comparadas con las otras interacciones de intercambio [20].

La anisotropía magnética describe el hecho de que la energía de un sistema cambia con la rotación de la magnetización [21]. Existen varios tipos de anisotropía [2]:

1. Anisotropía magnetocristalina.
2. Anisotropía de forma.
3. Anisotropía de esfuerzo.
4. Anisotropía inducida por:
 - a) Temple magnético.
 - b) Deformación plástica.
 - c) Irradiación.
5. Anisotropía de intercambio.

De todas ellas, sólo la anisotropía magnetocristalina es intrínseca al material y está relacionada con el acoplamiento espín-órbita. El acoplamiento espín-órbita es la interacción que existe entre el momento magnético de espín del átomo y el 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 espín en su dirección, este momento magnético de espín trata de orientar, a su vez, al momento magnético orbital debido a que ambos están ligados por el acoplamiento espín-órbita. Pero como los orbitales de los electrones están fuertemente unidos en la red mediante enlaces, se ejerce una resistencia al intento de rotar el momento magnético de espín en la dirección del campo magnético externo. La anisotropía magnetocristalina se mide por la energía requerida para rotar el sistema de espines de un dominio desde la dirección de magnetización fácil, la cual es llamada energía de anisotropía magnetocristalina, E . La energía magnetocristalina de un material uniaxial se expresa como:

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$$

donde θ es el ángulo de orientación del eje de fácil magnetización bajo la influencia de un campo externo, y K_1 , K_2 son las constantes de anisotropía.

Al encontrarse los valores de las constantes de anisotropía K_1 , K_2 para los cuales la energía de anisotropía es mínima, se tienen tres casos en que $\theta = \pi/2$ (anisotropía planar), $\theta = 0$ (anisotropía axial), y $0 < \theta < \pi/2$ (anisotropía cónica). Tomando el ejemplo de una estructura tetragonal, si encontramos la dirección de fácil magnetización alineada con el eje c , estamos hablando de un caso de anisotropía axial. En cambio si la dirección de fácil magnetización se encuentra precesando desplazada un ángulo θ del eje c nos encontramos ante una situación de anisotropía cónica. Pero si la dirección de fácil magnetización se distribuye sobre el plano a - b , tendremos un plano de fácil magnetización, lo cual es una anisotropía planar.

Si se grafica K_1 contra K_2 encontramos las regiones de mínima energía en las cuales existe determinado tipo de anisotropía. Al gráfico de la Figura 1-4 se le llama diagrama de fases magnético. Un punto en este diagrama representa el estado de magnetización cuando no hay campo magnético aplicado a una temperatura determinada. Las constantes de anisotropía varían con la temperatura por alguna razón física, desarrollando una trayectoria en el diagrama. Si la trayectoria cruza una línea de frontera ocurre una transición que da una nueva orientación del eje de magnetización fácil. La constante de anisotropía K_1 es la predominante y su signo puede cambiar para una temperatura determinada produciendo una transición de reorientación de espines (spin reorientation transition, SRT). Dependiendo del signo de la constante de anisotropía K_2 existen dos casos importantes:

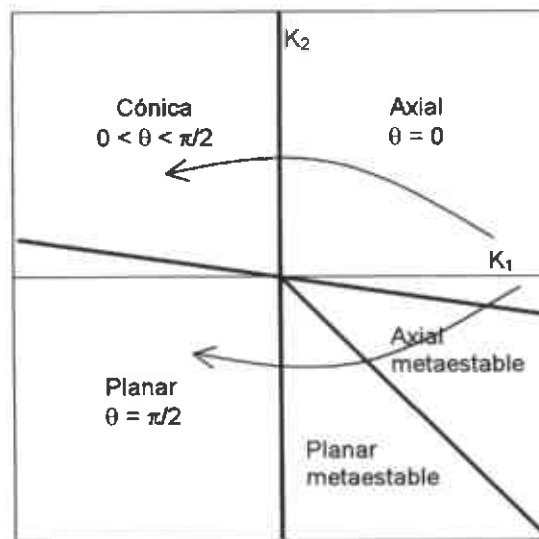


Figura 1-4. Diagrama de fases magnético.

1. $K_2 > 0$. A medida que K_1 cambia de positivo a negativo se produce una transición de segundo orden desde el alineamiento colineal hasta el cónico mediante un aumento continuo del ángulo θ desde por debajo de la temperatura de reorientación de espines T_{SRT} .

2. $K_2 < 0$. Ocurre una transición abrupta de primer orden desde el alineamiento colineal hasta el planar [22].

En los casos donde las anisotropías de la tierra rara y del elemento 3d son de signo opuesto, pueden ocurrir fenómenos de reorientación de espines SRT debido a la temperatura, como consecuencia de la cancelación mutua de las contribuciones de la anisotropía de las dos subredes. La anisotropía de la subred de la tierra rara, que prevalece a bajas temperaturas, decrece en general mucho más rápido con el incremento en la temperatura que la de la subred del elemento 3d, dando como resultado que por encima de la temperatura de reorientación de espines T_{SRT} la anisotropía es dominada por la contribución 3d [23].

El proceso de magnetización de primer orden (first order magnetization process, FOMP) se asocia con la rotación irreversible del vector de magnetización M_s entre estados no equivalentes. El campo crítico H_{cr} y la amplitud ΔM del salto observado en la dirección paralela al campo magnético aplicado son funciones de las constantes de anisotropía del cristal. La naturaleza del fenómeno es la misma que la de las transiciones de reorientación de espines SRT con el cambio de temperatura. Las transiciones de primer orden ocurren entre dos estados inequivalentes mínimos de energía libre del cristal, correspondiendo a direcciones particulares de M_s . Este puede ser el caso de dos estados mínimos de energía: i) axial y planar, ii) axial y cónica, iii) planar y cónica. Las transiciones en realidad se dan a través de nucleación de paredes de dominio y desplazamiento. Este tipo de pared ("pared θ ") está caracterizado por un ángulo de rotación θ_w del espín, menor de 90° [24].

El gran rango de compuestos intermetálicos con diferentes estequiometrías y con diferentes elementos de tierras raras ha permitido investigar sistemáticamente las modificaciones de las propiedades de los iones de metal de transición 3d y de tierra rara 4f. Estas investigaciones han puesto de manifiesto las interacciones complejas que involucran los electrones 3d y 4f. Los iones 4f interactúan

con las cargas eléctricas de los rodean (campo eléctrico cristalino) y con los espines electrónicos que los rodean (campo de intercambio). El magnetismo de los iones 3d se describe mejor en términos de la teoría de bandas [20].

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales usados

En la Tabla 2-1 se enlistan los materiales utilizados en la elaboración de las muestras, los tamaños de los polvos y la pureza aparecen según lo reportado por cada fabricante. Las materias primas para preparar la serie de muestras $Sm_3(Fe_{27.5-x}Co_x)_{27.5}Mo_{1.5}$ con $x = 0, 0.03, 0.07$ fueron los polvos de samario, hierro, cobalto y molibdeno.

Tabla 2-1. Materiales usados.

Elemento	Presentación	Tamaño	% de Pureza	Fabricante
Samario	Polvo	- 40 mesh	99.9 (REO)	Alfa Aesar
Hierro	Polvo	< 10 μm	99.9+ (metal basis) 99.5 (total)	Alfa Aesar
Cobalto	Polvo	-150 mesh	99.8 (metal basis)	Alfa Aesar
Molibdeno	Polvo	< 10 μm	99.95	Aldrich
Titanio	Esponja molida			BDH
Tantalio	Hojas	0.25 mm de espesor	99.9+	Aldrich

2.2 Adaptación del sistema de vacío

Fue necesario diseñar, construir y poner en operación un sistema de vacío formado por una línea de vacío y un horno de arco para poder fabricar las muestras del compuesto intermetálico $Sm_3(Fe_{1-x}Co_x)_{27.5}Mo_{1.5}$.

Se preparó una línea de vacío formada por bomba mecánica (bajo vacío) y bomba difusora (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 adiciona la bomba difusora que alcanza el rango de $\sim 10^{-6}$ Torr. El píрани es un instrumento de medición que nos permite conocer el vacío en la línea. Se cuenta con dos entradas para gases. La línea posee dos salidas que permiten trabajar en dos sistemas independientes a la vez. Todas las conexiones se realizaron con tubería de bronce y en las juntas se aplicó teflón líquido para garantizar la hermeticidad de la línea. La Figura 2-1 muestra una fotografía de la línea de vacío y la Figura 2-2 muestra el diagrama de bloques de la línea de vacío.

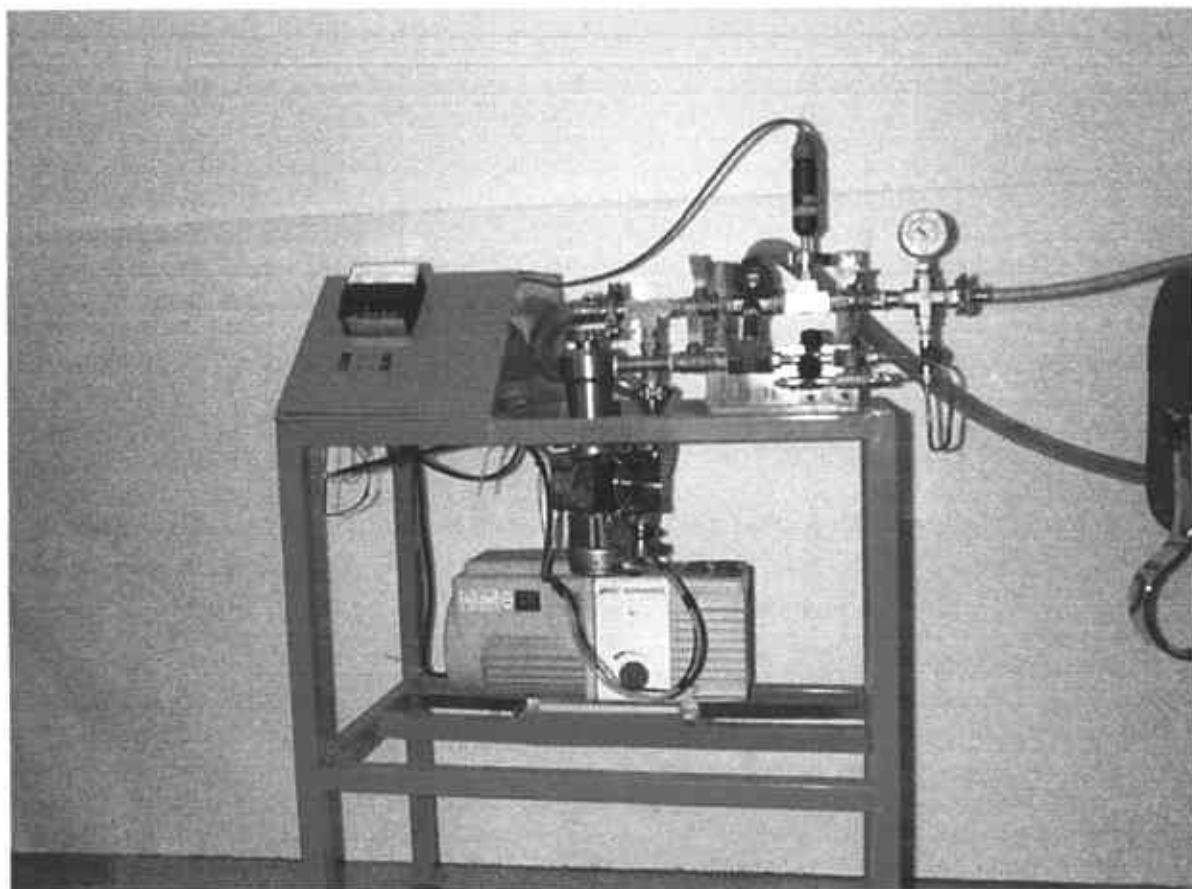


Figura 2-1. Línea de vacío.

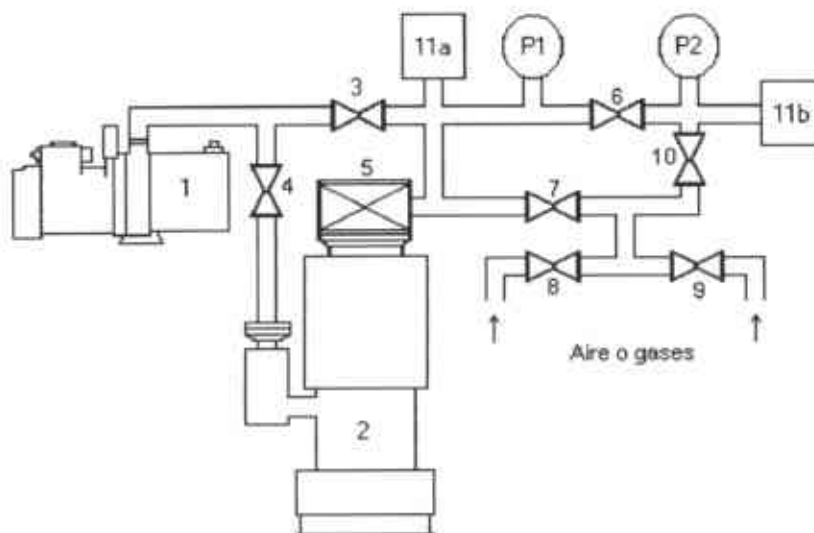


Figura 2-2. Diagrama de bloques de la línea de vacío.

