



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314280141

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

RELACIONES ENTRE LA MICROESTRUCTURA  
Y LAS PROPIEDADES HISTERETICAS  
EN EL SISTEMA Nd-Dy-Fe-B.

52639

MEMORIA PRESENTADA POR:  
VICTORIA EUGENIA MARTIN MARTIN  
para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Físicas

DIRECTOR:  
Dr. JESUS M<sup>a</sup> GONZALEZ FERNANDEZ  
Colaborador Científico (CSIC)

MADRID, 1992.

## **AGRADECIMIENTOS.**

Este trabajo se ha realizado en los laboratorios de la U.E.I. de Materiales Magnéticos del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, bajo la dirección del Dr. Jesús M<sup>a</sup> González Fernández, a quien agradezco el estímulo y el tiempo dedicado.

Además quisiera agradecer la colaboración de muchas otras personas, pues sin ellas no habría sido posible realizar este trabajo. Entre ellas están P. Adeva, A: García-Escorial, R. Rojas, F. Carmona, M.C. Cristina,..y a Federico, que siempre echaba una mano cuando la bobina no funcionaba.

También agradezco al Dr. Schultz (Laboratorios de Investigación de Siemens AG, Erlangen), al Dr Givord (Laboratorios Louis Neel, Grenoble) y al Dr. Fidler (Universidad Técnica de Viena) su dedicación durante mi estancia en sus respectivos laboratorios.

Finalmente os doy las gracias a todos los que habéis estado conmigo.

## INDICE

1. INTRODUCCION	1
1.1. Mecanismos de coercitividad de los materiales usados en la fabricación de imanes permanentes.	1
1.1.1. Partículas monodominio en sistemas de alta anisotropía	1
1.1.2. Proceso de imanación: Modelo de Stoner-Wohlfarth.	3
1.1.3. Paradoja de Brown.	4
1.1.4. Mecanismos básicos de desimanación:	6
A) Nucleación.	6
B) Enganche de paredes.	7
C) Propagación de un núcleo preexistente.	7
D) Estructuras de transición inducidas por canje.	7
1.1.5. Papel de la microestructura:	8
A) Modelos de nucleación.	8
B) Modelos de conmutación controlada por enganche de las paredes.	10
C) Modelos de propagación de paredes.	11
D) Modelo de estructuras intergranulares inducidas por canje.	12
1.2. Sistema Nd-Dy-Fe-B.	14
1.2.1. Justificación de la elección del sistema Nd-Dy-Fe-B.	14
1.2.2. Procesos de preparación de materiales empleados.	15
2. PREPARACION Y PROCESADO DE MUESTRAS.	19
2.1. "Melt spinning".	20
2.1.1. Descripción del proceso de enfriamiento ultrarrápido.	20

2.1.2. Descripción de la técnica de "Melt spinning" y parámetros que intervienen.	21
2.1.3. Preparación de la aleación madre.	23
2.1.4. Preparación de las muestras mediante "melt spinning".	24
2.1.5. Morfología.	26
2.2. Aleado Mecánico.	26
2.2.1. Descripción de la técnica.	26
2.2.2. Preparación de las muestras y parámetros que intervienen.	31
2.2.3. Sistemas binarios Nd-Fe y Sm-Fe preparados mediante aleado mecánico.	32
2.2.4. Nd-Dy-Fe-B preparado mediante aleado mecánico.	34
2.3. Tratamientos térmicos.	35
2.3.1. Descripción del sistema empleado.	35
3. TECNICAS EXPERIMENTALES.	39
3.1. Caracterización de la microestructura.	39
3.1.1. Difracción de Rayos X.	39
3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido.	40
3.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.	41
3.1.4. Calorimetría Diferencial de Barrido.	42
3.2. Caracterización magnética.	42
3.2.1. Magnetómetro de muestra vibrante.	43
3.2.2. Magnetómetro de extracción	44
A) Sistema de medida a temperatura ambiente.	45
B) Sistema de medida a baja temperatura.	47

4. CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL	51
4.1. Rayos X.	53
4.1.1. Material preparado mediante "melt spinning".	53
A) Aleación madre.	53
B) Material sin tratar.	55
4.1.2. Material preparado mediante aleado mecánico.	57
A) Sistemas binarios Sm-Fe y Nd-Fe.	57
B) Sistema Nd-Dy-Fe-B.	61
4.2. Microscopía Electrónica de Barrido.	67
4.2.1. Material preparado mediante "melt spinning".	67
A) Aleación madre.	67
B) Material sin tratar.	67
C) Material tratado térmicamente.	69
4.2.2. Material preparado mediante aleado mecánico.	74
A) Sistema Nd-Dy-Fe-B.	74
4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.	79
4.3.1. Material preparado mediante "melt spinning".	79
A) Material sin tratar.	79
B) Material tratado térmicamente.	81
4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido.	85
4.4.1. Material preparado mediante "melt spinning".	85
4.4.2. Material preparado mediante aleado mecánico.	88
A) Sistemas binarios Sm-Fe y Nd-Fe.	88
B) Sistema Nd-Dy-Fe-B.	92

5. ESTUDIO HISTERETICO.	101
A) Propiedades intrínsecas de la familia $TR_2Fe_{14}B$ .	101
5.1. Temperatura de Curie.	106
5.1.1. Material preparado mediante "melt spinning".	106
5.1.2. Material preparado mediante aleado mecánico.	106
A) Sistema Nd-Dy-Fe-B.	106
5.2. Estudio de la reorientación del momento magnético	110
5.2.1. Material preparado mediante "melt spinning".	110
5.3. Caracterización histerética.	113
5.3.1. Material preparado mediante "melt spinning".	113
A) Material sin tratar.	113
B) Material tratado térmicamente.	121
C) Optimización del material mediante tratamientos térmicos.	133
5.3.2. Material aleado mecánicamente.	140
A) Sistemas binarios Sm-Fe y Nd-Fe	140
B) Sistema Nd-Dy-Fe-B.	143
6. ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE IMANACION Y DE DESIMANACION	149
6.1. Estudio de las interacciones intergranulares	149
6.1.1. Muestras analizadas	149
6.1.2. Procedimiento empleado en el análisis de las interacciones intergranulares.	152
6.1.3. Resultados	154
A) Caracterización microestructural	154
B) Medidas magnéticas.	156
6.1.4. Análisis de las interacciones intergranulares.	159

6.2. Variación de $H_C$ , $H_{M=0}$ y $M_S$ con la temperatura.	162
6.3. Determinación de las constantes de anisotropía.	168
6.3.1. Modelo de rotaciones coherentes en granos no interactivos.	169
6.3.2. Procedimiento empleado.	171
6.3.3. Resultados.	172
6.4. <i>Medidas de Viscosidad Magnética.</i>	177
6.4.1. Desimación por activación térmica.	
6.4.2. Método experimental para la determinación de $S_v$	179
6.4.3. Resultados experimentales.	183
7. CONCLUSIONES	193
APENDICE I	197

# 1. INTRODUCCION

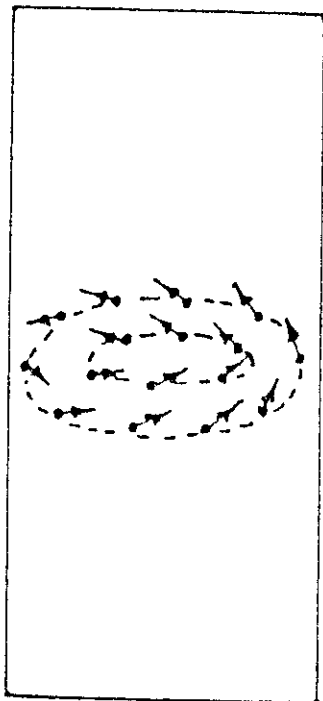
## 1.1. MECANISMOS DE COERCITIVIDAD DE LOS MATERIALES USADOS EN LA FABRICACION DE IMANES PERMANENTES.

### 1.1.1. *Partículas monodominio en sistemas de alta anisotropía.*

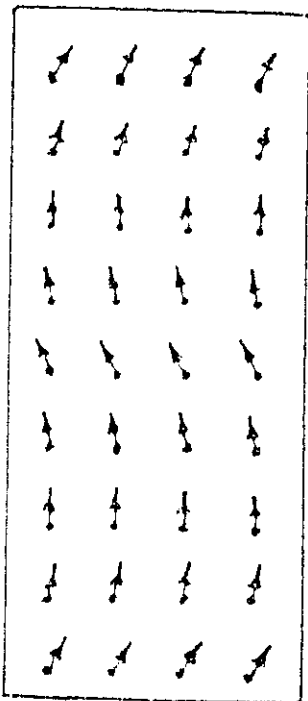
La disposición más usual de la imanación en los materiales ferromagnéticos es la correspondiente a la existencia de dominios magnéticos. Estos dominios consisten en zonas de material con imanación uniforme, separadas unas de otras por paredes de espesor finito en las que la orientación de los momentos magnéticos cambia gradualmente hasta que su dirección y sentido en los extremos coincide con el sentido y la dirección de la imanación en los dominios. La presencia de dominios fue propuesta por Weiss en 1907 en su famoso artículo de la hipótesis del campo molecular [1.1], y su existencia fue posteriormente comprobada de modo indirecto por Barkhausen [1.2] y directo por Bozorth.

En las muestras de dimensiones finitas y en el estado desimanado la configuración de dominios magnéticos se produce con objeto de disminuir la energía magnetostática del sistema. Sin embargo, esta no es la única configuración magnética posible. Existen unas configuraciones conocidas como "curling" y "buckling" (normalmente se emplean los nombres ingleses), de incluso menor energía magnetostática. En ellas, como muestra la figura (1.1), la dirección de los momentos magnéticos no es uniforme, por lo que sólo son posibles en sistemas de baja anisotropía. Los sistemas con alta anisotropía sólo permiten existencias de estructuras





CURLING



BUCKLING

Figura 1.1: Representaciones esquemáticas de procesos de inversión de la imanación de manera no uniforme [1.5].

de dominios magnéticos.

Refiriéndonos ahora a este último tipo de materiales, cabe decir que si el volumen de la muestra (o partícula) es pequeño, la energía almacenada en la pared formada (que depende de la energía de anisotropía y de la interacción de canje entre los momentos magnéticos) puede ser superior a la reducción de energía magnetostática. En este caso la pared no se forma y la muestra permanece en estado saturado (monodominio). El tamaño crítico de transición monodominio a multidominio depende del entorno y de la forma del grano. Considerando una partícula esférica de radio  $R$ , y comparando la energía de la misma en el estado saturado y cuando ésta queda dividida en 2 partes iguales por una pared plana (suponiendo en éste último caso que la energía magnetostática queda reducida a la mitad), Kittel [1.3] determinó el valor del radio crítico, por debajo del cual la partícula permanece en estado saturado:

$$R = 9 * \gamma / \mu_o * M_s^2 \quad (1.1)$$

donde  $\gamma$  es la energía de la pared y  $M_s$  es la imanación espontánea.

### 1.1.2. Proceso de imanación: Modelo de Stoner-Wohlfarth.

El modelo de Stoner-Wohlfarth [1.4] estudia el proceso de desimanación de un sistema saturado. Considera que la inversión de la imanación se produce por la rotación coherente de los momentos magnéticos, es decir, la imanación se mantiene uniforme durante todo el proceso de inversión de la imanación [1.5].

La energía al aplicar un campo magnético  $H$ , suponiendo un sistema de anisotropía unaxial, puede escribirse de la siguiente forma:

$$E(\theta) = -\mu_o * M_s * H * \cos(\pi - \theta_H - \theta) + K_1 * \text{sen}^2\theta + E_D \quad (1.2)$$

donde  $M_s$  es la imanación espontánea,  $H$  el campo aplicado,  $\theta$  el ángulo que forman  $M_s$  y el eje de anisotropía,  $\theta_H$  el ángulo que forma el campo aplicado con la dirección

del eje de anisotropía (siendo  $\theta_H=0$  cuando H y Ms son antiparalelos),  $K_1$  la constante de anisotropía de segundo orden y  $E_D$  la energía dipolar asociada a la forma de la muestra (ver figura 1.2).

Si el campo magnético se aplica en dirección antiparalela a la imanación ( $\theta_H=0$ ), el sistema tendrá dos configuraciones de equilibrio (ver figura 1.3): para  $\theta=0$  y  $\theta=\pi$ , siendo ésta última la correspondiente a la mínima energía. Estos dos estados de equilibrio están separados por una barrera de energía. Al incrementar el valor del campo aplicado esta barrera de energía disminuye y para un valor de campo aplicado igual al campo de anisotropía del sistema ( $H_A=2K_1/\mu_0 M_s$ ) la barrera se anula.

Este modelo de rotaciones coherentes se puede aplicar con propiedad a partículas aisladas monodominio, o si las dimensiones de las partículas son superiores al tamaño crítico de monodominio, a partículas saturadas, pues en esas condiciones las partículas son monodominios.

### 1.1.3. Paradoja de Brown.

En 1945 Brown [1.6] estudió el proceso de desimanación de sistemas con alta anisotropía magnética. Consideró la posibilidad de que la inversión de la imanación se produjese mediante un proceso de rotaciones no coherentes de los momentos magnéticos.

Partiendo del estado saturado y aplicando un campo antiparalelo a la imanación, la energía de un momento magnético que se desvía un ángulo  $\theta$  de la dirección de la imanación de la muestra es de la forma:

$$E_{\mu}(\theta) = -\mu * \mu_0 * H * \cos(\pi - \theta) + K_1 * v_{at} * \sin^2\theta + \Delta_s^{\mu}(\theta) + \Delta M \quad (1.3)$$

donde  $v_{at}$  es el volumen del átomo,  $\Delta_s^{\mu}(\theta)$  es el incremento de la energía de canje y  $\Delta M$  el incremento de la energía magnetostática. Como puede observarse, los dos primeros términos coinciden con la expresión de la energía (1.2) en el modelo de

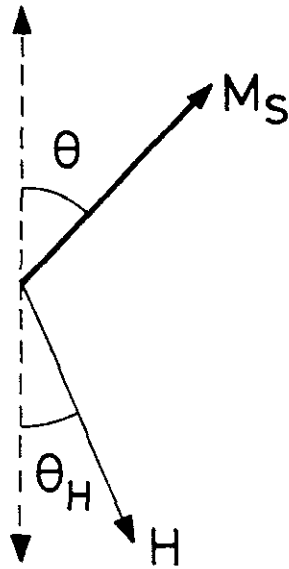


Figura 1.2: Ángulos  $\theta$  y  $\theta_H$  empleados para determinar la energía del sistema en el modelo de Stoner-Wohlfarth.

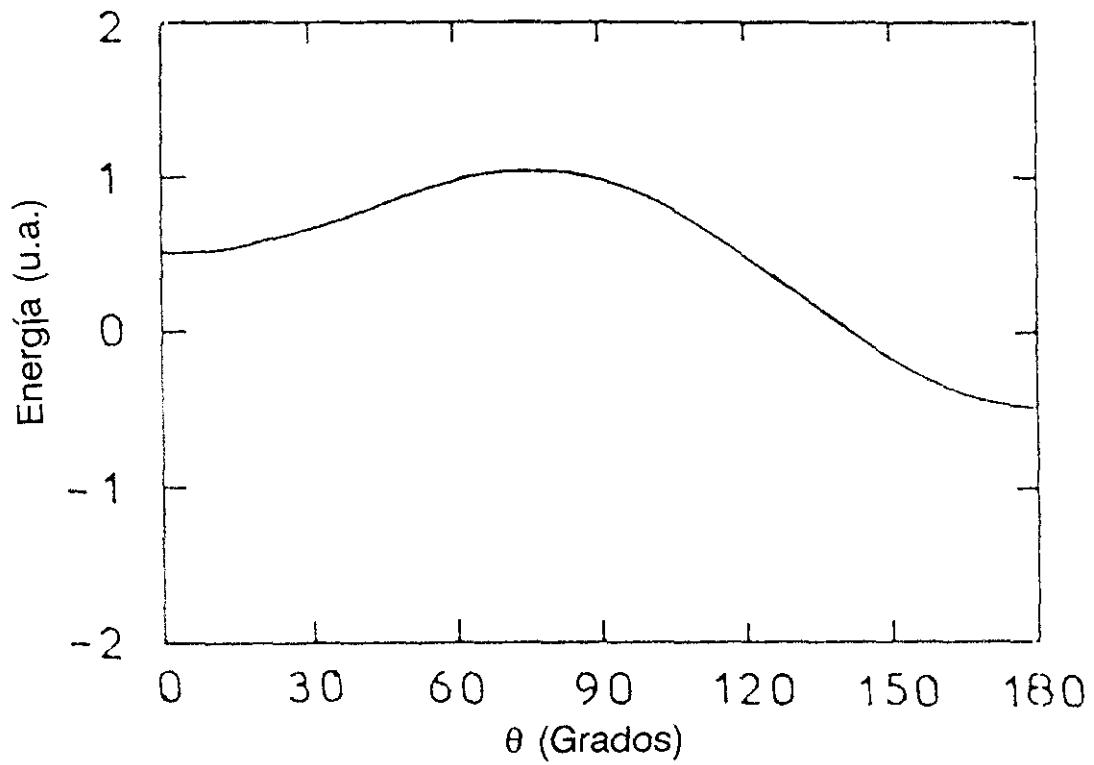


Figura 1.3: Representación de la energía de una partícula imanada, en función del ángulo que forma la imanación con el eje de anisotropía (Para  $H=0$ , modelo de Stoner-Wohlfarth) [1.5].

Stoner-Wolfarth. Al ser  $\Delta^u_s(\theta)$  y  $\Delta M > 0$ , se concluye que en sistemas de alta anisotropía la rotación incoherente de los momentos magnéticos incrementa la energía del sistema. Por tanto, el proceso de imanación ha de producirse según el mecanismo de Stoner-Wolfarth y el campo coercitivo de estos materiales debería ser igual al campo de anisotropía. Sin embargo, en la práctica totalidad de los materiales estudiados el valor medido del campo coercitivo es de aproximadamente un orden de magnitud inferior al campo de anisotropía. Este resultado experimental es conocido como "Paradoja de Brown" (no sin cierto abuso de lenguaje).

La paradoja se resuelve al tener en cuenta la influencia de la microestructura sobre las propiedades magnéticas. La existencia de heterogeneidades en el material (defectos en la red cristalina, segregación de segundas fases,..) disminuyen el valor del campo de anisotropía local, y mediante distintos mecanismos, el campo coercitivo.

#### **1.1.4. Mecanismos básicos de desimanación.**

El proceso de imanación de un material ferromagnético al aplicar un campo magnético se produce generalmente mediante el movimiento de las paredes. En materiales homogéneos este movimiento es libre. Para que no ocurra este movimiento libre de las paredes, es decir, que el material sea coercitivo, es necesario uno de los siguientes efectos: I) que sea difícil la creación de paredes desde el estado saturado ó II) que se impida el movimiento libre de las paredes debido a la presencia de heterogeneidades.

Se conocen diferentes mecanismos que explican la existencia de coercitividad:

##### *A). Nucleación.*

Al aplicar campos desimanadores sobre un material en estado saturado, se forman núcleos / volúmenes de imanación invertida en aquellas regiones donde las interacciones de canje y/o la energía de anisotropía son menores. El campo que es

necesario aplicar para que se formen estos núcleos es lo que se conoce como campo de nucleación,  $H_n$ , y coincide con el campo de anisotropía local ( $H_n = H_A'$ ). Si no existen impedimentos para que se desplace la pared recién creada, el campo coercitivo se definirá como el mínimo de los campos de anisotropía local, o lo que es lo mismo, el mínimo de los campos de nucleación.

$$H_c = (H_n)_{\min} \quad (1.4)$$

*B). Enganche de paredes.*

Durante el proceso de desimanación la pared se desplaza, y debido a las heterogeneidades del material, se encuentra con posiciones en las que su energía es mínima. Para que la pared siga desplazándose una vez se coloca en una de estas posiciones, el campo aplicado ( $H_{pin}$ ) debe ser capaz de superar una barrera de energía. El campo coercitivo se define como el campo que es necesario aplicar para que la pared supere todas las barreras de energía del material, es decir,

$$H_c = (H_{pin})_{\max} \quad (1.5)$$

*C). Propagación de un núcleo preexistente.*

En ocasiones el material no se satura completamente, sino que permanecen pequeños núcleos de imanación invertida (debido a heterogeneidades que generan una interacción magnetostática muy alta). Estos núcleos, junto con los que se nuclean al aplicar un campo desimanador, deben propagarse al resto del material. El campo que es necesario aplicar para que el núcleo se propague irreversiblemente es lo que se conoce como campo de propagación  $H_p$ .

*D). Estructuras intergranulares inducidas por canje.*

El análisis detallado del papel del acoplamiento de canje intergranular en los procesos de desimanación [1.7] ha mostrado que estas estructuras permiten

desarrollar la inversión de la imanación bajo campos aplicados significativamente menores al campo de anisotropía, por lo que han de ser consideradas como un posible mecanismo de coercitividad de los materiales.

### 1.1.5. Papel de la microestructura.

A continuación se presentan los modelos básicos de defectos y heterogeneidades mediante los que se intenta describir el proceso de desimanación.

#### A). Modelos de nucleación.

Empleando la teoría micromagnética [1.8], y determinando las condiciones que hacen mínima la energía de Gibbs que describe al sistema, es posible obtener los campos de nucleación y de propagación. Utilizando un modelo unidimensional [1.9] se han determinado los campos  $H_n$  y  $H_p$  para los siguientes tipos de defectos:

I). La anisotropía está descrita por una función paso, donde el defecto (de anchura  $d$ ) tiene una anisotropía despreciable  $K(z)=0$  frente a la anisotropía del sistema  $K(z)=K$ , [1.10]. En este caso, el campo de nucleación disminuye al aumentar el tamaño del defecto y el campo de propagación, que inicialmente es muy pequeño, alcanza un valor máximo de  $0.5 H_A$  cuando  $d \sim \delta/4$  (donde  $\delta$  es la anchura de la pared) y posteriormente decrece hasta alcanzar un valor de  $0.25 H_A$  (ver figura 1.4 tomada de [1.11]).

II). Variación lineal de la anisotropía entre la región del defecto, de anisotropía cero, y el sistema [1.12]. En este caso el comportamiento de  $H_n$  con las dimensiones del defecto es similar al caso anterior, mientras que  $H_p$  queda reducido a aproximadamente  $0.1 H_A$ .

III). Defecto cuasiarmónico de la anisotropía [1.13]. La anisotropía es de la forma:

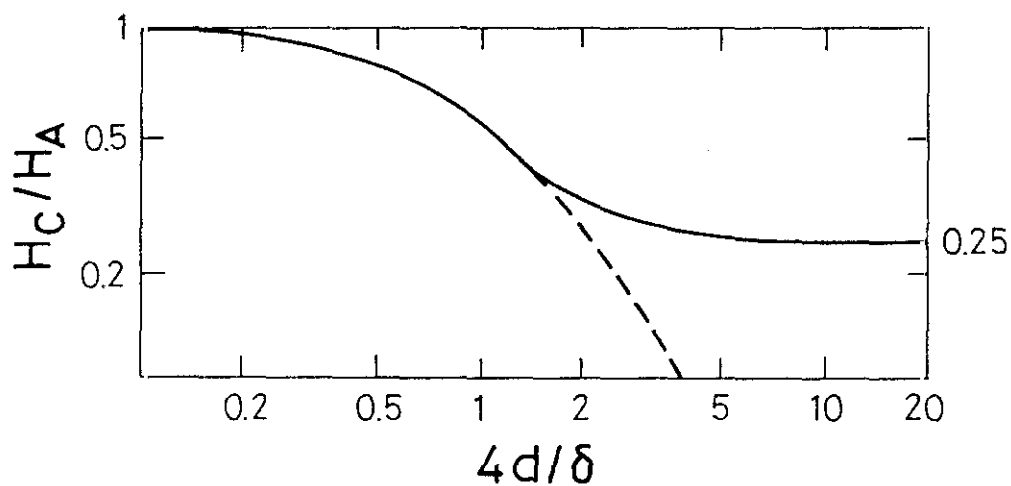


Figura 1.4: Campo de nucleación en función del tamaño del defecto, para el modelo en el que el defecto está descrito mediante una discontinuidad de la anisotropía en forma de una función paso [1.10].

----- Campo de nucleación  
 ——— Campo coercitivo

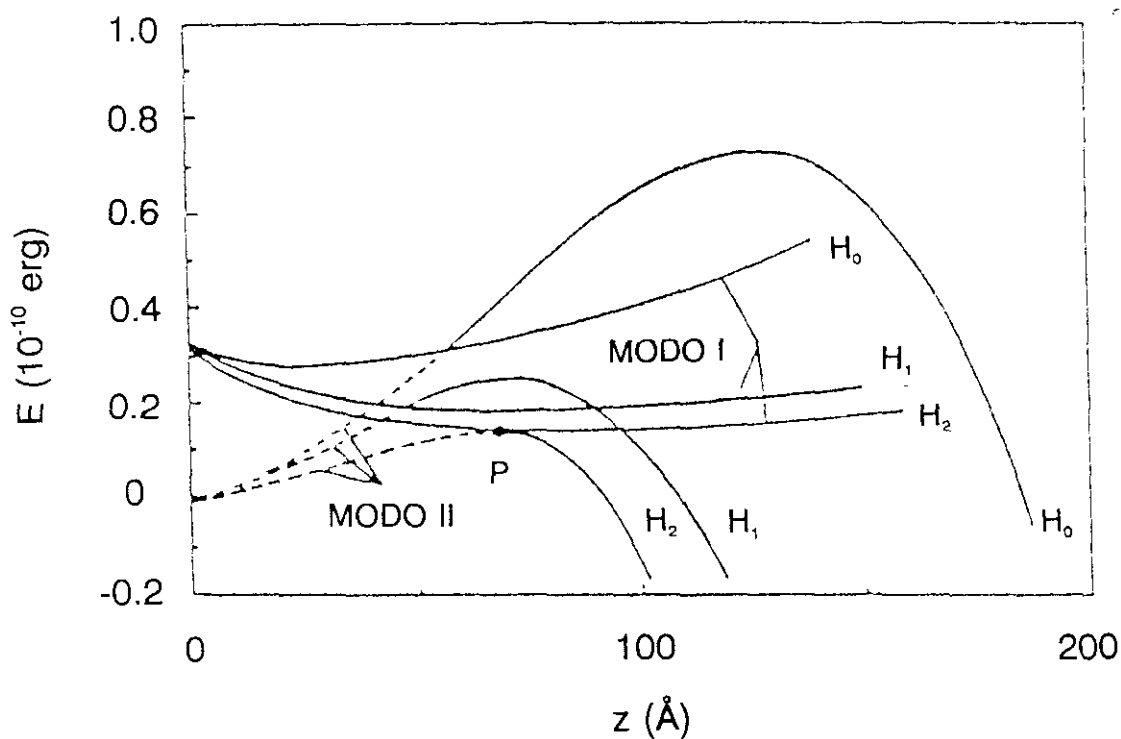


Figura 1.5: Variación de la energía, para los dos modos de crecimiento de un núcleo cónico, en función de la altura ( $z$ ) del cono [1.5].



$$K(z) = K_1 - \Delta K_1 / ch^2 (z/r_0) \quad (1.6)$$

donde  $\Delta K_1$  es el incremento de la anisotropía en el centro del defecto y  $r_0$  la semianchura a la semialtura del defecto. Si la anisotropía del defecto es despreciable:

$$H_n \sim H_A * \delta / \pi r_0 \quad (1.7)$$

y el campo de propagación es:

a). Para  $2\pi r_0 \geq \delta$

$$H_p \sim H_A * 2\delta / 3\pi r_0 \quad (1.8)$$

b). Para  $2\pi r_0 < \delta$

$$H_p \sim H_A * \pi r_0 / \delta \quad (1.9)$$

En estos casos  $H_p < H_n$ , por lo que el mecanismo que domina en este modelo es la nucleación del dominio de imanación invertida.

### *B). Modelos de conmutación controlada por enganche de las paredes.*

Los modelos clásicos de estudio de materiales en los que la coercitividad está dominada por el enganche de las paredes consisten en la caracterización de la función  $\gamma(z)$  que da la energía de la pared en función de su posición y en el estudio de sus máximos y mínimos locales. En estos modelos se considera que las paredes son indeformables, y que las dimensiones de estos mínimos son grandes frente a la anchura de la pared. En este modelo el campo coercitivo se define como:

$$H_c = \max(H_{c_{locales}}) \propto \max \nabla \gamma(z) \quad (1.10)$$

Actualmente en el estudio de la interacción de las paredes con los centros de anclaje se describe a las paredes como membranas deformables. Debido a la acción del campo aplicado la pared se curva y aumenta de este modo su superficie. El

campo que es necesario aplicar para que la pared se desenganche de uno de estos centros es función de la fuerza recuperadora ejercida por la pared y el área de la pared enganchada por un determinado punto de enganche [1.14]. Hay que considerar que el valor del área de la pared enganchada disminuye con el aumento de la densidad de centros de enganche (densidad de defectos). En el caso particular de una densidad uniforme de defectos  $H_c$  sería cero. Del mismo modo, podría decirse que el enganche de la pared es debido a la fluctuación de la densidad de defectos en un material. En 1988 Gaunt [1.15] determinó que la densidad de defectos necesaria justificar valores significativos del campo coercitivo era de  $\rho \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , lo que sugiere que los valores altos de campo coercitivo en los que éste está controlado por el enganche de las paredes sólo pueden estar originados por defectos planares.

Considerando defectos planares, y empleando un modelo unidimensional en el que la pared al desplazarse se encuentra con un defecto de anchura  $d$  en el que la anisotropía y el canje son diferentes al resto del material, se obtiene un valor máximo del campo coercitivo  $H_{pin} \sim 0.3 H_A$  para un valor de la anchura de la pared del orden a la dimensión del defecto [1.11].

### *C). Modelos de propagación de paredes.*

En los modelos anteriores en ningún momento se ha tenido en cuenta el aumento de la superficie de la pared que se produce al propagarse el núcleo. Este aumento de la superficie supone un incremento de la energía de la pared, que en muchos casos impide la expansión de la misma. Este fenómeno es el responsable de otro de los mecanismos de coercitividad de los materiales.

Un modelo simplificado que estudia el crecimiento de estos núcleos consiste en considerar que el núcleo tiene forma cónica y dos modos de propagación diferentes [1.5]:

- MODO I: Crecimiento del núcleo a  $r = \text{cte}$
- MODO II: Crecimiento del núcleo manteniendo la relación  $z/r = \text{cte}$ .

donde  $r$  es el radio de la base del cono y  $z$  su altura.

Energéticamente se comprueba que a bajos campos el MODO I es el más favorable para la propagación del núcleo. Sin embargo, para

$$H = \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\delta}{r_0} H_A \quad (1.11)$$

donde  $\delta$  es la anchura de la pared y  $r_0$  el radio inicial del núcleo, las curvas que describen la variación de la energía son tangenciales en un punto P (ver figura 1.5 [1.11]) que corresponde al mínimo en el MODO I y al máximo en el MODO II (cono de volumen máximo manteniendo la superficie constante). Este valor de campo define  $H_p$ , pues a partir de él, el núcleo se podrá expandir indefinidamente sin necesidad de superar ninguna barrera de energía.

Mediante este modelo, y para  $\delta \sim r_0$ , se obtienen campos coercitivos  $H_c \sim 0.4 H_A$

#### *D). Modelo de estructuras intergranulares inducidas por canje.*

Los estudios del acoplamiento intergranular por canje muestran como la desviación de los momentos magnéticos a ambos lados de la interfase, desde sus ejes fáciles locales, constituye un modo efectivo de invertir la imanación a campos bajos [1.7].

Un modelo sencillo que muestra como el acoplamiento intergranular mediante canje disminuye el campo necesario para invertir la imanación de granos monodominios saturados, consiste en analizar la interacción entre 2 momentos atómicos idénticos  $m$  ( $m = \mu_B g S$ ) a 0 K. Considerando que estos momentos están sujetos a una anisotropía uniaxial proporcional a  $D$ , que las direcciones de los 2 ejes fáciles son perpendiculares y que su acoplamiento mediante canje es  $JS^2$ , si se aplica un campo  $H$  antiparalelo a la dirección de uno de estos momentos, la energía libre del sistema se expresa de la forma [1.7]:

$$E_T = D \sin^2 \theta_1 + D \sin^2 \theta_2 - 2JS^2 \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_1 - \theta_2\right) - \mu_0 m H \cos(\pi - \theta_1) - \mu_0 m H \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta_2\right) \quad (1.12)$$

donde  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son los ángulos formados por cada momento con su correspondiente eje fácil. La configuración de equilibrio a campo cero es  $\theta_1 = \theta_2 = (1/2) \arctg(2JS^2/D)$ . Para un valor  $a = JS^2/D$  de 3, que es el valor correspondiente a la fase  $Nd_2Fe_{14}B$ , el ángulo que forman estos ángulos con la dirección del eje fácil es de  $40^\circ$ . Al aplicar un campo magnético, los momentos se desviarán hacia la dirección de este campo. Para valores  $a=3$  el campo que es necesario aplicar para producir la inversión de la imanación queda reducido a  $\sim 0.05 H_A$ .

Un modelo más realista sería el considerar un plano infinito como interfase entre dos granos adyacentes y saturados de material ferromagnético duro. Los ejes fáciles locales de ambos granos son paralelos a la interfase y perpendiculares entre sí, por lo que las interacciones magnetostáticas pueden ser ignoradas. A través de la interfase los pares atómicos están acoplados mediante un canje proporcional a  $\gamma A$ , donde  $\gamma$  es un coeficiente fenomenológico que tiene en cuenta las variaciones de la interacción de canje asociada a la presencia de desajustes de la red en la interfase, dislocaciones o segundas fases intergranulares, y que para granos desacoplados tomaría el valor cero. Considerando 20 planos atómicos (número suficiente para describir totalmente la transición, en dirección, de los momentos magnéticos entre los dos granos) y empleando como valores de los parámetros  $\gamma=0.8$  y  $a=3$ , el valor calculado del campo coercitivo es de  $H_c \sim 0.45 H_A$ .

## 1.2. SISTEMA Nd-Dy-Fe-B.

### 1.2.1. Justificación de la elección del sistema Nd-Dy-Fe-B.

El descubrimiento simultáneo en Japón y en Estados Unidos (en 1983) de un nuevo material magnéticamente duro, conteniendo neodimio, hierro y boro atrajo de inmediato la atención de la comunidad científica, principalmente por el hecho de que se trataba de un material libre de Cobalto, y por tanto con gran potencial desde el punto de vista económico [1.16-17], motivado por el hecho de que presentan unas propiedades magnéticas que les convierten en los materiales, hoy día disponibles, más adecuados para la fabricación de imanes permanentes de altas prestaciones. En particular el Nd-Fe-B, presenta los valores más elevados alcanzados hasta el momento para el producto de energía máximo  $(H*B)_{max}$  ( $350 \text{ kJ/m}^3$ ) [1.18]. De este modo, es posible alcanzar una capacidad de almacenamiento de energía de hasta un 75% mayor que la correspondiente a las aleaciones del tipo SmCo (materiales que hasta los primeros años de los 80 detentaban los records de dureza magnética). Por otra parte, los campos coercitivos  $H_c$  típicos (1-2 T dependiendo del procesado) son perfectamente capaces de mantener los valores de remanencia del orden de 1.2T en materiales anisótropos.

En este trabajo se va a estudiar la influencia de la sustitución parcial o total del Nd por Dy en las propiedades extrínsecas e intrínsecas de este tipo de materiales. La elección del Dy como elemento sustitucional del Nd, frente a otros posibles elementos de tierra rara, se realizó teniendo en cuenta los estudios previos sobre las propiedades intrínsecas de monocristales de la fase  $TR_2Fe_{14}B$  (TR = Tierra rara), pues como es bien sabido son estas propiedades las que inicialmente determinan el comportamiento histerético de los imanes permanentes [1.19]:

El monocristal de  $Dy_2Fe_{14}B$  presenta una anisotropía magnetocristalina (a temperatura ambiente) muy elevada ( $H_A \sim 15 \text{ T}$ ) sólo superada por la del  $Tb_2Fe_{14}B$

( $H_A \sim 22$  T) (ver figura 5.3). Este valor del campo de anisotropía supone multiplicar por dos la anisotropía del  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $H_A \sim 7.3$  T), por lo que en principio es de esperar que los valores de campo coercitivo se incrementen de modo considerable.

Aunque la temperatura de Curie de la fase  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $T_c = 325$  °C) es sólo ligeramente superior a la de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $T_c = 312$  °C). La temperatura máxima de uso de materiales basados en el Dy será considerablemente más alta por los presumiblemente mayores valores de coercitividad. Sin embargo, la imanación de saturación de la fase  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a temperatura ambiente (0.71 T) es muy inferior a la de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (1.6 T). En la sustitución del Nd por Dy la remanencia disminuye, a la vez que aumenta el campo coercitivo, por lo que el producto de la energía no cambia significativamente.

### **1.2.2. Procesos de preparación de materiales empleados.**

En el comportamiento histerético de los imanes permanentes, como ya se ha visto, no sólo son importantes las propiedades intrínsecas que presentan, sino que los valores de los parámetros que dan cuenta de la dureza magnética están muy ligados a las características microestructurales presentes en el material. Los procesos metalúrgicos empleados para producir un imán permanente deben permitir algún grado de control de la morfología y el tamaño de los granos de la fase principal, sobre la estructura de las fases secundarias y sobre los defectos (como precipitados de segundas fases), pues todos estos hechos pueden influir en el valor de los parámetros de dureza magnética del material.

Debido a esto, es frecuente el uso de técnicas que permitan formar fases amorfas o fase metaestables, pues mediante tratamientos térmicos es posible acceder a un amplio rango de microestructuras diferentes, y en el caso de fases amorfas obtener microestructuras altamente homogéneas, lo que abre la posibilidad de optimizar sus propiedades extrínsecas, e incluso la fabricación de materiales a medida.

Por todo ello, los métodos de obtención que se han empleado para la preparación de las muestras de Nd-Dy-Fe-B fueron el aleado mecánico y el "melt-spinning" (proceso de enfriamiento ultrarrápido de la aleación fundida. Se empleará el nombre en inglés pues no tiene una traducción clara y el nombre de enfriamiento ultrarrápido no puede ser empleado ya que con él se denominan diferentes métodos de obtención).

## REFERENCIAS

- [1.1] Weiss, J. Phys. 6 (1907) p. 661
- [1.2] Barkhausen, Phys. Z. 20 (1919) p. 401
- [1.3] C. Kittel, Rev. Mod. Phys. 21 (1949) p. 541
- [1.4] E.C. Stoner and E.P. Wolfarth, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) 240A (1948) p. 599
- [1.5] D. Givord, Q. Lu and M.F. Rossignol, "Science and Technology of nanostructured Magnetic Materials", Ed. by G.C. Hadjipanayis and G.A. Prinz, (Plenum Press, New York), NATO ASI Series B, Vol 259 (1991) p. 635
- [1.6] W.F. Jr Brown, Rev. Mod. Phys. 17 (1945) p. 15.
- [1.7] A. Hernando, I. Navarro and J.M. González, Europhysics Lett. 20 (1992) p.175
- [1.8] H. Kronmüller, "Science and Technology of nanostructured Magnetic Materials", Edited by G.C. Hadjipanayis and G.A. Prinz, NATO ASI Series B, Vol 259 (1991) p. 657.
- [1.9] H. Kronmüller and H.R. Hilzinger, J. Magn. Magn. Matter. 2 (1976) p. 3
- [1.10] A. Aharoni, Phys. Rev. 119 (1960) p. 127
- [1.11] D. Givord, Q. Lu, P. Tenaud and T. Viadeu. "Coercivity Analysis in Hard Magnetic Materials. Applications to R-Fe-B Magnets".
- [1.12] C. Abraham and A. Aharoni, Phys. Rev. 120 (1960) p. 1576.
- [1.13] H. Kronmüller, Phys. Stat. Sol. (b) 144 (1987) p. 385.

- [1.14] M. Kersten, Phys. Z. 44 (1943) p. 63.
- [1.15] D. Givord, Q. Lu, P. Tenaud and T. Viadeu. "Coercivity Analysis in Hard Magnetic Materials. Applications to R-Fe-B Magnets" (No publicado).
- [1.16] M. Sagawa et al., J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083-2087.
- [1.17] J.J. Croat et al., Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 148-149.
- [1.18] K.H.J. Buschow et al., "Intrinsic and extrinsic magnetic properties of substituted  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alloys and magnets". Final report of CEAM project.
- [1.19] K.H.J. Buschow, Materials Science Report, 1 (1986) 1.



## 2. PREPARACION Y PROCESADO DE LAS MUESTRAS .

De las técnicas más empleadas para la obtención de material masivo de la fase  $(\text{Nd-Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (pulvimetalurgia [2.1], "melt spinning" [2.2] y aleado mecánico [2.3]) en este trabajo se han empleado las dos últimas por su carácter de técnicas de no equilibrio.

Mediante la técnica de aleado mecánico, además de preparar muestras de Nd-Dy-Fe-B, se prepararon muestras de los sistemas binarios Nd-Fe y Sm-Fe. El objetivo del estudio de estos sistemas es conocer las fases formadas durante el proceso de molienda y mediante tratamientos térmicos. El estudio de estos sistemas binarios permite tener un conocimiento previo de algunas características microestructurales que van a estar presentes en sistemas ternarios. El sistema binario Nd-Fe es precursor de la fase  $(\text{Nd-Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , mientras el polvo de Sm-Fe formado tras el aleado mecánico es el mejor precursor de la fase magnética dura  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  [2.4] después de tratamientos térmicos y nitrogenación.

Un inconveniente de estos materiales es la alta reactividad de las tierras raras y sus aleaciones, y la crítica dependencia de las propiedades magnéticas con la composición química, siendo necesaria la supresión efectiva de contaminantes durante la preparación de la aleación. En particular debe evitarse la oxidación de los compuestos de tierra rara. Esto supone que durante su preparación será necesario trabajar en vacío o en atmósfera inerte.

En este capítulo se van a describir las dos técnicas de preparación elegidas, las composiciones, condiciones de obtención de las muestras y el dispositivo empleado para la realización de los tratamientos térmicos.

## **2.1 "MELT SPINNING".**

### **2.1.1.Descripción del proceso de enfriamiento ultrarrápido.**

La solidificación rápida de una aleación en fase líquida tiene como principal propósito el obtener materiales con pequeño tamaño de grano, el aumentar el rango de solubilidad de una aleación (respecto a las técnicas de obtención en equilibrio) y la formación de fases amorfas o de fases cristalinas metaestables.

Cuando se enfría una aleación desde la fase líquida, al llegar a la temperatura de fusión  $T_m$  se produce la nucleación de cristales. Si se permite al sistema alcanzar el equilibrio inmediatamente después se produce el crecimiento de estos núcleos. Sin embargo, si el líquido es enfriado rápidamente se produce su subenfriamiento manteniéndolo en una situación metaestable. Cuando el ritmo de enfriamiento es suficientemente elevado, se llega a evitar la cristalización debido a que la movilidad atómica disminuye tan rápidamente que no es posible alcanzar el equilibrio termodinámico. Esto supone la formación de una fase amorfa. La estructura de esta fase amorfa no es única para una misma aleación, sino que depende del ritmo de enfriamiento empleado [2.5].

El ritmo de enfriamiento necesario para que un líquido amorfice depende del tipo de enlace del material. En un enlace metálico, no direccional, el ritmo con el que los átomos o moléculas se reordenan para alcanzar el equilibrio termodinámico durante el enfriamiento es muy rápido, mientras que en un enlace covalente, direccional, para alcanzar el equilibrio se requieren tiempos mucho más largos. De este modo se explica que líquidos no metálicos, como silicatos y polímeros orgánicos,

amorficen con ritmos de enfriamiento de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , mientras que la mayoría de las aleaciones metálicas requieran ritmos de  $10^6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ .

Por tratarse de fases de no equilibrio, un posterior tratamiento térmico permitire controlar la formación de fases por cristalización de la fase amorfa y modificar la microestructura, siendo posible optimizar las propiedades físicas del material final que dependen de la misma.

De las diferentes técnicas desarrolladas para conseguir ritmos de enfriamiento capaces de amorfizar una aleación metálica se empleó la técnica de "melt spinning".

### **2.1.2. Descripción de la técnica de "Melt spinning" y parámetros que intervienen.**

La técnica de enfriamiento ultrarrápido conocida como "melt-spinning" fue originalmente desarrollada en 1960 por Duwez [2.6] para producir aleaciones metálicas amorfas. En ella, una aleación previa del material a preparar (denominada aleación madre), se funde por medio de un horno de inducción en el interior de un crisol, que generalmente es de cuarzo (ver figura 2.1). La aleación fundida se inyecta mediante un gas inerte a presión a través de un pequeño orificio que hay en la parte inferior del crisol. El líquido inyectado cae sobre una rueda que gira a alta velocidad y que actúa como foco térmico enfriando la muestra. De este modo el material solidifica, y debido al breve intervalo de tiempo que transcurre desde que pasa de la temperatura de fusión a la temperatura ambiente (un milisegundo), la solidificación se produce a un ritmo de enfriamiento del orden de  $10^6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ .

En esta técnica, los factores que influyen en el ritmo de enfriamiento de la muestra son la hidrodinámica del chorro de líquido fundido que cae sobre la rueda, el contacto térmico entre el líquido y la superficie de la rueda, y el ritmo efectivo de absorción de energía por el foco térmico. Los parámetros que por tanto controlan este proceso de obtención son: la velocidad y condición de la superficie de la rueda, el tamaño del orificio del crisol, la distancia del crisol a la superficie de la rueda, la

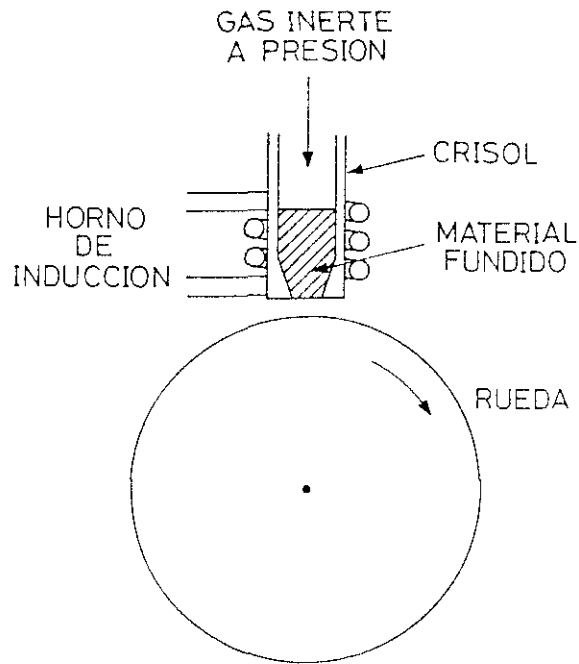


Figura 2.1: Esquema del sistema de preparación de muestras mediante la técnica de "melt-spinning".

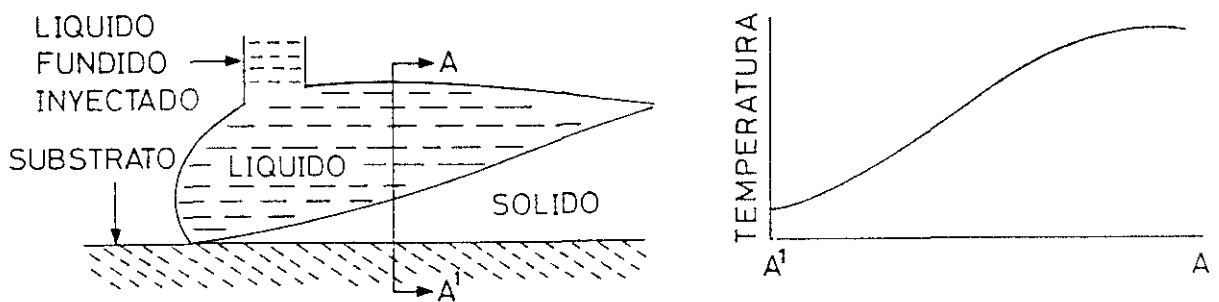


Figura 2.2: [2.7] Esquema de la gota de aleación fundida cuando entra en contacto con la superficie de la rueda, que gira a alta velocidad. además se muestra la variación de la temperatura a lo largo de la sección AA'.

presión del gas de inyección y la temperatura de expulsión.

La variación de uno cualquiera de estos parámetros actuará cambiando el ritmo de enfriamiento del material, y por tanto modificando las fases presentes y la microestructura. Una alta velocidad de giro de la rueda está asociada con altos ritmos de enfriamiento, y por tanto con la obtención de material amorfo, ya que se maximiza el área del líquido fundido que entra en contacto con la superficie de la rueda. Por el contrario, la baja velocidad de giro de la rueda está asociada con menores ritmos de enfriamiento y con la obtención de material microcristalino. Además, la mayor parte del líquido fundido no entra en contacto directo con la superficie de la rueda, por lo que el ritmo de enfriamiento variará a lo largo de la sección transversal de la muestra. El líquido al hacer contacto con la rueda forma una gota como muestra la figura (2.2) [2.7]. En dicha figura también puede observarse el gradiente de temperatura de la muestra en la dirección perpendicular a la superficie de la rueda. Estos diferentes ritmos de enfriamiento a lo largo de la sección de la muestra van a dar lugar a un material heterogéneo con microestructuras y fases diferentes.

### **2.1.3. Preparación de la aleación madre.**

Al preparar una aleación mediante la técnica de "melt spinning" es muy importante que el material a inyectar sobre la rueda sea homogéneo, de modo que el material finalmente obtenido sea también homogéneo y de composición semejante a la nominal. Esta homogeneidad se asegura si en el momento de la inyección todo el material está en fase líquida, lo cual puede ser de difícil realización en el caso de materiales que funden peritéticamente, como es nuestro caso. Por este motivo, se parte de una aleación previa, conocida como aleación madre, en la que los elementos que la constituyen ya han reaccionado químicamente.

Para la preparación de la aleación madre se empleó un horno de inducción con crisol frío. Este dispositivo consta de unas espiras, refrigeradas por agua y por las que pasa corriente de alta frecuencia, en cuyo interior hay un crisol de cobre, también

refrigerado por agua, que contiene al material a fundir. La alta frecuencia que pasa por las espiras induce corrientes en la muestra y sobre el crisol de Cu. Debido al especial diseño con que está construido el crisol, las corrientes inducidas sobre el mismo generan campos magnéticos que producen la levitación del material fundido. Esto hace que este dispositivo sea especialmente interesante, ya que al no haber contacto entre el crisol y la aleación fundida no habrá contaminación de la muestra por parte del crisol.

Para evitar la oxidación de las muestras durante la fusión, este sistema está además equipado con un dispositivo para trabajar en vacío o en atmósfera inerte. En particular, se realizaron tres lavados con argón previos a la fusión y finalmente se fundió el material con una presión de argón de 150 mbar.

Debido a que la fusión se produce por corrientes inducidas, como material de partida se emplearon trozos de material masivo de los distintos elementos que constituyen la aleación. Su colocación en el interior del crisol de cobre se realizó de modo que las piezas de boro no tocasen a las de tierra rara, pues de lo contrario se formarían boruros de Nd y Dy, compuestos con muy alto punto de fusión, con lo que se dificultaría la preparación de la aleación. Con objeto de conseguir una colada final homogénea la fusión se realizó lentamente y se repitió varias veces.

Siguiendo este procedimiento se realizaron coladas con composición nominal  $\text{Nd}_{15-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ , siendo  $x = 3, 6, 9, 12$  y  $15$ . (en tanto por ciento atómico)

#### **2.1.4 Preparación de las muestras mediante "melt spinning".**

Una vez obtenida una aleación madre homogénea, se procedió a la preparación de las muestras por la técnica de "melt spinning", anteriormente descrita. Para ello se fundió la aleación madre en el interior de un crisol de cuarzo por medio de un horno de inducción. Este horno tiene un generador de alta frecuencia que suministrada la corriente que pasa por unas espiras de cobre refrigeradas por agua.

Para impedir la oxidación de la muestra durante la fusión, este sistema se encuentra encerrado en el interior de una campana de vacío. Antes de comenzar el proceso de fusión se efectuaron 4 lavados de la atmósfera de dicha campana con argón, para finalmente trabajar con una presión de argón de 1000 mbar.

Los crisoles de cuarzo empleados tienen forma cilíndrica, con un diámetro interno de 12 mm, pared de 1.5 mm, y un orificio en su parte inferior de forma rectangular cuyas dimensiones para los distintos crisoles empleados oscilan entre 1.8-2 mm x 0.48-0.6 mm. Está situado en el interior de unas espiras de cobre, y por encima de una rueda de acero inoxidable de 177 mm de diámetro. La fusión de la aleación madre se realiza a unos centímetros por encima de la rueda. Una vez fundida, se ajusta la parte inferior del crisol a 4 mm de la rueda (que gira a miles de rpm). La inyección de la colada fundida sobre la rueda se hace incrementando bruscamente la presión de argón (450 mbar) sobre el crisol. Para desplazar este crisol desde la zona de fusión a la posición de inyección se empleó un dispositivo neumático acoplado a la parte superior del crisol. La temperatura de la muestra se mide por medio de un pirómetro óptico conectado a un registrador. Para las composiciones preparadas la fusión ocurre entre 1120 y 1190 °C, por lo que la inyección sobre la rueda se realizó a 1400 °C con objeto de asegurarnos que todo el material está en fase líquida. La velocidad de giro de la rueda se mide con un estroboscopio.

Para cada composición se prepararon muestras con una velocidad tangencial en la superficie de la rueda de  $v = 8, 14, 22$  y  $30$  m/s con objeto de estudiar la variación de la microestructura con la velocidad de la rueda.

La nomenclatura empleada para designar a las muestras preparadas es la siguiente: % atómico de Dy / velocidad de la rueda . Es decir, la muestra 3/8 tiene un 3% at. de Dy y fue preparada empleando una velocidad de la rueda de 8 m/s.

### **2.1.5. Morfología.**

Mediante la técnica de "melt spinning" el material que se obtuvo está formado fundamentalmente por escamas. La mayoría de las escamas tienen una anchura que varía de 2 a 3 mm (con la excepción de algunas escamas de unos 0.5 mm de ancho, y otras más anchas de hasta 6 mm de ancho para las composiciones ricas en Dy y con altos ritmos de enfriamiento), dependiendo de las dimensiones del agujero del crisol de cuarzo empleado en cada tirada. Su espesor es variable, siendo de unas 20  $\mu\text{m}$  en los lados y de 35  $\mu\text{m}$  en el centro de la escama, y su longitud es de  $\sim 10$  mm. Estas escamas resultan ser extremadamente frágiles.

## **2.2. ALEADO MECANICO**

### **2.2.1. Descripción de la técnica.**

El aleado mecánico fue desarrollado en 1966 en los Laboratorios de Investigación Paul D. Merica de la Compañía de Níquel Internacional como parte de un programa cuyo objetivo era producir una superaleación de níquel para aplicaciones en turbinas de gas [2.8]. Este proceso fue denominado "milling-mixing" (mezclado por molienda). Fue a finales de los años 60 cuando Ewan C. MacQueen acuñó el término de aleado mecánico ("mechanical alloying") en una patente de la citada compañía [2.9].

El aleado mecánico es un proceso de molienda a alta energía, utilizado para la producción de compuestos metálicos en forma de polvo con una microestructura controlada. Generalmente se emplea un molino de bolas. Partiendo de una mezcla de polvo o fragmentos de elementos puros, la aleación se consigue mediante la repetida soldadura y fractura de las partículas de polvo, debido al atrapamiento entre las bolas y las paredes del recipiente. En las etapas iniciales del proceso el polvo metálico es todavía blando (desde el punto de vista de las propiedades mecánicas) y tiende a soldarse. Si el proceso continúa el polvo se endurece y su capacidad de deformación



sin fracturarse decrece. Pasado un tiempo, la tendencia a soldarse y la tendencia a fracturarse llegan a un equilibrio y el tamaño de las partículas de polvo alcanza un valor prácticamente constante. Este polvo, compuesto por pequeñas partículas soldadas tienen una característica estructura laminar (ver figura 2.3 [2.10]). Si el proceso continúa, el tamaño de partícula disminuye ligeramente y se refina la estructura interna. El espesor de las láminas va disminuyendo debido a los repetidos impactos con las bolas, y al mismo tiempo el número de láminas en cada partícula aumenta. Tras largos tiempos de molienda, y debido al endurecimiento, esta tendencia al refinamiento de la estructura interna decrece [2.11].

El uso de esta técnica permite alear metales con muy diferentes puntos de fusión. Esto es difícil de conseguir empleando técnicas convencionales pues aunque en fase líquida ambos metales formen una solución, en el enfriamiento el metal con menor punto de fusión tiende a segregarse. También permite aumentar el rango de solubilidad entre dos metales, y obtener fases amorfas, fases metaestables y fases que no son accesibles mediante otras técnicas.

Uno de los requisitos necesarios para preparar una aleación mediante este procedimiento es el incluir al menos un metal dúctil que actúe como aglomerante y mantenga unidos a los otros elementos. Los metales que generalmente se emplean son el Ni, Cu, Fe, Al, e incluso algunos metales generalmente frágiles como el Cr. Incluso materiales frágiles, bajo el estado de extrema compresión axial que se produce cuando las partículas de polvo son atrapadas entre las bolas, son capaces de deformarse plásticamente antes de la fractura. También se han empleado compuestos como óxidos, carburos, nitruros, alúminas, y elementos como el C o el B, e incluso es posible introducir  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ... modificando la atmósfera empleada durante la molienda [2.9].

En 1983 Koch y col. [2.12] demostraron que partiendo del material en forma de polvo, y gracias a las reacciones de estado sólido que se producen entre las láminas ultrafinas durante el proceso de aleado mecánico, era posible preparar aleaciones amorfas.

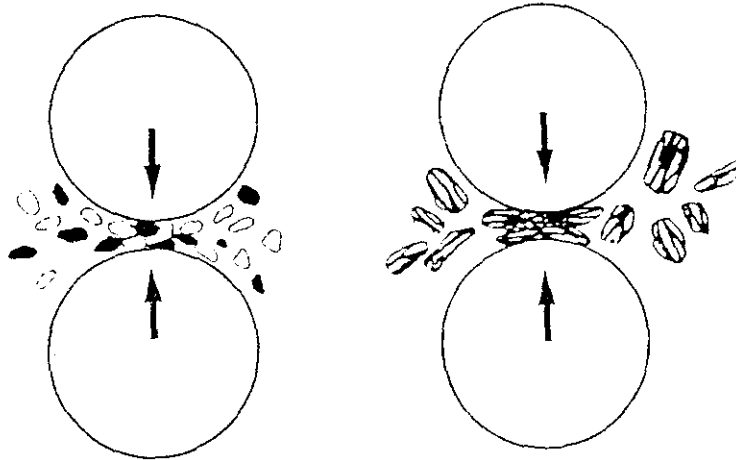
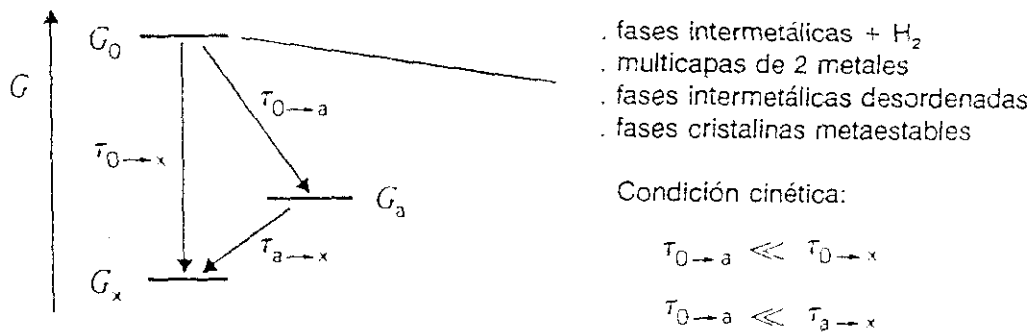


Figura 2.3: [2.10] Formación de las partículas de polvo con estructura laminar, después de las repetidas soldaduras y fracturas debidas al atrapamiento entre las bolas.



Favorecida energeticamente: fase intermetálica  
 Favorecida cinéticamente: fase amorfa

Figura 2.4: [2.10] Esquema de las condiciones cinéticas necesarias para la formación de material amorfo mediante reacciones de estado sólido.

La formación de amorfo mediante las reacciones de estado sólido se basa en la existencia de un alto desorden cristalino a partir del cual se hace posible la transición al estado amorfo. Aunque energéticamente es favorable la formación de una fase cristalina de equilibrio (pues es la de menor energía libre [\*]), es la cinética del proceso la que determina la formación de una fase amorfa o cristalina. Se formará una fase amorfa si tanto el tiempo de transformación del estado de alta energía de fases intermetálicas desordenadas formado tras la molienda al estado cristalino de mínima energía como el de transformación del estado amorfo al cristalino de mínima energía son mucho mayores que el tiempo de transformación del estado de alta energía al estado amorfo [2.10] (ver figura 2.4), siempre y cuando la temperatura a la que tiene lugar el proceso no sea superior a la de cristalización de la fase amorfa y sea suficiente para permitir la difusión.

La figura (2.5) [2.14] muestra el diagrama de fases en equilibrio del sistema Fe-Zr y una comparación de los rangos de formación de fase amorfa en muestras aleadas mecánicamente y las obtenidas mediante "melt spinning".

La zona de solapamiento entre ellas es muy pequeña. Mientras que la amorfización mediante el enfriamiento rápido es posible en las proximidades de un eutéctico profundo, en el aleado mecánico ocurre cuando la interdifusión de los elementos es máxima.

---

(\*) Termodinámicamente, el valor de la función energía libre  $G$  es el criterio empleado para predecir la espontaneidad de una reacción a presión y temperatura constantes [2.13]. Una reacción estará termodinámicamente prohibida cuando  $\Delta G > 0$ . Si  $\Delta G = 0$ , el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico y la reacción no tiene lugar en ninguna dirección preferente. Por el contrario, la reacción se producirá cuando  $\Delta G < 0$ . El que una reacción esté permitida por la termodinámica no quiere decir que forzosamente se realice. Si su velocidad de reacción es aproximadamente cero, la reacción será tan lenta que prácticamente no se realiza.

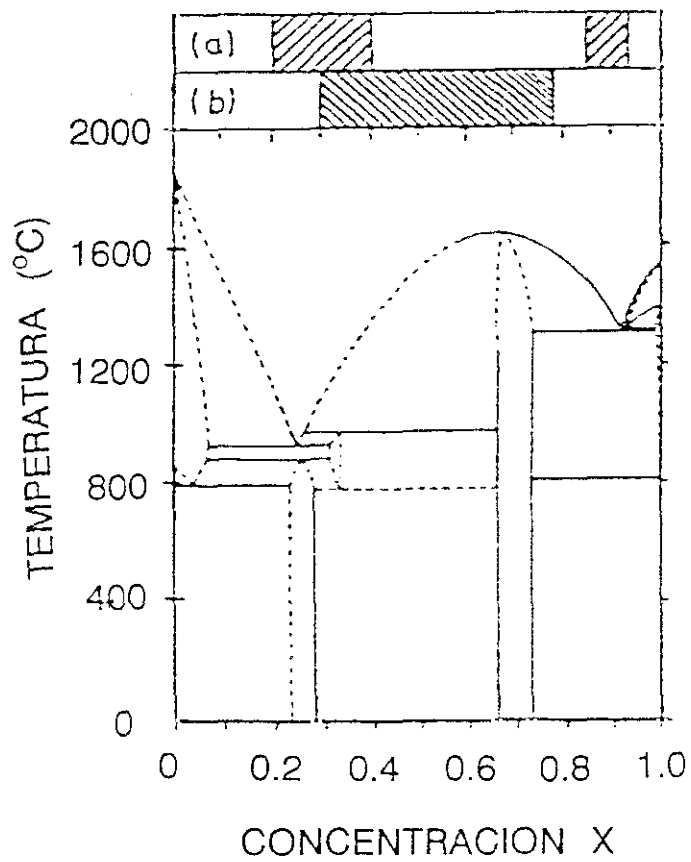


Figura 2.5: [2.13] Diagrama de fases del sistema Fe-Zr en el que se incluyen los rangos de formación de amorfo mediante las técnicas (a) de "melt-spinning" y (b) de aleado mecánico.

### 2.2.2. Preparación de las muestras y parámetros que intervienen.

Como se ha dicho anteriormente, el aleado mecánico es un proceso de molienda a alta energía. Generalmente se parte de elementos puros en forma de polvo, aunque también es posible partir de polvo de material ya aleado, en cuyo caso esta técnica recibe el nombre de "mechanical grinding".

Para evitar la oxidación de la muestra debido al oxígeno residual presente durante la molienda se suele trabajar empleando una atmósfera inerte (generalmente argón de gran pureza). Esto se consigue realizando toda la manipulación del polvo en el interior de una caja de guantes con la atmósfera deseada. En ella, el polvo de partida se pesa y se mezcla con la composición nominal que se desea preparar, y se introduce en un jarro o contenedor, junto con las bolas que realizarán la molienda. Una vez sellado este jarro, se comienza el proceso de aleado empleando un molino de bolas (El molino que se empleó es un molino de bolas conocido como molino planetario. En él los jarros, que están acoplados a los extremos de un plato portador, giran sobre su eje. A su vez, este plato portador gira sobre su eje pero en sentido contrario al de giro de los jarros, como muestra la figura 2.6).

Los parámetros que intervienen en el proceso son el tiempo de molienda y la energía intercambiada entre las bolas y las partículas de polvo cuando éstas quedan atrapadas entre las bolas y las paredes del recipiente. Burgio y colaboradores [2.15] han elaborado un modelo de la energía transferida en un molino planetario. Deducen una expresión para la energía total transferida por el molino al sistema que es proporcional al número de bolas  $N_b$  multiplicado por la energía transferida por una única bola  $E_b'$ :

$$E_t = K * N_b * E_b' \quad (2.1)$$

donde K es una constante que tienen en cuenta la frecuencia de choques y por lo tanto depende de la velocidad de rotación. La energía transferida por una única bola depende a su vez de la masa de las bolas  $m_b$ , de la velocidad de la bola en el

momento del choque  $v_b$  (que depende de las velocidades de giro  $\Omega$  y  $\omega$ ) y de un factor  $\phi_b$  que tiene en cuenta el grado de llenado del jarro:

$$E_b = \frac{1}{2} * m_b * v_b^2 * \phi_b \quad (2.2)$$

De la influencia de estos parámetros en el proceso de aleado mecánico se sabe que el desorden aumenta con el tiempo de molienda. Cuando el sistema permita la amorfización, a medida que se incremente este tiempo aumentará la cantidad de fase amorfa formada. En la figura (4.10) se muestran los difractogramas de rayos X realizados sobre muestras de composición nominal  $Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{76}B_8$  que han sido aleadas mecánicamente empleando diferentes tiempos de molienda. En ella se observa como con 30 horas de molienda junto con los picos pertenecientes al  $\alpha$ -Fe y las tierras raras hay una fase amorfa (halo), y como al incrementarse el tiempo de molienda aumenta la proporción de fase amorfa a la vez que disminuyen las intensidades de los picos de las fases cristalinas. En cuanto a la intensidad de molienda, puede citarse como ejemplo los estudios de Eckert y col. [2.16] de su influencia sobre la formación de fases amorfas. En el sistema binario Ni-Zr observaron que el empleo de una intensidad baja de molienda no permitía la amorfización completa, mientras que sí era alcanzable para una intensidad de molienda media. En cuanto a una intensidad de molienda alta, la energía transferida a las partículas de polvo durante las colisiones era tan grande que se producía incluso la cristalización de la fase amorfa formada.

### **2.2.3. Sistemas binarios Nd-Fe y Sm-Fe preparados mediante aleado mecánico.**

El estudio de los sistemas binarios Nd-Fe y Sm-Fe preparados mediante la técnica de aleado mecánico es interesante pues permite conocer el comportamiento de las fases posiblemente presentes en sistemas más complicados. A esto habría que añadir que el valor de la energía libre de estos sistemas binarios es muy próximo a cero (+1 KJ/mol para el sistema Nd-Fe y -2 KJ/mol para el sistema Sm-Fe [2.17]),

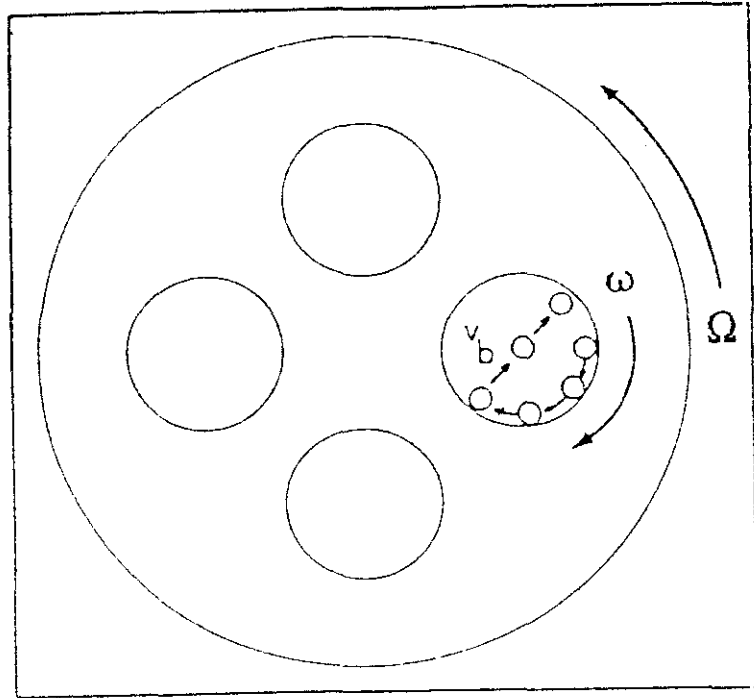


Figura 2.6: [2.15] Esquema del molino planetario empleado.  $\Omega$  y  $\omega$  son las velocidades angulares del plato portador y de los jarros respectivamente, mientras que  $v_b$  es la velocidad de la bola abandonando la pared.

por lo que no se sabe a priori si es posible la formación de una aleación después de la molienda.

Las composiciones nominales empleadas para el estudio de los sistemas binarios Nd-Fe y Sm-Fe preparados mediante la técnica de aleado mecánico se eligieron de modo que la proporción entre la tierra rara y el Fe fuese del orden de la correspondiente a la fase  $TR_2Fe_{14}B$ . Las muestras preparadas tienen como composición nominal  $Nd_xFe_{100-x}$ , (con  $x=5, 11.5, 23$  y  $30$ ) y  $Sm_xFe_{100-x}$  (para  $x=5, 10.5, 11.5, 12.5, 13.5, 14.5, 25$  y  $30$ ).

Partiendo de los elementos puros en forma de polvo y una vez mezclados con la composición nominal adecuada y sellados en el interior de un jarro de acero inoxidable, se procedió a moler el material bajo las siguientes condiciones:

- \* Molino empleado: Molino planetario Reitch
- \* Bolas: Acero inoxidable, de 15 mm de diámetro
- \* Número de bolas: 35
- \* Razón masa bolas / masa polvo: 22:1
- \* Tiempo de molienda: 64 horas

Aunque no pudo asociarse con la medida de ninguna magnitud física, se empleó la intensidad de molienda máxima en la escala del molino.

#### **2.2.4. Nd-Dy-Fe-B preparado mediante aleado mecánico.**

Mediante la técnica de aleado mecánico se preparó material con composición nominal  $(Nd_{1-x}Dy_x)_{16}Fe_{76}B_8$  (en % at.), siendo  $x=0.1, 0.15$  y  $0.5$ . Al igual que las otras muestras preparadas mediante esta técnica, se partió de los elementos puros en forma de polvo, y el manejo del material se realizó en el interior de una caja de guantes, también en atmósfera de argón. Las condiciones en las que se realizó la molienda fueron las siguientes:



- \* Molino empleado: Molino planetario Fritsch Pulverisette 7
- \* Bolas: Acero inoxidable, de 12 mm de diámetro
- \* Número de bolas: 5
- \* Razón masa bolas / masa polvo: 12:1
- \* Tiempo de molienda: 60 horas

La intensidad de molienda empleada fue de  $I=8$ , en una escala de 10.

Para la composición nominal  $(Nd_{0.9}Dy_{0.1})_{16}Fe_{76}B_8$  se prepararon además muestras en las mismas condiciones pero con diferentes tiempos de molienda con objeto conocer la influencia de este parámetro. En concreto se prepararon muestras con tiempos de molienda de 30, 60 y 90 horas.

## **2.3. TRATAMIENTOS TERMICOS**

### **2.3.1. Descripción del sistema empleado.**

Con objeto de cristalizar, formar las fases cristalinas o modificar la microestructura del material cristalino obtenido mediante ambas técnicas, se realizaron una serie de tratamientos térmicos. Para ello se empleó un horno tubular LENTON LTF 1200 capaz de alcanzar una temperatura máxima de 1200°C.

Para evitar la oxidación de las muestras durante estos tratamientos, los recocidos se realizaron en el interior de un tubo de cuarzo acoplado a una línea de vacío (en la que también es posible introducir una atmósfera inerte). En particular, y después de tres lavados previos con argón, los tratamientos térmicos se realizaron con una presión dinámica de  $10^{-3}$ mbar. Además, para evitar la contaminación de nuestro material al reaccionar éste con el tubo de cuarzo, y para reducir la oxidación, se envolvieron las muestras con una película de tantalio.