1. Bomba mecánica
2. Bomba difusora
3. Válvula aislante del sistema de vacío 11a
4. Válvula conectora entre las bombas
5. Válvula de la bomba difusora
6. Válvula aislante del sistema de vacío 11b
7. Válvula reguladora de gases para el sistema 11a
8. Válvula para gases
9. Válvula purgante
10. Válvula reguladora de gases para el sistema 11b
11. Sistemas de vacío
- P1. Pirani
- P2. Medidor de vacío

El sistema de horno de arco se adaptó a partir de un horno de arco sencillo marca Centorr modelo 5SA. El equipo incluye, además, una fuente de poder para soldadora eléctrica de corriente directa de 300 A a 30 V, y un juego de cables enfriados por agua, a través de los cuales se proporciona al horno la energía y un medio de enfriamiento. Se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 3500 °C gracias a la técnica de arco. Algunos materiales como el molibdeno y el tungsteno se funden fácilmente, mientras que otros más difíciles se funden rodeando el material con el plasma del arco [25]. En la Figura 2-3 se muestra una fotografía del horno y en la Figura 2-4 una fotografía del sistema la fuente de poder y el sistema de enfriamiento del horno.

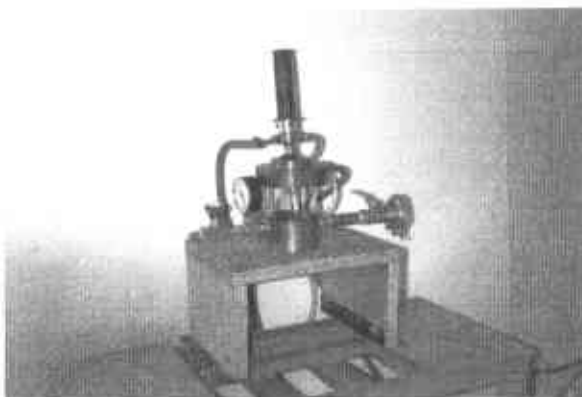


Figura 2-3. Horno de arco.



Figura 2-4. Fuente de poder y sistema de enfriamiento.

El horno original estaba diseñado para trabajar en flujo, por lo que hubo que sellar todos los orificios para evitar fugas. El horno de arco consiste de dos secciones, superior e inferior, enfriadas por agua, separadas por un tubo de cuarzo, que hace las veces de ventana de observación y aislante entre las secciones superior (negativa) e inferior (positiva). Por medio de los cables enfriados por agua, cada una de esas secciones recibe energía. Un vástago con punzón lleva un electrodo de tungsteno y está montado en una articulación esférica penetrando la sección superior, lo que le 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. En la Figura 2-5 se aprecia un esquema del horno de arco en corte [25].

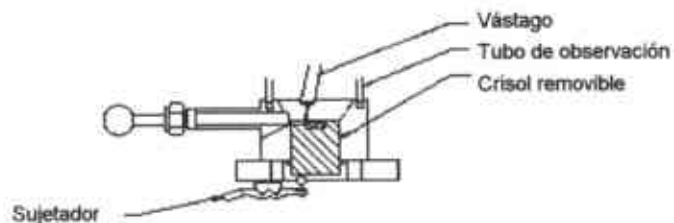


Figura 2-5. Horno de arco en corte.

2.3 Método de preparación de las muestras

En la Figura 2-6 se muestra el diagrama de flujo del método usado para preparar las muestras del compuesto intermetálico $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{27.5-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$. Inicialmente se calculó la cantidad de cada metal necesario para obtener un gramo de la composición requerida. A la cantidad de samario calculada se le agregó un 20% en exceso para compensar las pérdidas por evaporación. Posteriormente se mezclaron los polvos de los metales. En una prensa hidráulica marca Carver, serie Monarch, modelo CMG-30-15, de 30 toneladas, se prensaron pastillas con un troquel de diámetro interior igual a 12.6 mm aplicando una fuerza igual a 4 toneladas (35.584 kN). Las pastillas prensadas se pesaron en una balanza electrónica marca Ohaus, modelo TS200S, de 1 mg de precisión. Las fundiciones se realizaron en el horno de arco marca Centorr modelo 5SA, modificado, bajo una atmósfera estática inerte. El gas usado fue argón comprimido marca Praxair 5.0 de ultraalta pureza ONU 1006. Primero se fundió un poco de titanio para eliminar las impurezas y después se fundieron las muestras. Para garantizar homogeneidad, las muestras se fundieron tres veces y se voltearon entre cada fundición. Las muestras fundidas en el horno de arco se pesaron nuevamente para determinar las pérdidas que sufrieron durante la fundición.

Las muestras fundidas se envolvieron en hojas de tantalio para protegerlas y se trataron térmicamente en un horno tubular marca Thermoline, modelo F21100, a 1100 °C durante 72 horas en una atmósfera estática de argón a una presión inicial de -254 mmHg (-10 inHg), dentro de un tubo de cuarzo donde se agregó samario puro para mantener la presión de vapor del samario. Al final del tratamiento térmico se hizo de un temple rápido en agua fría para retener la fase de alta temperatura. Las muestras se pesaron nuevamente para determinar la pérdidas que sufrieron durante el tratamiento térmico.



Figura 2-6. Método de preparación de las muestras.

Se partió de las siguientes cantidades mostradas en la Tabla 2-2, calculadas para obtener 1 gramo del compuesto. En el caso del samario, se incluye el 20% en exceso que se agregó para compensar la elevada evaporación de este elemento.

Tabla 2-2. Cantidades usadas en la elaboración de muestras.

x	Sm (g)	Fe (g)	Co (g)	Mo (g)
0	0.254	0.720	0	0.067
0.03	0.253	0.698	0.022	0.067
0.07	0.253	0.668	0.053	0.067

A la hora de fundir hubo pérdidas por evaporación. En la Tabla 2-3 se muestran las masas de las pastillas antes de fundir, después de cada fundición y las pérdidas de masa presentadas para cada una de las muestras.

Tabla 2-3. Pérdidas de masa durante el proceso de fundición.

x	Masa sin fundir (mg)	1ª. Fundición			2ª. Fundición			3ª. Fundición		
		Masa (mg)	Pérdida		Masa (mg)	Pérdida		Masa (mg)	Pérdida	
			mg	%		mg	%		mg	%
0	1004	973	31	3.08	941	32	3.28	886	55	5.84
0.03	1002	988	14	1.39	965	23	2.32	944	21	2.17
0.07	1022	1005	17	1.66	960	45	4.47	952	8	0.83

En la Tabla 2-4 se muestra la pérdida total de masa en el proceso de fundición, y las pérdidas encontradas después del tratamiento térmico con respecto a las muestras antes y después de pasar por fundición.

Tabla 2-4. Pérdidas totales de masa en las muestras.

x	Masa después de		Pérdidas		Después trat. term. (mg)	Pérdidas		Pérdida total	
	Prensado (mg)	Fundición (mg)	Masa (mg)	%		Masa (mg)	%	Masa (mg)	%
0	1004	886	118	11.75	875	11	1.24	129	12.84
0.03	1002	944	58	5.78	928	16	1.69	74	7.38
0.07	1022	952	70	6.84	939	13	1.36	83	8.12

3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas experimentales utilizadas fueron: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, calorimetría diferencial de barrido, magnetometría de muestra vibrante, y espectrometría Mössbauer. A continuación se describe en qué consiste cada una de estas técnicas y se mencionan las condiciones bajo las cuales se hicieron las pruebas.

3.1 Difracción de rayos X

El fenómeno de la difracción de rayos X por cristales se basa en la dispersión elástica que consiste en que el fotón es desviado de su dirección original de propagación con la misma energía, al chocar contra un electrón. También, si un haz de rayos X incide sobre un átomo, y éste se comporta como una fuente puntual secundaria, dispersará elásticamente la radiación en todas las direcciones del espacio. Si se hace que un haz de electrones incida sobre un cristal, o sea, sobre una agrupación de átomos periódicamente agrupados en el espacio, en las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones, serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido a la orientación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuercen mutuamente. Este fenómeno es el que recibe el nombre de difracción [26].

Las condiciones necesarias para que se produzca la difracción están determinadas por la ley de Bragg. Al estudiar las sustancias cristalinas se pueden considerar distintas familias de planos equidistantes entre sí. Si consideramos una familia de planos con índices de Miller (hkl) y un espaciamento d_{hkl} y si sobre estos planos incide un haz de rayos X monocromático, con longitud de onda λ en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, sólo se pro-

ducirá un refuerzo cuando el ángulo de incidencia, la longitud de la onda de radiación y la distancia entre la familia de planos cumplan con la relación $2d \sin\theta = n\lambda$. Por consiguiente, un cristal produce rayos o haces difractados por las siguientes dos razones: 1) la regularidad de la red atómica y 2) la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas [26].

Esta técnica se usa para caracterizar muestras en forma de polvos sueltos o agregados de material finamente dividido. Mediante esta técnica se determina la estructura cristalina, y los parámetros de la red, se realiza la identificación cualitativa y cuantitativa de fases, se determina el grado de cristalinidad del material, se realizan estudios de alta temperatura y se caracterizan películas delgadas. El método de polvos es quizás el más conocido y comúnmente usado. Con este método se puede diferenciar entre fases que tienen la misma composición química pero diferente estructura cristalina (polimorfos) [27].

Para caracterización se utilizó un difractómetro de rayos X D5000 Siemens con monocromador y radiación $K\alpha$ de Cobre. Los patrones espectros de difracción de rayos X se corrieron con un paso angular de 0.1 grado y con un tiempo por paso de 5 segundos.

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido consta de un cátodo que emite un haz de electrones que son atraídos por un ánodo. El haz es condensado por lentes magnéticas condensadoras y luego enfocado finamente sobre la muestra por las lentes magnéticas objetivas. Un juego de bobinas exploradoras localizadas en las lentes objetivas crea un campo magnético que hace que el haz de electrones haga un barrido sobre la muestra de manera similar como sucede en un receptor de televisión. Los electrones excitados por el haz y emitidos de la superficie de la muestra se recolectan en un detector, se convierten a voltaje y se amplifican. El voltaje amplificado se aplica a la rejilla del tubo de rayos catódicos y modula o

cambia la intensidad del punto de luz en la superficie. La imagen del microscopio consiste en miles de puntos de variada intensidad en la superficie de un monitor que corresponde a la topografía de la muestra [28, 29].

El compuesto con contenido de cobalto $x = 0.03$ se analizó mediante esta técnica. La preparación de la muestra consistió en montarla en baquelita en una prensa electrohidráulica marca LECO PR-25, luego se pulió hasta acabado espejo en las pulidoras desbastadoras de velocidad variable marca Buehler modelo Ecomet 6 del laboratorio de Metalografía. La muestra no fue sometida a ataque químico, pues este tipo de compuestos intermetálicos son atacados de manera no uniforme por el nital. El equipo usado para caracterización es un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-5800 LV que cuenta con sistema de microanálisis EDX- S60/DX90.

Las imágenes se vieron en el modo de electrones retrodispersados, en el rango de energía de 15 kV. Los electrones retrodispersados son electrones dispersados elásticamente formando un ángulo grande con la dirección del haz de electrones incidentes. Cuando la dispersión es múltiple, los electrones retrodispersados forman un ángulo pequeño con la dirección del haz incidente. La distribución de energía de los electrones retrodispersados depende: de la energía de los electrones del haz incidente, del número de electrones en la capa electrónica externa de los átomos en la muestra, del número atómico del material y de la inclinación de la superficie de la muestra. A menor número atómico del material sobre el que ha incidido el haz de electrones, menos electrones son retrodispersados. En materiales con números atómicos altos, muchos electrones son retrodispersados por los átomos cercanos a la superficie con poco cambio en la energía [29].

3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido (en inglés, differential scanning calorimetry, DSC) permite obtener el flujo de calor dH/dt hacia o desde la muestra como función de la temperatura o del tiempo.

Cualquier variación en la posición relativa de los átomos o moléculas que conforman un material trae aparejada una variación de la energía de interacción a nivel molecular; si en el material tiene lugar alguna transformación, la diferencia de energía entre la configuración inicial y final a nivel microscópico tendrá que manifestarse en forma macroscópica en algún lugar, a causa del principio de conservación de la energía. Esta diferencia de energía se toma del exterior o se cede al exterior en forma de calor y se determina indirectamente mediante la medición de la variación de alguna otra magnitud asociada a la energía.

La diferencia de energía se observa cuantitativamente a partir de mediciones muy precisas de la temperatura del sistema. La diferencia de temperatura entre la muestra analizada y alguna otra muestra inerte se utiliza para controlar un sistema electrónico de regulación que posibilita el registro del calor evolucionado en cada instante, dH/dt , que se entrega a la muestra para prevenir la diferencia de temperaturas entre ésta y la referencia durante el calentamiento. No es necesario que exista variación de masa durante una transformación para que ésta pueda ser detectada. No sólo permiten analizar los estados inicial y final, sino también la forma en que se llevó a cabo la transformación.

En principio, cualquier transformación del material en la que intervengan variaciones de energía puede ser analizada mediante DSC. En la inmensa mayoría de los casos esta variación se detecta con la muestra sometida a una presión externa que se mantiene constante, de ahí que se utilice la variación de la entalpía ΔH para caracterizar las variaciones energéticas.