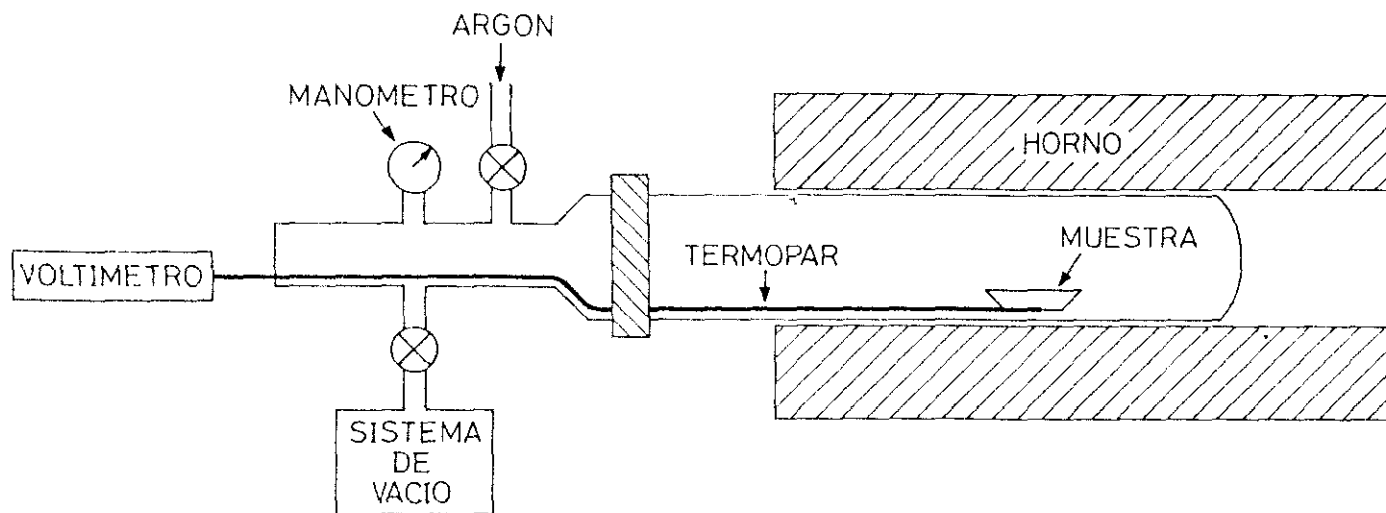


Figura 2.7: Esquema del horno empleado para realizar los tratamientos térmicos.

El horno empleado posee además un controlador de temperatura que permite programar todo tipo de ciclos térmicos. Debido a las características específicas del horno empleado, este controlador permite realizar tratamientos con unos ritmos de calentamiento de 1 a 10°C/min y de enfriamiento del mismo orden. Para el caso concreto de nuestras muestras interesa poder realizar tratamientos térmicos con unos ritmos de subida de temperatura claramente superiores (los altos ritmos de calentamiento evitan la segregación de fases y en la cristalización de fases amorfas se consiguen microestructuras de tamaño de grano muy pequeño, ya que dominan los procesos de nucleación frente a los de crecimiento de grano). Por este motivo a la base del horno se le han acoplado unas ruedas de modo que una vez que el horno ha sido calentado a la temperatura del tratamiento, al introducir el horno en el tubo con diferentes velocidades se consiguen diferentes ritmos de calentamiento de la muestra. Del mismo modo, altos ritmos de enfriamiento de la muestra se consiguen moviendo el horno hasta que el tubo de cuarzo queda fuera del mismo.

El seguimiento de la temperatura de tratamiento y de los diferentes ritmos de calentamiento y enfriamiento de la muestra se ha realizado mediante un termopar de Cromel-Alumel que se encuentra situado junto a la muestra en el interior del tubo de cuarzo (ver figura 2.7).

La relación de los tratamientos térmicos realizados se encuentra en el capítulo de caracterización magnética.

## REFERENCIAS

- [2.1] M. Sagawa et al., Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 148-149.
- [2.2] J.J. Croat et al., J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083-2087.
- [2.3] L. Schultz et al., J. Appl. Phys. 64 (1988) 5302-5304.
- [2.4] K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker and M. Katter. Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 26.
- [2.5] H.A. Davies. "Amorphous Metallic Alloys". Ed. by Luborsky. Butterworths & Co. Londres. 1983, p.8
- [2.6] P. Duwez, R.H. Willens and W. Klement, Jr., J. Appl. Phys. 31 (1960) 1136.
- [2.7] H.H. Liebermann. "Amorphous Metallic Alloys". Ed. by Luborsky. Butterworths & Co. Londres. 1983, p.8
- [2.8] J.S. Benjamin. Met. Trans. 1 (1970) 2943
- [2.9] J.S. Benjamin. in E. Arzt and L. Schultz (eds.). DGM Conference on New Materials by Mechanical Alloying Techniques, Calw/Hirsan, October 1988; p.
- [2.10] L. Schultz, in E. Arzt and L. Schultz (eds.). DGM Conference on New Materials by Mechanical Alloying Techniques, Calw/Hirsan, October 1988; p. 73
- [2.11] J.S. Benjamin. Scientific American, 234 (1976) 40-48.
- [2.12] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mackamey and J.O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 1017.
- [2.13] J. Aguilar. "Curso de Termodinámica". Ed. Alhambra-Universidad (1984).
- [2.14] W.G. Moffat, "Handbook of Binary Phase Diagrams" Genium, Schenectady, NY, (1984)
- [2.15] N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini and F. Padella, J. de Phys. 51 (1990) C4-265.
- [2.16] J. Eckert, L. Schultz, E. Hellstern and K. Urban, J. Appl. Phys. 64 (1988) 3224.
- [2.17] L. Schultz and J. Wecker. Mater. Sci. Eng. 99 (1988) 127.

## **3.TECNICAS EXPERIMENTALES**

En este capítulo se van a describir las diferentes técnicas empleadas en la caracterización microestructural y magnética de las muestras preparadas.

### **3.1. CARACTERIZACION DE LA MICROESTRUCTURA**

En el correspondiente estudio se emplearon las siguientes técnicas:

#### **3.1.1. Difracción de rayos X.**

Para el estudio de materiales policristalinos, como es nuestro caso, se emplea el llamado difractómetro de polvo. Aunque este método es limitado en el análisis de la red cristalina (determinación de los parámetros de red), permite sin embargo la identificación de las fases presentes en el material y la estimación del tamaño medio de grano. También es posible detectar la presencia de fases amorfas, así como posibles texturas del material policristalino.

En la caracterización de las muestras enfriadas rápidamente se empleó un difractómetro PHILIPS con un microprocesador Modelo PW 1710. Este difractómetro tiene la particularidad de disponer de un goniómetro horizontal. Además, el portamuestras gira durante todo el proceso de medida con el objeto de que el

número de cristales que reciban la radiación sea el mayor posible. Como fuente de radiación se empleó un anticátodo de Cr ( $\lambda = 2.290 \text{ \AA}$ ) sometido a una corriente de  $I = 20 \text{ mA}$  y  $V = 40 \text{ KV}$ , y un filtro de vanadio.

Para la caracterización de las muestras aleadas mecánicamente se empleó un difractor SIEMENS D-500 con microprocesador DACO-MP. Como fuente de radiación se utilizó un anticátodo de Cu ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ), sometido a una corriente de  $20 \text{ mA}$  y  $40 \text{ KV}$ . Para evitar la fluorescencia producida por los materiales que contienen Fe, este sistema está equipado con un monocromador de grafito.

### **3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido.**

Las técnicas de microscopía se emplean para la observación y el análisis de zonas muy pequeñas del material. La microscopía electrónica de barrido (SEM- "Scanning Electron Microscopy") permite fundamentalmente la observación y estudio de la superficie de la muestra. Estos sistemas, además de recoger la señal procedente de los electrones reflejados por la superficie de la muestra (electrones retrodispersados, que dan información sobre el relieve de la muestra), suelen estar equipados con detectores capaces de analizar diferentes señales generadas al incidir los electrones con la muestra (electrones secundarios, rayos X, ondas acústicas,...).

El microscopio de barrido empleado es un JEOL Modelo JX-840 con microanálisis de rayos X. Dispone de un detector de estado sólido, Link Modelo AN 10000 para hacer microanálisis mediante dispersión de energía y de dos espectrómetros para hacer microanálisis mediante dispersión de longitud de onda. Con estos dispositivos es posible analizar cualitativa y cuantitativamente la señal procedente de una zona de la muestra con una resolución espacial de una micra.

Las muestras estudiadas se prepararon de dos modos diferentes:

a) Colocando la muestra entre las ranuras de un portamuestras. Con este portamuestras se estudió la superficie de una fractura fresca de la sección de la muestra.

b) Preparando una probeta con la muestra embutida en baquelita. Una vez montada y pulida la probeta, y con objeto de distinguir las diferentes fases presentes, se sometió la superficie de la muestra a un ataque químico. Los ataques químicos suelen ser selectivos, reaccionando de diferente modo con las distintas fases presentes en la muestra, lo que hace posible distinguirlas. El ataque químico empleado fue nital al 0.5 % durante 6 seg.

### **3.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.**

Para obtener imágenes de alta resolución se hizo necesario emplear un microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscopy - TEM). El microscopio empleado es un JEOL Modelo JEM-200CX. Este microscopio produce imágenes estables a altos y bajos aumentos (desde 100x hasta 450000x) y emplea un voltaje acelerador de hasta 200KV. Además permite inclinar la muestra insitu, su calentamiento o enfriamiento, así como el estudio de las señales de rayos X procedentes de la muestra observada. Tiene acoplado un espectrómetro (EDAX) que permite, mediante un detector de Ge, el análisis de la señal de rayos X de los elementos que componen la muestra excepto los más ligeros (H, He, Li, Be, y B), procedentes de una zona de hasta 100 nm en diámetro. La selección del área a analizar se realiza mediante una unidad de barrido (SEM) que lleva también acoplada este microscopio.

Mediante esta técnica han sido analizadas las escamas preparadas mediante "melt spinning". Al ser un requisito imprescindible para la observación de las muestras el que se transmita a través de ellas el haz de electrones, su espesor debe ser inferior a 500 Å. Debido a que el espesor de estas escamas varía de 20 a 35 µm y a su carácter extremadamente frágil, su adelgazamiento se realizó empleando un

desbastador iónico. En este sistema el material se adelgaza debido a la pulverización catódica inversa que produce un haz iónico, hasta que se forman unos pequeños agujeros en el centro de la muestra. Con ello se asegura que alrededor del agujero la muestra tiene el espesor adecuado para la transmisión del haz de electrones. Debido al espesor inicial de las escamas y a la rugosidad de la superficie, fue necesario emplear del orden de 25 horas de pulverización catódica en cada muestra a analizar.

#### **3.1.4. Calorimetría diferencial de barrido.**

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC- "Differential Scanning Calorimetry") se emplea en el estudio de la estabilidad térmica de los materiales. En esta técnica, mediante medidas de flujo de calor se detectan los cambios de capacidad calorífica asociados con transiciones de fase y reacciones, obteniéndose la energía implicada en una determinada transición. Esto hace posible estudiar la formación y la transformación de fases durante los tratamientos térmicos. También pueden observarse transiciones orden-desorden, lo que permite determinar la temperatura de Curie de las fases presentes en la muestra.

El calorímetro empleado es un Perkin Elmer - DSC 7. Consta esencialmente de un pequeño horno, de un controlador de temperatura y de un dispositivo capaz de obtener las medidas de flujo de calor absorbido y emitido por la muestra. Permite realizar tratamientos térmicos desde 50 hasta 730 °C, con ritmos de calentamiento y enfriamiento de 0.1 °C/min a 200 °C/min en incrementos de 0.1, y tratamientos isotérmicos de hasta 6000 minutos.

### **3.2. CARACTERIZACION MAGNETICA**

Para la caracterización magnética de las muestras se dispone de dos sistemas diferentes productores de campo magnético: un electroimán, capaz de producir un



campo máximo de 0.9 T, y una bobina superconductora que genera un campo máximo de 12 T. Cada uno de estos sistemas tiene acoplado un sistema de medida magnética: un magnetómetro de muestra vibrante y un sistema de medida por extracción de la muestra, respectivamente.

### **3.2.1. Magnetómetro de muestra vibrante.**

El electroimán empleado es un electroimán NEWPORT Modelo N-177 de piezas polares planas de 177 mm de diámetro. Está alimentado por una fuente de corriente continua capaz de generar una corriente de intensidad máxima de 20 A a 220 V, con un rizado máximo del 0.05%. Bajo estas condiciones y con un entrehierro de 50 mm es posible alcanzar un campo máximo de 0.9 T. Esta fuente de corriente tiene acoplada una unidad de barrido que genera rampas de variación de intensidad constante respecto al tiempo. La medida del campo magnético se realiza mediante un gaússmetro BELL Modelo 811 con sonda de efecto Hall.

Para realizar medidas magnéticas, el electroimán tiene acoplado un magnetómetro de muestra vibrante (VSM - "Vibrating Sample Magnetometer", [3.1]). Las bobinas de detección, colocadas en el entrehierro y pegadas a las piezas polares, están compuestas por cuatro carretes secundarios y conectados en serie oposición dos a dos. La muestra se hace oscilar perpendicularmente al campo aplicado mediante un vibrador alimentado por un amplificador detector en fase que genera una señal de 83 Hz. El campo magnético de la muestra vibrante induce un voltaje en las bobinas de detección, y la medida de el valor eficaz del voltaje es proporcional al momento magnético de la muestra. El posicionamiento de la muestra se realiza por medio de un soporte plano (sobre el que va situado el vibrador y del cual pende una varilla en cuyo extremo se encuentra la muestra) que se desplaza en dirección vertical mediante un tornillo y cabecea ligeramente en las direcciones X e Y mediante otros dos tornillos. La sensibilidad de este equipo es de  $10^{-4}$ emu.

Durante el proceso de medida la muestra puede calentarse hasta 770 °C empleando una cámara de alta temperatura EG&G Modelo 151. Este dispositivo se une a la plataforma que permite el posicionamiento de la muestra y está formado por dos cámaras: una exterior sobre la que se realiza vacío, y una interior en la que se introduce la muestra. El elemento calefactor empleado es una resistencia bobinada no inductivamente que necesita para su calentamiento unos niveles de corriente muy bajos, lo que asegura una interferencia mínima con el campo magnético en la zona de la muestra. El soporte de la muestra consiste en una varilla de cuarzo en cuyo extremo hay un portamuestras de nitruro de boro. Este tipo de medidas se realizan en atmósfera de argón para evitar la oxidación de la muestra. La temperatura de la muestra se mide por medio de un termopar de cromel-alumel.

### **3.2.2. Magnetómetro de extracción.**

La bobina superconductora es un Sistema Solenoidal de Alto Campo S12/52-13 de OXFORD compuesto por 2 solenoides concéntricos capaces de crear un campo magnético axial de 12 T. El solenoide exterior está formado por un arrollamiento de hilo de NbTi, mientras que el solenoide interior es de Nb<sub>3</sub>Sn (ambos tipos de hilos son multifilamentares). Estos solenoides son superconductores cuando se cubren con helio líquido. Para disminuir las pérdidas del helio debido al calentamiento por radiación y convección, el recipiente que contiene a la bobina está rodeado por una cámara que contiene nitrógeno líquido, y esta cámara a su vez está rodeada por una cámara de vacío. Además estos recipientes están contruidos con paredes finas para evitar las pérdidas por conducción.

Los bobinados, con una autoinducción de 23.7 Henrios, están diseñados de modo que la zona de campo uniforme es una esfera con 10 mm de diámetro. El espacio destinado a la muestra es un orificio cilíndrico de 34.8 mm de diámetro, que coincidiendo con el eje del solenoide, atraviesa todo el sistema y se encuentra a temperatura ambiente. Para aislar térmicamente a la bobina de esta zona existen 4 paredes entre las cuales hay una cámara aislante de vacío y otra con nitrógeno

líquido.

La bobina está alimentada por una fuente de corriente continua capaz de generar una corriente de intensidad máxima 120 A y 6 V. Esta fuente tiene además acoplados una unidad de inversión de la polaridad de la corriente y un controlador de corriente programable que controla todo tipo de ciclos y rampas. El sistema también dispone de un circuito de diodos - resistores que actúa protegiendo la bobina, disipando calor en caso de que la bobina deje de ser superconductora cuando a través de ella esté pasando corriente.

Para realizar las medidas magnéticas se han diseñado unos sistemas de medida por extracción de la muestra. Uno de estos sistemas permite la caracterización a temperatura ambiente. Con el segundo sistema, acoplado a un criostato de flujo continuo en el que es posible variar la temperatura desde 3 a 300 K, se realiza la caracterización de la muestra a bajas temperaturas.

#### *A). SISTEMA DE MEDIDA A TEMPERATURA AMBIENTE*

Los sistemas de medida magnética por extracción están basados en la inducción electromagnética. En el sistema diseñado la muestra se mueve paralelamente a la dirección del campo magnético pasando de lado a lado por un sistema de secundarios. Los secundarios son dos carretes de diámetro interior 7 mm y exterior de 30 mm, de altura 5 mm y separados entre sí 2 mm. Están bobinados en serie oposición, con el objeto de doblar la señal recogida, con un hilo de cobre de 0.05 mm de diámetro. El centro de este sistema de doble bobinado se encuentra colocado en el eje de la bobina superconductora y en la posición del campo magnético máximo (ver figura 3.1).

La señal que recogen los secundarios se lleva mediante un cable, convenientemente apantallado, a un flúxmetro (Multímetro Integrador Digital Modelo 710 de LDJ Electronics Inc.), donde la señal es integrada. Mediante este flúxmetro se integra únicamente la parte positiva de la señal que recogen los secundarios. Esta

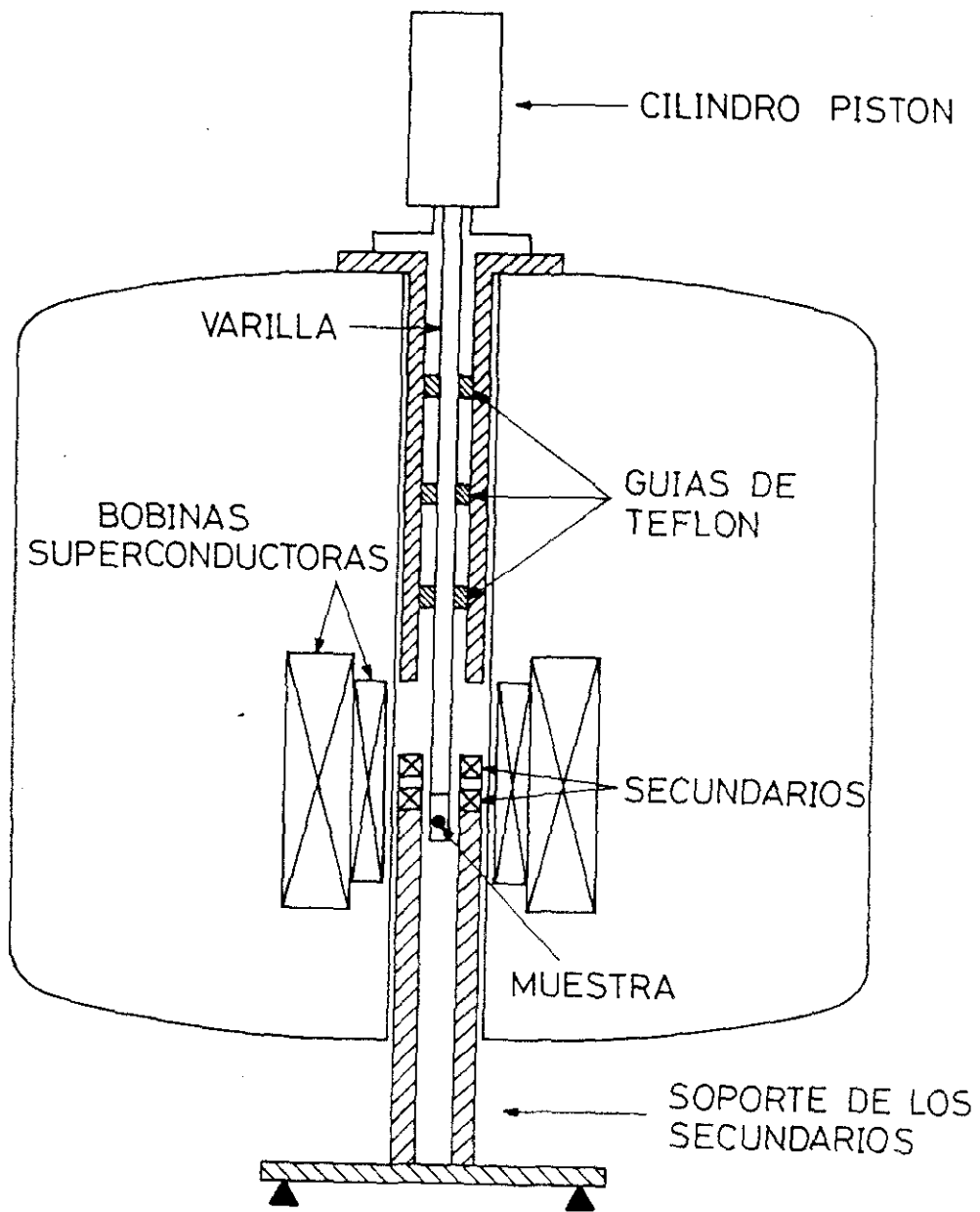


Figura 3.1: Esquema del sistema de medida a temperatura ambiente

señal positiva, debido a que los secundarios están bobinados en serie oposición, procede de la variación de flujo producida al pasar la muestra desde el centro de un secundario hasta el centro del segundo secundario.

Con objeto de que el movimiento de la muestra sea repetitivo, éste se realiza con un pistón controlado con gas a presión mediante una electroválvula. Este pistón permite un movimiento lineal de 2.5 a 5 cm (recorrido que necesitamos para que la muestra atraviese ambos secundarios) y está unido al portamuestras mediante una varilla de 550 mm de longitud. El desplazamiento de esta varilla está guiado en distintas zonas del recorrido mediante unos anillos de teflón.

Para evitar que se recoja señal procedente del movimiento de estos secundarios en el interior del campo magnético, (debido a vibraciones), estos dos sistemas se han diseñado desacoplados mecánicamente. Mientras que el soporte de los secundarios está apoyado sobre una plataforma y en la parte inferior de la bobina, el pistón que controla el movimiento de la muestra está apoyado en la parte superior de la bobina. La única posibilidad del movimiento de los secundarios proviene entonces del posible roce con el portamuestras, por lo que el ajuste de las piezas se ha realizado con especial cuidado.

Las medidas fueron realizadas sobre escamas de aproximadamente 4 mm de longitud y unos 10 mg de masa, o sobre pequeños cilindros del material prensado de dimensiones 3 x 3 mm y unos 40 mg de masa. La calibración de este sistema se realizó empleando una muestra de Ni, con la misma forma y dimensiones de las muestras a estudiar.

## ***B). SISTEMA DE MEDIDAS A BAJA TEMPERATURA***

Para realizar la caracterización magnética a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente se acopló a la bobina un criostato de flujo continuo OXFORD MOD CF 1200 DYN que permite barrer en temperaturas desde 3 a 300 K. Al espacio de la muestra se accede por la parte superior del criostato. La zona de temperatura

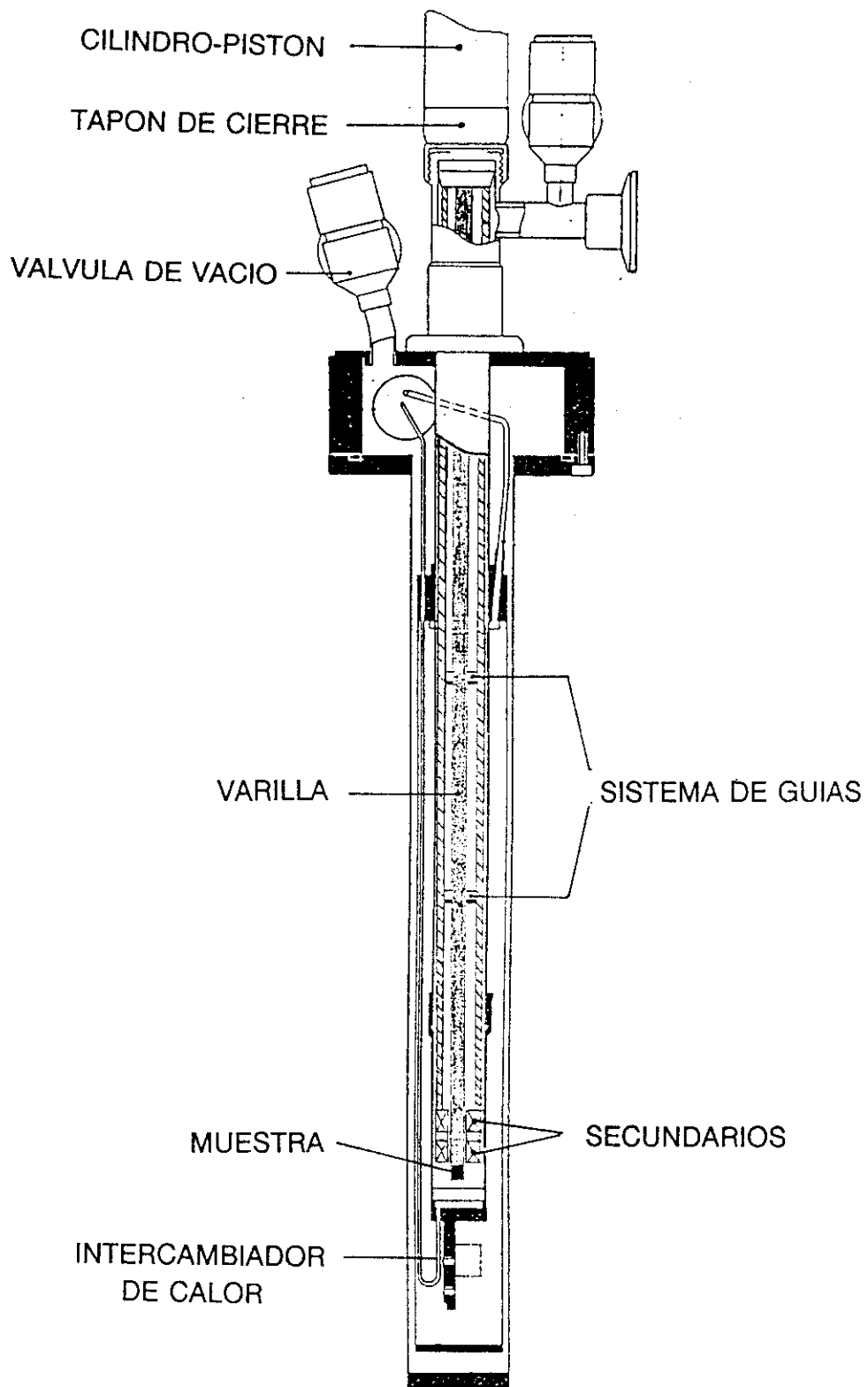


Figura 3.2: Esquema del sistema de medida a baja temperatura.

uniforme está localizada desde el fondo del intercambiador de calor hasta 10 cm por encima del mismo.

Para poder realizar las medidas se diseñó un sistema de extracción muy similar al empleado para temperatura ambiente (ver figura 3.2). La diferencia fundamental entre ambos sistemas es que ahora los secundarios, que se encuentran en el interior del criostato, tienen el soporte acoplado al tapón de cierre del criostato y en la parte superior del mismo. Además, al tener el criostato un diámetro interior de 12 mm, los secundarios empleados son más pequeños (diámetro interior 7 mm, diámetro exterior 11.5 mm, con una longitud de 7 mm y separados entre sí 2 mm). El material empleado en la construcción de este sistema de medida es, fundamentalmente, metacrilato.

El sistema cilindro-pistón empleado para la extracción es el mismo que se utiliza a temperatura ambiente. Este sistema pistón se acopla a la parte superior de una pieza de acero inoxidable, que tiene también las funciones de tapón de cierre del criostato y de soporte de los secundarios, y en el que hay un pasamuros por el que es posible sacar las conexiones de los secundarios.

Para evitar excesivas pérdidas por radiación, los anillos de teflón que guían el movimiento de la varilla llevan pegados en su parte inferior un segundo anillo de cobre. Además, para permitir el flujo de helio gas (o de nitrógeno gas), estos anillos y el soporte de los secundarios tienen unos pequeños orificios.

## **REFERENCIAS.**

[3.1] S. Foner, Rev. Sci. Instr. 27 (1956) 548.





## 4. CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL

El primer estudio detallado de la estructura cristalina de la fase magnéticamente dura y mayoritaria en el material obtenido por Sagawa y Croat fue realizado independientemente por Herbst y Givord [4.1-2]. A partir de los datos de difracción de neutrones sobre muestras policristalinas y de difracción de rayos X sobre un monocristal se demostró la presencia de la fase ternaria  $Nd_2Fe_{14}B$ , con estructura tetragonal perteneciente al grupo espacial  $P4_2/mnm$  y con parámetros de red  $a=0.880$  nm y  $c=1.221$  nm. Su celda unidad contiene 68 átomos cuyas posiciones se muestran en la figura (4.1). Como puede verse en ella, tiene 6 posiciones que cristalográficamente no son equivalentes para el Fe, 2 para el Nd y una para el B. Para distinguir las diferentes posiciones de los átomos de un mismo elemento, la literatura emplea la llamada notación de Wyckoff. En ella las posiciones del Fe son denominadas  $4c$ ,  $4e$ ,  $8j_1$ ,  $8j_2$ ,  $16k_1$  y  $16k_2$ . Las posiciones del Nd son  $4f$  y  $4g$ , y la del B  $4g$  [4.3]. Como se ve, la disposición atómica en el plano  $z=0$  es idéntica a la del plano  $z=1/2$  exceptuando un giro de  $\pi/2$  en torno al eje  $c$ .

Tras los primeros estudios de la fase  $Nd_2Fe_{14}B$ , y una vez conocidas sus excelentes propiedades magnéticas, se realizaron estudios sistemáticos de los compuestos  $TR_2Fe_{14}B$ , donde el Nd era sustituido por otra tierra rara (TR). Entre estos trabajos está el realizado por Hirosawa et al. [4.4] sobre muestras monocristalinas de composición  $TR_2Fe_{14}B$  para  $TR= Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$  y  $Tm$ . La estructura cristalina de estos compuestos es la misma que la mostrada en la figura (4.1) para el caso de la fase  $Nd_2Fe_{14}B$ , en la que las diferentes tierras raras ocupan

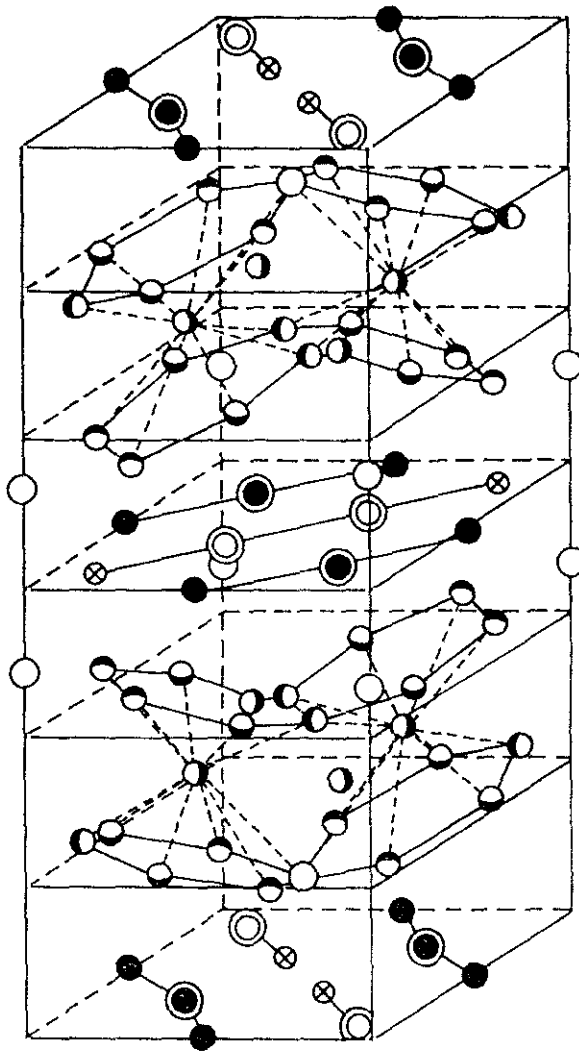


Figura 4.1: Celda unidad de la fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

ahora las posiciones de los átomos de Nd. Por supuesto, los cambios de los átomos de una tierra rara por otra van a originar pequeñas variaciones en los parámetros de red. En particular, la fase  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  tiene unos parámetros de red  $a=0.876$  nm y  $c=1.199$  nm.

Si se analiza la composición elegida,  $(\text{Nd-Dy})_{15}\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ , y se la compara con la composición estequiométrica de la fase 2:14:1,  $(\text{Nd-Dy})_{11.76}\text{Fe}_{82.35}\text{B}_{5.89}$ , se verá que la composición con la que se trabaja es de bajo contenido en Fe. Con ello se pretende evitar la presencia de  $\alpha\text{-Fe}$ , cuya segregación durante la preparación de estas muestras es predecible a partir de los diagramas ternarios de los sistemas Nd-Fe-B [4.5] y Dy-Fe-B [4.6].

## 4.1. RAYOS X

### 4.1.1. Material preparado mediante "melt spinning".

#### A). ALEACION MADRE

Una vez preparada la aleación madre (ver apartado 2.1.3) se realizaron difractogramas de rayos X sobre las cinco coladas de diferente composición preparadas, con objeto de comprobar que efectivamente los elementos que la constituyen han reaccionado entre sí.

En la figura (4.2) pueden verse los difractogramas realizados sobre estas cinco coladas. La fase mayoritaria es la 2:14:1, aunque también hay trazas de la fase 1:4:4 ( $\text{Nd-Dy}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ) [4.7]. Junto con estas dos fases aparecen en el difractograma picos pertenecientes a otras fases, incluso superpuestos a los de la fase 2:14:1. Para las composiciones ricas en Nd ( $x=3$  y  $6$ ) se encontraron picos pertenecientes al Nd. Por el contrario, para las composiciones ricas en Dy ( $x=9,12$  y  $15$ ) los difractogramas muestran la presencia de la fase  $\text{DyFe}_2$ . La presencia de estas segundas fases es predecible a partir de los diagramas de fase anteriormente citados. En ninguno de los

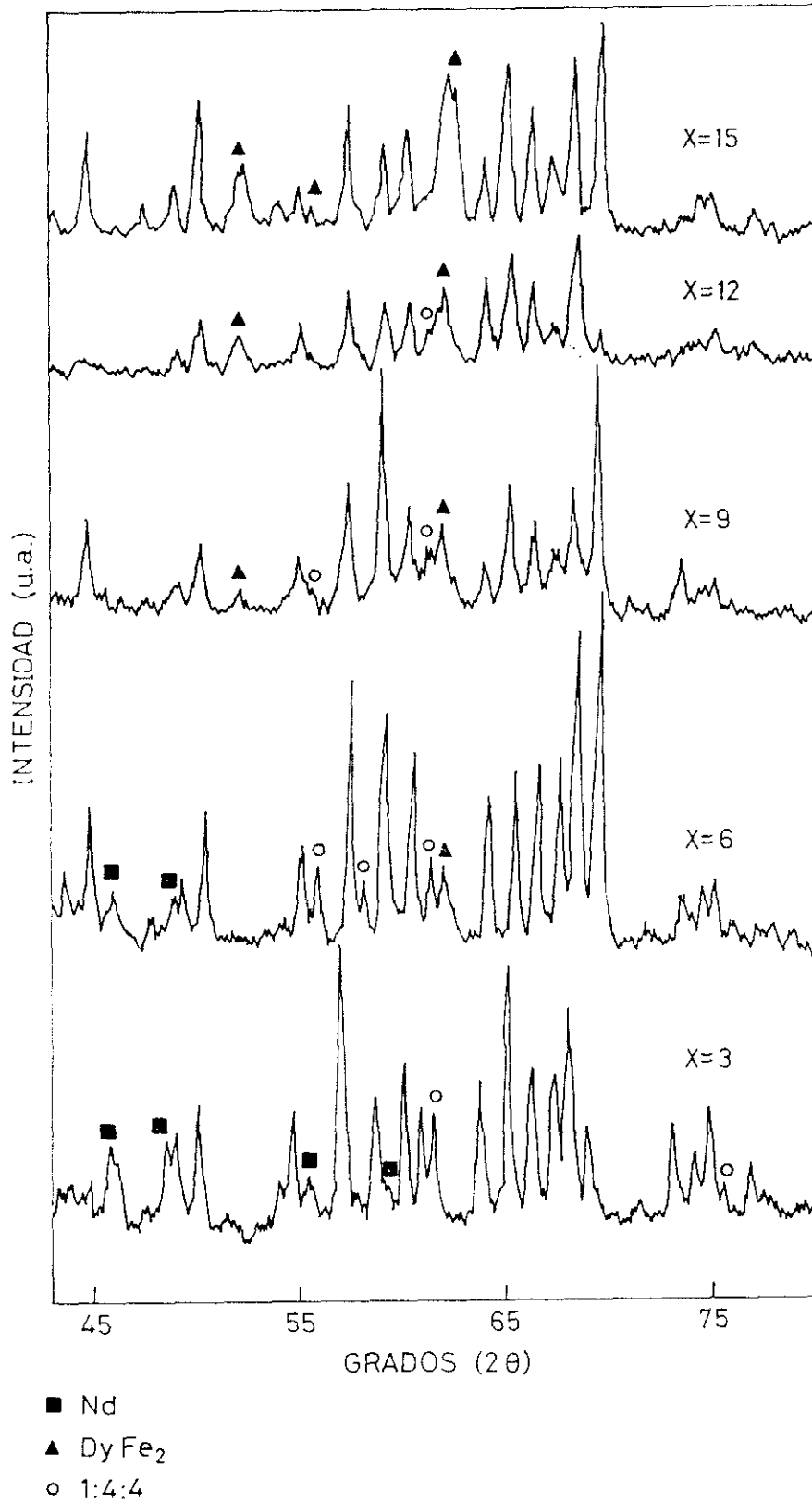


Figura 4.2: Difractogramas de rayos X (anticátodo de Cr) realizados sobre muestras de las coladas de las diferentes composiciones preparadas ( Composición nominal  $\text{Nd}_{15-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ , donde  $x = 3, 6, 9, 12$  y 15). Los picos que no están marcados se identificaron como picos correspondientes a reflexiones de la fase 2:14:1.

difractogramas se encontraron picos pertenecientes óxidos de neodimio o disprosio, así como de ningún otro contaminante.

#### **B). MATERIAL SIN TRATAR.**

El estudio de las fases presentes en el material enfriado rápidamente se realizó sobre las escamas cuya anchura variaba de 2 a 3 mm (según las tiradas). Si se observan las superficies de las escamas, se puede ver que una de las caras es mucho más brillante que la otra. Las imágenes de la figura (4.3) corresponden a la muestra de composición nominal  $Nd_3Dy_{12}Fe_{76}B_9$  y enfriada rápidamente con una velocidad de 14 m/s, y se realizaron por medio de una cámara acoplada a un microscopio óptico. La fotografía (1) corresponde a la superficie de la escama que estuvo en contacto con la rueda (superficie mate), mientras que la fotografía (2) corresponde a la superficie libre (superficie brillante). La cara de la rueda, que en principio sería perfectamente lisa, presenta sin embargo pequeños agujeros que provienen del atrapamiento de burbujas de gas entre el material y la superficie de la rueda. Además es posible observar que estas burbujas describen la dirección del desplazamiento del gas al caer el material sobre la superficie de la rueda.

Los difractogramas de estas escamas en general mostraron la presencia de la fase 2:14:1 junto con una fase amorfa, revelada por la existencia de un halo difuso. En esto habría que hacer dos excepciones: el material obtenido a altos ritmos de enfriamiento ( $v=22, 30$  m/s) y con un alto contenido en Dy ( $x=12, 15$ ) presenta solamente la fase amorfa, y el material obtenido con bajos ritmos de enfriamiento ( $v=8, 14$  m/s) y con más bajo contenido en Dy ( $x=3$ ) está compuesto exclusivamente por fases cristalinas (ausencia de halo amorfo).

Junto con estas dos fases también se encontraron trazas de la fase 1:4:4, de la fase  $Nd_2Fe_{17}$  (para bajos contenidos en Dy) y de la fase  $DyFe_2$  (para muestras con alto contenido en Dy). En ninguno de los difractogramas realizados se encontraron picos pertenecientes a óxidos u otros contaminantes.



1



2

Figura 4.3: Fotografías realizadas sobre las superficies de una escama de composición  $\text{Nd}_3\text{Dy}_{12}\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y obtenida con una velocidad en la superficie de la rueda de 14 m/s.

En la figura (4.4) se muestran los difractogramas realizados sobre la cara mate de las escamas (cara de la rueda) obtenidas con una velocidad de enfriamiento de 14 m/s, y con diferente contenido en Dy. Como puede observarse, el incrementar el contenido en Dy supone que la proporción de fase amorfa también se incrementa (aumento en la relación de intensidades para esta fase). Esto parece indicar que la sustitución del Nd por Dy facilita la formación de fases amorfas.

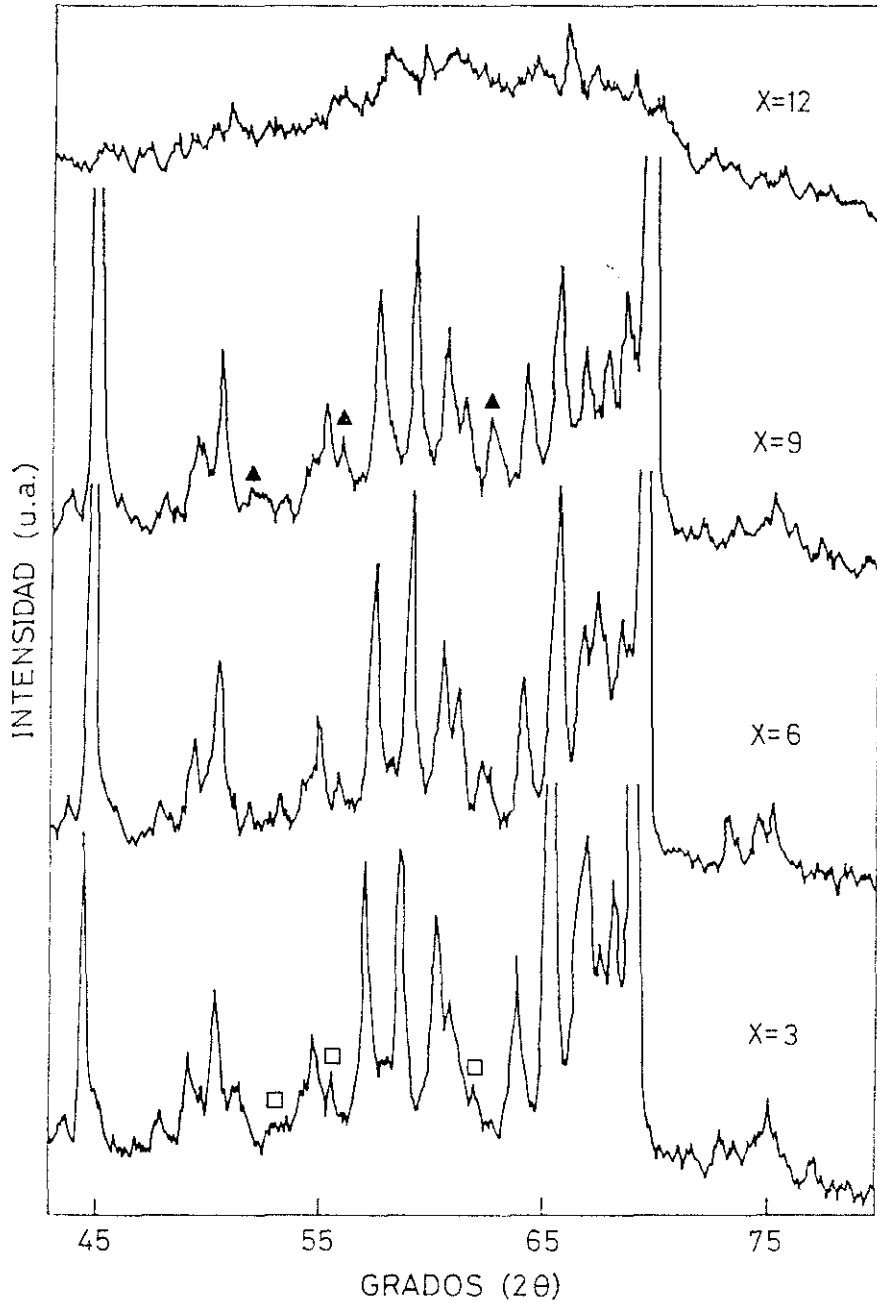
Por otra parte en la figura (4.5), correspondiente a los difractogramas de la cara brillante de escamas de composición  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ , enfriadas con diferentes velocidades de giro, se muestra el incremento de la proporción de fase amorfa al aumentar la velocidad de la rueda..

Debido al diferente aspecto que presentan las superficies de una misma escama, en todas las muestras los difractogramas se realizaron tanto sobre la superficie mate como sobre la superficie brillante de las escamas con objeto de estudiar una posible diferencia entre las fases presentes en ambas caras. En general, no se apreciaron grandes diferencias entre ambas caras. Sólo fue posible observar diferencias en las muestras preparadas con unas condiciones intermedias, es decir, con una velocidad de enfriamiento media y sin la sustitución total de Nd por Dy. En la figura (4.6) se muestran los difractogramas realizados sobre las dos caras de la muestra de composición  $\text{Nd}_3\text{Dy}_{12}\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y enfriada con  $v = 14$  m/s. Es apreciable como la superficie de la escama que estuvo en contacto con la rueda al tener un mayor ritmo de enfriamiento posee mayor proporción de fase amorfa que la otra cara.

#### **4.1.2. Material preparado mediante aleado mecánico.**

##### *A). SISTEMAS BINARIOS Sm-Fe y Nd-Fe.*

En la figura (4.7) se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a las composiciones preparadas en el sistema binario Sm-Fe. En todos ellos es posible observar dos picos agudos, correspondientes a la fase  $\alpha$ -Fe junto con un halo



- 2:17
- ▲  $DyFe_2$

Figura 4.4: Difractogramas de rayos X realizados sobre la superficie mate (correspondiente a la cara de la rueda) de escamas de diferentes composiciones nominales y obtenidas con una velocidad de la rueda de 14 m/s.



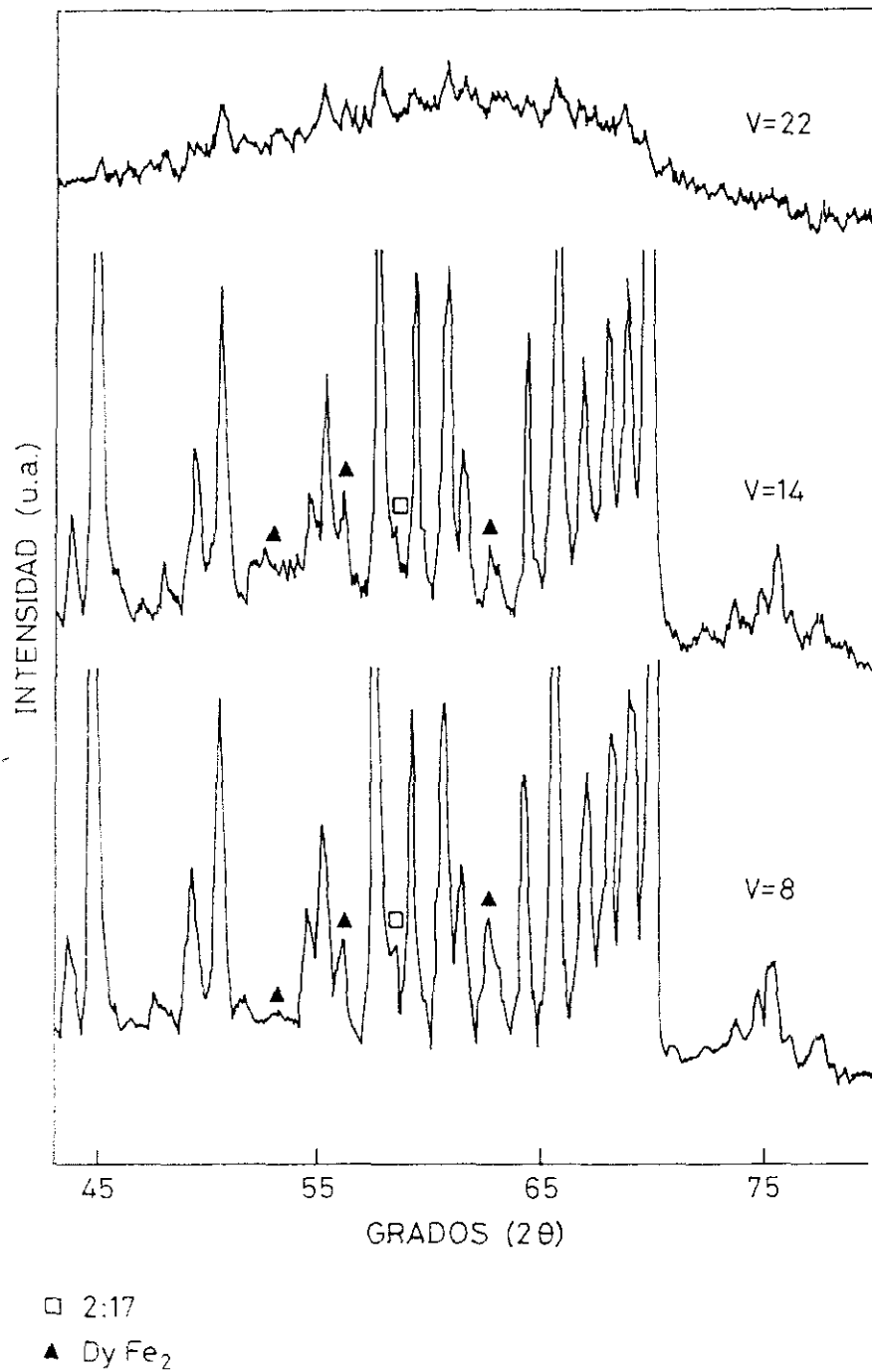


Figura 4.5: Difractogramas de rayos X realizados sobre la superficie brillante (correspondiente a la cara libre) de escamas de composición nominal  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y obtenidas con diferentes velocidades de giro de la rueda.

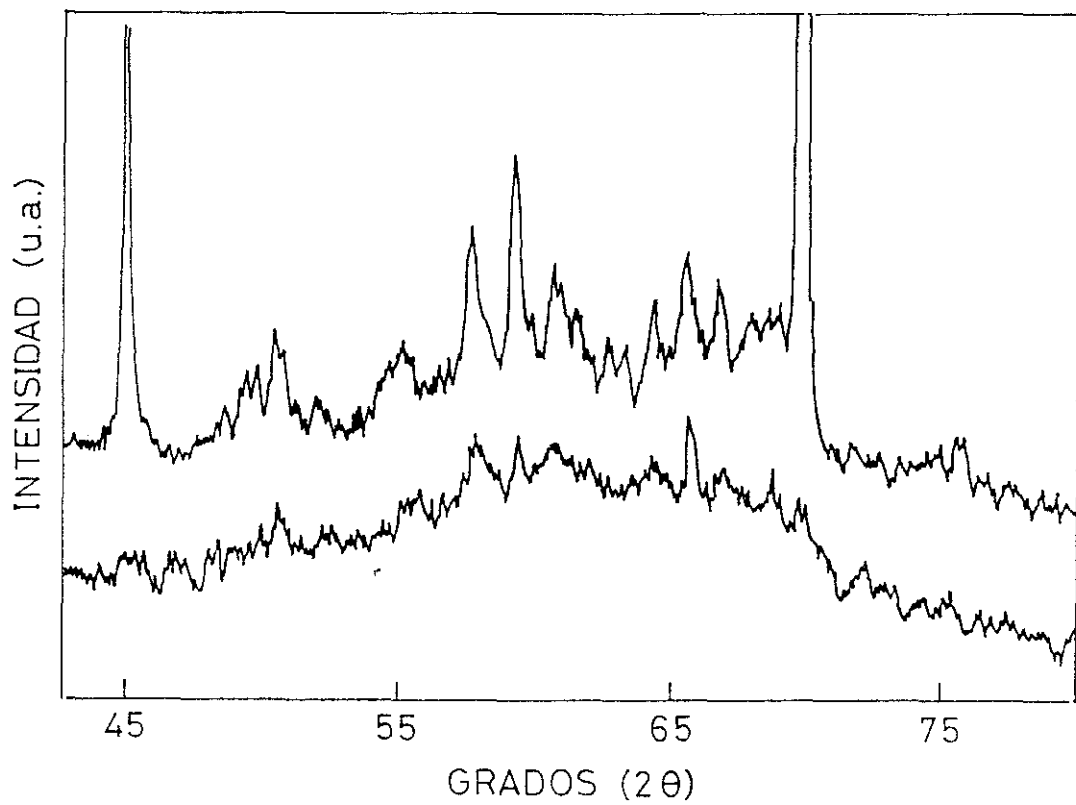


Figura 4.6: Difractogramas de rayos X realizados sobre la superficie brillante (difractograma superior) y sobre la superficie mate (difractograma inferior) de escamas de composición nominal  $\text{Nd}_3\text{Dy}_{12}\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y obtenidas con  $v=14$  m/s.

centrado alrededor de 32 grados ( $2\theta$ ) perteneciente a una fase amorfa de Sm-Fe. La intensidad de este halo decrece a la vez que disminuye el contenido en Sm de la muestra, siendo despreciable para la muestra de composición  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{95}$ . En la figura (4.8) se muestra la variación con la composición de la razón de intensidades del halo y la correspondiente al pico principal de la fase  $\alpha$ -Fe. En ella se muestra que efectivamente la proporción de esta fase amorfa aumenta con el contenido en Sm de la muestra.

En el sistema binario Nd-Fe, los difractogramas de rayos X muestran de nuevo la presencia de los picos de la fase  $\alpha$ -Fe (ver figura 4.9). Sin embargo, no hay evidencia de que mediante el aleado mecánico se haya formado ninguna fase. En este caso, en vez de un halo difuso lo que aparecen son picos superpuestos correspondientes al Nd.

En ambos sistemas mediante difracción de rayos X no se detectó la presencia ningún óxido de tierra rara o de Fe, ni trazas de elementos contaminantes procedentes de las bolas o los jarros.

#### *B). SISTEMA Nd-Dy-Fe-B.*

Sobre el material de Nd-Dy-Fe-B en forma de polvo, y obtenido mediante la técnica de aleado mecánico se realizó un estudio de difracción de rayos X con objeto de caracterizar al material formado durante este proceso.

En la figura (4.10) se muestran los difractogramas realizados sobre muestras con un tiempo de molienda de 60 horas pero de diferente composición. En todos ellos es posible observar unos picos agudos, pertenecientes al  $\alpha$ -Fe y a las tierras raras (Nd y Dy), y un halo difuso centrado alrededor de 35 grados ( $2\theta$ ) asociado a una fase amorfa. La intensidad de este halo decrece al disminuir el contenido en Dy, a la vez que van siendo más intensos los picos de  $\alpha$ -Fe y de tierra rara. Esto indica que la sustitución del Nd por el Dy favorece la formación de fase amorfa, al igual que sucedía en las muestras preparadas mediante "melt-spinning".

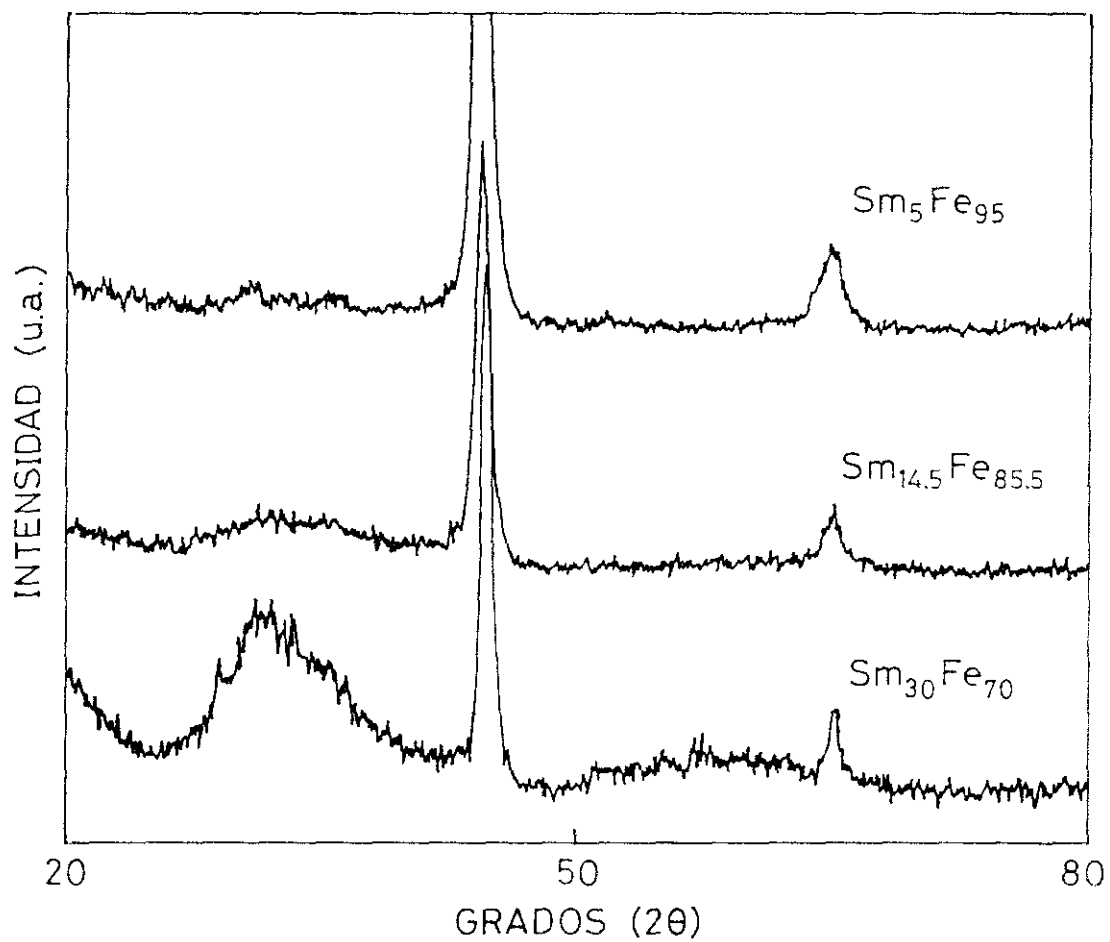


Figura 4.7: Difractogramas de rayos X (anticátodo de Cu) de muestras de Sm-Fe aleadas mecánicamente.

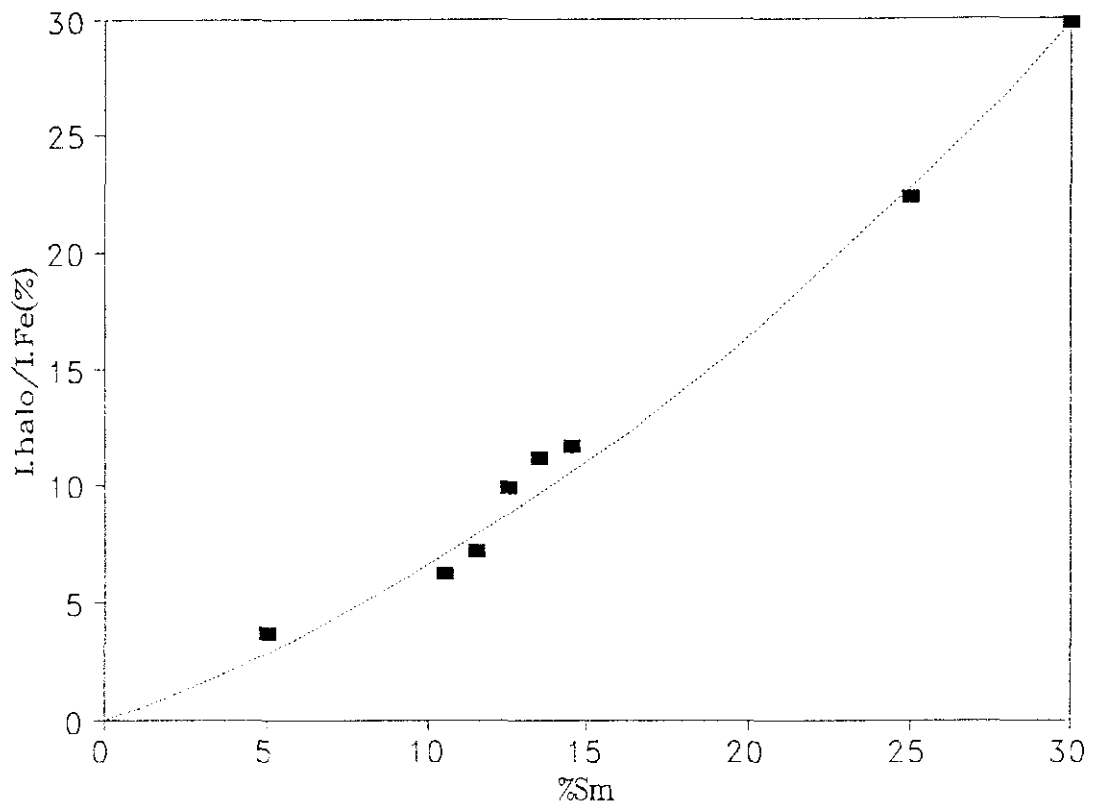


Figura 4.8: Dependencia composicional de la razón entre la intensidad del halo y la intensidad del pico principal de  $\alpha$ -Fe, medidas en muestras de Sm-Fe.

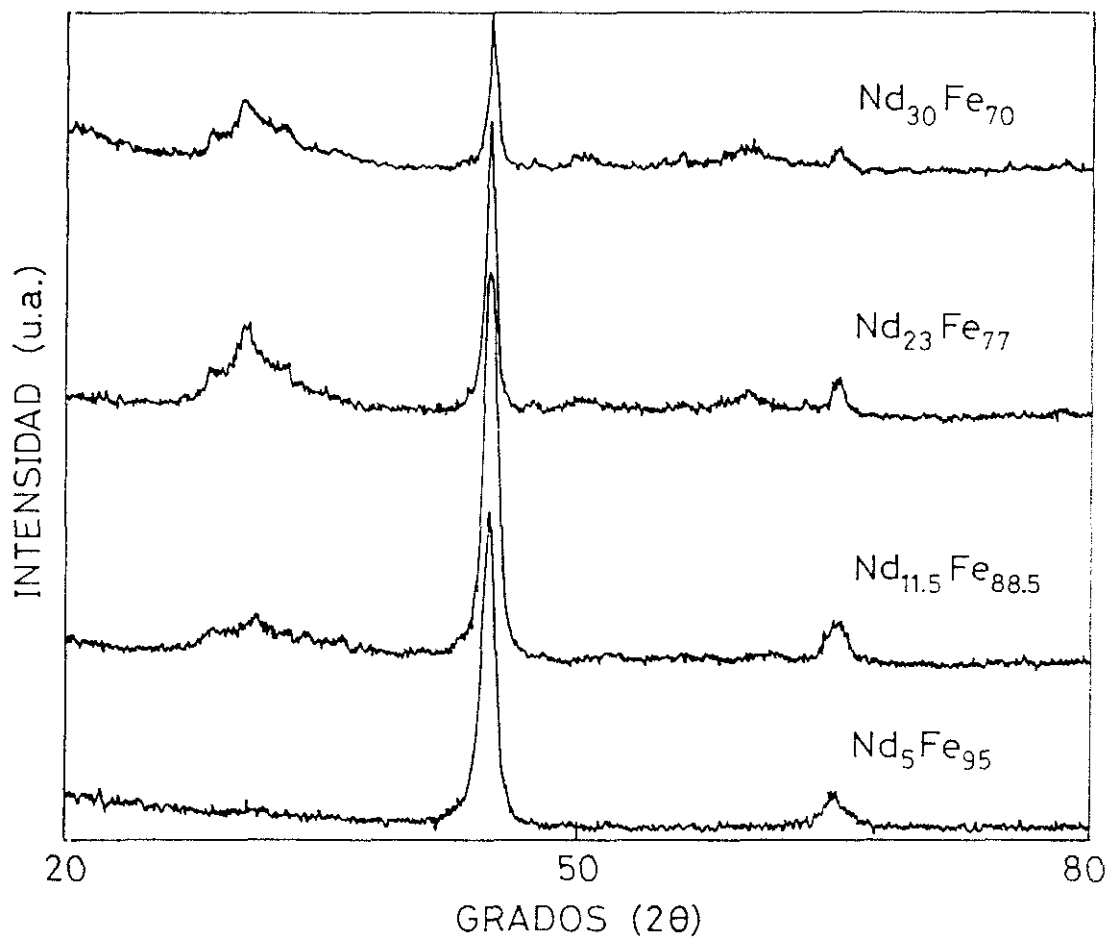


Figura 4.9: Difractogramas de rayos X de muestras de Nd-Fe aleadas mecánicamente.

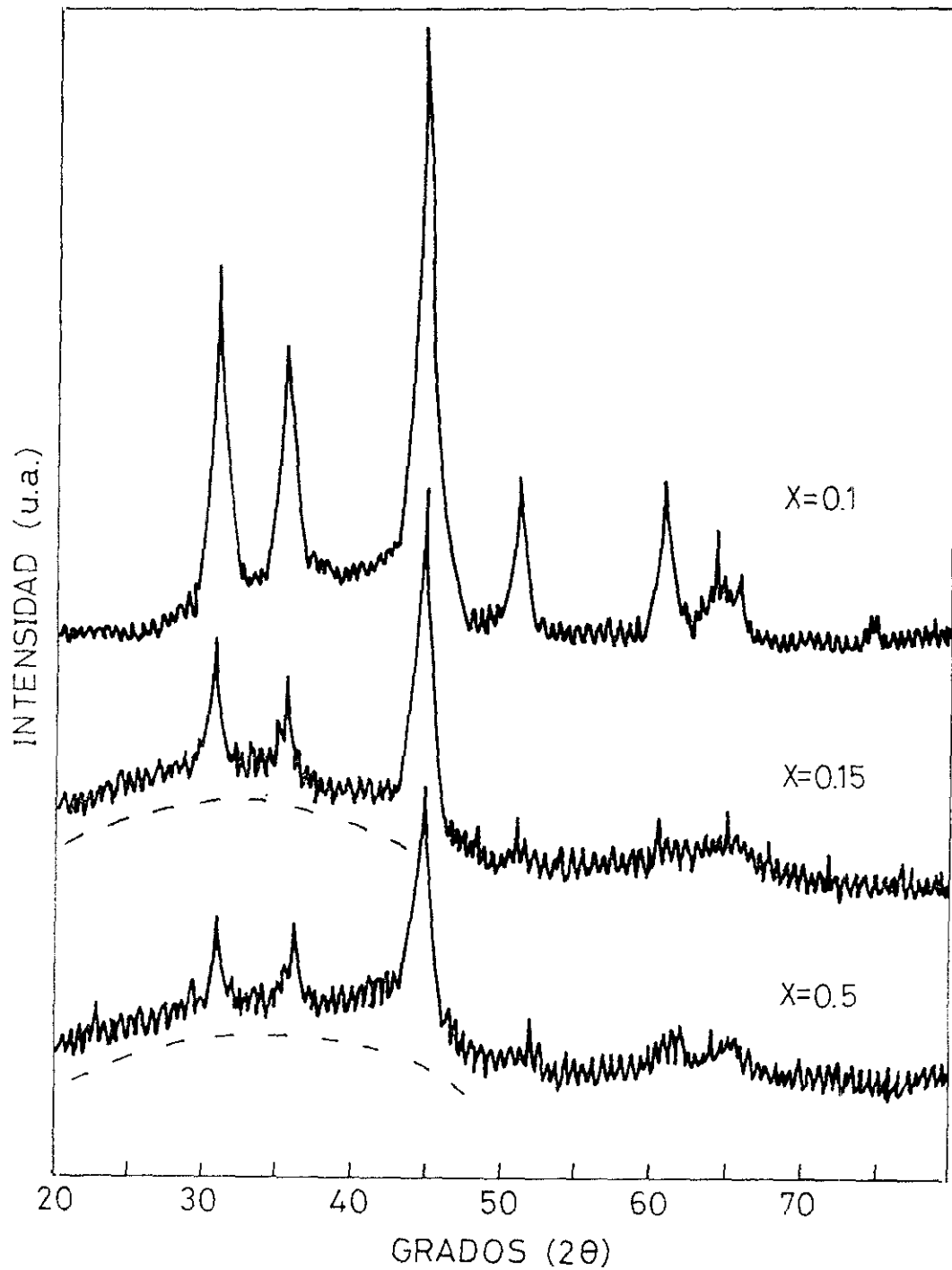


Figura 4.10: Difractogramas de rayos X (anticátodo de Cu) de muestras de composición nominal  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x)_{15}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  aleadas mecánicamente durante 60 horas.

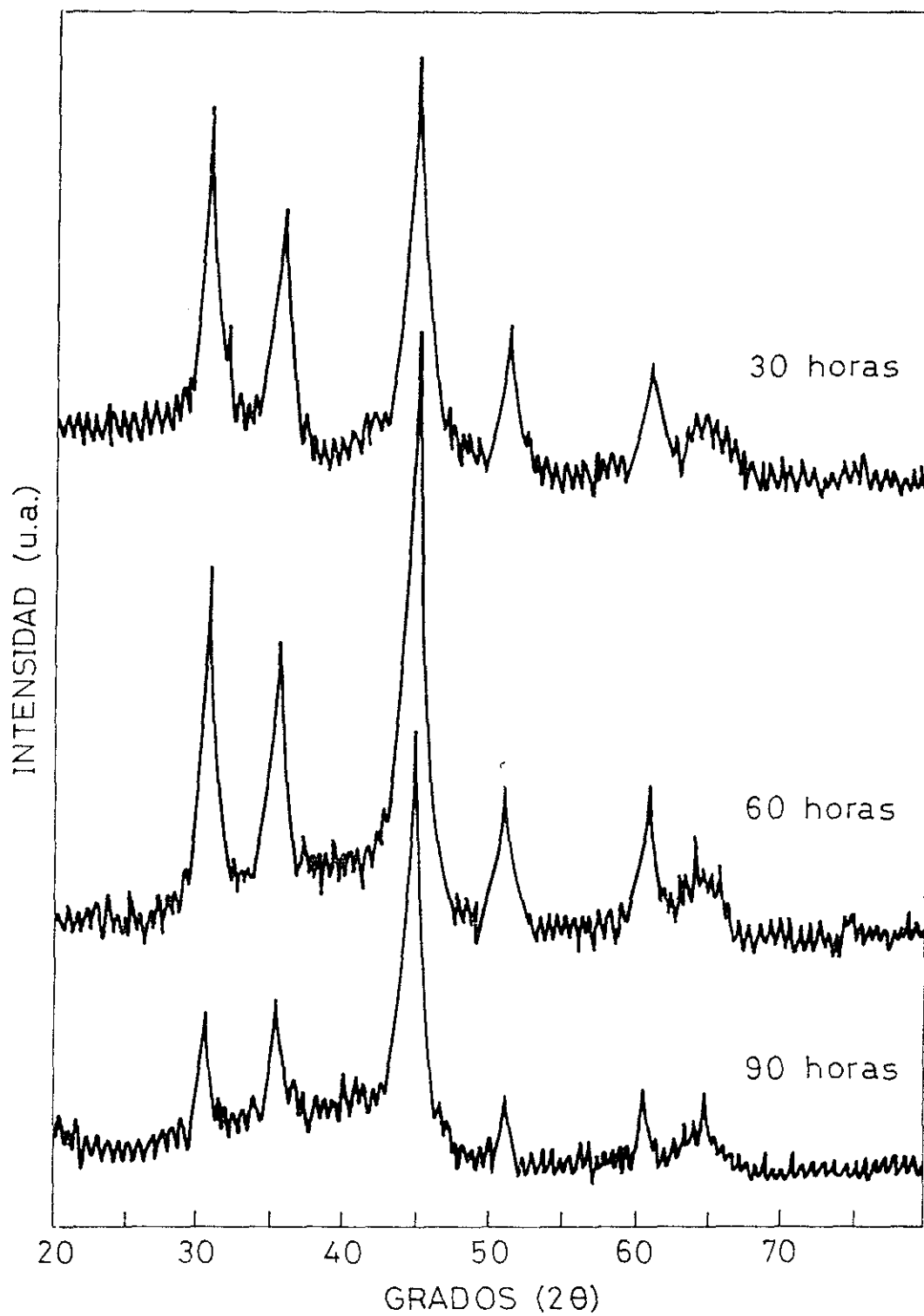


Figura 4.11: Difractogramas de rayos X de muestras de composición nominal  $\text{Nd}_{14.4}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{7.6}\text{B}_3$  aleadas mecánicamente diferentes tiempos de molienda.



También se analizaron las muestras de composición  $\text{Nd}_{14.4}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  preparadas con diferentes tiempos de molienda. En la figura (4.11) se muestran los difractogramas realizados en estas muestras. En ella puede verse como al incrementarse el tiempo de molienda la intensidad de los picos de tierra rara frente al pico principal del  $\alpha$ -Fe (situado a 44.71 grados  $2\theta$ ) disminuye.

## **4.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.**

### **4.2.1. Material preparado mediante "melt spinning".**

#### *A). ALEACION MADRE.*

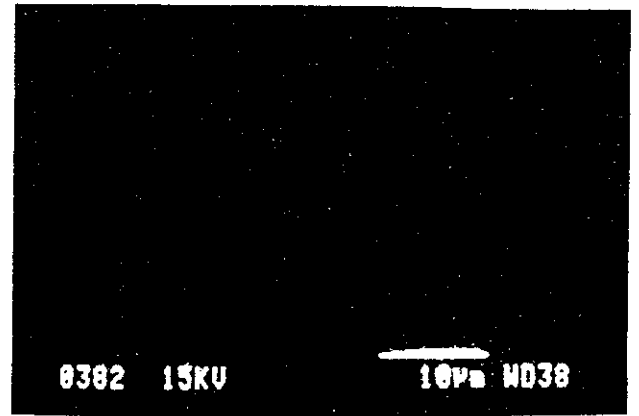
El análisis de la aleación madre se realizó sobre la superficie pulida y atacada de muestras embutidas en baquelita. En la figura (4.12) se muestran unas micrografías de la muestra de composición  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ . La micrografía (a) muestra una imagen de electrones retrodispersados de una zona representativa de las muestras analizadas. En ella se observan dos fases, de las cuales la de color más claro, (A), tiene una composición más rica en elementos pesados que la fase (B), de color gris. Las zonas oscuras pertenecen a fases atacadas y arrancadas (rodeadas de zonas brillantes debido a los efectos de borde). Las otras micrografías corresponden a un análisis de la misma zona en longitudes de onda de rayos X de los diferentes elementos que componen nuestro material (excepto el Boro, que no es posible detectarlo). A través de ellas se puede decir que la aleación madre está formada por una fase mayoritaria, (B), que correspondería con la fase dura 2:14:1, y por una segunda fase, (A), que corresponde a una segregación de Nd (ausencia de Fe y Dy en las micrografías c y d).