Suponiendo un material capaz de adoptar dos estructuras diferentes (1 y 2), cuya transición se lleva a cabo a una temperatura de transición T_t , posee un potencial químico $\bar{G} = H - T\bar{S}$ para cada una de las fases, siendo G_1 el potencial químico de la fase estable a temperaturas menores que T_t y G_2 el potencial químico de la fase estable a temperaturas superiores a T_t . Siendo $\bar{G}_1 < \bar{G}_2$ a temperaturas menores de T_t , cuando la temperatura aumenta por encima de T_t , tendremos que $\bar{G}_1 > \bar{G}_2$. Si la velocidad de transformación de un estado a otro es lo suficientemente rápida, será posible detectar la transición espontánea de estados cuando la muestra alcance la temperatura T_t , ya que cualquier sistema cerrado siempre tiende espontáneamente al estado de menor energía libre cuando el proceso ocurre a presión y temperatura constantes y sólo hay involucrado trabajo mecánico en la transformación.

Si el material se calienta lentamente, cuando alcance el valor T_t se cumplirá que $\bar{G}_1 = \bar{G}_2$, es decir:

$$H_1 - T_t \bar{S}_1 = H_2 - T_t \bar{S}_2$$

y agrupando términos:

$$\Delta H = T_t \Delta \bar{S}$$

donde ΔH representa el calor evolucionado durante la transición y $\Delta \bar{S}$ corresponde a la variación de la entropía en el material.

La variación de la entropía será diferente de cero, pues los fenómenos que se presentan durante el calentamiento incrementan o disminuyen el número de estados cuánticos accesibles al sistema. Como la entropía es proporcional al logaritmo natural del número de estados accesibles, $\Delta \bar{S} \neq 0$ y por lo tanto $\Delta H \neq 0$ ne-

cesariamente. Cuando $\Delta H > 0$ se dice que se trata de un efecto endotérmico y si $\Delta H < 0$ es exotérmico [30].

El calorímetro diferencial de barrido utilizado es modelo 2920 Modulated DSC marca TA Instruments, con tolerancias de: precisión 1 %, sensibilidad 0.2 μW , ruido 0.1 μW , repetibilidad de temperatura ± 0.1 °C. Las mediciones se realizaron en atmósfera de argón desde temperatura ambiente hasta 550 °C, a una velocidad de 2 °C/min usando portamuestras de aluminio. Sólo se hizo DSC del compuesto con contenido de cobalto $x = 0.03$. La cantidad de muestra con que se realizó esta prueba fueron 60 mg en polvo.

3.4 Magnetometría de muestra vibrante

Esta técnica, desarrollada por Foner, se basa en el cambio en el flujo en una bobina cuando hay una muestra vibrando en su vecindad. La muestra que se hace vibrar en una dirección vertical por un dispositivo similar a una bocina. La señal de corriente alterna inducida por el campo de dipolo de la muestra en un par de bobinas secundarias colocadas a ambos lados de la muestra es amplificada y comparada con una señal producida por una muestra patrón, dando como resultado una señal de salida que es proporcional al momento magnético de la muestra. Este método es muy versátil y sensible, se usa ampliamente en laboratorios de investigación y de desarrollo. Con esta técnica se miden las propiedades magnéticas de muestras de diferentes formas y tamaños, polvos, películas delgadas, cintas magnéticas, etc. [4, 10, 20].

El magnetómetro de muestra vibrante es particularmente adecuado para realizar mediciones a altas y bajas temperaturas. El equipo puede ser usado con una cámara de alta temperatura y un dewar de bajas temperaturas. Muchos investigadores lo han usado en el desarrollo de imanes de tierras raras para medir la magnetización de saturación, los campos y las constantes de anisotropía en un amplio rango de temperaturas [10].

El equipo en que se hicieron los análisis termomagnéticos y los lazos de histéresis es un magnetómetro de muestra vibrante modelo 9600 marca LDJ Electronics. Se usaron muestras sólidas de 37, 60 y 32 miligramos de masa para las composiciones con contenido de cobalto $x = 0, 0.03$ y 0.07 respectivamente. Los lazos de histéresis se construyeron antes de que las muestras fueran sometidas a calentamiento. Los análisis termomagnéticos se corrieron desde temperatura ambiente, $29\text{ }^\circ\text{C}$, hasta una temperatura del orden de $700\text{ }^\circ\text{C}$ con paso de $2\text{ }^\circ\text{C}$.

3.5 Espectrometría Mössbauer

El efecto Mössbauer consiste en la emisión y absorción resonante de cuantos γ sin rechazo. Estas emisiones y absorciones se originan entre el estado básico y el estado excitado de los núcleos del isótopo Mössbauer en la fuente y en la muestra embebidos en la red cristalina del sólido. Un espectro Mössbauer es una medición del número de cuantos γ que llegan al detector en función de la energía de dichos cuantos γ . El barrido de energía se obtiene mediante el efecto Doppler variando la velocidad de movimiento de la fuente con aceleración constante. La información en tal espectro incluye la cantidad de absorción resonante o dispersión, patrones de líneas característicos de varias fases o especies químicas, la posición relativa del espectro o corrimiento isomérico y desdoblamiento de líneas causados por interacciones nucleares hiperfinas. La interpretación de esta información proporciona un conocimiento del medio local atómico de aquellos átomos responsables de la resonancia [31].

En nuestro caso, se utilizó un espectrómetro Mössbauer S-600 de Austin Scientific Associates Inc. y una fuente radioactiva de Co^{57} en matriz de rodio.

Ajuste de los espectros Mössbauer de los compuestos intermetálicos de tierras raras.

Los compuestos $R_2Fe_{14}B$ tetragonal, $R(Fe,M)_{12}$ tetragonal y $R_2(Fe,M)_{17}$ romboédrico o hexagonal y sus hidruros, nitruros y carburos, son las tres fases intermetálicas de mayor importancia en los materiales modernos para imanes permanentes.

Una dificultad importante a la hora de ajustar los espectros Mössbauer de las fases 2:14:1, 2:17 y 1:12 surge cuando el Fe está sustituido parcialmente por otro elemento, como en el caso de la fase 1:12 donde se necesita un tercer elemento (T) para estabilizar la fase (el compuesto RFe_{12} binario no se forma). Al ajustar los espectros Mössbauer de la fase $R(Fe,T)_{12}$ muchos investigadores usan 6 sextetos, dos para cada sitio cristalográfico Fe,T. Inclusive en el caso del compuesto ternario $Nd_2Fe_{14}B$ existe cierta incertidumbre al considerar la asignación de las componentes de los subespectros 4c y 4e. Los espectros Mössbauer de los compuestos binarios R_2Fe_{17} requieren siete u ocho subespectros si la dirección de magnetización fácil se encuentra en el plano basal. Es deseable tener ciertas pautas que nos guíen a la hora de ajustar los espectros Mössbauer de estos imanes permanentes. Las transiciones de reorientación de espines complican más la situación. Así por ejemplo, en el caso del compuesto $Nd_2Fe_{14}B$ a 4K, donde la magnetización se encuentra formando un ángulo de cerca de 30° con respecto al eje c del cristal se necesitan por lo menos 12 sextetos!

En primera instancia, se pueden utilizar las multiplicidades de los sitios cristalográficos para asignar los subespectros (sextetos) a los átomos de Fe que ocupan sitios particulares. Esto es útil para compuestos como el $Nd_2Fe_{14}B$ donde los seis sitios del Fe tienen multiplicidades relativas de 4:4:8:8:16:16. Entonces surge el problema de diferenciar los sitios con iguales multiplicidades. La manera más común de resolver esta situación es asignar los sitios con iguales multiplicidades en base a sus campos magnéticos hiperfinos medidos (B_{hf}) y de sus coordinaciones de vecinos más cercanos (NN). Los sitios con mayor coordinación de Fe

y menor coordinación de R tendrán campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) mayores. En base a las coordinaciones de los vecinos más cercanos, se acepta, en general, que los campos magnéticos hiperfinos en estos compuestos decrecen en el orden siguiente:

$$\begin{array}{ll} 2:14:1 & 8j_2 > 16k_2 > 4c > 16k_1 > 8j_1 > 4e > 8i > 8j > 8f \\ 1:12 & 8i > 8j > 8f \\ 2:17 & 4f(6c) > 6g(9d) > 12j(18f) > 12k(18h) \end{array}$$

El desdoblamiento de los sitios cristalográficamente equivalentes debido al ordenamiento en el plano basal de la fase 2:17 es un resultado de los campos dipolares y la orientación de los momentos magnéticos atómicos (y por tanto de B_{hf}) en el sistema de ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico en el núcleo. Así los cuatro sitios cristalográficos del Fe en la fase 2:17 puede dar lugar bien a siete sextetos (en la 2:17 romboédrica) o bien a ocho sextetos (en la 2:17 hexagonal).

Es útil señalar que cada una de estas estructuras contiene sitios particulares de Fe con distancia de vecinos cercanos (NN) muy pequeñas a los cuales corresponden valores de B_{hf} mucho mayores que el resto de los sitios de Fe. En la estructura $Nd_2Fe_{14}B$ el sexteto de los sitios $8j_2$ se identifica inmediatamente por su línea 6 que aparece aislada. En las estructuras R_2Fe_{17} el sitio especial es el 6c para la romboédrica y el 4f para la hexagonal.

La fase tipo $Nd_3(Fe,Ti)_{29}$ descubierta recientemente representa una complicación adicional para el procedimiento de ajuste de los espectros Mössbauer, ya que este compuesto de estructura monoclinica requiere un tercer elemento (Ti) para estabilizar la fase, y existen 11 sitios cristalográficos para los átomos de Fe en el grupo espacial $A 1 2/m 1$. Algunos autores han tomado el grupo espacial $P2_1/c$ para esta estructura, en cuyo caso requieren 15 sitios cristalográficos para los átomos de Fe [32].

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante la elaboración de las muestras, todas las muestras experimentaron una reducción en sus masas (Figura 4-1) tanto durante la fundición en horno de arco, como durante el tratamiento térmico posterior. Como el samario posee el valor de calor de vaporización más bajo de todos los elementos químicos presentes (el calor de vaporización del samario es igual a 191.63 kJ/mol, el calor de vaporización del hierro es igual a 349.5 kJ/mol, el calor de vaporización del cobalto es igual a 373.3 kJ/mol y el calor de vaporización del molibdeno es igual a 590.4 kJ/mol), su evaporación fue la mayor contribuyente a este decremento de masa. En general, la muestra con $x = 0$ fue la que experimentó mayor pérdida de masa durante las fundiciones. La posible causa es que esta muestra fue la primera a la que se le aplicaba el arco, el samario que se evaporaba de ella saturaba el ambiente y ya las otras muestras no tenían tantas pérdidas.

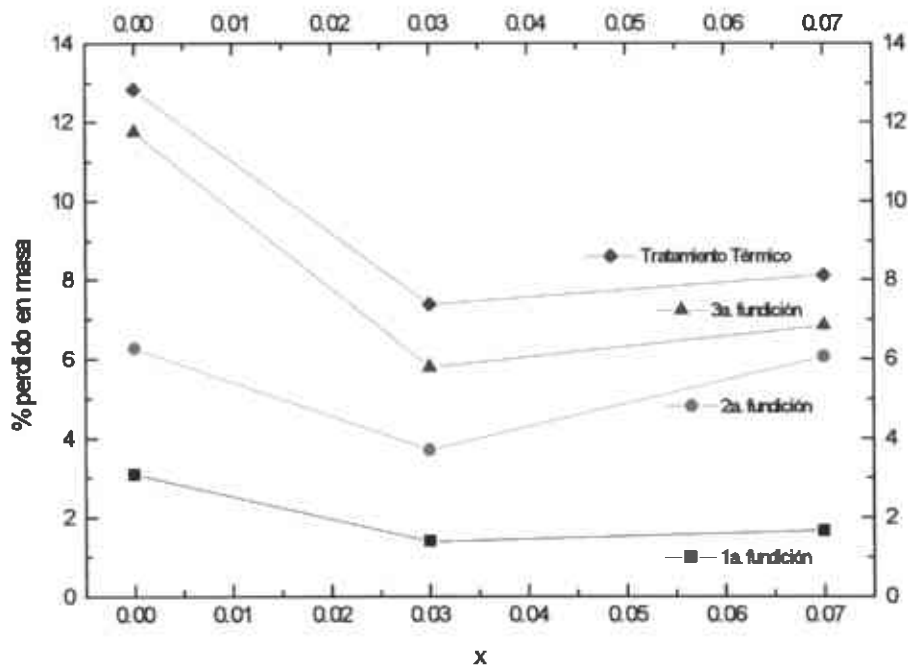


Figura 4-1. Reducción de las masas durante la elaboración de las muestras.

En los patrones de difracción de rayos X (Figura 4-2) existen picos correspondientes a tres fases: α -Fe, 2:17 y 3:29. Al aumentar el contenido de cobalto, los picos correspondientes a la fase α -Fe disminuyen. Las fases 2:17 y 3:29 tienen picos muy similares, desplazados tan sólo unos cuantos grados.