#### *B). MATERIAL SIN TRATAR.*

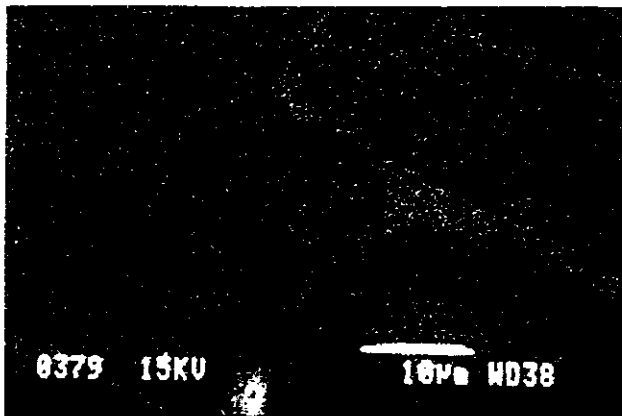
Sobre muestras parcialmente cristalizadas (según muestran los difractogramas



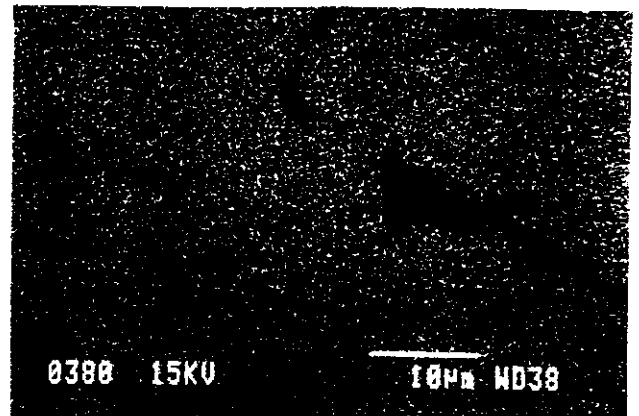
a)



b) Dy - L $\alpha$



c) Nd - L $\alpha$



d) Fe - K $\alpha$

Figura 4.12: Micrográficas pertenecientes a la aleación madre de composición  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ . La micrografía (a) corresponde a una imagen de electrones retrodispersados, mientras que las demás micrográficas corresponden a un análisis en longitudes de onda.

de rayos X) y examinando las superficies de fractura es posible observar una variación de la microestructura local en la sección transversal de las escamas. Esta microestructura varía desde una mezcla de fase amorfa y pequeños cristales (de tamaño inferior a los 100 nm) en el lado de la escama que estuvo en contacto con la rueda, a granos relativamente grandes (1-2  $\mu\text{m}$ ) observados cerca de la superficie libre (ver figura 4.13).

Las siguientes imágenes de electrones secundarios (figura 4.14) pertenecen a las superficies libre y de la rueda de muestras atacadas y parcialmente cristalizadas. Los puntos negros son cristales, mientras que la zona gris corresponde a la fase amorfa. Se observa que la agrupación de los cristales en ambas caras es diferente. En la superficie de la rueda los cristales se encuentran agrupados en líneas. Esto sugiere que los núcleos de cristalización se forman en las líneas de gas que quedan atrapadas entre la rueda y la escama.

### *C). MATERIAL TRATADO TÉRMICAMENTE.*

En la figura (4.15) se muestran las micrografías de electrones secundarios pertenecientes a las superficies de fractura de diferentes escamas. La micrografía (a) pertenece a una muestra parcialmente cristalizada de composición  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v = 30$  m/s) y recocida a 625 °C durante 15 minutos. En ella se observan granos equiaxiales (de forma poliédrica y de tamaño del orden de 1  $\mu\text{m}$ ) de fase dura embebidos en una matriz amorfa. Las otras micrografías pertenecen a escamas de composición  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y velocidad de la rueda  $v = 22$  m/s, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas durante 15 minutos. Las escamas en la que los tratamientos térmicos se realizaron a temperaturas muy próximas (10 °C superior) a la temperatura de cristalización, mantienen la microestructura observada en las muestras sin tratar (ver la micrografía b, de escamas tratadas a 600 °C). La cristalización de esta fase amorfa, mediante mayores temperaturas de recocido, lleva a la formación de granos muy finos (de tamaños inferiores a 100 nm) que llenan el espacio entre los granos grandes ya existentes (ver micrografía c para la muestra tratada a 675 °C). La microestructura a lo largo de la sección transversal de la muestra se mantiene heterogénea. En la

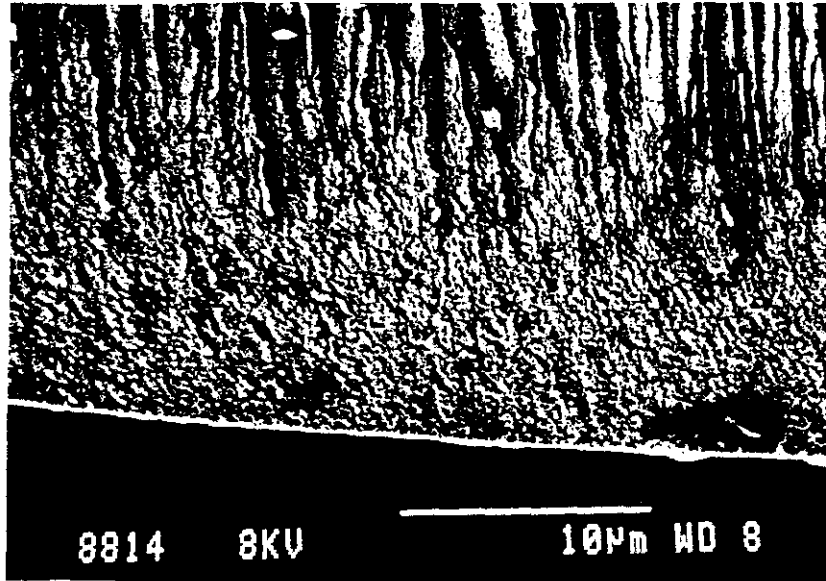
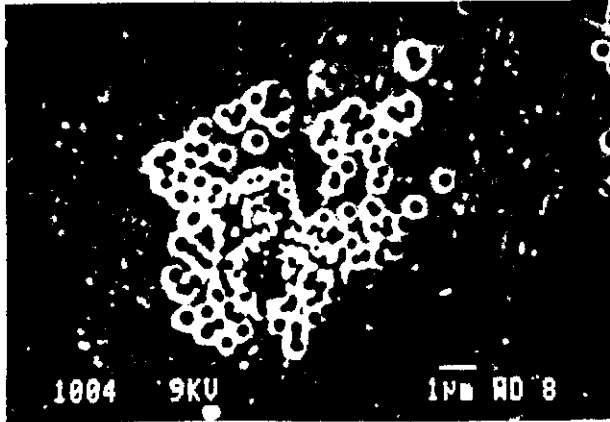
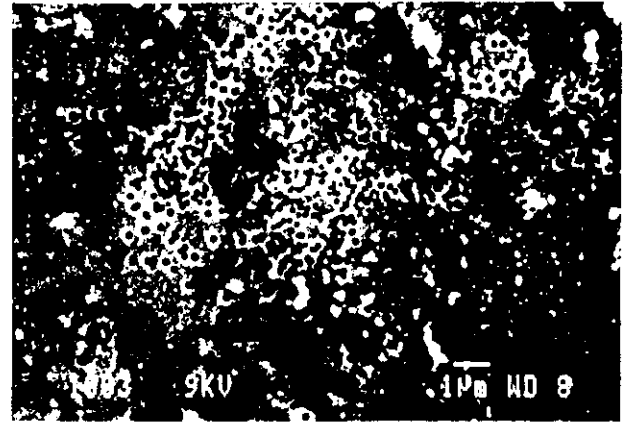


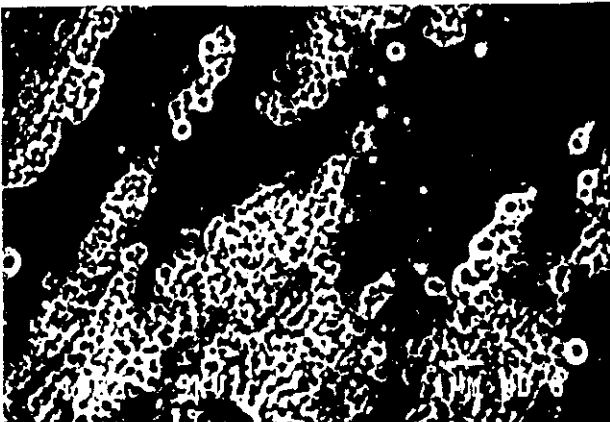
Figura 4.13: Micrografía (electrones secundarios) de la superficie de fractura de una escama de composición  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=14$  m/s.



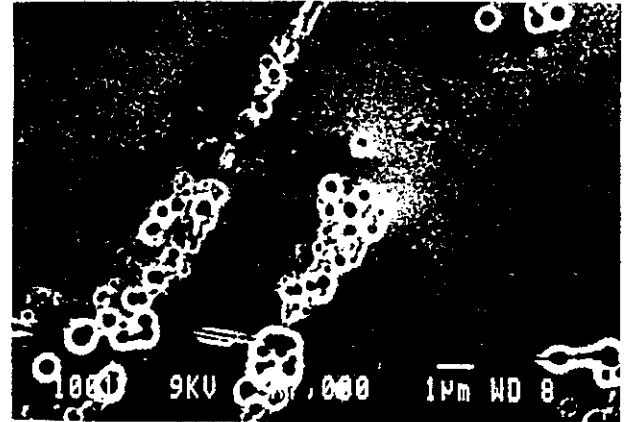
a)



b)

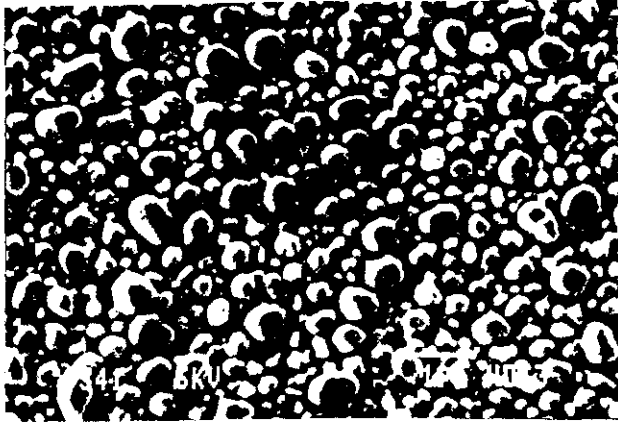


c)

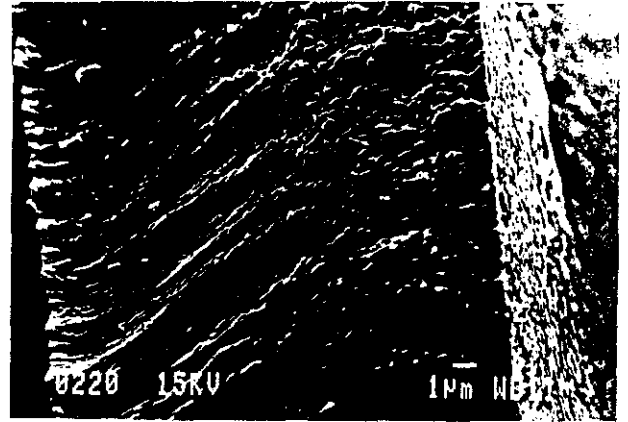


d)

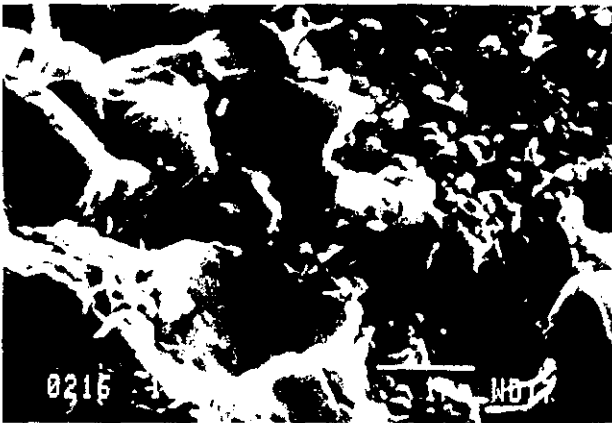
Figura 4.14: Imágenes de electrones secundarios pertenecientes a las superficies libre (micrografías a y b) y de la rueda (micrografías c y d) de una escama de composición  $\text{Nd}_3\text{Dy}_{12}\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v = 14$  m/s.



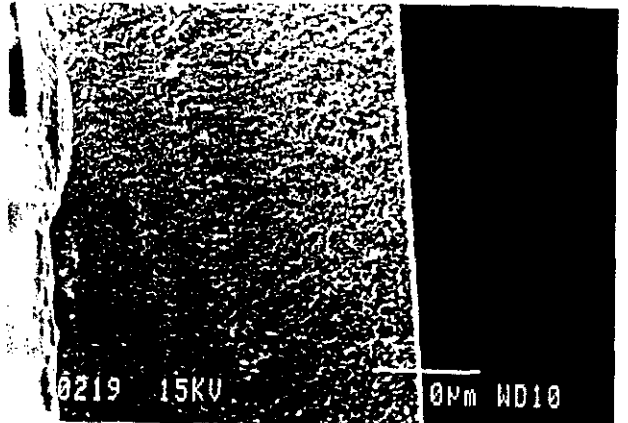
a)



b)



c)



d)

Figura 4.15: Micrografías de electrones secundarios de las superficies de fractura de escamas tratadas térmicamente durante 15 minutos: (a) composición  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=30$  m/s recocida a  $625$  °C, escamas de composición  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=22$  m/s recocidas a una temperatura de  $600$  °C (b) y  $675$  °C (c y d)

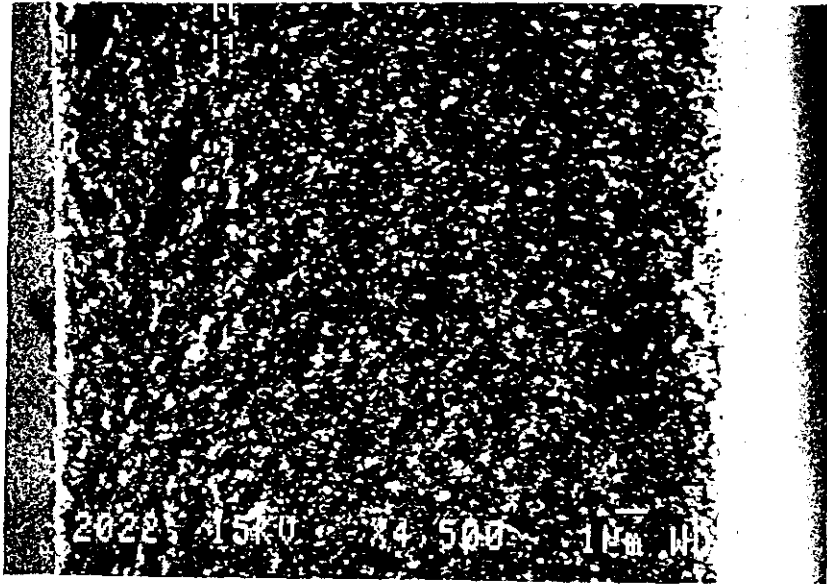


Figura 4.16: Micrografía de electrones secundarios de la superficie de fractura de una escama de composición  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=30$  m/s tratada térmicamente a  $725$  °C durante 15 minutos.

micrografía (d) se observa toda la anchura de la escama (tratada a 675 °C) con dos microestructuras diferentes.

Un mejor grado de homogeneidad en el tamaño de grano, y a lo largo de toda la sección de la escama fue encontrado después de la completa cristalización de muestras que en el estado "as-quenched" contienen una gran proporción de fase amorfa [4.8] (ver micrografía 4.16)

#### **4.2.2. Material preparado mediante aleación mecánica.**

##### *A). SISTEMA Nd-Dy-Fe-B.*

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se estudiaron las superficies pulidas y atacadas de material en polvo embutido en baquelita, de composición nominal  $\text{Nd}_{14.4}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  y preparado empleando diferentes tiempos de molienda (30, 60 y 90 horas).

Después de 30 horas de molienda en las imágenes de electrones retrodispersados ya no se observa la estructura laminar a la que se hizo referencia en el capítulo 2, sino partículas más o menos aglomeradas de un homogéneo color gris (ver micrografía 4.17) lo que indica una composición homogénea de las mismas (en la escala con que se está analizando). Sobre estas partículas se realizaron espectros de rayos X de dispersión de energías, lo que reveló la presencia de La junto al Nd y al Fe. La contaminación por La de las muestras que contienen tierra rara es muy frecuente. Esto es debido a la dificultad del proceso de separación de las diferentes tierras raras. Mediante este análisis no se detectó la presencia de Dy ya que estos picos solapan con los del Fe, y además la proporción de esta tierra rara para la composición analizada es muy baja.

Para detectar la presencia de Dy en estas muestras se empleó la técnica de microanálisis mediante dispersión de longitudes de onda de rayos X. Sobre una



misma zona se realizaron espectros de cada una de las tierras raras detectadas mediante dispersión de energías, más el correspondiente al Dy. Para las longitudes de onda características de cada uno de estos elementos, y durante 10 segundos, el detector registró para el Nd, el Dy y el La, 1742, 511 y 0 cuentas respectivamente. Esto confirma la presencia de Dy. Por otra parte, este análisis muestra que las partículas no son homogéneas. La zona analizada (aproximadamente de 1  $\mu\text{m}$ ) no contiene La, mientras que la relación entre el Nd y el Dy es de 3.4 a 1 frente a la nominal de 5.7 a 1.

Tras 60 horas de molienda, además de las partículas de color gris, las imágenes de electrones retrodispersados mostraron alguna zona más oscura, compuesta por elementos más ligeros. En la figura (4.18) se muestra la micrografía de una de estas partículas junto con los espectros de dispersión de energía de rayos X realizados sobre ella. El espectro (a) pertenece a la zona de color gris claro. En él se observan picos de Nd y Fe, en la misma relación de intensidades que en el resto de las partículas con el mismo color. También se observa la presencia de La. La zona oscura, a la que corresponde el espectro (b), está compuesta fundamentalmente por Fe, y en menor proporción por Ni y Cr. Puesto que las bolas y el jarro empleados en la preparación del material son de acero inoxidable (Fe con 18% de Cr y 8% de Ni), esto indicaría que las zonas oscuras son trozos del jarro o de las bolas. En la micrografía además aparece una zona blanca, lo que indica que es rica en elementos pesados, asociada a una segregación de tierra rara (probablemente óxido de tierra rara).

Con el incremento del tiempo de molienda se observa un aumento de la presencia de contaminantes procedentes de las bolas o el jarro. En la figura (4.19) se muestra el espectro de dispersión de energía de rayos X procedente de una partícula del material obtenido después de 90 horas de molienda. En él se observa la presencia de Ni y Cr junto con el Fe y el Nd. Esto sugiere que los trozos de acero que se rompen durante el proceso de molienda se van incorporando al material. En estas muestras se encontraron de nuevo zonas oscuras procedentes de trozos de acero que acaban de romperse, y que por lo tanto no han tenido tiempo de dispersarse en

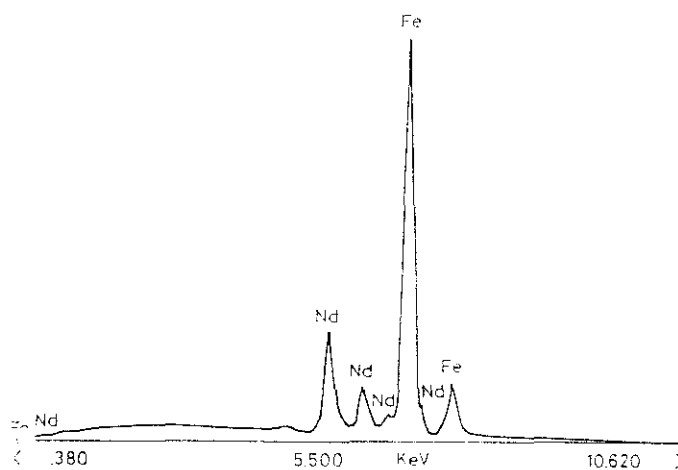
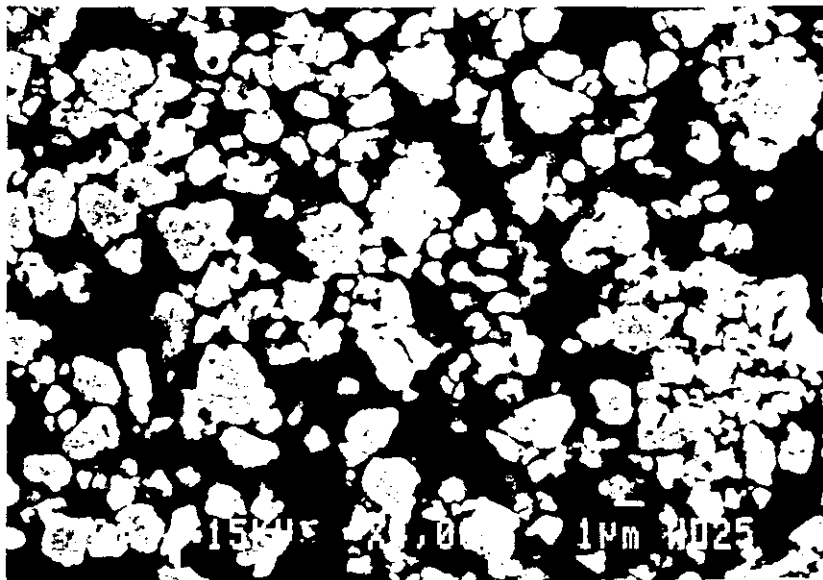


Figura 4.17: Micrografía de electrones retrodispersados y espectro de dispersión de energía de rayos X correspondiente a una muestra de composición  $Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{76}B_8$  aleada mecánicamente durante 30 horas.

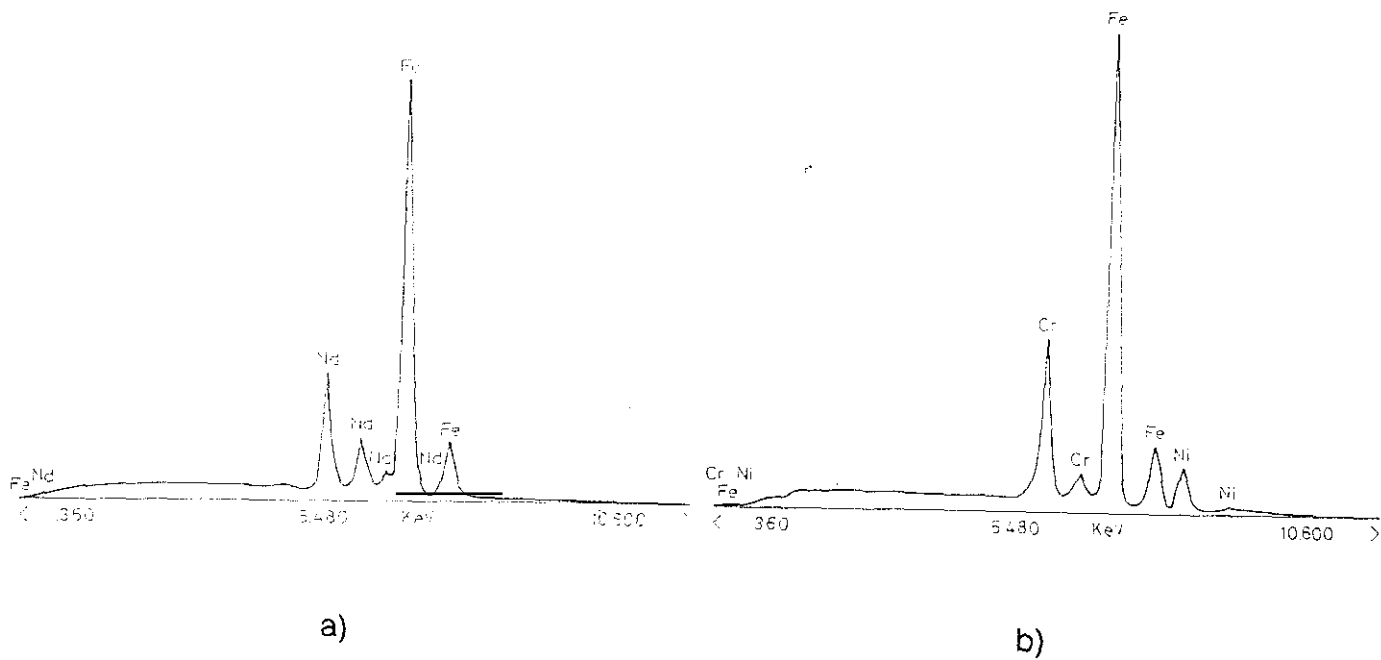
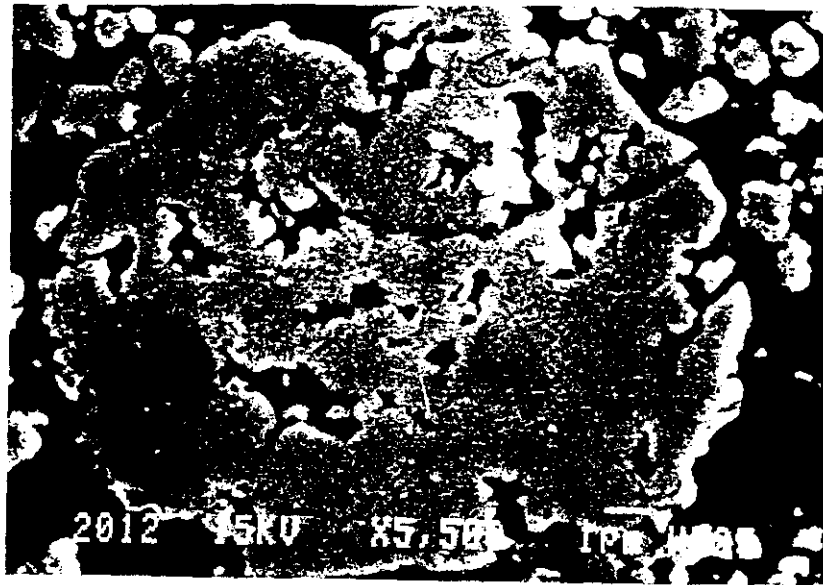


Figura 4.18: Micrografía de electrones retrodispersados de una muestra de composición  $Nd_{14.4}Dy_{1.5}Fe_{76}B_8$  aleada mecánicamente durante 60 horas, junto con los espectros de dispersión de energía de rayos X correspondientes a la zona clara (a) y a la zona oscura (b) en la micrografía

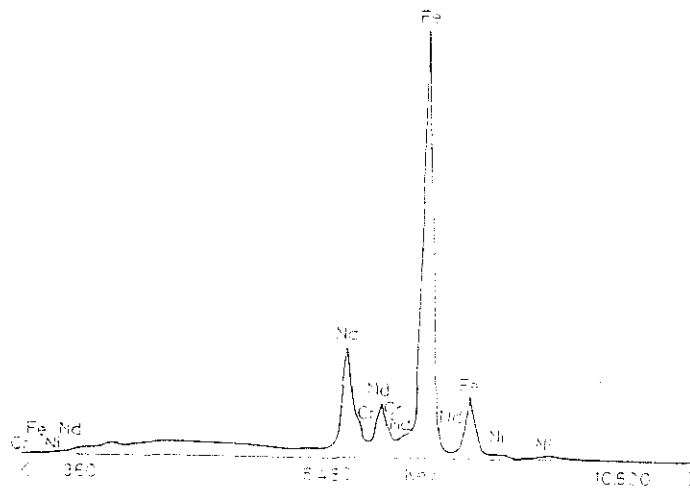


Figura 4.19: Micrografía de electrones retrodispersados de una muestra de composición  $\text{Nd}_{14.4}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  aleada mecánicamente durante 90 horas y espectro de dispersión de energía de rayos X correspondiente a la zona de color gris claro en la micrografía

el material.

### **4.3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION**

#### **4.3.1. Material preparado mediante "melt spinning".**

##### *A). MATERIAL SIN TRATAR.*

Para realizar el estudio de microscopía electrónica de transmisión se eligió una muestra en la que los difractogramas de rayos X muestran la presencia tanto de fase amorfa como de fase cristalina. La muestra elegida, de composición nominal  $\text{Nd}_3\text{Dy}_{12}\text{Fe}_{78}\text{B}_9$  y enfiada con una velocidad de giro de la rueda de 14 m/s, se ajusta a estas condiciones.

La figura (4.20) muestra unas micrografías realizadas en esta muestra. La micrografía (a) presenta una microestructura formada por pequeñísimos cristales ( $\sim 20$  nm) embebidos en una matriz amorfa. En el patrón de difracción pueden verse los halos procedentes del material amorfo junto con unos puntos luminosos pertenecientes a los cristales. Por el contrario, la micrografía (b) muestra una microestructura formada fundamentalmente por fases microcristalinas, cuyos tamaños de grano varían entre 20 y 70 nm.

El que las microestructuras sean tan diferentes parece indicar que estas micrografías se han realizado sobre zonas muy diferentes de la escama. La micrografía (a), por tener fundamentalmente fase amorfa, pertenece a una región próxima a la superficie de la escama que estuvo en contacto con la rueda, mientras que la micrografía (b), fundamentalmente microcristalina, pertenece a una región próxima a la superficie libre de la escama.

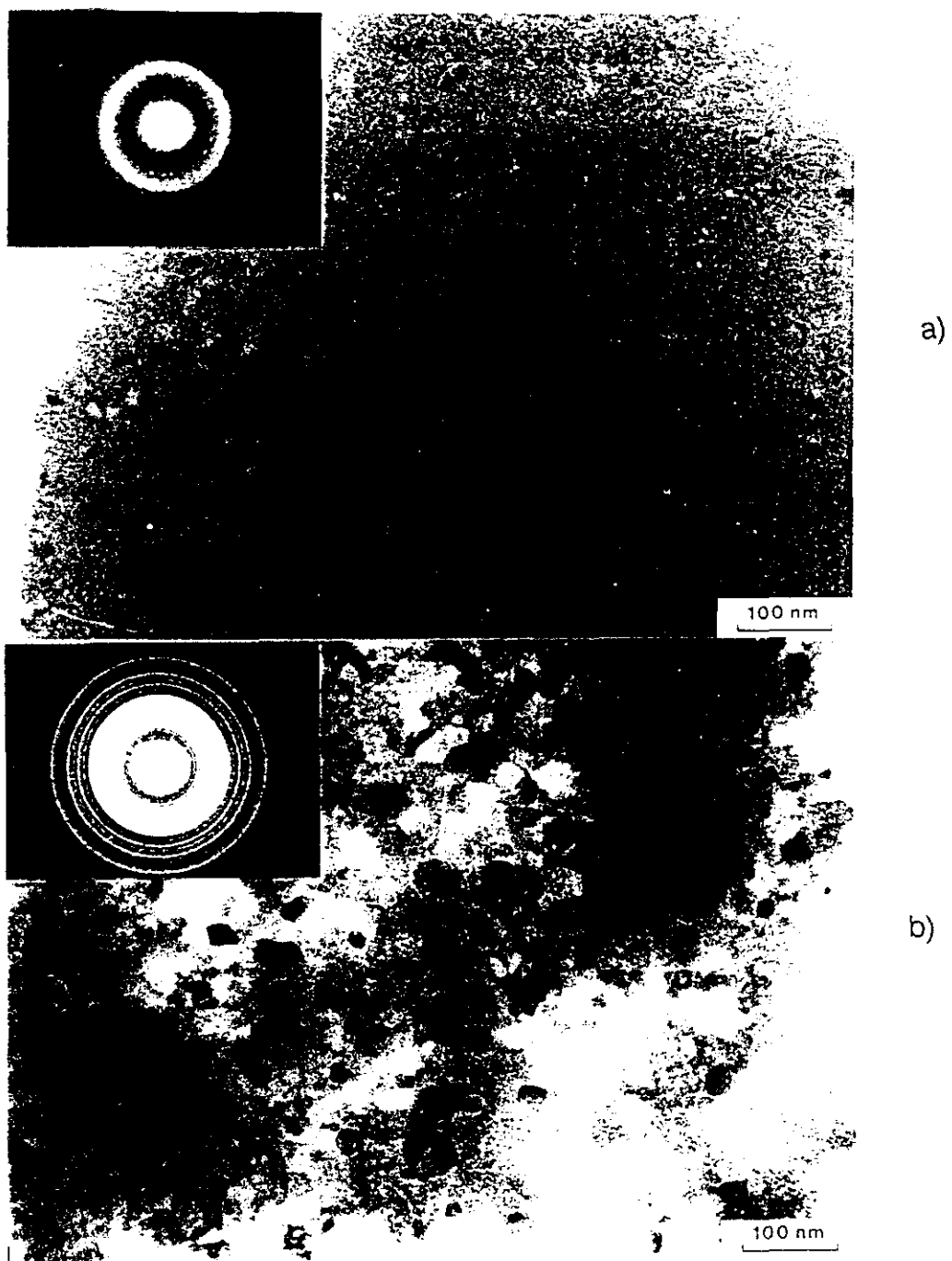


Figura 4.20: Micrografías (TEM) de una escama de composición  $\text{Nd}_3\text{Dy}_{12}\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=14$  m/s que no ha sido tratada térmicamente.

## B). MATERIAL TRATADO TERMICAMENTE.

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión se realizaron sobre muestras en las que se practicó el mismo tratamiento térmico (temperatura y tiempo de tratamiento) pero se emplearon diferentes ritmos de calentamiento. Las muestras elegidas para realizar este estudio fueron las de composición nominal  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y enfriadas con una velocidad de la rueda de 30 m/s, por lo que las escamas sin tratar son fundamentalmente amorfas. Los tratamientos realizados consistieron en recocidos de 750 °C durante 5 minutos, empleando para las diferentes escamas ritmos de calentamiento de 1, 10 y 240 °C/min.

La figura (4.21) muestra unas micrografías realizadas sobre la muestra en la que se empleó un ritmo de calentamiento de 240 °C/min. En ellas puede verse una microestructura muy fina, con granos de tamaños de 100 a 200 nm, y muy homogénea. Los bordes de grano no están muy definidos (fases intergranulares), de ahí la dificultad en distinguir los granos. Sin embargo, en la zona "A" es posible observar unos granos de un tamaño de 100 nm cuya sección es un polígono. En la imagen de difracción de electrones, realizada sobre una zona policristalina de la muestra, no se observa ningún anillo perteneciente al  $\alpha$ -Fe, por lo que puede decirse que no hay segregaciones de Fe en esta muestra. La micrografía (b) pertenece a otra zona de la misma escama. En ella se observa, al igual que en el resto de las zonas examinadas, una distribución muy fina y homogénea de los granos, por lo que puede decirse que esta microestructura es representativa de toda la escama.

La figura (4.22) muestra las micrografías pertenecientes a la muestra en la que se empleó un ritmo de calentamiento de 10 °C/min. En este caso las fases intergranulares están bien definidas (aunque al tener un tamaño tan pequeño no es posible su analizarlas) por lo que en esta ocasión se distinguen muy bien los granos (también de forma poliédrica). Su tamaño varía en la micrografía (a) de 100 nm a 1  $\mu\text{m}$  y de 50 a 200 nm en la micrografía (b). Además se observan segregaciones en el interior de los granos (puntos negros de las micrografías) cuya composición no es posible analizar debido a que su tamaño es demasiado pequeño (inferior a 10 nm).

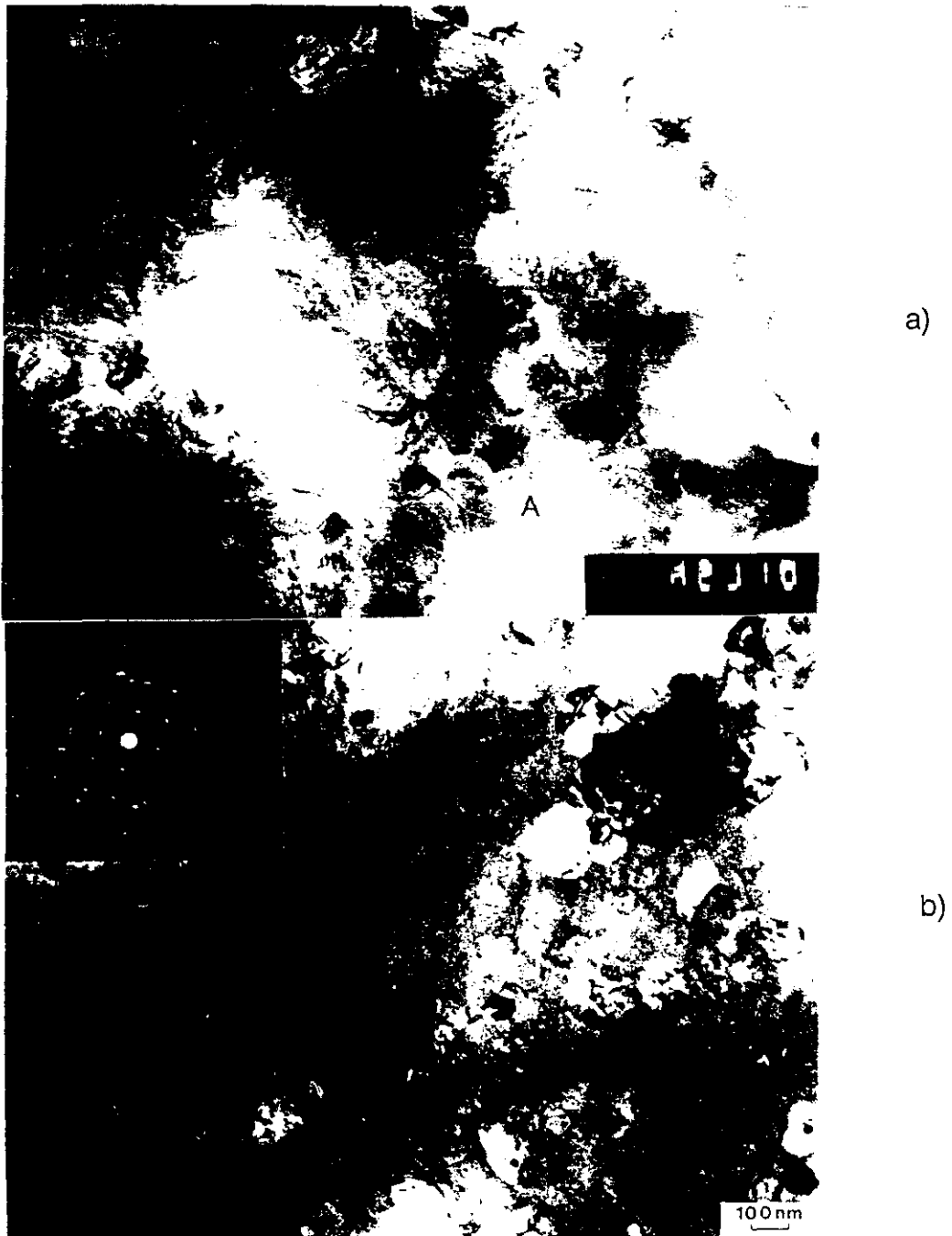


Figura 4.21: Micrografías de una escama de composición  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=30$  m/s que ha sido recocida a  $750$  °C durante 5 minutos, empleando un ritmo de calentamiento de  $240$  °C/min.