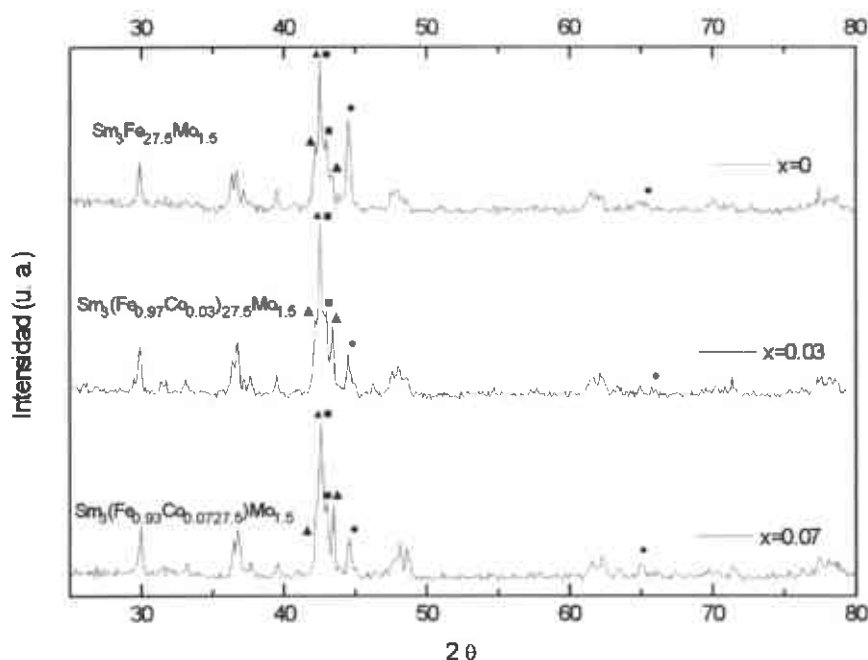


Figura 4-2. Espectros de difracción de rayos X. Los círculos indican los picos de la fase α -Fe; los triángulos, la fase 2:17 y los cuadros, la 3:29.

En las Figura 4-3 y en la Figura 4-4 se muestran las micrografías electrónicas de barrido de la superficie de la muestra con $x = 0.03$ en donde se aprecian diferencias de contraste, las cuales se explican en términos de diferencias de peso atómico relacionadas a las diferentes densidades del material y por lo tanto a la existencia de varias fases. Los elementos que contribuyen con una masa mayor en la composición son el hierro y el samario, el primero con el menor número atómico de los cuatro elementos presentes, y el último con el mayor. Esta fue la razón para que se escogiera trabajar en el modo de electrones retrodispersados, ya que de esta manera se puede apreciar el contraste por la diferencia de los números atómicos de los elementos. A mayor número atómico, mayor retrodispersión de los electrones. De esta manera sabemos que en las

fases más claras tenemos mayor presencia de samario. Los análisis de EDS confirman la diferencia de composiciones en cada una de estas regiones.

Tomando la Figura 4-3 de referencia, se hizo una comparación de la proporción de las fases usando un método sencillo pero que nos da una buena idea de la cantidad presente de cada fase. Primero se pesó una impresión de la micrografía, luego se recortaron las áreas según el tono y se pesaron cada una de ellas. Si estos resultados se hacen extensivos para toda la muestra, tenemos que existe un 18.53 % de la fase que aparece más oscura en la micrografía, un 55.72 % de la fase en tono intermedio y un 25.75 % de la fase gris clara.

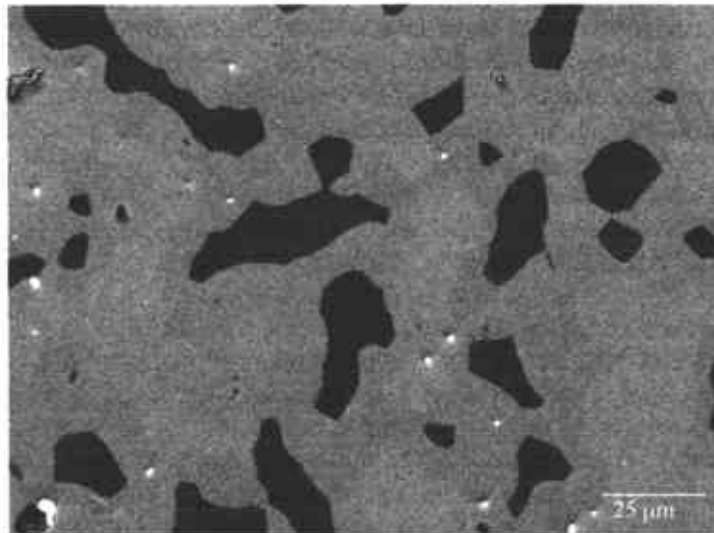


Figura 4-3. Micrografía electrónica por electrones retrodispersados a 1,000 aumentos.

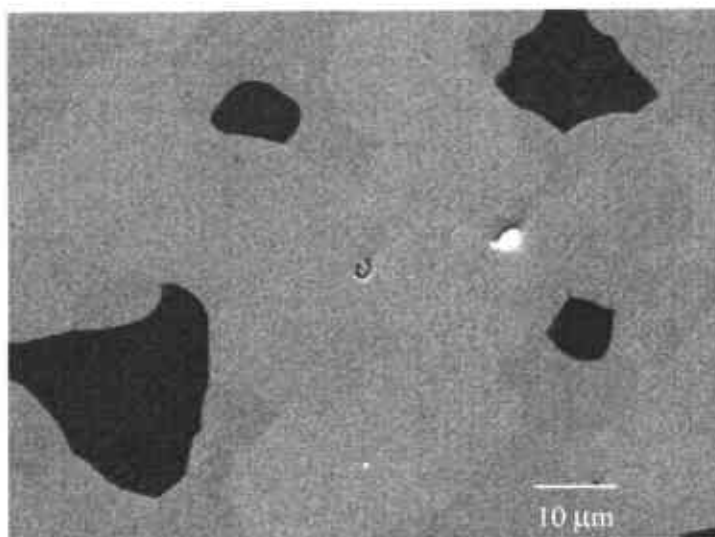


Figura 4-4. Micrografía electrónica por electrones retrodispersados a 2,000 aumentos.

Las partículas más pequeñas de esta fase que se aprecian en la Figura 4-4 tienen un tamaño de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ y tienen forma de polígono de 4 a 6 caras. Al ir aumentando el tamaño de estas partículas, se incrementa el número de caras y van redondeándose, hasta un tamaño de aproximadamente el rango de $25\ \mu\text{m}$. A partir de esta dimensión, la forma es más bien alargada, lo cual se relaciona con la cercanía que existe entre estas partículas, que al entrar en contacto unas con otras se fusionan, formando partículas cada vez mayores.

De acuerdo con el EDS de las zonas más oscuras (Figura 4-5), éstas son fases 94.05 % atómico ricas en hierro, sin presencia de samario, con tan sólo un 2 % de cobalto y un 3.96 % de molibdeno. Esta fase se relaciona con la fase $\alpha\text{-Fe}$, que reportan algunos autores que se forma al buscar la fase 3:29 [14, 15, 33].

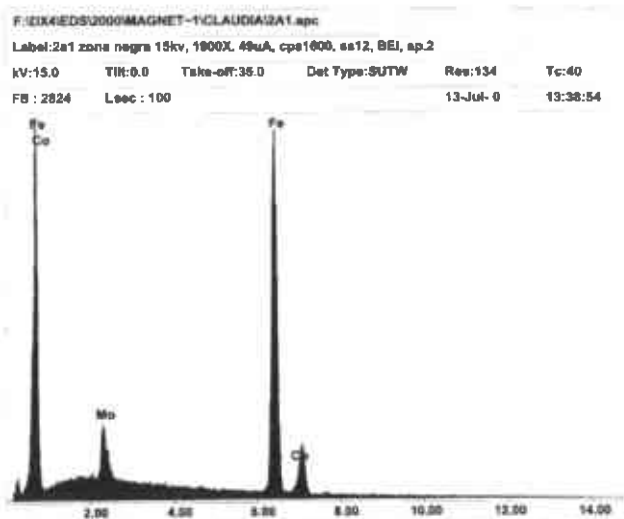


Figura 4-5. EDS de las regiones ricas en hierro.

También se aprecia una zona gris oscuro, que se asocia a la fase 3:29. El análisis EDS (Figura 4-6) indica que la proporción de los elementos presentes es 8.82 % de samario, 81.09 % de hierro, 2.88 % de cobalto y 7.91% de molibdeno, lo cual corresponde a una razón de átomos de tierra rara entre los átomos de los metales de transición de 0.0967, mientras que en un compuesto 3:29 esta relación es de 0.1034.

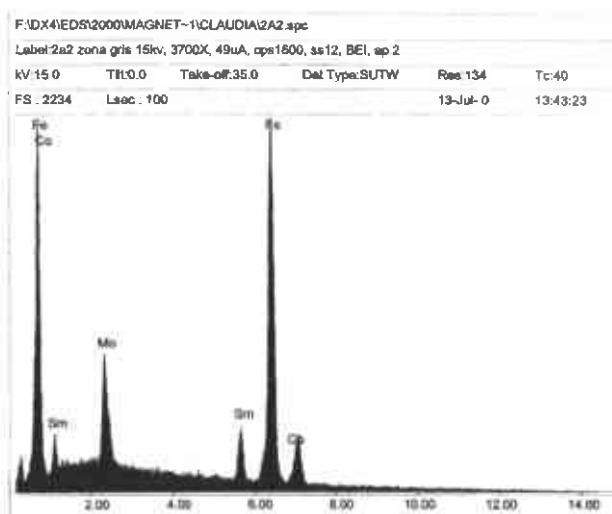


Figura 4-6. EDS de la fase 3:29.

La fase restante se muestra en las micrografías en un color más claro, esto significa mayor presencia de samario, lo cual es confirmado por el análisis de EDS (Figura 4-7). El porcentaje atómico de los componentes es 10.82 % de samario, 81.79 % de hierro, 2.91 % de cobalto y 4.48 % de molibdeno. La razón de los átomos de tierras raras entre los átomos de los elementos de transición es 0.1213, comparable a la de un compuesto del tipo 2:17, que es igual a 0.1176. Por lo anterior, suponemos que esta fase es del tipo 2:17.

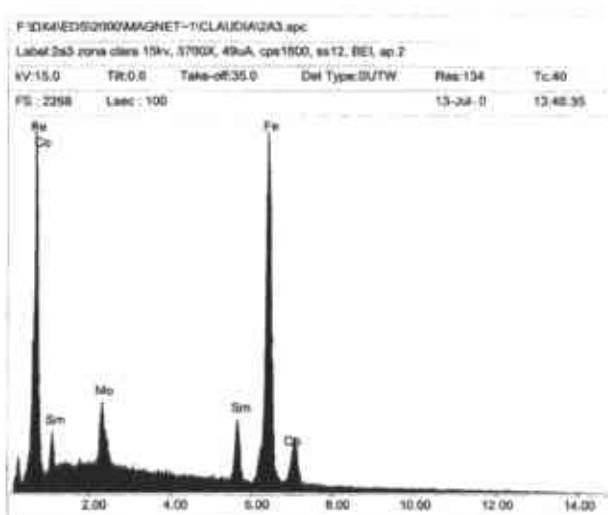


Figura 4-7. EDS de la fase 2:17.

Relacionando los resultados de EDS con las proporciones de fases presentes, podemos decir que la fase 3:29 que buscábamos obtener, es la mayoritaria con una presencia de más del 50 %, seguida de una contribución importante de la fase 2:17: Por último, encontramos una cantidad no despreciable de fase α -Fe. Estos resultados confirman lo encontrado en los patrones de difracción de rayos X.

Las partículas blancas que se aprecian en las micrografías (Figura 4-3, Figura 4-4, y en detalle, Figura 4-8), no se consideraron para obtener la proporción de fases por ser tan pequeñas en comparación a las demás zonas de contraste que denotan diferencias de fases. El análisis EDS (Figura 4-9) realizado sobre ellas muestra un poco de hierro y molibdeno, además que existe una proporción

casi uno a uno de átomos de samario y oxígeno, por lo que esta fase se considera que es óxido de samario.

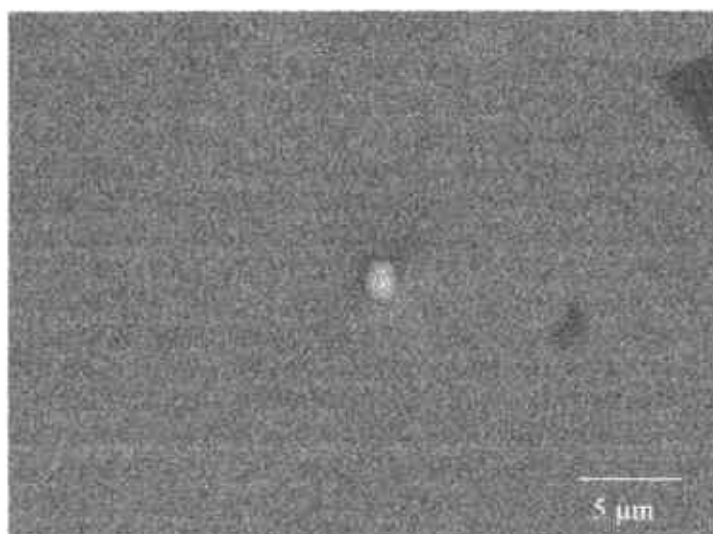


Figura 4-8. Micrografía electrónica por electrones retrodispersados a 5,000 aumentos.