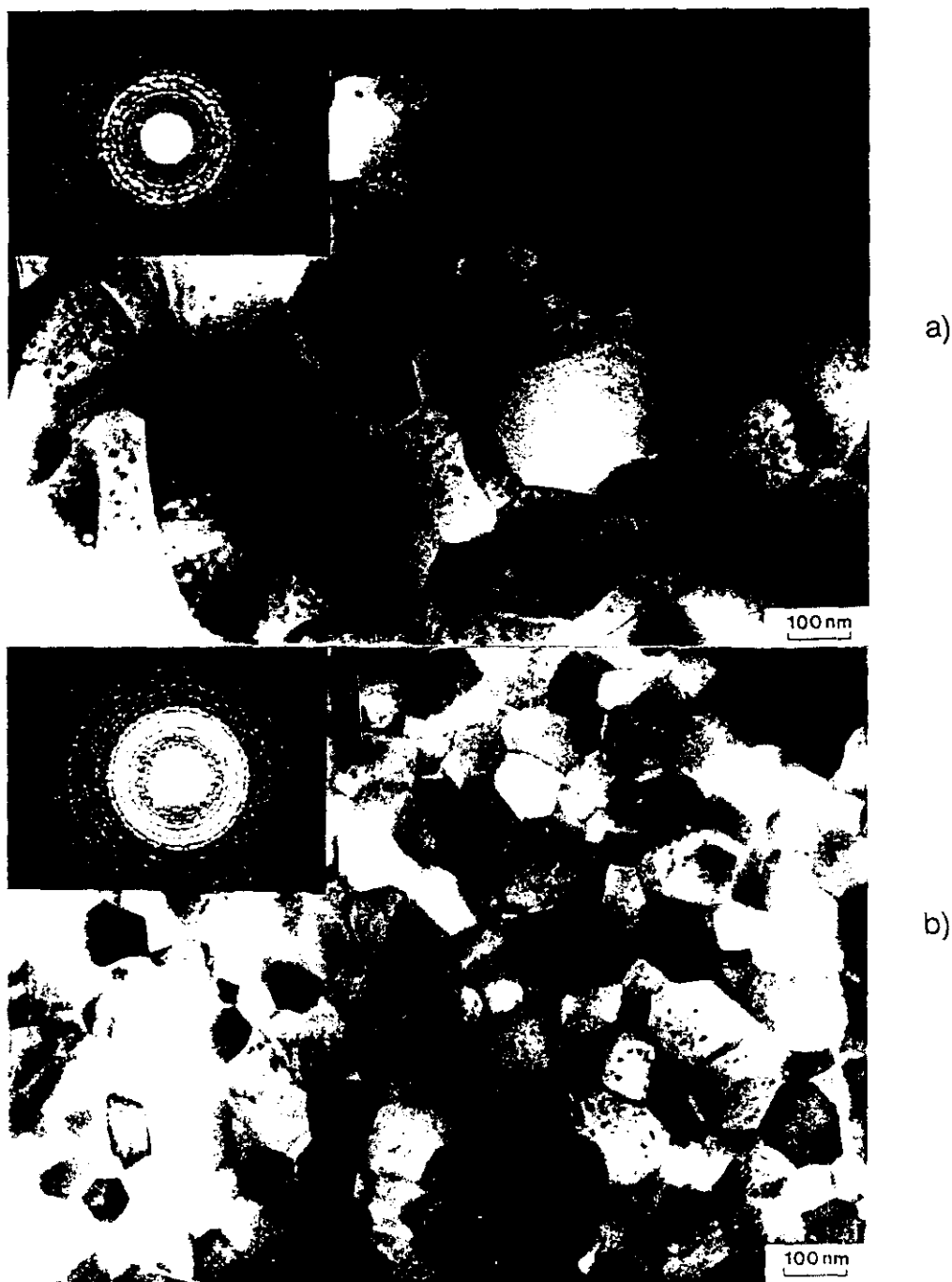


Figura 4.22: Micrografías de una escama de composición  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=30$  m/s que ha sido recocida a  $750$  °C durante 5 minutos, empleando un ritmo de calentamiento de  $10$  °C/min.

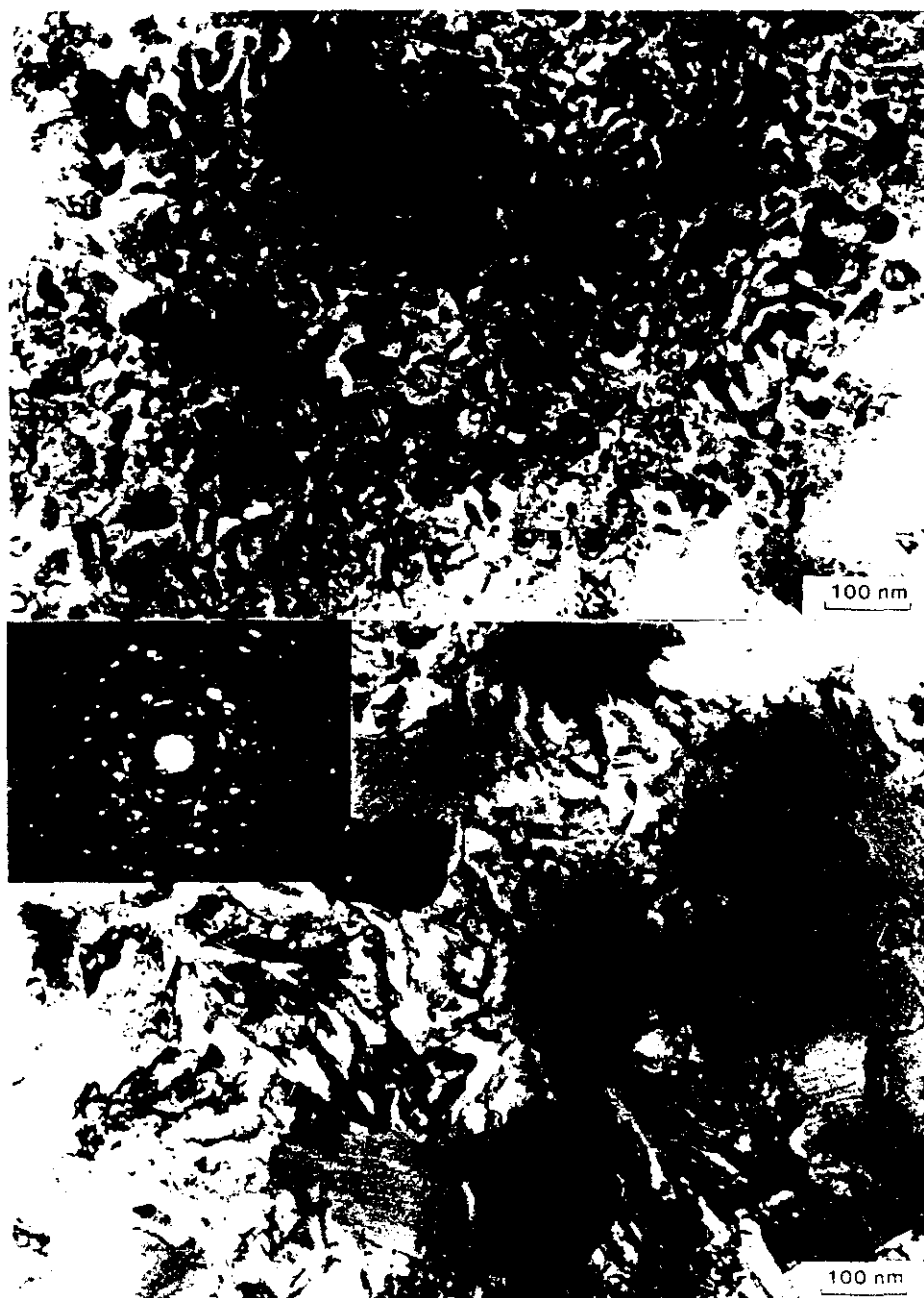


Figura 4.23: Micrografías de una escama de composición  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=30$  m/s que ha sido recocida a  $750$  °C durante 5 minutos, empleando un ritmo de calentamiento de  $1$  °C/min.

Finalmente, en la figura (4.23) se muestran unas micrografías realizadas sobre la muestra tratada con un ritmo de 1 °C/min. Debido al largo tiempo de tratamiento se ha producido una gran segregación de las fases. Las micrografías realizadas muestran una microestructura formada por granos finos (< 100 nm) embebidos en una matriz. Los patrones de difracción de electrones realizados sobre esta zona muestran claramente la presencia de  $\alpha$ -Fe. Esto está en perfecto acuerdo con el difractograma de rayos X realizado sobre esta muestra (ver figura 4.24), en el que se observa el pico principal del  $\alpha$ -Fe junto con picos que corresponden a óxido de Dy. Además, en la micrografía (a) se observan unos granos grandes cuyo tamaño puede incluso ser superior a 1  $\mu$ m.

En la figura (4.25) se muestran los resultados del estudio realizado con la microsonda de rayos X sobre estas tres muestras (análisis de dispersión de energías). En ella se observa como el espectro obtenido en cada una de estas muestras coincide. La única diferencia observada, en la zona de bajas energías, es su diferente contenido en oxígeno. La cantidad de oxígeno presente en la muestra recocida con un alto ritmo de calentamiento es prácticamente despreciable, mientras que la cantidad de oxígeno de la muestra tratada a 1 °C/min llega a ser bastante alta (formación de Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### **4.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.**

##### **4.4.1. Material preparado mediante "melt spinning".**

Los termogramas realizados sobre diferentes muestras revelaron la presencia de un proceso exotérmico (ver fig 4.26), correspondiente a la cristalización de la porción de fase amorfa presente en las muestras.

En la figura (4.27) se muestra para un ritmo de calentamiento de 20°C/min, la dependencia composicional de la temperatura a la que este pico se observa en

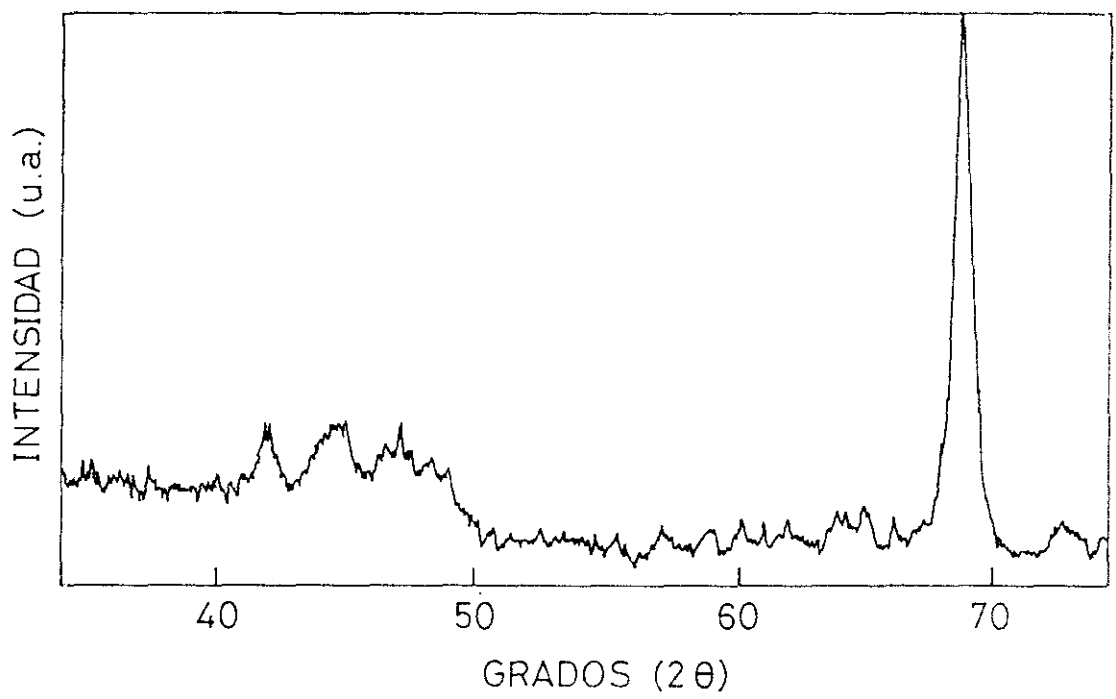
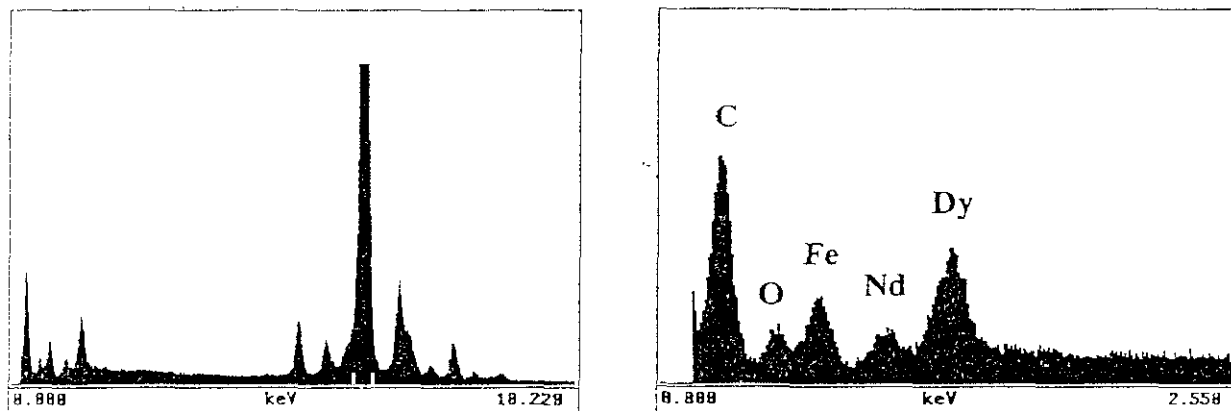
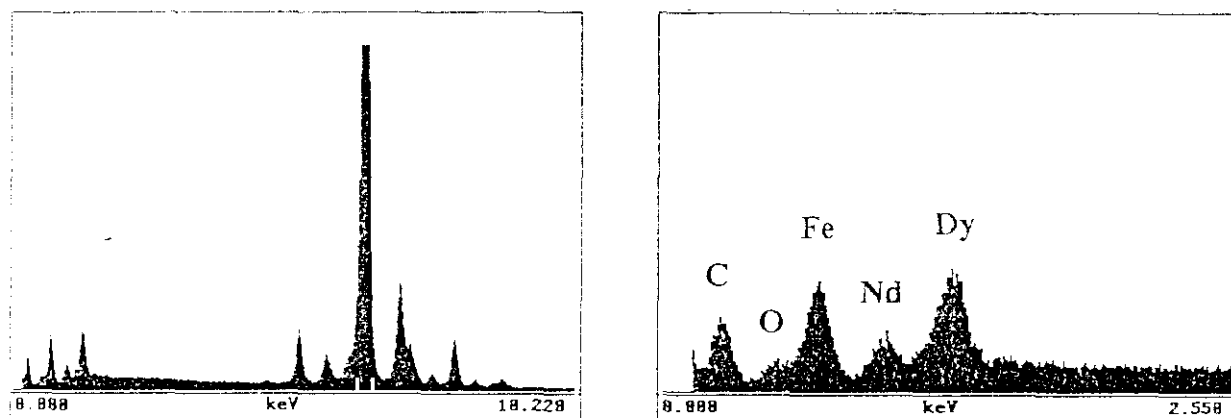


Figura 4.24: Difractograma de rayos X correspondiente a la escamas de composición  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=30$  m/s que ha sido recocida a  $750^\circ\text{C}$  durante 5 minutos, empleando un ritmo de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

"MELT SPUN" 30 m/s, 5 MIN A 750 °C CON UN RITMO DE 1 °C/min



"MELT SPUN" 30 m/s, 5 MIN A 750 °C CON UN RITMO DE 10 °C/min



"MELT SPUN" 30 m/s, 5 MIN A 750 °C CON UN RITMO DE 240 °C/min

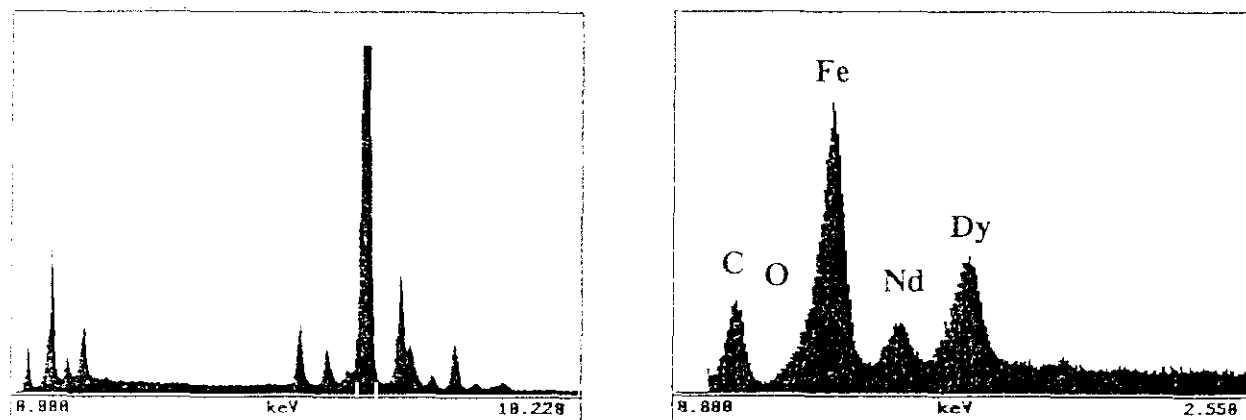


Figura 4.25: Espectros de dispersión de energías de rayos X correspondientes a las escamas de composición  $Nd_6Dy_9Fe_{76}B_9$  y  $v=30$  m/s recocidas a 750 °C durante 5 minutos y empleando unos ritmos de calentamiento de (a) 240 °C/min, (b) 10 °C/min y (c) 1 °C/min.

muestras enfriadas con una velocidad de la rueda de 30 m/s. Como puede observarse, la dependencia es prácticamente lineal, aumentando la temperatura de cristalización con el contenido en Dy. Esto muestra que el Dy aumenta la estabilidad térmica de la fase amorfa, y por tanto corrobora los resultados de rayos X.

En la figura (4.28) se muestra la variación con el ritmo de enfriamiento de la entalpía por unidad de masa asociada al proceso de cristalización, medida sobre muestras de composición  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ . El ritmo de calentamiento empleado es de  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ . La variación relativa de esta magnitud puede ser entendido como proporcional a la cantidad de fase amorfa que está presente en el material sin tratar. Consecuentemente, a partir de la figura (4.28) se puede interpretar que, para esta composición, velocidades de la rueda por debajo a 10 m/s son suficientes para evitar la formación de fase amorfa (al menos aceptando que el ritmo de enfriamiento está básicamente determinado por este parámetro). Por otra parte, la amorfización completa podría requerir velocidades de la rueda superiores a 30 m/s.

#### **4.4.2. Material preparado mediante aleado mecánico.**

##### *A). SISTEMAS BINARIOS Sm-Fe y Nd-Fe.*

Las muestras del sistema Sm-Fe muestran dos comportamientos diferentes: En las composiciones entre un 5 y un 14.5 % at. en Sm se observa un pequeño pico exotérmico centrado alrededor de  $650^\circ\text{C}$  (ver figura 4.29), cuya intensidad aumenta al incrementarse el contenido en Sm. Además se observa el comienzo de un pico endotérmico a  $680^\circ\text{C}$ . Por medio de diagramas de difracción de rayos X se identificaron los diferentes procesos. Para ello se realizaron difractogramas sobre distintas muestras en las que se cortó el tratamiento térmico a temperaturas inferior y superior a la que el proceso fue observado. Por este procedimiento se observó que el proceso exotérmico corresponde a la cristalización de una fase amorfa de Sm-Fe (el producto de la cristalización de la fase amorfa no pudo ser identificado mediante difracción de rayos X ya que en este caso son tan inmediatos en temperatura los

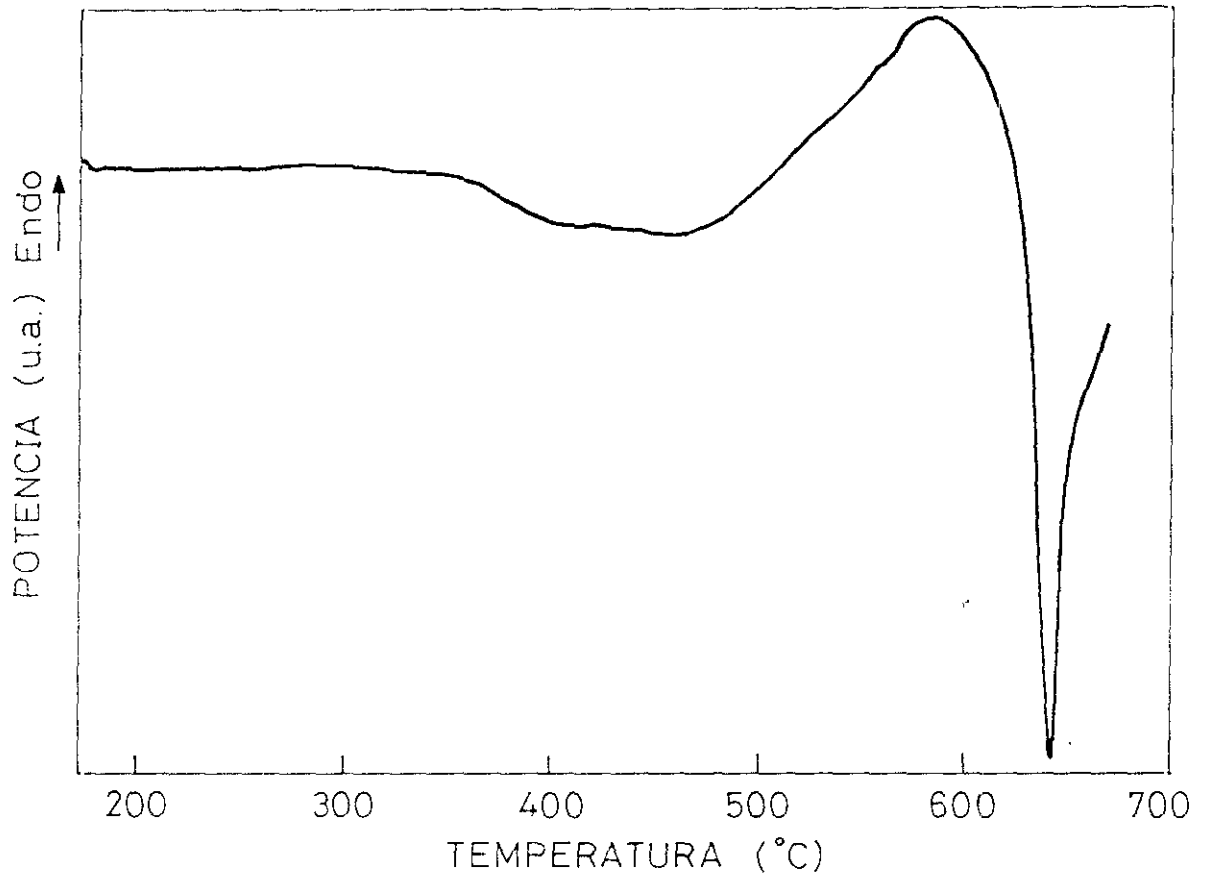


Figura 4.26: Termograma de calorimetría diferencial de barrido en el que se muestra el proceso de cristalización de las escamas de composición nominal  $\text{Nd}_3\text{Dy}_{12}\text{Fe}_{75}\text{B}_9$  y obtenidas con  $v=30$  m/s ( $20$  °C/min)

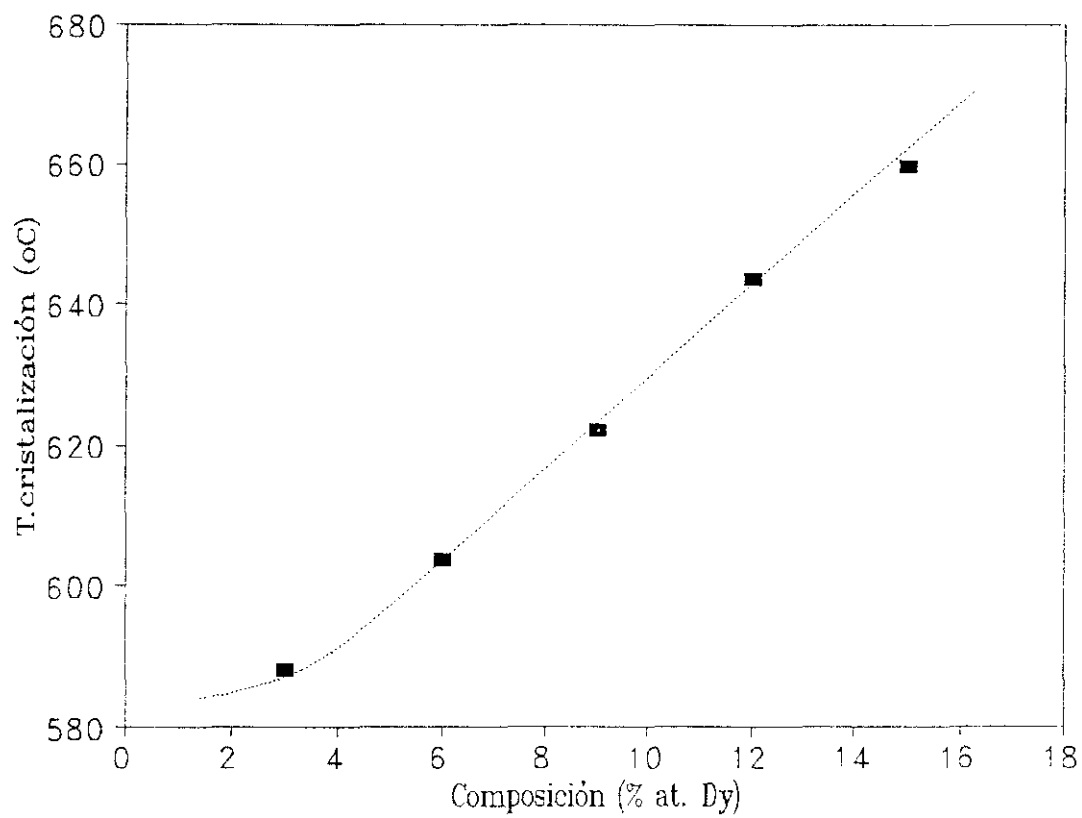


Figura 4.27: Temperaturas de cristalización en función de la composición (muestras obtenidas con  $v=30$  m/s y composición  $x=3, 6, 9, 12$  y  $15$ ).



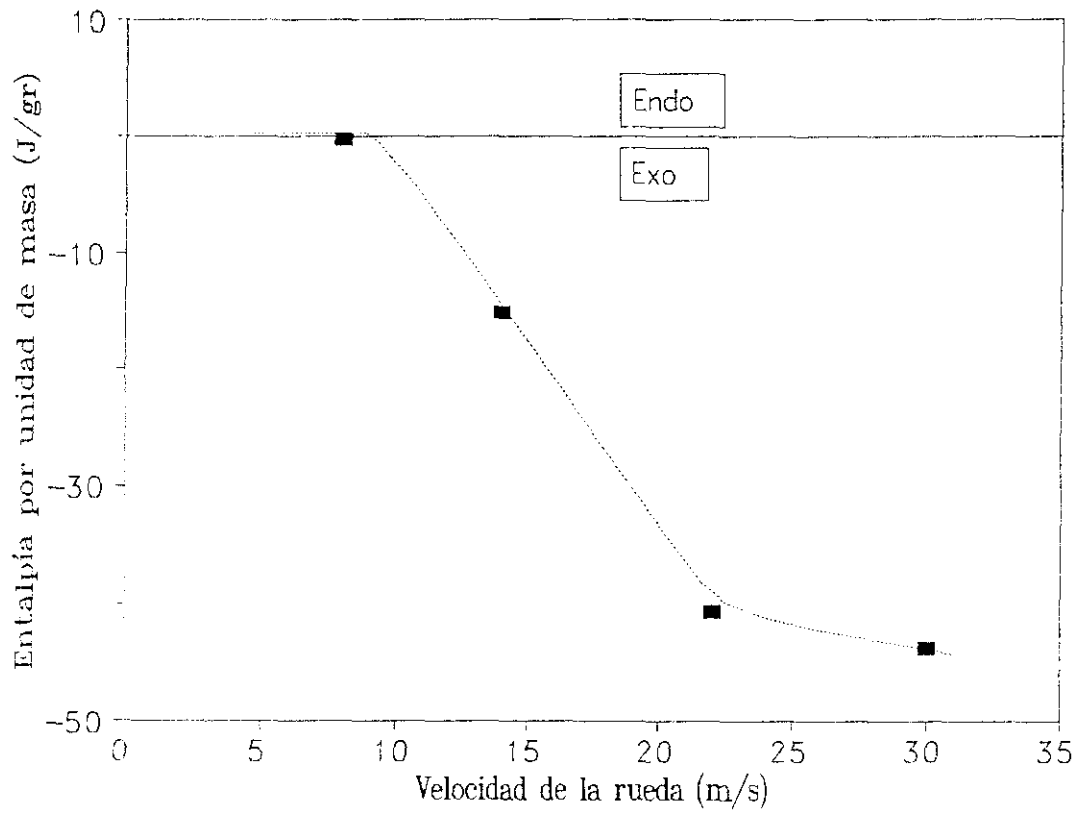


Figura 4.28: Entalpía por unidad de masa medida en muestras de composición nominal  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  enfriadas con diferentes velocidades de la rueda.

procesos exotérmico y endotérmico que no es posible interrumpir la cristalización antes de que comience el segundo proceso). El proceso endotérmico se identificó como la formación de la fase  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ .

Por otra parte, para composiciones con un 25 y 30 % de Sm se observaron también dos procesos diferentes: El primero, un proceso exotérmico observado a 490 °C, está relacionado con la cristalización de la fase amorfa Sm-Fe en la fase  $\text{SmFe}_2$  (ver figura 4.30 para la composición  $\text{Sm}_{30}\text{Fe}_{70}$ ). A 715 °C se observa un segundo proceso endotérmico. Los resultados de difracción de rayos X permitieron identificar este proceso como la transformación de la fase  $\text{SmFe}_2$  en la fase  $\text{SmFe}_3$ .

En el caso del sistema binario Nd-Fe se observó para todas las muestras preparadas un proceso endotérmico irreversible. La temperatura a la que ocurre este proceso varía desde 514 °C para la composición  $\text{Nd}_{30}\text{Fe}_{70}$  hasta 560 °C para la  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{95}$ . Como muestran los difractogramas de rayos X realizados sobre muestras recocidas a temperaturas inferiores y superiores a la temperatura del pico endotérmico (ver figura 4.31 para la muestra de composición  $\text{Nd}_{23}\text{Fe}_{77}$ ), este pico corresponde a la formación de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ .

La no existencia de un proceso exotérmico en las muestras del sistema Nd-Fe confirma la no presencia de una fase amorfa en el polvo obtenido, como ya indicaban los difractogramas de rayos X realizados sobre la muestra recién obtenida ("as-milled").

#### ***B). SISTEMA Nd-Dy-Fe-B.***

Sobre las muestras de Nd-Dy-Fe-B se realizaron calentamientos continuos en un DSC hasta 700 °C de pequeñas pastillas de polvo prensado del material obtenido (de este modo se mejora el contacto térmico), empleando un ritmo de calentamiento de 40 °C/min.

En cada una de las muestras estudiadas los barridos térmicos mostraron la

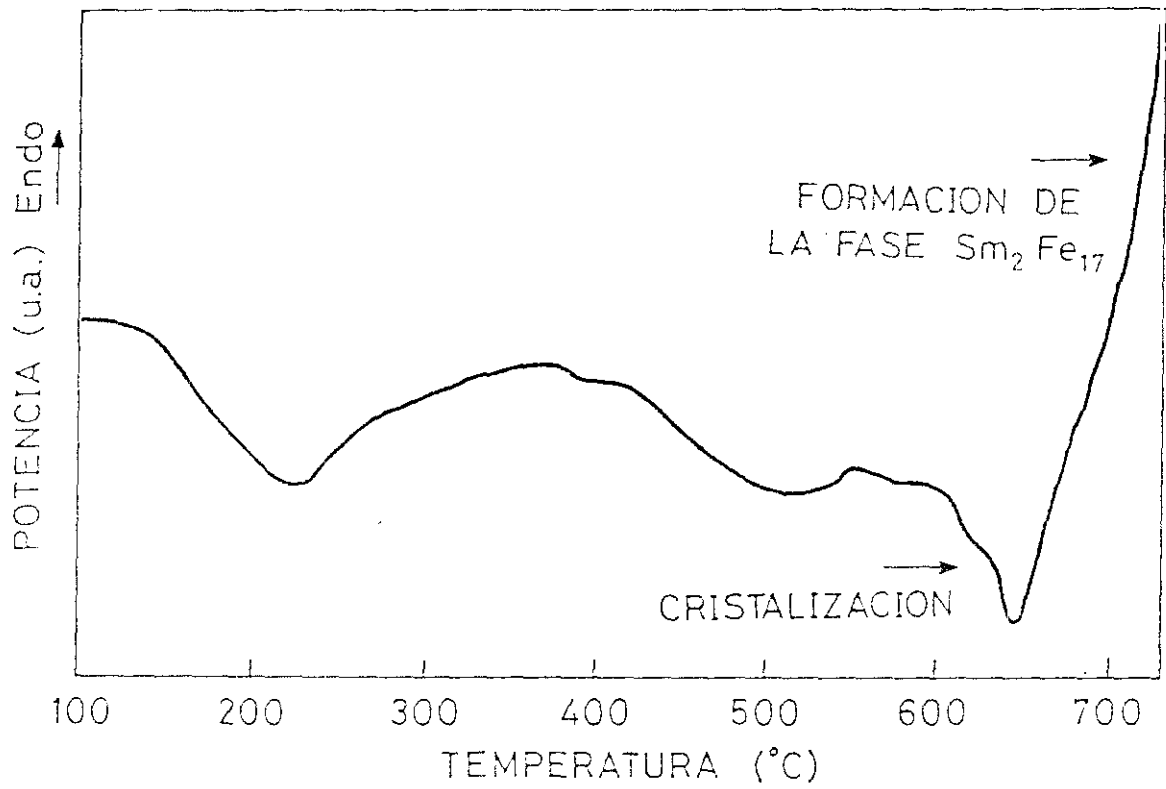


Figura 4.29: Termograma de calorimetría diferencial de barrido de la muestra de composición nominal  $\text{Sm}_{10.5}\text{Fe}_{89.5}$ .