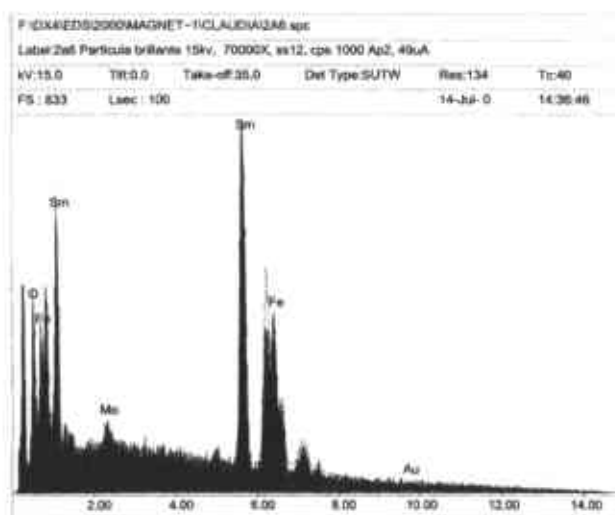


Figura 4-9. EDS de la fase SmO.

La curva de calorimetría diferencial de barrido y su derivada del compuesto $x = 0.03$ muestran cambios muy pequeños en el flujo de calor, del orden de los mW. Comparando estas curvas junto con la análisis termomagnético (Figura 4-10), descubrimos que podemos determinar las temperaturas a la que empieza a suceder el cambio en la magnetización en las fases. Para la fase 2:17, este proceso se

presenta a los 283 °C; y para la fase 3:29, a los 352 °C. A los 500 °C se presenta un pico exotérmico, que significa que el sistema pasa a un estado más ordenado, causado por la recrystalización del hierro.

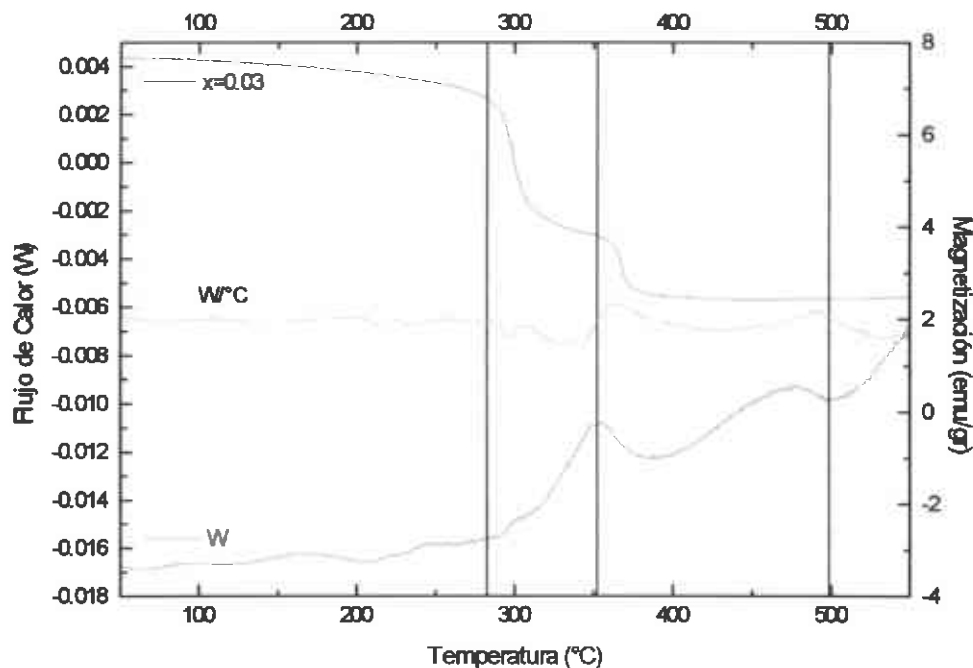


Figura 4-10. Análisis termomagnético y calorimetría diferencial de barrido del compuesto $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{0.97}\text{Co}_{0.03})_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$.

En la Figura 4-11 se muestran los lazos de histéresis del sistema $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$ correspondientes a las composiciones $x = 0, 0.03$ y 0.07 . El campo máximo aplicado fue de 16 kOe. Las curvas indican que las muestras poseen una alta magnetización de saturación, pues a tal valor de campo no han saturado. La sustitución de átomos de hierro por cobalto resulta en un decremento en este parámetro, lo cual, de alguna manera, es un resultado esperado, ya que el cobalto posee menor magnetización de saturación que el hierro.

La baja coercitividad intrínseca iH_c de las muestras indica que no poseen una anisotropía axial deseable, la cual se logra introduciendo átomos intersticiales de nitrógeno en estos compuestos mediante un proceso posterior de nitruración.

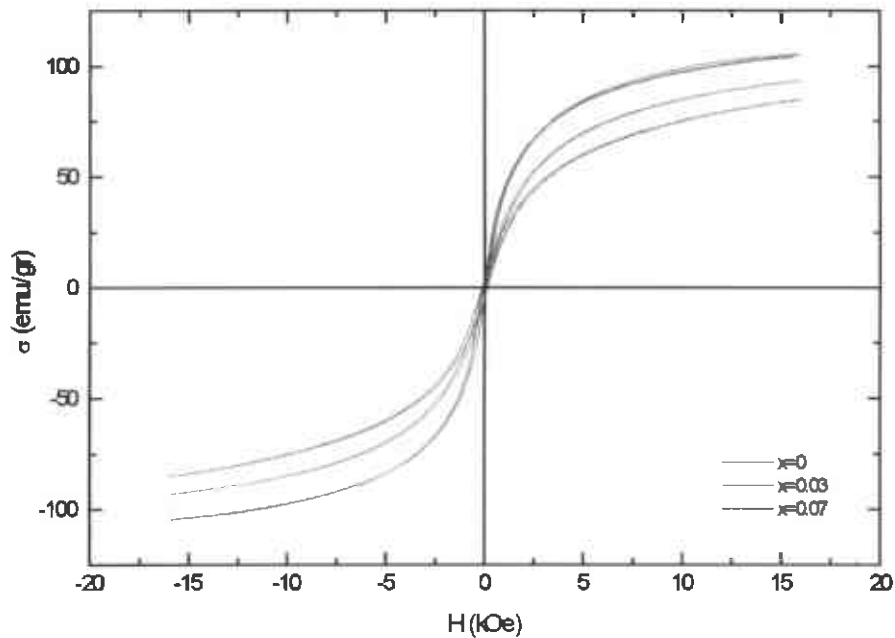


Figura 4-11. Lazos de histéresis del sistema $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$.

El tamaño crítico de partícula monodominio es el mayor tamaño de una cristalita para la cual el costo de crear una pared de dominio en equilibrio excede la ganancia en energía magnetostática que se obtendría al hacerlo. Un valor típico para un material magnético de tierra rara – metal de transición es ≈ 200 nm. Dado que es imposible pulverizar partículas a dimensiones submicrónicas, los granos en imanes sinterizados no son partículas monodominio en estado virgen. Las paredes de dominio se desplazan fácilmente a través de los granos en respuesta a un campo aplicado. El desarrollo de la coercitividad lleva a prevenir la nucleación y el crecimiento de dominios inversos a partir del estado de saturación. Se pueden encontrar partículas monodominio en materiales nanoestructurados producidos por melt spinning o aleado mecánico [16]. Todo lo anterior nos lleva a asumir que las partículas de las muestras que se han fabricado son multidominio.

El mecanismo de coercitividad presente en las muestras se aprecia fácilmente a partir de la forma de las curvas iniciales de magnetización (Figura 4-12). Como los granos son multidominio y dado que se parte de un estado de equilibrio

térmicamente desmagnetizado, la forma de estas curvas nos indica que estamos ante un mecanismo coercitivo de nucleación [16].

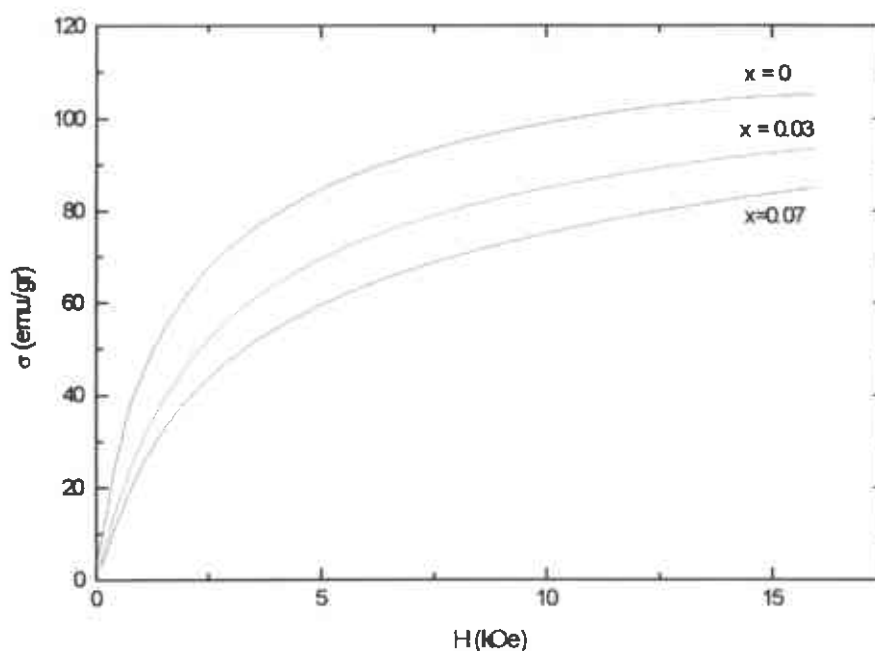


Figura 4-12. Lazos iniciales de magnetización del sistema $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$.

Las dos disminuciones abruptas en los termomagnetogramas de calentamiento (Figura 4-13) se asocian con dos temperaturas críticas en los compuestos obtenidos. Estas temperaturas se incrementan con el aumento en el contenido de cobalto.

Una primera explicación a las dos caídas abruptas en la magnetización sería que la primera de ellas se trata de una transición de reordenamiento de espines SRT, pues como se comentó en el capítulo 1, la anisotropía de la subred de las tierras raras decrece a menor temperatura que la de la subred del metal de transición, y así, la segunda caída se relacionaría con la temperatura de Curie del compuesto. Pero, recordando que la subred de tierras raras contribuye con el componente de anisotropía necesario y la subred de átomos de metales de transición contribuye con la mayor parte de la magnetización [9], resulta ilógico que la disminución de la magnetización que atribuimos a una SRT, de la cual

serían responsable los átomos de tierras raras, sea mayor que la disminución de magnetización al llegar a la temperatura de Curie. Entonces, estas dos temperaturas críticas observadas en los análisis termomagnéticos de la Figura 4-13 pueden asociarse a las fases 2:17 y 3:29 que muestran los espectros de difracción de rayos X y que se confirman mediante microscopía electrónica de barrido. La temperatura de Curie de la fase 2:17 es mayor que la reportada de 116 °C, y esto puede ser un efecto de la adición del molibdeno.

Las curvas también presentan un máximo relativo muy ancho alrededor de los 600 °C. Esta transformación se asocia con la temperatura de recristalización de hierro. La muestra que contiene más hierro ($x = 0$) presenta esta inflexión de la curva más pronunciada que las otras dos composiciones.

El aumento en el contenido de cobalto tiene un efecto creciente en ciertos parámetros y decreciente en otros. La sustitución paulatina de átomos de hierro por cobalto hace que los compuestos vayan tomando ciertas características del cobalto con respecto al hierro, ya que éste posee una menor magnetización de saturación y de remanencia, pero una mayor temperatura de Curie. Se observa que el valor de la magnetización de saturación y remanencia disminuyen de manera casi lineal con el aumento del contenido de cobalto (Figura 4-14), pero las temperaturas críticas se incrementan junto con el incremento en el valor de x (Figura 4-15).

Se sabe que las sustituciones contribuyen a elevar la temperatura de Curie y mejorar la anisotropía. Como prueba de esto, en la Figura 4-16 vemos cómo mejora la coercitividad intrínseca iH_c al hacer pequeñas sustituciones de átomos de hierro por cobalto.

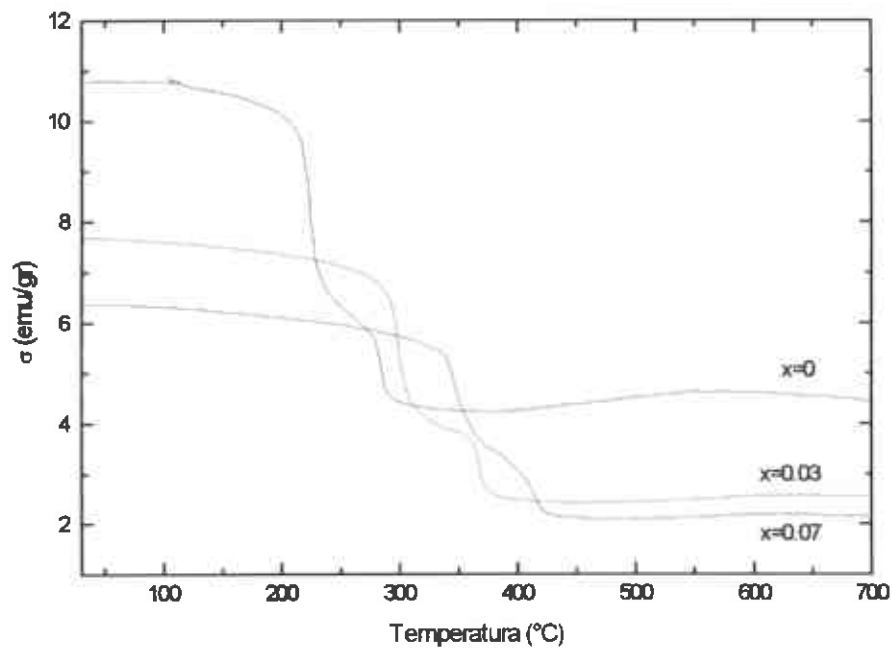


Figura 4-13. Termomagnetogramas del sistema $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$.

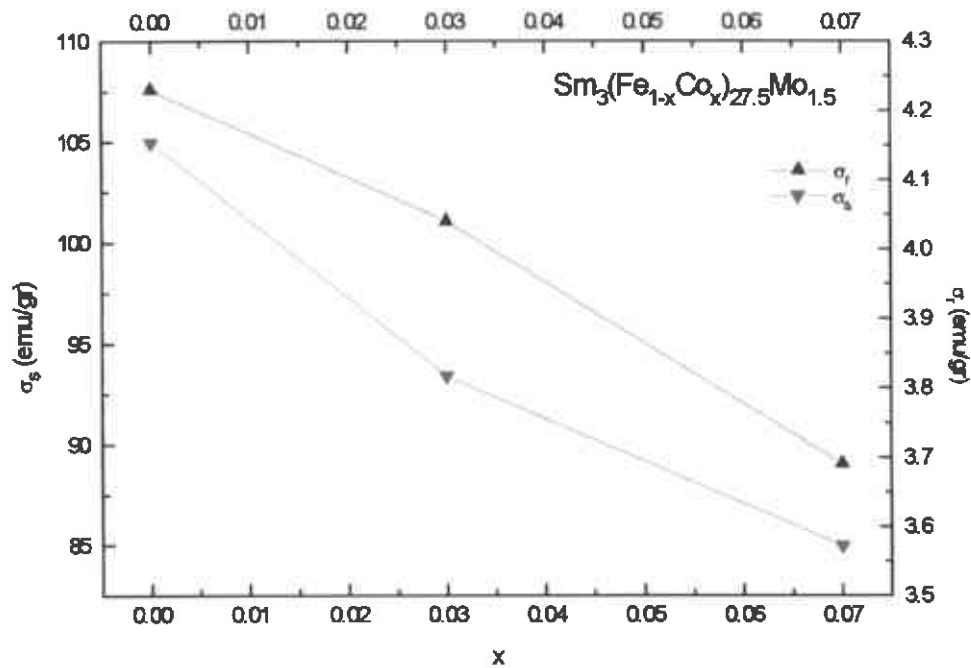


Figura 4-14. Contenido de cobalto vs. magnetización de saturación y remanencia del sistema $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$.

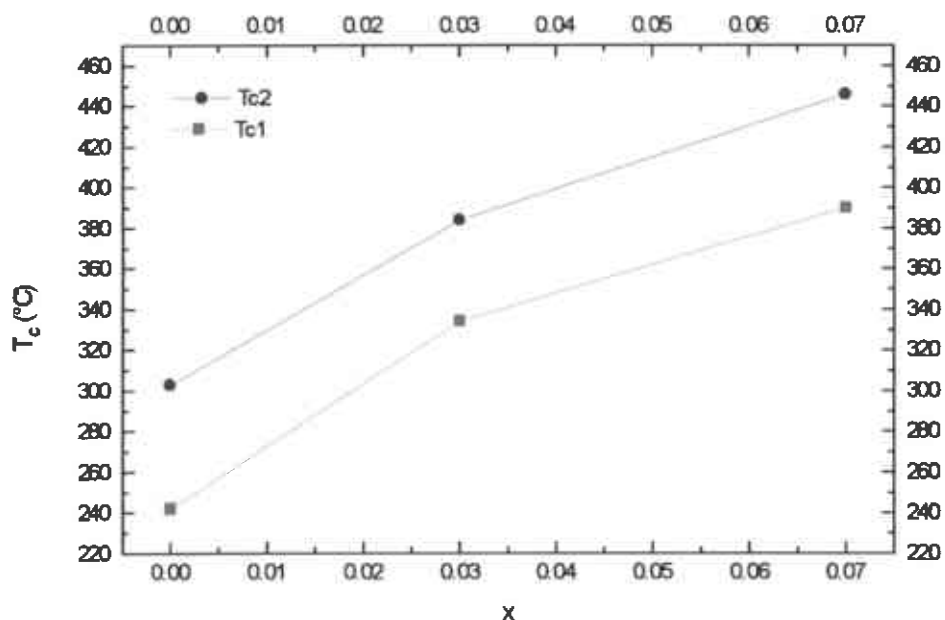


Figura 4-15. Contenido de Co vs. temperaturas críticas del sistema $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$.

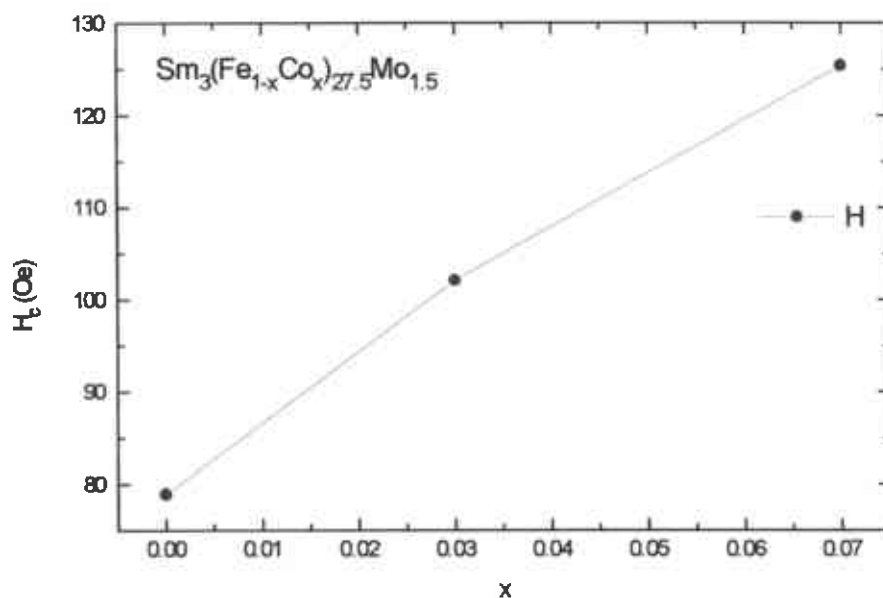


Figura 4-16. Contenido de cobalto vs. coercitividad del sistema $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$.

En la figura se muestra el espectro Mössbauer de la lámina de α -Fe puro que se usó para calibrar la escala de velocidad de los espectros Mössbauer

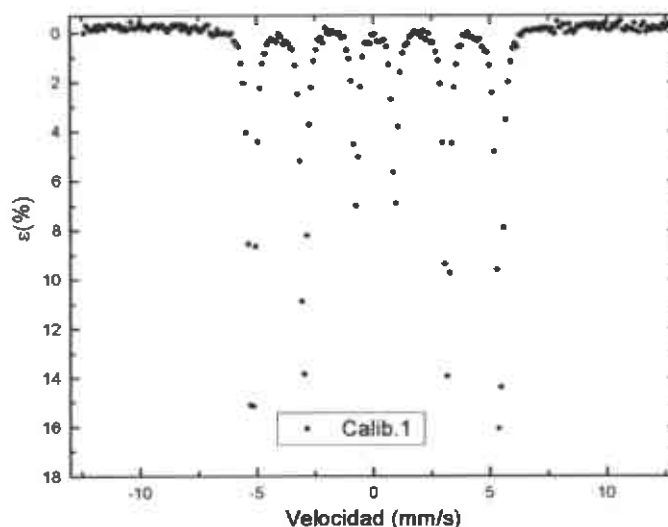


Figura 4-17. Espectro de calibración para Mössbauer.

En la Figura 4-18 se muestran los espectros Mössbauer medidos para las muestras con $x=0$, 0.03 y 0.07 respectivamente. Cada uno de estos espectros complejos es la envolvente de los espectros de las tres fases presentes: la fase 3:29, la fase 2:17 y el α -Fe.

La fase 3:29 pertenece al grupo espacial $A12/m1$. En la Tabla 1-1 se indican los 11 sitios cristalográficos diferentes que ocupan el hierro, el molibdeno y el cobalto, mientras que en la Tabla 1-2 se indican las posiciones atómicas de los átomos en cada uno de estos sitios de la celda unitaria. En principio para describir el espectro Mössbauer de esta fase se requieren como mínimo 11 sextetos (si no diferenciamos los átomos de Fe, Mo y Co que pueden incrementar el número de sextetos en un análisis más fino).

La fase 2:17 pertenece al grupo espacial $R\bar{3}2/m$. En la Tabla 1-1 se indican los 4 sitios cristalográficos diferentes que ocupan el hierro, el molibdeno y el cobalto. En principio para describir el espectro Mössbauer de esta fase se requieren como mínimo 4 sextetos (si no diferenciamos los átomos de Fe, Mo y Co que pueden incrementar el número de sextetos en un análisis más fino).

La fase α -Fe pura requiere un sexteto para describir el espectro Mössbauer (si no diferenciamos los átomos de Fe, Mo y Co que pueden incrementar el número de sextetos en un análisis más fino).

Del análisis anterior se desprende que para describir los espectros Mössbauer de las muestras se requieren, como mínimo, 16 sextetos, lo cual hace extremadamente difícil el ajuste matemático de dichos espectros.

Finalmente nótese que el espectro Mössbauer de la muestra con $x=0$ tiene unos pequeños picos laterales un poco antes de -5 mm/s y un poco después de $+5$ mm/s que corresponden a las líneas Mössbauer exteriores del espectro del α -Fe, mientras que estos picos son menos notorios en las muestras con $x=0.03$ y 0.07 . Esto indica un mayor contenido de la fase α -Fe en la primera muestra, lo cual también se observó en los patrones de difracción de rayos X.

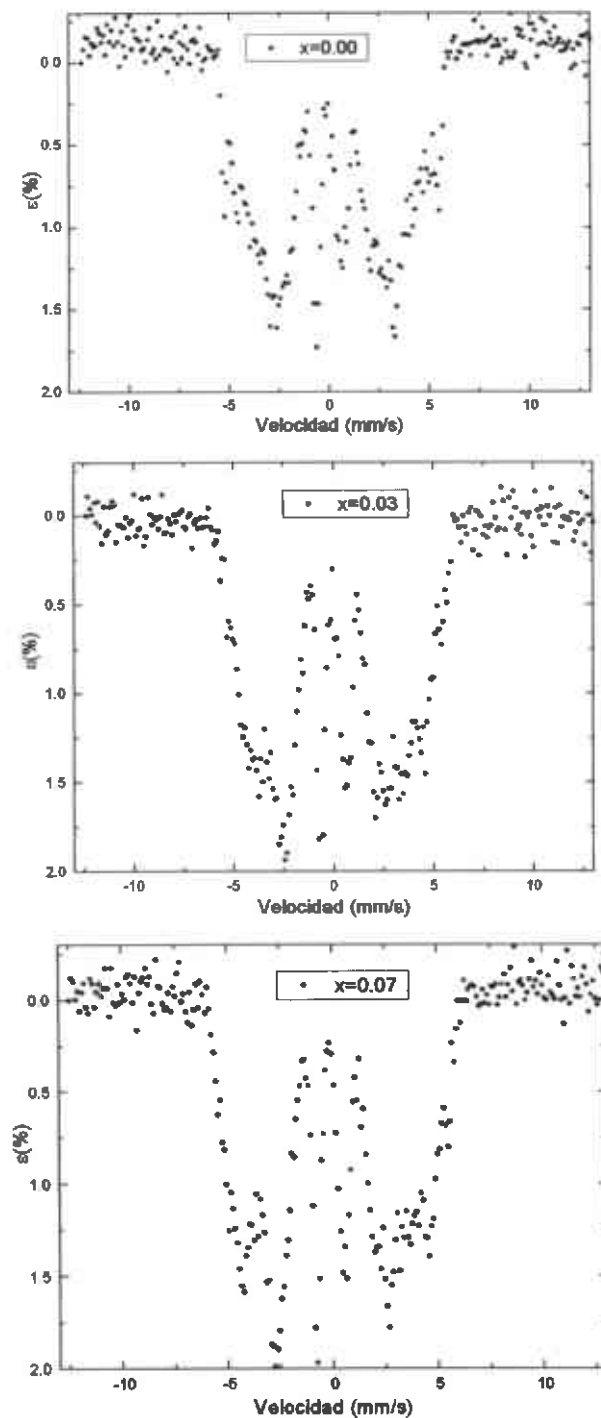


Figura 4-18. Espectros Mössbauer del sistema $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$.