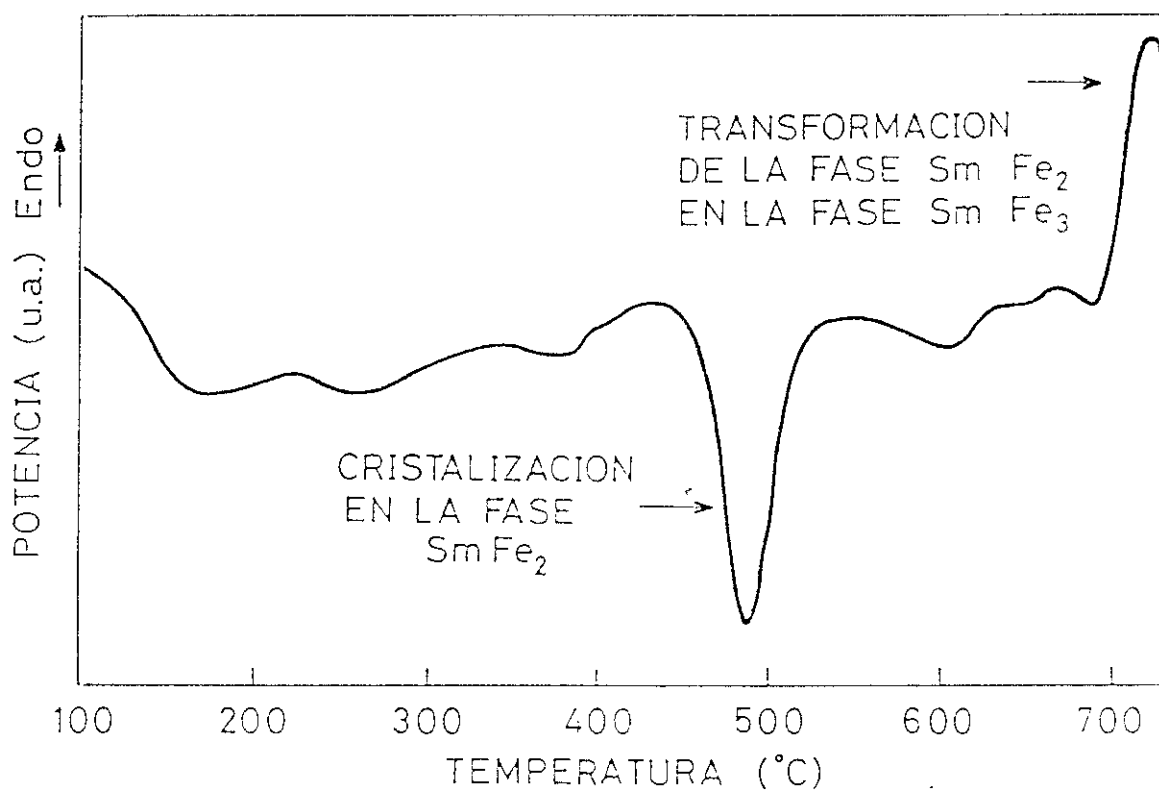


Figura 4.30: Termograma de calorimetría diferencial de barrido de la muestra de composición nominal  $\text{Sm}_{30}\text{Fe}_{70}$ .

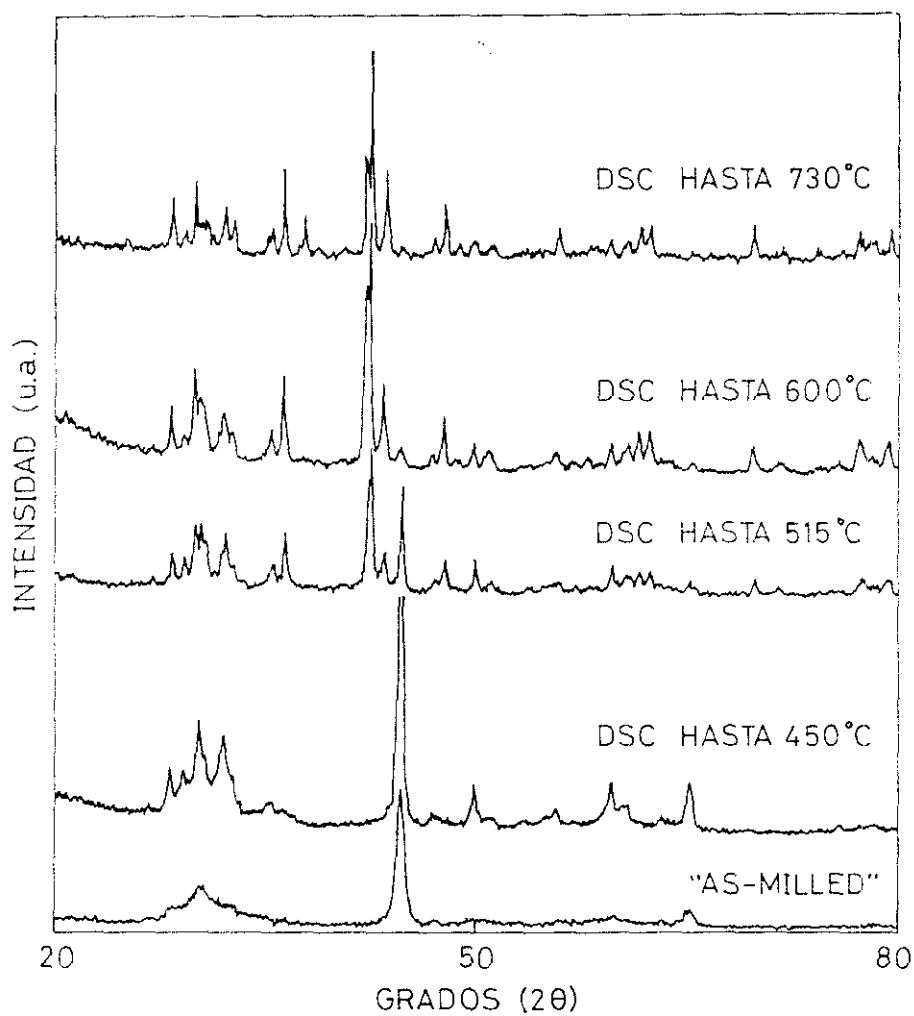
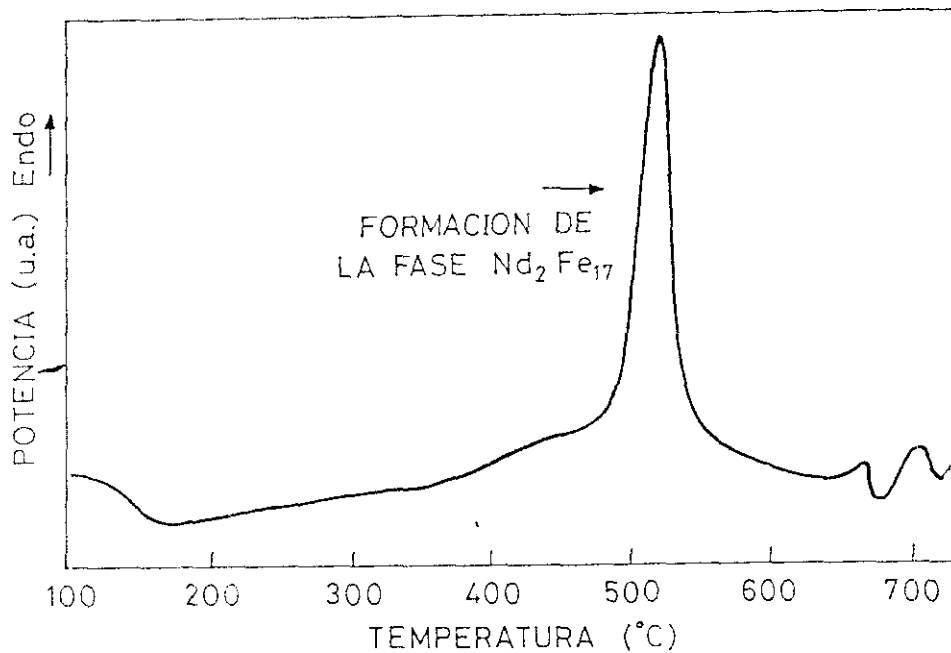


Figura 4.31: Termograma de calorimetría diferencial de barrido y difractogramas de rayos X de la muestra de composición nominal  $Nd_{23}Fe_{77}$ .

presencia de un único pico exotérmico alrededor de 600 °C (ver figura 4.32 para la muestra de composición  $Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{76}B_8$  y molida 60 horas). Este proceso exotérmico está relacionado con la cristalización de la fase amorfa formada durante el proceso de aleado mecánico, como anteriormente mostraron los difractogramas de rayos X mediante la presencia de un halo difuso (ver figura 4.10). Del mismo modo, mediante los difractogramas realizados sobre muestras recocidas se identificó a la fase formada durante este proceso de cristalización como la fase dura 2:14:1.

En la tabla 4.1 se muestran las temperaturas de cristalización y la entalpía por unidad de masa asociada a este proceso de cristalización:

TABLA 4.1

Composición	Horas de molienda	$T_{crita}$ (°C)	Entalpía (J/g)
$Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{76}B_8$	30	674	-24.52
$Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{76}B_8$	60	641	-20.27
$Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{76}B_8$	90	575	-15.55
$Nd_{13.6}Dy_{2.4}Fe_{76}B_8$	60	587	-16.62
$Nd_8Dy_8Fe_{76}B_8$	60	633	-23.18

Con objeto de conocer el tiempo necesario para la formación de la fase dura una vez que se ha producido el proceso de cristalización, se realizaron una serie de tratamientos isoterms a diferentes temperaturas. En la figura (4.33) se muestran los resultados de los tratamientos isoterms realizados sobre la muestra de composición  $Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{76}B_8$  y 30 horas de molienda, a temperaturas inferior y superiores a la de cristalización. El proceso de formación de fase está completo para tratamientos a 635 y 620 °C después de 10 y más de 60 minutos respectivamente.

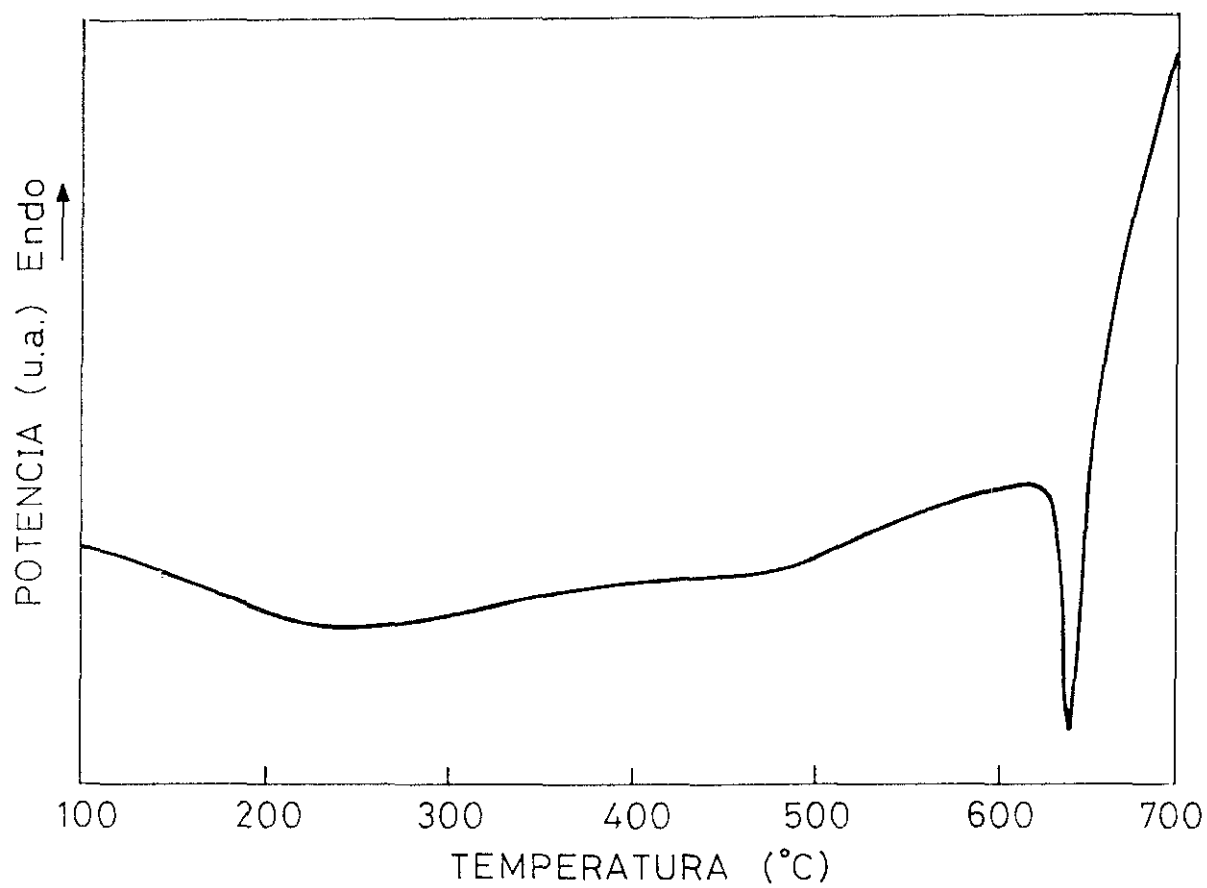


Figura 4.32: Termograma de calorimetría diferencial de barrido de la muestra de composición nominal  $\text{Nd}_{14.4}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{78}\text{B}_8$  (60 horas de molienda).

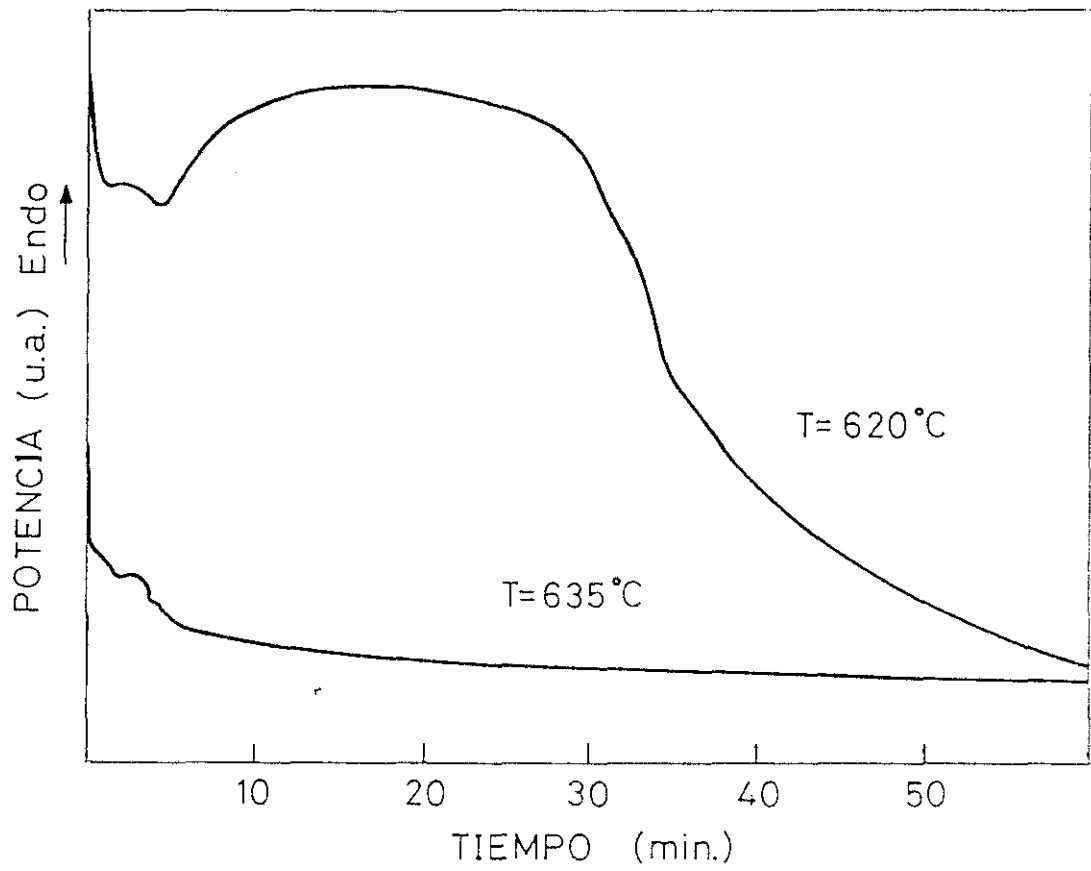


Figura 4.33: Termogramas isotermos de calorimetría diferencial de barrido en muestras de composición nominal  $\text{Nd}_{14.4}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  (60 horas de molienda).



## REFERENCIAS

- [4.1] J.F. Herbst et al., Phys. Rev. B 29 (1984) 4176.
- [4.2] D. Givord, H.S. Li, J.M. Moreau, Sol. Stat. Commun. 50 (1984) 497.
- [4.3] M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura and Y. Matsuura. Jap. J. of Appl. Phys. 26 (1987) 785-800.
- [4.4] S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa and H. Yamauchi, J. Appl. Phys. 59 (3)(1986) p.873
- [4.5] G. Schneider, E-T Henig, G. Petzow and H. Stadelmaier, Z. Metallkde. 77 (1986) pag 755.
- [4.6] B. Grieb, E-T Henig, G. Schneider and G. Petzow, Z. Metallkde. 80 (1989) pag 95.
- [4.7] D. Givord, J.M. Moreau and P. Tenaud, Solid State Commun. 55 (1985) p. 303.
- [4.8] R. Coehoorn and J.P.W.B. Duchateau. "Concerted European Action on Magnets (CEAM)", Ed. I.V. Mitchel, J.M.D. Coey, D. Givord, I.D. Harris and R. Hanitsch, Elsevier Applied Science, London and New York (1989), p 558-562.



## 5. ESTUDIO HISTERETICO

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de propiedades intrínsecas, como son la temperatura de Curie y la temperatura de reorientación del momento magnético, y de las propiedades magnéticas extrínsecas de las muestras.

Antes de comenzar con la caracterización magnética de las muestras obtenidas haremos un resumen de las propiedades intrínsecas de la familia  $TR_2Fe_{14}B$ .

### A). PROPIEDADES INTRINSECAS DE LA FAMILIA $TR_2Fe_{14}B$

En la fase  $Nd_2Fe_{14}B$ , el acoplamiento entre los momentos de las subredes de Nd y Fe es ferromagnético, presentando una anisotropía magnetocristalina uniaxial en la dirección del eje c a temperatura ambiente, siendo para esta temperatura el valor del campo de anisotropía  $H_A = 73$  KOe [5.1]. El valor de la imanación espontánea a temperatura ambiente es de 1.6 T, mientras que a 4.2K es de 1.86 T. Sin embargo, a bajas temperaturas la dirección de fácil imanación no coincide con el eje c de la red cristalina. Este cambio en la dirección del eje de fácil imanación, observable mediante una discontinuidad a 135 K en la curva de imanación con la temperatura, es lo que se conoce como reorientación de spin. A partir de dicha temperatura, y debido a la variación de la interacción de canje de las subredes de Fe y Nd, se hace importante la contribución de la anisotropía en las direcciones [110] [5.2]. Por ello la dirección de fácil imanación al disminuir la temperatura se va desviando del eje c (como resultado de las contribuciones de las direcciones [001] y [110]), y a 4.2 K la

dirección de fácil imanación llega a formar un ángulo  $\sim 32^\circ$  con el eje c de la red cristalina [5.3]. Por último decir que la temperatura de Curie es de  $312^\circ\text{C}$ .

En la figura (5.1), tomada de [5.3], se muestra la dependencia de la imanación de saturación de las fases  $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . En ella es posible observar que el valor de la imanación es mayor en las fases que contienen tierra rara ligera ( Y, Ce, Pr, Nd y Sm), que en las fases que contienen tierra rara pesada ( Gd, Tb, Dy, Ho, Er y Tm). Este diferente comportamiento es debido al diferente acoplamiento magnético entre la subred de las diferentes tierras raras con la subred de hierro. Como ocurre en la mayoría de los compuestos de Tierra Rara - Metal de Transición, en los compuestos de tierra rara ligera el acoplamiento entre los momentos magnéticos de las dos subredes es ferromagnético, mientras que en los compuestos de tierra rara pesada el acoplamiento es antiferromagnético y por tanto la imanación total es menor.

Las curvas de imanación con la temperatura, correspondientes a los monocristales de  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  presentan una anomalía a 58 K, 323 K y 315 K respectivamente. Al igual que para el  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , esta anomalía se asocia a una reorientación de los momentos magnéticos. En el caso del  $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y del  $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , esta transición es muy rápida y por debajo de esta temperatura el momento, que era paralelo al eje c, se coloca perpendicular a este eje.

En la figura (5.2) [5.4] se muestra la dependencia de la dirección del momento magnético con la temperatura. En ella están también reflejadas las temperaturas de Curie medidas para las diferentes fases. Hay que añadir la reorientación de spin encontrada por estos autores para el  $\text{Yb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  alrededor de 120K.

Por último en la figura (5.3) se muestra la dependencia del campo de anisotropía magnetocristalina medida en las muestras  $\text{TR}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , para  $\text{TR} = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy}$  y Ho y para un campo aplicado de 1.5 T. En esta figura hemos de tener en cuenta que los valores de  $H_A$  de  $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , y  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  corresponden al campo de anisotropía de la subred de hierro, ya que en estos compuestos la tierra rara es no magnética o el ión no presenta anisotropía [5.5].

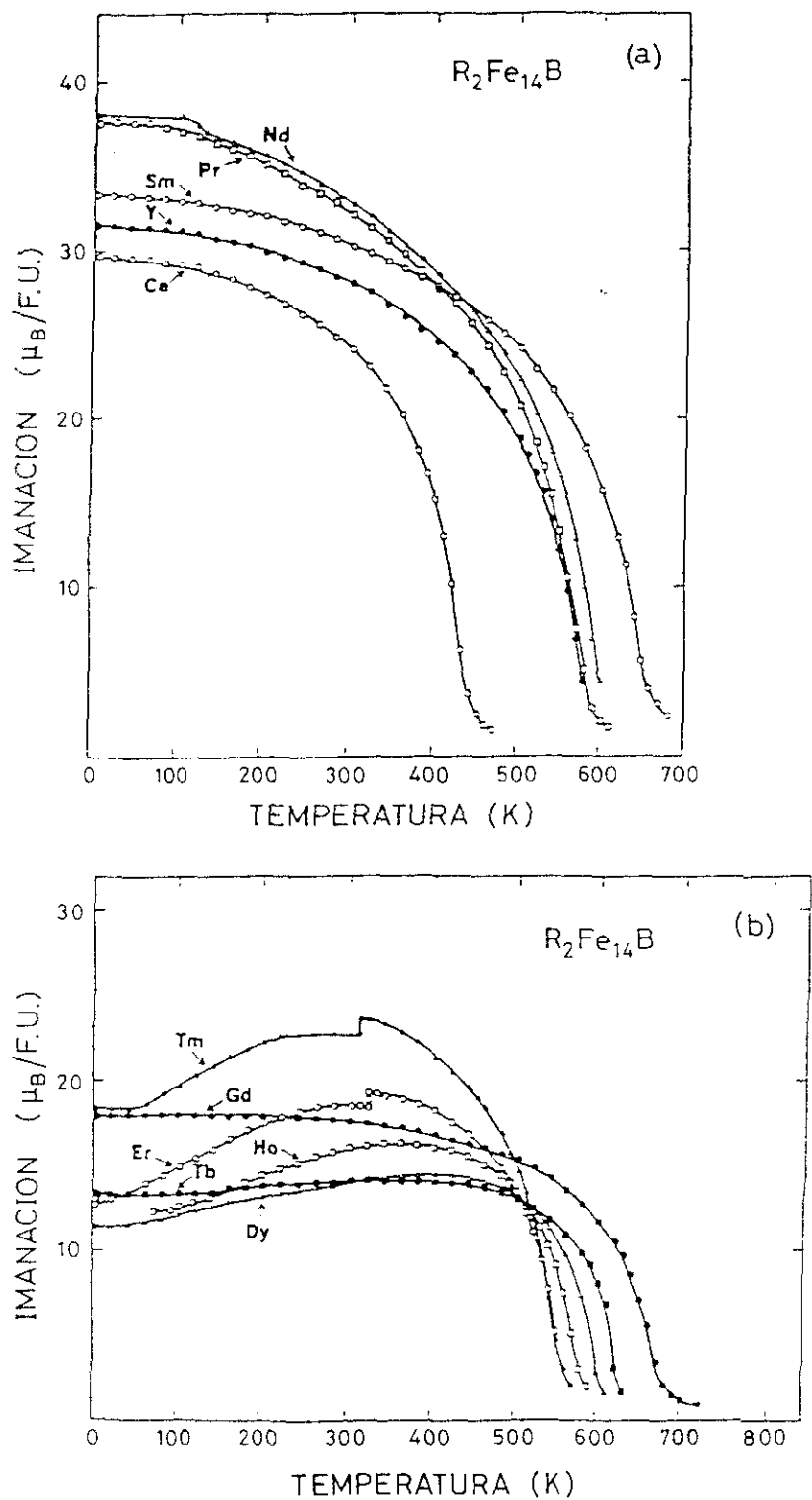


Figura 5.1: Dependencia de la imanación con la temperatura en la familia  $R_2Fe_{14}B$  para (a)  $R = Y, Ce, Pr, Nd$  y  $Sm$  y (b)  $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$  y  $Tm$  medida en muestras monocristalinas bajo un campo magnético de 1 T [5.3].

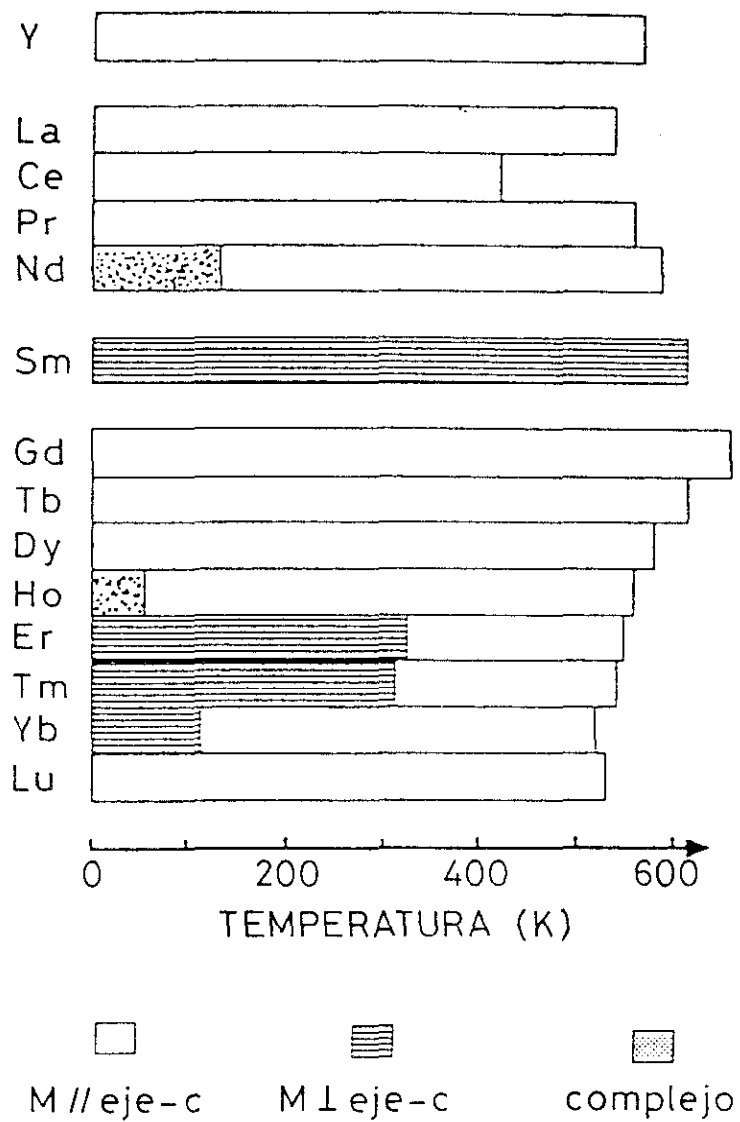


Figura 5.2: Dirección del momento magnético con la temperatura en muestras de la familia  $R_2Fe_{14}B$  [5.4].

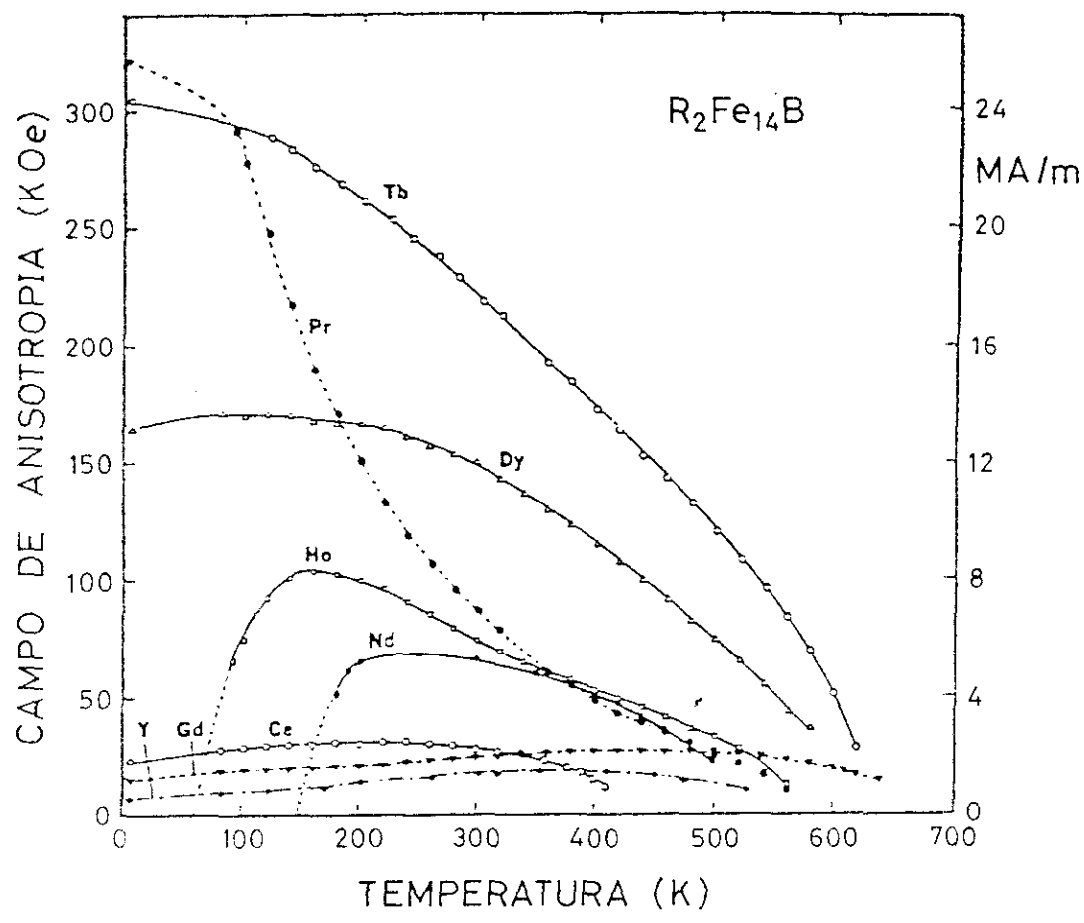


Figura 5.3: Dependencia del campo de anisotropía magnetocristalina con la temperatura en la familia  $R_2Fe_{14}B$ , para  $R = Y, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy$  y  $Ho$ , medido bajo un campo aplicado de 1.5 T [5.3].

## 5.1 TEMPERATURAS DE CURIE.

La medida de la temperatura de Curie de la fase 2:14:1 presente en las muestras preparadas por las técnicas de "melt spinning" y aleado mecánico se realizó empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

### 5.1.1. Material preparado mediante "melt spinning"

Sobre escamas de material sin tratar de las distintas composiciones preparadas se realizaron tratamientos térmicos hasta 700 °C en un DSC, empleando ritmos de calentamiento de 40 °C/min. Después de mantener la temperatura máxima de tratamiento (700 °C) durante 15 minutos, con objeto de cristalizar totalmente la fase amorfa presente, se hizo un segundo barrido (también a 40 °C/min y hasta 700 °C) en el que se observó un pequeño pico entorno a los 300 °C asociado a la temperatura de Curie de la fase cristalina 2:14:1. Hay que señalar que en ninguna de las composiciones fue posible identificar la temperatura de Curie asociada a la fase amorfa.

En la figura (5.4) se muestran las temperaturas de Curie encontradas para cada una de las composiciones preparadas.

### 5.1.2. Material preparado mediante aleado mecánico

#### A). Sistema Nd-Dy-Fe-B

Sobre estas muestras, después de un primer barrido y de mantener la temperatura de 700 °C durante 15 minutos, se realizó un segundo barrido también a 40 °C/min y hasta 700 °C. En la figura (5.5) se muestra este segundo barrido sobre la muestra de composición  $\text{Nd}_{1,4}\text{Dy}_{1,6}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  y 60 horas de molienda. En ella el proceso de cristalización anterior (ver figura 4.32 de la caracterización microestructural) ha desaparecido, mientras que se observa un pequeño pico alrededor de 300 °C. Este



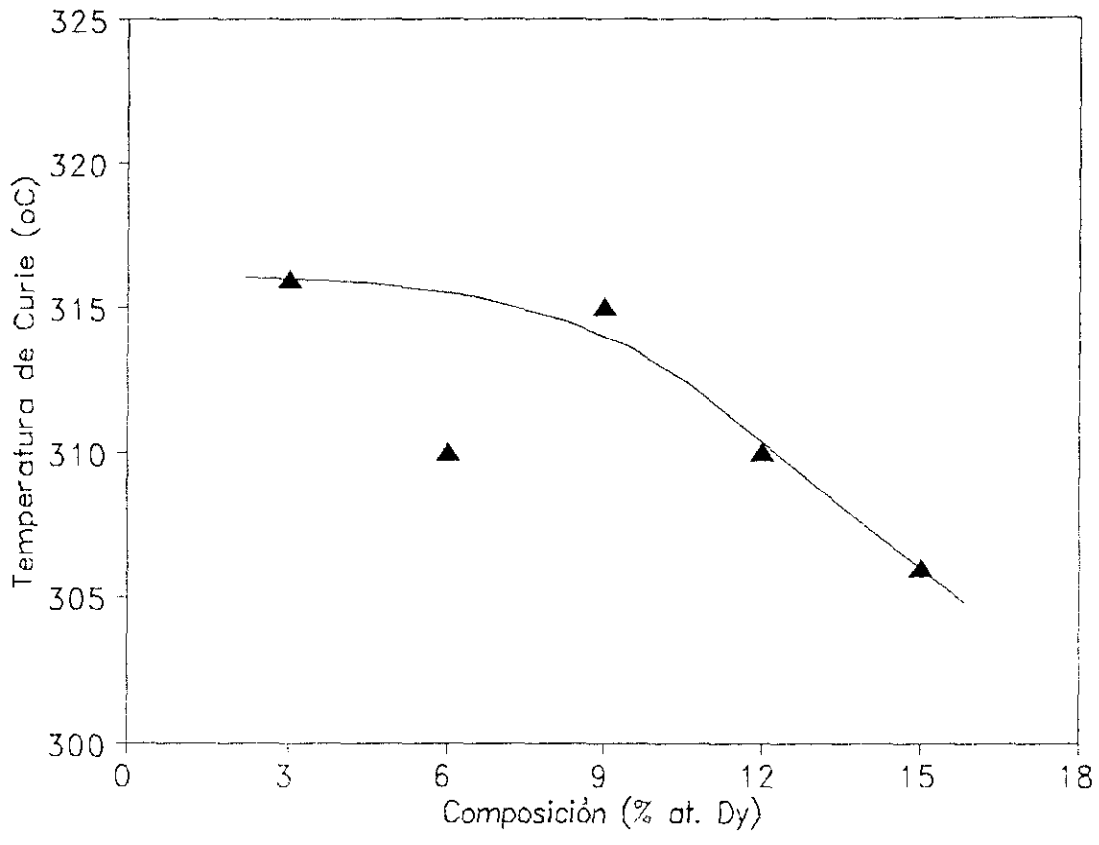


Figura 5.4: Temperatura de Curie de las muestras preparadas mediante "melt spinning".

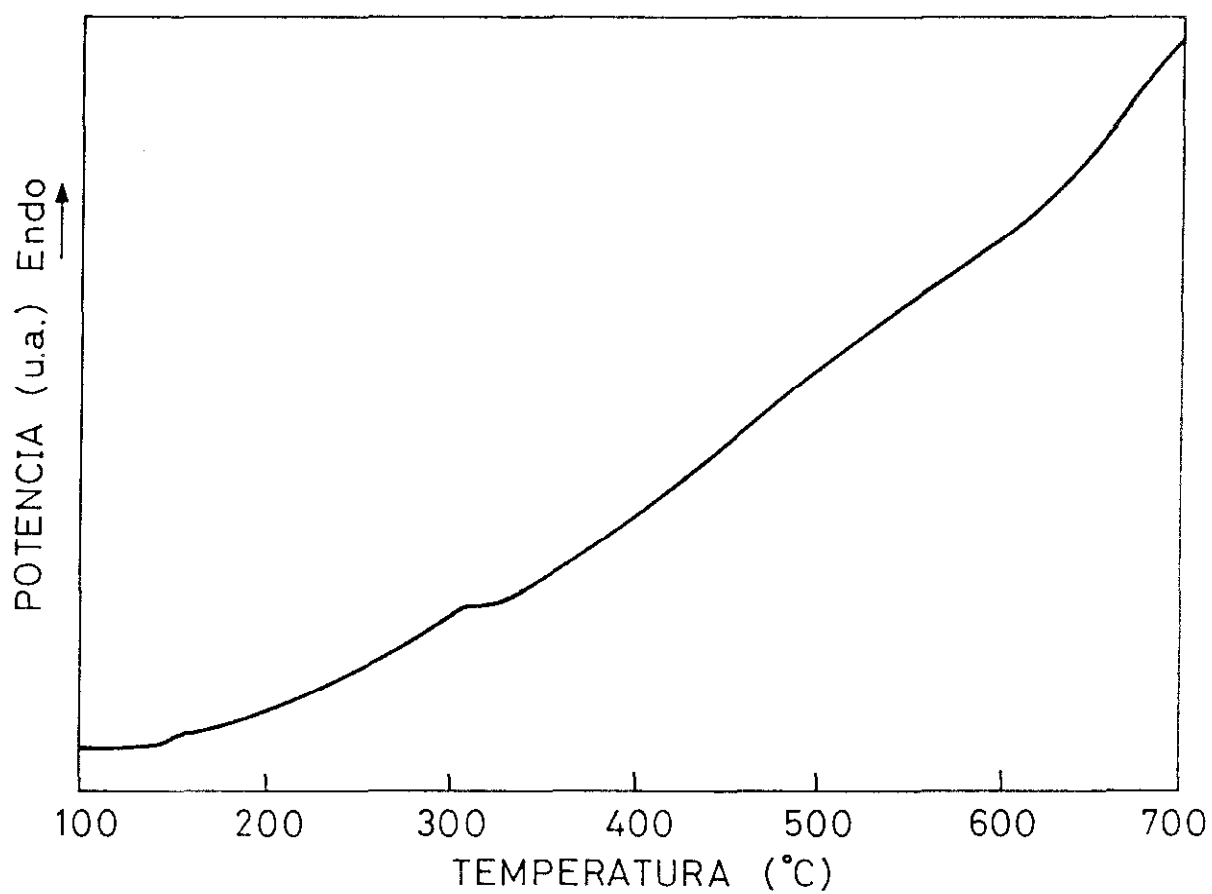


Figura 5.5: Temperatura de Curie de la muestra de composición  $\text{Nd}_{14.4}\text{Dy}_{1.6}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  después de un recocido durante 15 minutos a 700 °C.

pico corresponde a la temperatura de Curie de la fase formada durante el proceso de cristalización (2:14:1).