CONCLUSIONES

Durante el presente trabajo se estudió la influencia de una pequeña sustitución de átomos hierro por cobalto en un sistema pseudobinario 3:29, observándose lo siguiente:

1. El aumento del contenido de cobalto en el sistema $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$ causó los efectos siguientes:
 - Disminución de la cantidad de fase α -Fe formada.
 - Disminución de la magnetización de saturación y de remanencia.
 - Aumento de la coercitividad intrínseca.
 - Aumento de la temperatura de Curie de las fases 2:17 y 3:29.

De todos ellos, el más inconveniente es la disminución de la magnetización, pero esto puede ser tolerado ya que se tienen compuestos estables a más altas temperaturas.

2. En el estudio del sistema $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$, con $x = 0, 0.03$ y 0.07 , se determinó, además de la fase mayoritaria 3:29, la formación de las fases 2:17 y α -Fe. Los granos en forma de polígonos de α -Fe poseen tamaños entre $10 \mu\text{m}$ y $25 \mu\text{m}$. Existen granos de α -Fe de forma alargada con tamaños mayores a $25 \mu\text{m}$.
3. Durante la fundición y tratamiento térmico del compuesto intermetálico $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$ se determinó una disminución sistemática de masa debido a la pérdida de samario.

De esta manera, las composiciones en las que se sustituyen átomos de hierro por cobalto en pequeñas proporciones son buenas candidatas a convertirse en materiales para imanes permanentes de tierras raras, previa nitruración.

REFERENCIAS

1. O.A. Pringle, Gary J. Long, "Mössbauer Effect Studies of Hard Magnetic Materials", Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Volumen 3, editado por Gary J. Long and Fernande Grandjean Plenum Press, New York (1989).
2. B. D. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials", Addison-Wesley Publishing Company (1972).
3. G. Wiesinger, G. Hilscher, "Nd-Fe-B Type Permanent Magnets: Recent Developments in Basic and Applied Research", Hyperfine Interactions 40 (1988) 235.
4. J. M. D. Coey, "Perspectives in permanent magnetism", J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 1041-1044.
5. J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton, "Pr-Fe and Nd-Fe based materials: A new class of high-performance permanent magnets", J. Appl. Phys. 55 (1984) 2078.
6. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuba, "New Materials for Permanent Magnets on a Base of Nd and Fe", J. Appl. Phys. 55 (1984) 2084.
7. R. Skomski, "Interstitial Alloys for Reduced Energy Consumption and Pollution", editado por G.J. Long, Kluwer Dordrecht, (1994).
8. L. Schultz, K. Schnitzke, J. Wecker, M. Katter and C. Kuhrt, "Permanent magnets by mechanical alloying", J. Appl. Phys. 70(1991) 6339-6344.
9. F.J. Cadieu, "Recent advances in pseudobinary iron based permanent magnets", International Materials Reviews 40 (1995), 137-148.
10. R. J. Parker, "Advances in Permanent Magnetism", Willey-Interscience (1990).
11. G.C. Hadjipanayis, "Nanophase hard magnets", J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 373-391.
12. K. G. Knoch, "Phase relations", Rare-earth Permanent Magnets, editado por J. M. D. Coey, Clarendon Press, Oxford (1996) 159-177.
13. H. Pan, C. Chen, C. S. Wang, X. Han, F. Yang, "Magnetic properties of $\text{Sm}_3(\text{Fe}, \text{M})_{29}\text{N}_x$ interstitial nitride", J. Magn. Magn. Mater. 170 (1997) 331-334.

14. D. Courtois, "Determination of the easy magnetisation direction by x-ray diffraction analysis at room temperature in the $R_3(Fe, Mo)_{29}$ compounds: R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy and Y; M = Ti and V", *Solid State Commun.* 98 (1996) 565-570.
15. D. Courtois, D. Givord, B. Lambert-Andron, E. Bourgeat-Lami, Y. Amako, H.-S. Li, J. M. Cadogan, "X-ray and magnetic single crystal analysis of the crystallographic structure of the $Y_3(Fe_{0.933}V_{0.067})_{29}$ compound", *J. Magn. Magn. Mater.* 189 (1998) 173-182.
16. J. M. D. Coey, Introduction to "Rare-earth Iron Permanent Magnets", Clarendon Press, Oxford (1996) 1-57.
17. V. R. Shah, G. Markandeyulu, K.V. S. Rama Rao, M. Q. Huang, K. Sirisha, M. E. McHenry, "Structural and magnetic properties of $Pr_3(Fe_{1-x}Co_x)_{27.5}Ti_{1.5}$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$)", *J. Magn. Magn. Mater.* 190 (1998) 233-239.
18. J. M. D. Coey, H. Sun, "Improved magnetic properties by treatment of iron-based rare earth intermetallic compounds in ammonia", *J. Magn. Magn. Mater.* 87 (1990) L251.
19. R. Skomski, "Interstitial modification", *Rare-earth Iron Permanent Magnets*, editado por J.M.D. Coey, Clarendon Press, Oxford (1996) 178-217.
20. J. J. M. Franse, R. J. Radwanski, "Crystal-field and exchange interactions in hard magnetic materials", *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*, editado por G.C. Hadjipanayis y G.A. Printz, Plenum Press, New York (1991) 459-464.
21. S. Chikazumi, "Physics of Magnetism", Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., Florida (1964).
22. J. Bartolome, "Spin reorientation transitions in intermetallic compounds", in "Supermagnets, Hard Magnets Materials", editado por G. J. Long y F. Grandjean, Kluwer Academic Publishers (1991).
23. J. J. M. Franse, R. J. Radwanski, "Intrinsic magnetic properties", *Rare-earth Iron Permanent Magnets*, editado por J. M. D. Coey, Clarendon Press, Oxford (1996) 58-158.
24. G. Asti, F. Bolzoni, "Theory of first order magnetization process: uniaxial anisotropy", *J. Magn. Magn. Mater.* 20 (1980) 29-43.
25. Product information of the Single Arc Furnace model 5SA, Centorr Associates Inc.

26. P. Quintana, "Método de Polvos", Texturas Cristalográficas por Difracción de Rayos X y Neutrones, Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C., México, D. F. (1998).
27. R. P. Goehner, M. C. Nichols, "X-Ray Powder Diffraction", ASM Handbook Volume 10 (1986), 333-343.
28. S. L. Fieger, J. W. Heckman Jr., K. L. Klomparens, "Scanning and Transmission Electron Microscopy, an introduction", Capítulo 5, W. H. Freeman and Company, New York (1993), 65-93
29. H. E. Exner, "Scanning Electron Microscopy", ASM Handbook Volume 9 (1986), 89-102.
30. A. González Arias, "Análisis Térmico Diferencial y otras técnicas termoanalíticas", Editorial Científico-Técnica, (1982).
31. L. J. Swartzendruber, L. H. Bennett, "Mössbauer Spectroscopy", ASM Handbook Volume 10 (1986), 287-295.
32. J. M. Cadogan, "Mössbauer spectroscopy and rare-earth permanent magnets", J. Appl. Phys. 29 (1996), 2246-2254,
33. L. Pareti, A. Paoluzi, F. Albertini, M. R. Ibarra, L. Morellon, P. A. Algarabel, "Magnetic anisotropy and magnetization process in 3:29 and 1:12 Nd(FeTi)-based compounds", J. Appl. Phys. 76 (1994), 7473-7477.

APÉNDICE

Artículo publicado en el Journal of Alloys and Compounds

Letter

On the synthesis of the new intermetallic phase $\text{Nd}_3(\text{Fe,W})_{29}$

J.L. Sánchez Ll.^{a,*}, A.D. Santana Gil^a, J. Matutes Aquino^b, C. Torres-Garibay^b

^aLaboratorio de Magnetismo, Facultad de Física-IMRE, Universidad de la Habana, La Habana 10400, Cuba

^bCentro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV), Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, C.P. 31109 Chihuahua, Chih., Mexico

Received 28 April 2000, accepted 28 August 2000

Abstract

A novel intermetallic compound, $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27}\text{W}_2$, that shows the monoclinic $\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$ -type crystal structure (space group $A2/m$), has been obtained from powders homogeneously mixed and processed by arc melting. A notable reduction in the annealing time at 1100°C was obtained by using this procedure. From the Rietveld refinement of the powder X-ray diffractogram, the phase constitution and crystal structure were determined. The analysis shows that a 3:29 type compound is the majority phase (90 wt.%). It coexists with α -(Fe,W) (8 wt.%) and a 1:12 type phase (2 wt.%) as minority components. SEM and EDAX analyses were performed in order to characterize the microstructure. It was concluded that the 3:29 phase is the main component, in agreement with the results obtained by XRD and TMA. The $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27}\text{W}_2$ compound exhibits a Curie temperature of 124°C and a room temperature saturation magnetization of 96 emu/g (at $H_{\text{ext}} = 16 \text{ kOe}$). © 2000 Published by Elsevier Science B.V.

Keywords: Rare earth compounds; Transition metal compounds; Magnetization; Crystal structure; X-ray diffraction

Since the discovery of the $\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$ -type (3:29) ternary phase, much attention has been devoted to study its existence in different ternary systems and its magnetic and structural properties. $\text{RE}_3\text{Fe}_{27}\text{M}_2$ compounds are stabilized by small concentrations of a third element, M, and they can exist only at high temperatures. These compounds have been synthesized for RE=Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb and Dy, with M=Ti, V, Cr, Mn, Mo and W [1–13]. The structure is monoclinic with the space group $A2/m$ [14]. It is intermediate between the rhombohedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -type (2:17) and tetragonal ThMn_{12} -type (1:12) phases, and may be viewed as alternate stacking blocks consisting of these phases in the ratio of 1:1 [15]. In fact, the three structures derive from that of the hexagonal compound CaCu_3 in which Ca atoms are periodically replaced by pairs of transition metal atoms (referred in literature as dumbbells). The unit cell of $\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$ has two Nd sites and 11 Fe(Ti) sites.

In a recent paper, we first reported the formation of the $\text{Nd}_3(\text{Fe,Ti})_{29}$ -type phase in bulk $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27}\text{W}_2$ ingots [16]. The specimen was produced by arc melting the pure metallic components followed by annealing at 1100°C for

3 weeks (504 h). The amount of the novel compound obtained was relatively low. However, we performed a preliminary structural and magnetic characterization. We attributed this low amount to the poor incorporation and inhomogeneous distribution of tungsten in the volume of the sample. The metallographic analysis revealed that relatively large unmolten particles of tungsten were present. In our opinion, this is a consequence of the notable difference in the melting point, T_{MP} of W ($T_{\text{MP}}(\text{W}) = 3387^\circ\text{C}$), with that of the other starting elements ($T_{\text{MP}}(\text{Fe}) = 1536^\circ\text{C}$ and $T_{\text{MP}}(\text{Nd}) = 1024^\circ\text{C}$, respectively). This letter is a further study on the formation of this compound. Introducing a minor modification in the preparation method commonly employed, we were able to obtain a notable increase in the relative amount of the 3:29 phase. The results obtained are compared with those previously reported.

Raw materials were used in the form of powders with purity of 99.95% for Fe (BDH Chemical; average particle size, $<10 \mu\text{m}$), 99.9% for Nd (Aldrich; particle size, $<50 \mu\text{m}$) and 99.9% for tungsten (Aldrich; particle size, $<50 \mu\text{m}$). They were adequately mixed in a mortar and then pressed into tablets at 3.5 ton/cm^2 . Small buttons with nominal composition $\text{Nd}_3\text{Fe}_{27}\text{W}_2$ were produced by arc melting under a high purity Ar atmosphere. The as-cast

*Corresponding author. Fax: +53-7-333-758.

E-mail address: sanchez@foc.uh.cu (J.L. Sánchez Ll.)

alloys were wrapped in tantalum foil and annealed in argon in closed quartz tubes at 1100°C for 100 h. Annealing was followed by quenching in water. This sample will be referred as sample A. As mentioned before, this will be compared with the sample obtained in Ref. [16], which we have termed as sample B.

X-ray diffraction analysis was performed on finely ground powders with an automated Siemens model D5000 diffractometer. A graphite monochromator was used to select the Cu K α -doublet ($\lambda=1.542$ Å). Scanning was carried out in the interval $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ with a step increment of 0.040° . In order to determine the phase composition and lattice parameters, the XRD pattern was refined by the Rietveld method using the DBWS-9411 computer program [17]. The values used for the atomic scattering factors were taken from the *International Tables of Crystallography* (Vol. 4). The microstructure of the sample was studied by means of a JEOL microscope Model JSM-5800LV in back-scattering emission mode. EDAX analysis was done with a Link's silicon detector. Prior to examination, the sample was carefully polished by employing alumina and diamond powders.

Magnetic measurements were done in a vibrating sample magnetometer, LDJ Model 9600. Hysteresis loops were recorded with a maximum field of $H_{max}=16$ kOe. Thermomagnetic (TMA) analysis curves were determined in a static external magnetic field of 200 Oe with a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fig. 1 shows the TMA curves for as-cast and annealed $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{W}_4$ alloys. For the as-cast sample (Fig. 1a), the

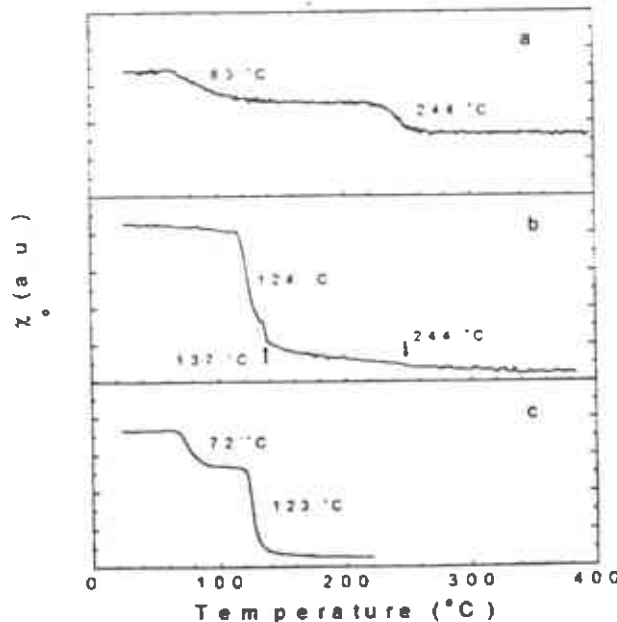


Fig. 1. TMA curves for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{W}_4$ alloys: (a) in the as-cast state (sample A); (b) after 100 h of annealing at 1100°C (sample A); (c) after 504 h of annealing at 1100°C (sample B, obtained in Ref. [16]).

plot shows a broad transition at 83°C that we attribute to the presence of a $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{W}_4$ phase, in agreement with the results reported by Girt et al. [18]. A second drop of the initial susceptibility occurs at 244°C . The latter is within the expected value for the phase 1:12 [19]. In addition, there is a transition at 753°C that we assign to $\alpha\text{-(Fe,W)}$. For pure $\alpha\text{-Fe}$ T_c equals 770°C [20]. XRD analysis also confirmed that these are the phases that crystallize from the melt. After annealing for 100 h (Fig. 1b), a major and well-defined transition at $T_c=124^\circ\text{C}$ appears. However, at 244°C a very slight knee is still observed. Above this temperature the signal does not drop to zero indicating the presence of $\alpha\text{-(Fe,W)}$. Fig. 1c shows the TMA curve exhibited by sample B. In this sample the amount of the 3:29 phase only reached 73 wt.%. It coexisted with $\text{Nd}_2(\text{Fe,W})_{12}$ (25% wt.) and $\alpha\text{-(Fe,W)}$ (2% wt.). The Curie temperature measured for the 3:29 phase in both samples is the same, suggesting that the chemical composition of the phase formed is similar.

The experimental XRD pattern of sample A is plot in Fig. 2 (open dots). The pattern qualitatively resembles that of the 3:29 phase. However, near $2\theta=45^\circ$ the most intense reflection of $\alpha\text{-Fe}$ is observed (marked by an arrow in the figure). As structural model for the 3:29 phase we employed the one reported by Kalogirou et al. (i.e., monoclinic symmetry with space group $A2/m$) [14]. According to the features observed in the TMA curve, $\alpha\text{-(Fe,W)}$ and $\text{Nd}(\text{Fe,W})_{12}$ coexist with $\text{Nd}_2(\text{Fe,W})_{12}$. Therefore these were the additional phases considered in the Rietveld refinement. For 1:12 it was assumed a ThMn_{12} -type crystal structure (space group $I41mmm$, No. 139). At the bottom of the figure we have plotted the difference between the calculated (solid line) and experimental (open dots) XRD patterns, the vertical bars marking the 3:29 phase. Table 1 compares the results of the quantitative XRD phase analysis for samples A and B. It is emphasized that, in spite of the severe reduction in the annealing time, the amount of 3:29 phase was notably increased, indicating the advance made in the present study due to the preparation procedure followed. The cell parameters, crystallographic

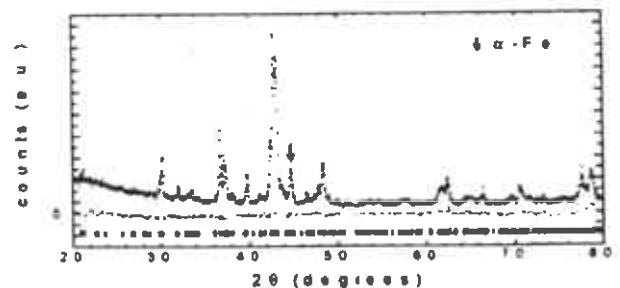


Fig. 2. Experimental (open dots) and calculated (solid line) X-ray powder diffraction patterns of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{12}\text{W}_4$ (sample A). At the bottom of the figure are a plot of the residual between both XRD patterns, and the peak marks of the phase 3:29. The arrow indicates the most intense reflection of $\alpha\text{-Fe}$.

Table 1
Phase composition of Nd₃Fe_{2.9}W_{1.12} alloys annealed at 1100°C for 100 h (sample A) and 504 h (sample B)

Sample	Nominal composition	Annealing conditions (temp. (°C)/time (h))	Phases identified by XRD (wt %)			
			2:17	3:29	1:12	α-(Fe,W)
A	Nd ₃ Fe _{2.9} W _{1.12}	1100/100	—	90	2	8
B	Nd ₃ Fe _{2.9} W _{1.12}	1100/504*	25	72	—	2

* Sample obtained in Ref. [16].

density (ρ_x), and agreement factors for the refinement are listed in Table 2. A slight difference in the lattice parameters, and therefore in ρ_x , for the 3:29 phase was found in comparison with sample B (see Ref. [16]).

Fig. 3 shows the microstructure of sample A. In the backscattered image we observe a dark gray majority region (matrix), a light gray minor region and small brilliant particles. In addition, some pores (black zones), which are attributed to the preparation method employed, are also present. The X-ray microanalysis spectra reveal that the dark and light gray zones are quite similar. According to XRD and TMA results the amount of 1:12 is very low, so it is suggested that the different contrast between them results from the formation of grains of the

3:29 intermetallic with different chemical composition. The X-ray microanalysis spectrum of the brilliant regions reveals that they are composed of Fe and W. The Rietveld analysis showed a slight increase in the lattice parameter for the α -Fe formed ($a=2.879(2)$ Å; cell volume=23.868 Å³) in comparison with that of non-substituted α -Fe ($a=2.8665$ Å, cell volume=23.5535 Å³ [21]). This suggests that these particles are that of α -(Fe,W).

At room temperature the saturation magnetic moment per gram was estimated to be equal to 96 emu/g. In this determination we took into account the amount of the different minority phases present in the specimen.

In summary, the preparation procedure employed suppressed the existence of unmolten W particles in the as-cast and annealed Nd₃Fe_{2.9}W_{1.12} sample. In our opinion, the results obtained are mainly attributed to a better incorporation of tungsten during arc melting into the phases that crystallize from the melt. The method could be effective in the synthesis of other rare earth transition metal alloys containing elements with a high melting point. A noticeable increment in the relative amount of the 3:29 phase was obtained in a rather shorter time of annealing, in comparison with the traditional procedure previously used. The structure was satisfactorily described as monoclinic with the space group *A2/m* (type Nd₃(Fe,Ti)_{2.9}). XRD, TMA and microstructural analyses revealed the coexistence of 3:29 and α -(Fe,W) phases.

Table 2

Cell parameters and crystallographic density (ρ) of Nd₃Fe_{2.9}W_{1.12} obtained from a Rietveld refinement of powder XRD pattern based on the space group *A2/m*

$$a = 10.612(6) \text{ \AA} \quad b = 8.577(7) \text{ \AA} \quad c = 4.742(4) \text{ \AA} \quad \beta = 96.745(4)^\circ$$

$$V = 880.72(8) \text{ \AA}^3 \quad \rho = 7.449 \text{ g/cm}^3 \quad Z = 2$$

$$R = 9.77\%, R_{\text{exp}} = 7.50\%, R_w = 12.49\%$$

$$S = 1.66$$

2 θ range 20–80 with step increment of 0.040

Number of reflections 620

Number of observations 1500

Function profile pseudo-Voigt

$$^* S = R_w / R_{\text{exp}}$$

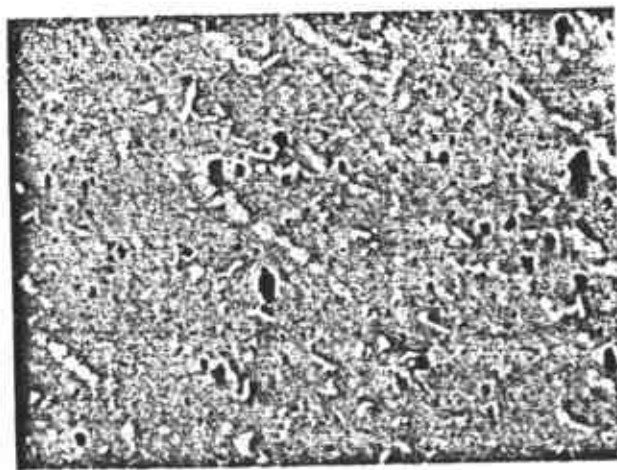


Fig. 3 Back scattered electron micrograph of Nd₃Fe_{2.9}W_{1.12} alloy (magnification, $\times 550$; horizontal width, 240 μm)

Acknowledgements

This work was partially supported by 'Concurso Alma Mater 1997' (University of Havana).

References

- [1] Ye V. Scherbakova, G.V. Ivanova, A.S. Yermolenko, Ye.V. Belozero, V.S. Gaviko, *J. Alloys Comp.* 182 (1992) 199.
- [2] J.M. Cadogan, H.S. Li, A. Marganian, I.B. Dunlop, D.H. Ryan, S.J. Collocott, R.L. Davis, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6138.
- [3] D. Fuerst, F.E. Pinkerton, J.F. Herbst, *J. Magn. Magn. Mater.* 129 (1994) L115.
- [4] H.S. Li, D. Courtois, J.M. Cadogan, J.M. Xu, S.X. Dou, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) L771.
- [5] F.M. Yang, B. Nasunjelegu, H.Y. Pan, J.L. Wang, R.W. Zhao, B.P. Hu, Y. Zhong, H.S. Li, J.M. Cadogan, *J. Magn. Magn. Mater.* 135 (1994) 298.

- [6] H.S. Li, J.M. Xu, D. Courtois, J.M. Cadogan, H.K. Liu, S.X. Dou, *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 2881.
- [7] M.R. Ibarra, L. Morellón, J. Blasco, L. Pareti, P.A. Algarabel, J. García, F. Albertini, A. Paoluzi, G. Turilli, *J. Phys.: Condens. Matter* 6 (1994) L717.
- [8] D. Courtois, H.S. Li, J.M. Cadogan, *IEEE Trans. Magn. MAG-31* (1995) 3677.
- [9] V. Psycharis, O. Kalogirou, E. Devlin, M. Gjoka, A. Simopoulos, D. Niarchos, *J. Magn. Magn. Mater.* 153 (1996) 75.
- [10] J.L. Sánchez LI, H. Salim de Amorim, M.R. Amaral Jr., P.H. Domingues, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 29 (1996) 2677.
- [11] X.F. Han, H.G. Pan, H.L. Liu, F.M. Yang, Y.W. Zheng, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 8867.
- [12] X.F. Han, R.G. Xu, X.H. Wang, H.G. Pan, E. Baggio-Saitovitch, T. Miyazaki, *J. Magn. Magn. Mater.* 190 (1998) 257.
- [13] J.L. Sánchez LI, H. Salim de Amorim, M.R. Amaral Jr., P.H. Domingues, *IEEE Trans. Magn. MAG-35* (1999) 2162.
- [14] O. Kalogirou, V. Psycharis, L. Saettas, D. Niarchos, *J. Magn. Magn. Mater.* 146 (1995) 335.
- [15] H.S. Li, J.M. Cadogan, A. Margarian, J.B. Dunlop, *Solid State Commun.* 90 (1994) 487.
- [16] J.L. Sánchez LI, A.C. Neiva, J.M. Marques, F.P. Missell, H. Salim de Amorim, P.H. Domingues, M.R. Amaral Jr., *IEEE Trans. Magn. MAG-33* (1997) 3847.
- [17] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C. Paiva-Santos, *J. Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 366.
- [18] Er. Girt, Z. Altounian, M. Mao, I.P. Swainson, R.L. Donabarger, *J. Magn. Magn. Mater.* 163 (1996) L251.
- [19] T.S. Chin, W.C. Chang, H.C. Ku, C.C. Weng, H.T. Lee, M.P. Hung, *IEEE Trans. Magn. MAG-25* (1989) 3300.
- [20] R.M. Bozorth, in: *Ferromagnetism*, van Nostrand, Princeton, NY, 1951.
- [21] R. Kohlhaas, P. Donner, N. Schmitz-Pranghe, *Z. Angew. Phys.* 23 (1967) 245.



CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**SINTESIS Y ESTUDIO MAGNETO - ESTRUCTURAL
DEL COMPUESTO $\text{Sm}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{27.5}\text{Mo}_{1.5}$,
 $x = 0, 0.03, 0.07$**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS DE MATERIALES

PRESENTA

CLAUDIA ISELA TORRES GARIBAY

ASESOR:

DR. JOSE ANDRES MATUTES AQUINO

**EGRESADA DEL PROGRAMA DE MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES
CON EL ACUERDO DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ OFICIAL DE ESTUDIOS 964031**

CHIHUAHUA, CHIH.

AGOSTO 3, 2000



1845

Sintesis y estudio magneto-estructural
Torres Garibay, Claudia Isela