A continuación se muestran los valores de las temperaturas de Curie de las muestras preparadas:

**TABLA 5.III**

Composición	Horas de molienda	T <sub>c</sub> (°C)
Nd <sub>14.4</sub> Dy <sub>1.6</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub>	30	321
Nd <sub>14.4</sub> Dy <sub>1.6</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub>	60	308
Nd <sub>14.4</sub> Dy <sub>1.6</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub>	90	304
Nd <sub>13.6</sub> Dy <sub>2.4</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub>	60	300
Nd <sub>8</sub> Dy <sub>8</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub>	60	299

En esta tabla se observan dos hechos: Por un lado la disminución de la temperatura de Curie con el aumento del tiempo de molienda en muestras con una misma composición. Esto podría atribuirse a la incorporación de contaminaciones de Ni en las muestras al aumentar el tiempo de molienda, como muestran los análisis composicionales realizados mediante la técnica de microanálisis de rayos X (ver los espectros de las figuras 4.25 de la caracterización microestructural). Por otra parte, también se aprecia una disminución de la temperatura de Curie cuando aumenta el contenido de Dy en las muestras. Este comportamiento no es el esperado pues es sabido que la fase Dy<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B posee una T<sub>c</sub> (325 °C) superior a la de la fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B (312 °C). Sin embargo, las desviaciones son muy pequeñas y al no poder asegurar la composición real de la fase dura formada, se considera que estas desviaciones no son importantes.

## 5.2. ESTUDIO DE LA REORIENTACION DEL MOMENTO MAGNETICO.

### 5.2.1. Material preparado mediante "melt spinning"

Como se recordará, en la introducción de este capítulo se citaba la existencia de un proceso de reorientación del momento magnético a partir de una temperatura de 135 K en monocristales de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , mientras que en la fase  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  esta reorientación no se producía. En este apartado se analizan las posibles alteraciones de este fenómeno al sustituir parcialmente el Nd por Dy.

Para ello se emplearon muestras obtenidas mediante "melt spinning" y posteriormente cristalizadas:

- Muestra A.  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v=22$  m/s) recocida a  $700^\circ\text{C}$  durante 15 minutos.
- Muestra B.  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v=30$  m/s) recocida a  $725^\circ\text{C}$  durante 15 minutos.
- Muestra C.  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v=30$  m/s) recocida a  $650^\circ\text{C}$  durante 15 minutos.

Debe señalarse que en ninguna de estas muestras se detectó la presencia de  $\alpha\text{-Fe}$ . En cuanto al método de medida empleado, comentar que las medidas se realizaron a campo cero (en un estado de remanencia después de haber sido saturadas), ya que en estas condiciones se observan mejor las variaciones en la distribución de ejes fáciles.

En la figura (5.6) se muestra la variación de la remanencia con la temperatura. El inicio del aumento de la imanación está asociado con la transición de reorientación del momento magnético. Con la reorientación se forma un cono fácil, con cuatro ejes de anisotropía, y esto produce un aumento en el valor de la imanación a campo aplicado cero (en un estado remanente después de la saturación) debido a que los momentos magnéticos de cada grano tienen ahora la posibilidad de orientarse según

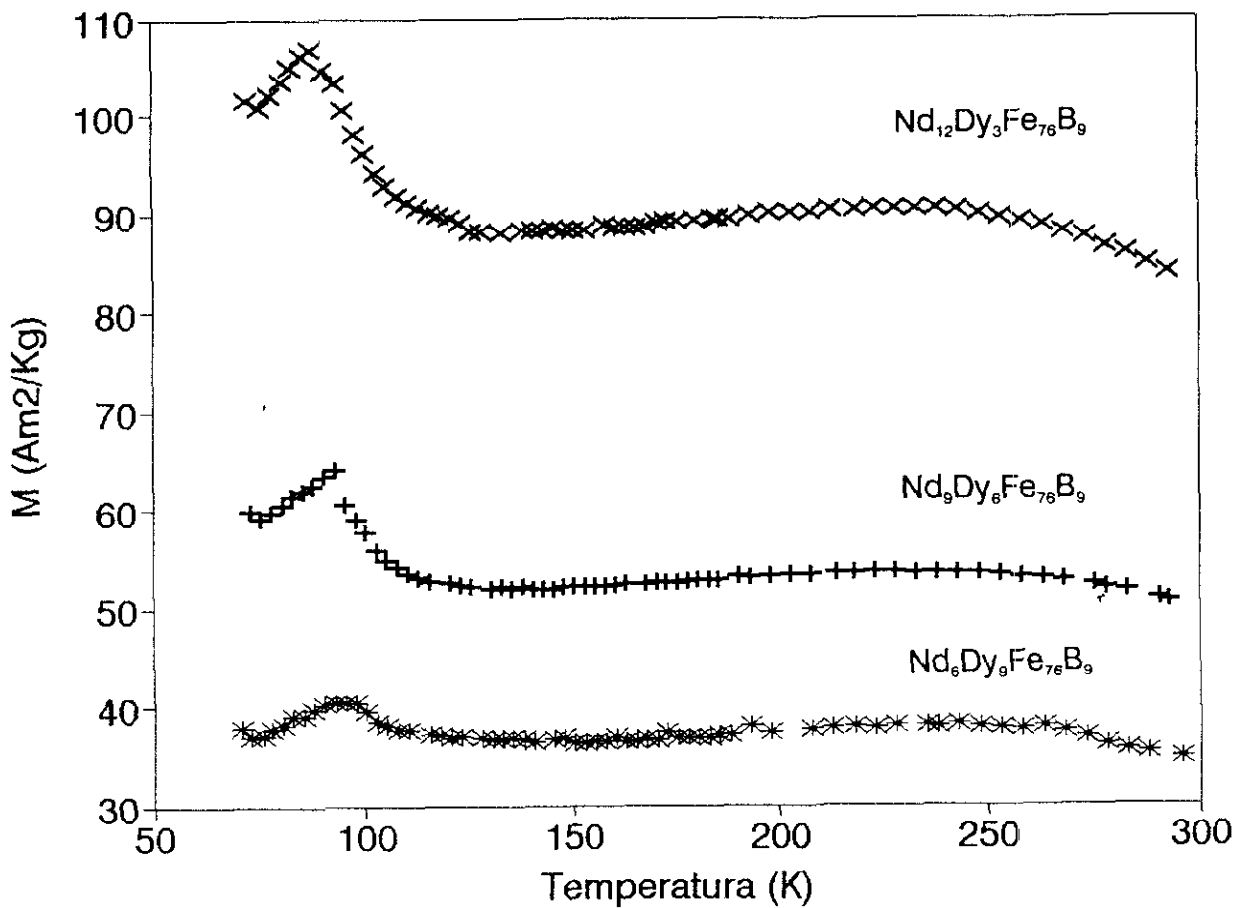


Figura 5.6: Temperatura de reorientación del momento magnético en muestras preparadas mediante "melt-spinning".

direcciones más próximas a la dirección media de la imanación (que coincide con la del campo de saturación empleado). Como se observa, la reorientación se produce a una temperatura de 135 K, independientemente del contenido en Dy de las muestras (coincidente con el valor medido en la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ). En principio podría pensarse que la no alteración al sustituir Nd por Dy en el valor de la temperatura de reorientación se debe a que en la red cristalina el Dy no está dispuesto sustitucionalmente al azar, sino que se forman por separado granos de fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y granos de  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Sin embargo, este hecho queda descartado por el microanálisis en longitudes de onda de rayos X realizado sobre una muestra de composición  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ . Como se observa en las micrografías de la figura (4.12), el Dy está distribuido uniformemente en toda la muestra, exceptuando las zonas oxidadas que son muy ricas en Nd.

Por otra parte y ya que la sustitución de Nd por Dy produce alteraciones muy pequeñas en los parámetros de la red cristalina, podemos sugerir que la temperatura de reorientación está asociada exclusivamente a la variación térmica de la anisotropía del ión Nd.

El descenso posterior al máximo de la imanación a baja temperatura está relacionado con el aumento del ángulo del cono fácil, lo que tiene como consecuencia la progresiva separación de la dirección de los momentos magnéticos de cada grano de la dirección del campo empleado en la saturación (que lleva a disminuir la componente de la imanación media en esa dirección). El desplazamiento del máximo hacia temperaturas superiores está relacionado con el incremento del contenido en Dy (el acoplamiento del Dy con el Fe es antiferromagnético, y como se observa en la figura 5.1b, el valor de la imanación de la fase  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  disminuye con la temperatura).

## 5.3. CARACTERIZACION HISTERETICA

### 5.3.1. Material preparado mediante "melt spinning"

#### A). *Material sin tratar.*

La caracterización del proceso de imanación consistió en la medida de las curvas de primera imanación y de los parámetros asociados al ciclo de histéresis.

Como un hecho general, la curva de primera imanación medida a temperatura ambiente presenta dos regiones claramente distinguibles (ver figura 5.7 donde se muestran las curvas de primera imanación correspondientes a las muestras enfriadas con una velocidad en la superficie de la rueda de 8 m/s):

- 1.- A bajos campos se observa un proceso de alta susceptibilidad.
- 2.- Después del incremento inicial de la imanación, la pendiente de la curva virgen es prácticamente constante hasta alcanzar un valor de campo cercano a  $H'_{crit}$  (ver figura 5.8) en el que se observa por segunda vez un máximo (relativo) en la susceptibilidad.

El segundo cuadrante de la curva de desimanación en el ciclo de histéresis también refleja, para muestras en las que se emplearon altos ritmos de enfriamiento, la presencia de una fase blanda (la fase amorfa encontrada en los difractogramas de rayos X) que conmuta a bajos campos desimanadores. La presencia de esta fase blanda en las muestras influye disminuyendo el valor del campo para el que se alcanza el valor de imanación cero ( $H_{M=0}$ ). Para muestras multifásicas o heterogéneas como es el caso del sistema que se está estudiando, este campo no coincide con el valor del campo coercitivo de la fase dura, sino que su valor es muy inferior. Consecuentemente, se decidió distinguir entre el campo crítico,  $H_{crit}$ , para el que se observa el máximo de la susceptibilidad en la curva de desimanación, y el campo para el que se alcanza el valor de imanación cero,  $H_{M=0}$ .  $H_{crit}$  debe identificarse

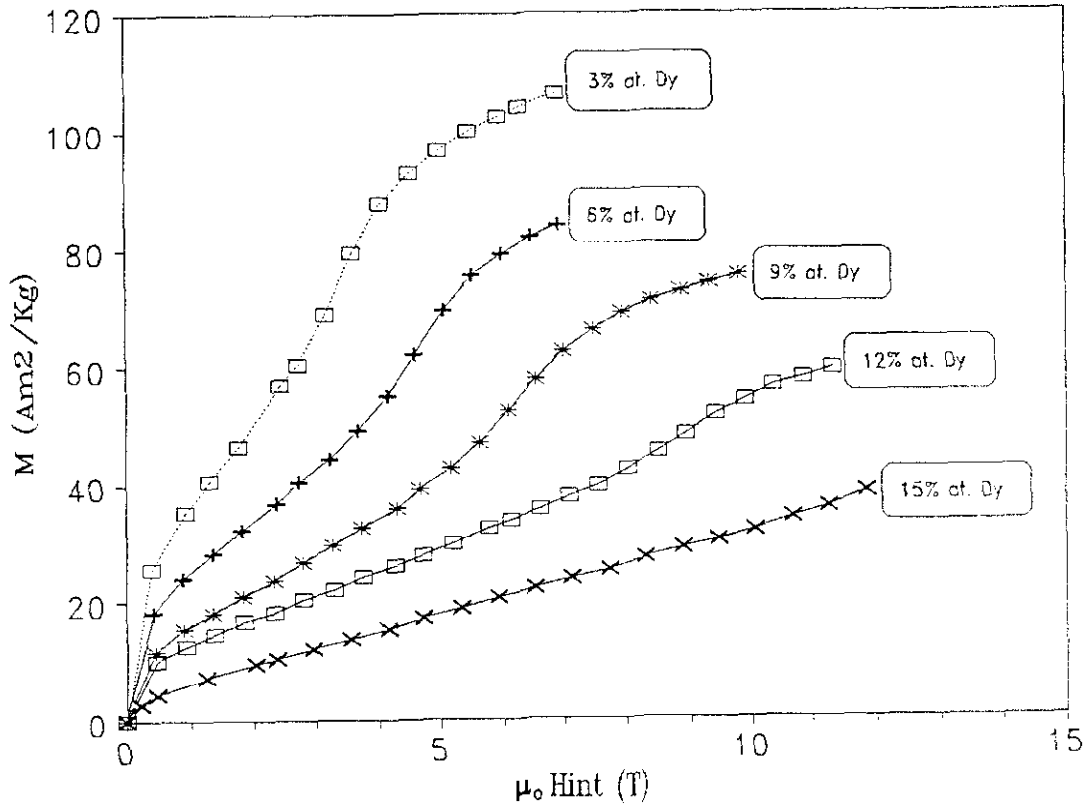


Figura 5.7: Curvas de primera imanación medidas en muestras de la serie enfriada a  $v=8$  m/s.



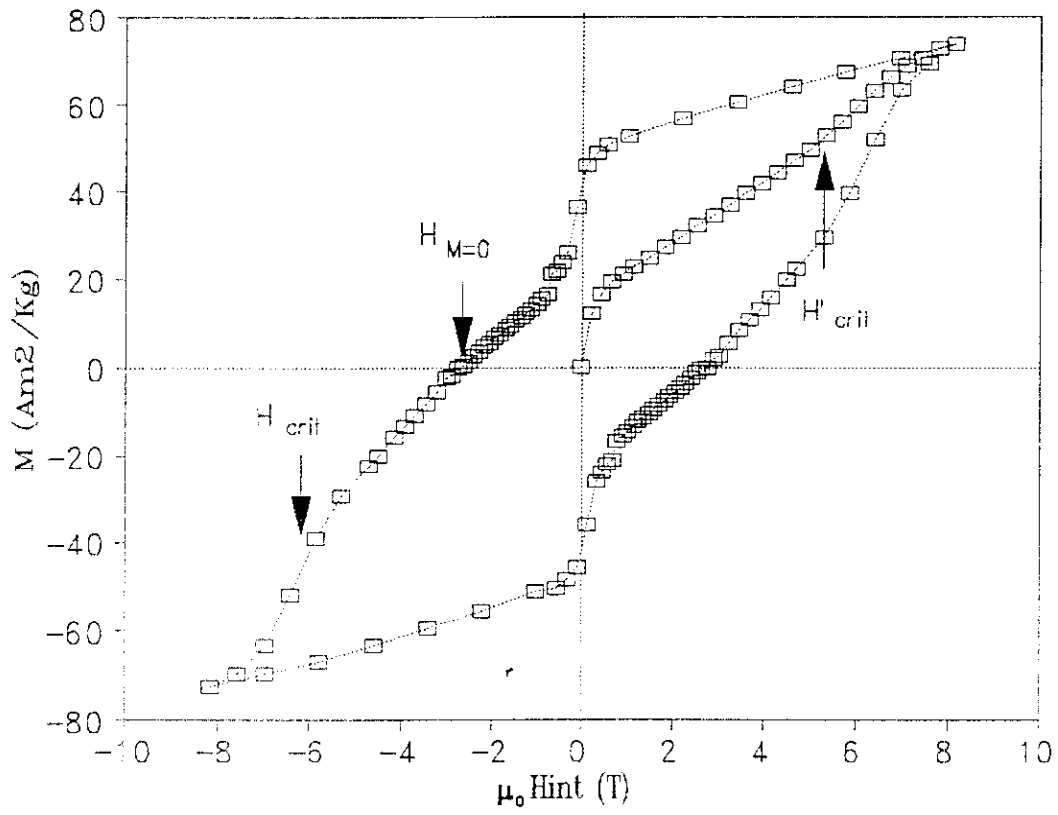


Figura 5.8: Típico ciclo de histéresis y curva de primera imanación de las muestras que se han estudiado

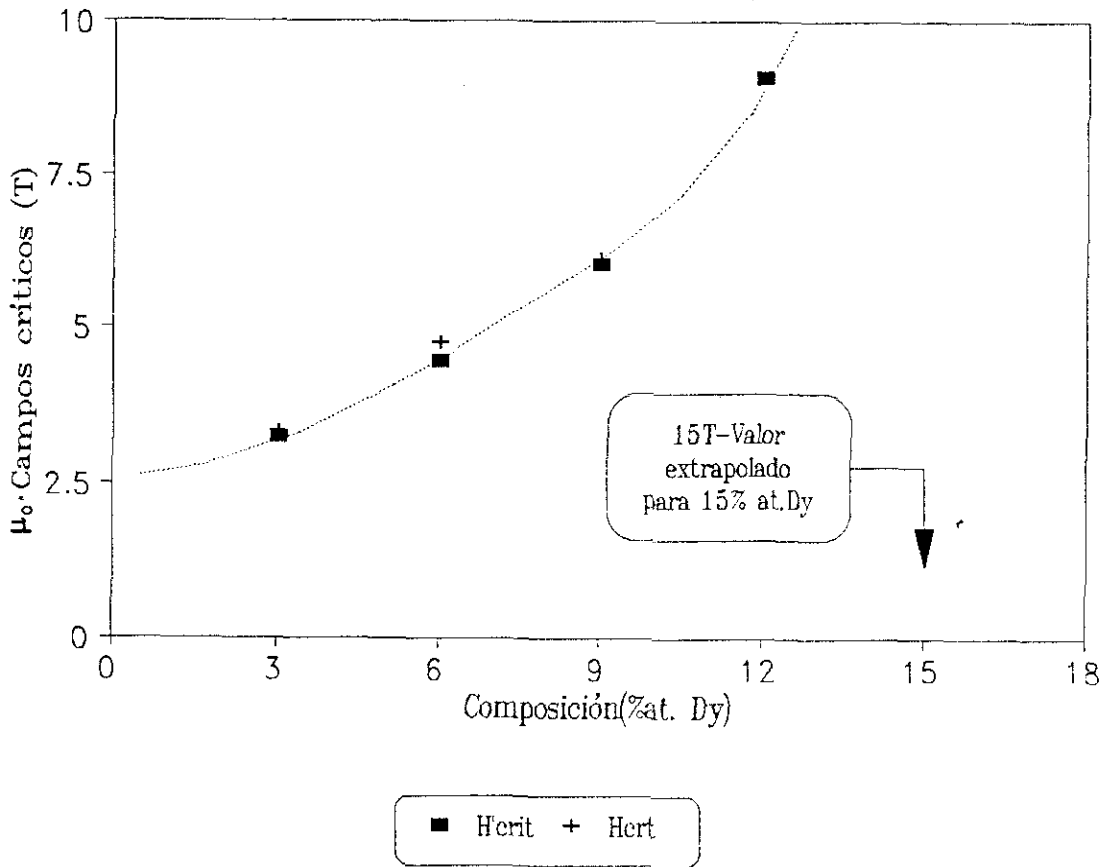


Figura 5.9: Dependencia composicional de  $H'_{crit}$  y  $H_{crit}$  (serie enfriada a  $v=14$  m/s).

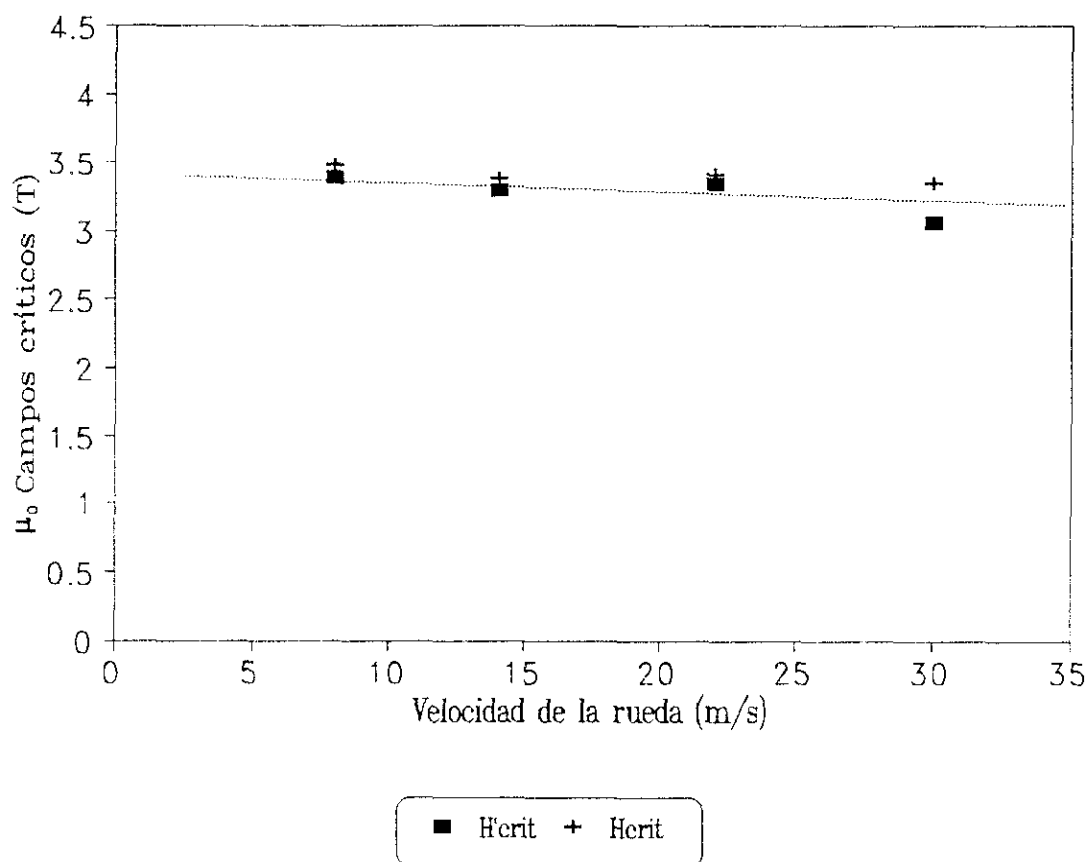


Figura 5.10: Dependencia de  $H'_{crit}$  y  $H_{crit}$  con la velocidad de la rueda (muestras de composición  $Nd_{12}Dy_3Fe_{76}B_9$ ).

con el campo que produce mayores procesos irreversibles en la fase magnéticamente dura, y por tanto equivalente al campo coercitivo en imanes orientados, mientras que  $H_{M-0}$  depende de la cantidad de fases secundarias presentes.  $H_{M-0}$  y  $H_{crit}$  deberían tener por tanto el mismo valor en materiales monofásicos perfectamente orientados.

La figura (5.9) muestra la dependencia composicional de  $H'_{crit}$  y  $H_{crit}$  para la serie preparada con una velocidad en la superficie de la rueda de 14 m/s. Como puede verse a partir de esta figura, el campo crítico  $H_{crit}$  aproximadamente coincide en todas las muestras con el campo crítico  $H'_{crit}$ . También merece la pena mencionar que ambos campos son independientes de las condiciones de enfriamiento como muestra la figura (5.10) para las muestras de composición nominal  $Nd_{12}Dy_3Fe_{76}B_9$ , lo que indica que todos los rasgos microestructurales que gobiernan este proceso de nucleación (forma y superficie de los granos, fases intergranulares, etc..) se reproducen en todas las muestras independientemente de la cantidad de fases blandas presentes.

La determinación del porcentaje de fases blandas presentes en las muestras se realizó considerando que las muestras son isotropas, lo que implica, no considerando canje intergranular, que el valor de la remanencia es 0.5 veces el valor de la imanación de saturación (ver apéndice I). En estas muestras, compuestas fundamentalmente por una fase magnéticamente blanda y otra magnéticamente dura, suponiendo que estas fases no interaccionan entre ellas, el ciclo de histéresis estará formado por la suma del ciclo de histéresis de la fase blanda (con un campo coercitivo bajo) y el ciclo de histéresis de la fase dura (ver figura 5.11). Si se emplea la siguiente notación para denominar a las imanaciones de saturación y remanencia de las fases:

$m_{sB}$  = momento magnético de saturación de la fase blanda

$m_{sD}$  = momento magnético de saturación de la fase dura

$m_{rB}$  = momento remanente de la fase blanda

$m_{rD}$  = momento remanente de la fase dura

$m_r$  = momento remanente de la muestra

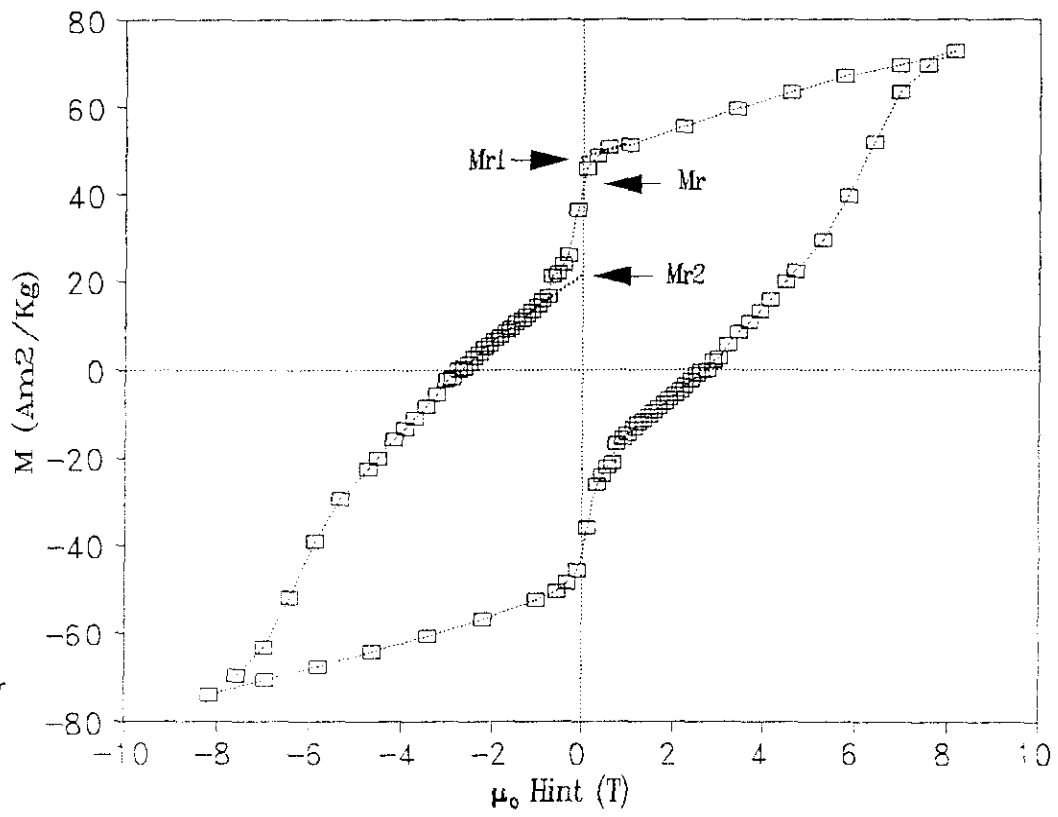


Figura 5.11: Ciclo de histéresis de un material con 2 fases magnéticas.

podemos escribir

$$m_{r1} = m_{SB} + m_{rD}$$

$$m_r = m_{rD} + m_{rB}$$

$$m_{r2} = m_{rD} - m_{SB}$$

donde  $m_{r1}$  y  $m_{r2}$  son los valores de los momentos, extrapolados a campo cero, en los que la imanación se separa de la recta que une los puntos de susceptibilidad constante. El porcentaje de la contribución al momento magnético por parte de las fases blandas presentes se define:

$$\%m_{Fase-blanda} = \frac{m_{SB}}{m_{ST}}$$

Si se determinan cada uno de estos términos ( $m_{SB}$  y  $m_{ST}$ ):

$$m_{SB} = \frac{m_{r1} - m_{r2}}{2}$$

y empleando la hipótesis de que el material es isótropo ( $m_r = 0.5 m_s$ )

$$m_{SB} = \frac{m_{r1} - m_{r2}}{4}$$

$$m_{rD} = m_r - 0.5 * m_{SB} = m_r - \left[ \frac{m_{r1} - m_{r2}}{4} \right]$$

$$m_{SD} = 2 \left[ m_r - \left[ \frac{m_{r1} - m_{r2}}{4} \right] \right] = 2 * m_r - \left[ \frac{m_{r1} - m_{r2}}{2} \right]$$

Por lo tanto:

$$\%m_{\text{fase-blanda}} \approx \frac{m_{r1} - m_{r2}}{4m_r}$$

La figura (5.12) muestra la dependencia composicional del campo  $H_{M=0}$  para las muestras enfriadas con diferentes velocidades de la rueda ( $v = 8, 14, 22$  y  $30$  m/s). El incremento inicial del campo coercitivo está relacionado con el incremento de la anisotropía, inducida por la sustitución del Nd por Dy, mientras que su posterior descenso está relacionado con el incremento de fases blandas producido por la más fácil amorfización de las fases ricas en Dy (figura 5.13). Como la cantidad relativa de fases blandas es menor (cero para bajos contenidos en Dy) en la serie enfriada a  $v = 8$  m/s que en las series enfriadas a  $v = 14, 22$  y  $30$  m/s, los valores de  $H_{M=0}$ , considerando la misma composición, son por lo tanto mayores para la primera serie. Respecto a la remanencia de las muestras se observó un decrecimiento monótono al aumentar el contenido en Dy (ver figura 5.14).

### *B) Material tratado térmicamente*

Una vez estudiado el material sin tratar se procedió a analizar la influencia de los tratamientos térmicos sobre las propiedades magnéticas del material. En particular se ha estudiado la influencia de los diferentes parámetros de preparación y procesado de las muestras sobre la dureza magnética. Por ello, los parámetros que a continuación se analizan son fundamentalmente el campo coercitivo ( $H_{M=0}$ ) y el campo crítico ( $H_{crit}$ ). Además fueron también estudiadas las curvas de primera imanación y otros parámetros como la remanencia.

Aunque se estudiaron muestras preparadas con diferentes condiciones de enfriamiento (diferentes velocidades de giro de la rueda), en la mayoría de los casos se midieron muestras en las que el material de partida era fundamentalmente amorfo, es decir, escamas en las que se emplearon altos ritmos de enfriamiento ( $v = 22$  y  $30$  m/s). La elección de las temperaturas y de los tiempos de tratamiento se realizaron en base a las temperaturas de cristalización de las fases amorfas presentes en el material sin tratar (ver figura 4.27 del capítulo de caracterización microestructural).

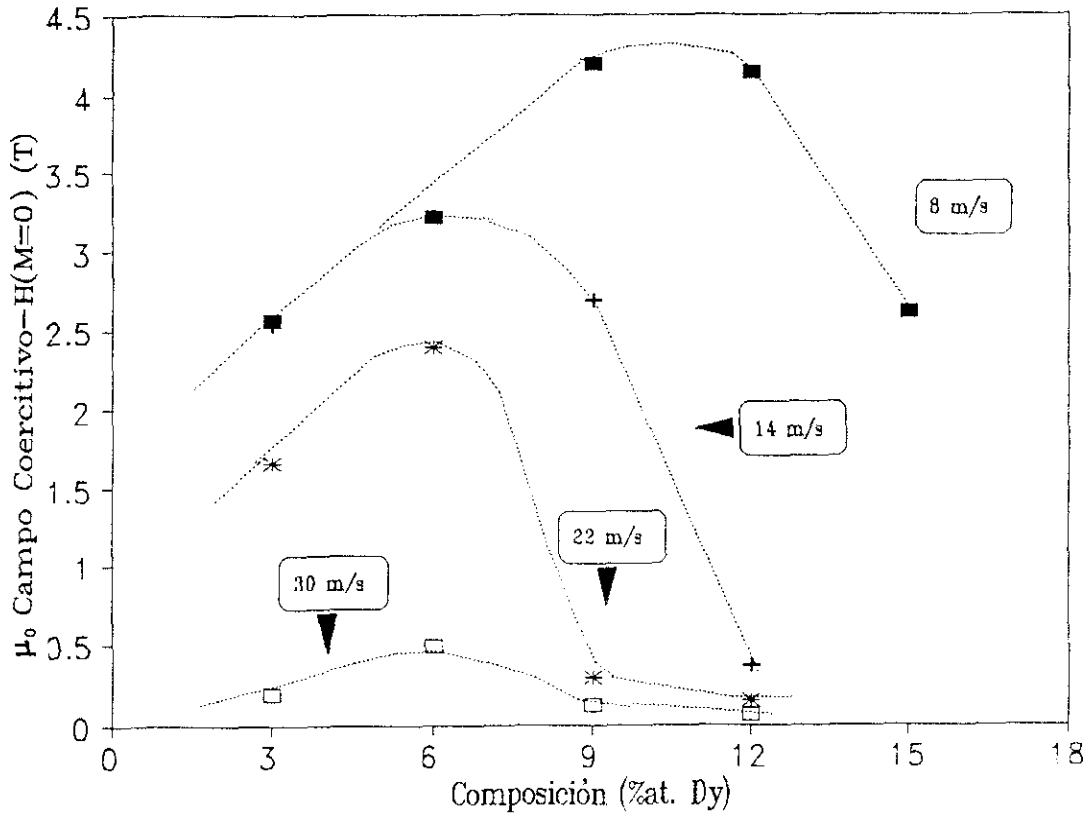


Figura 5.12: Dependencia composicional del campo  $H_{M=0}$  (series enfriadas a  $v=8, 14, 22$  y  $30$  m/s).



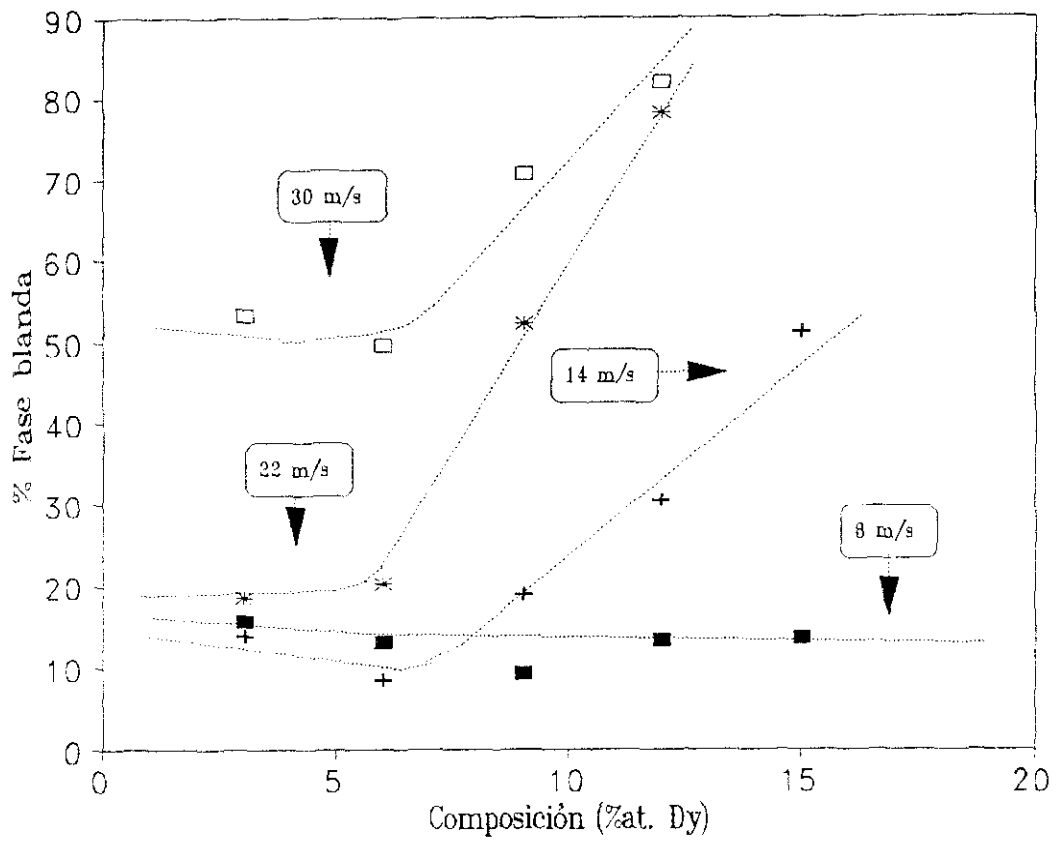


Figura 5.13: Dependencia composicional del porcentaje de fases blandas presentes en las muestras (series enfriadas a  $v=8, 14, 22$  y  $30$  m/s).

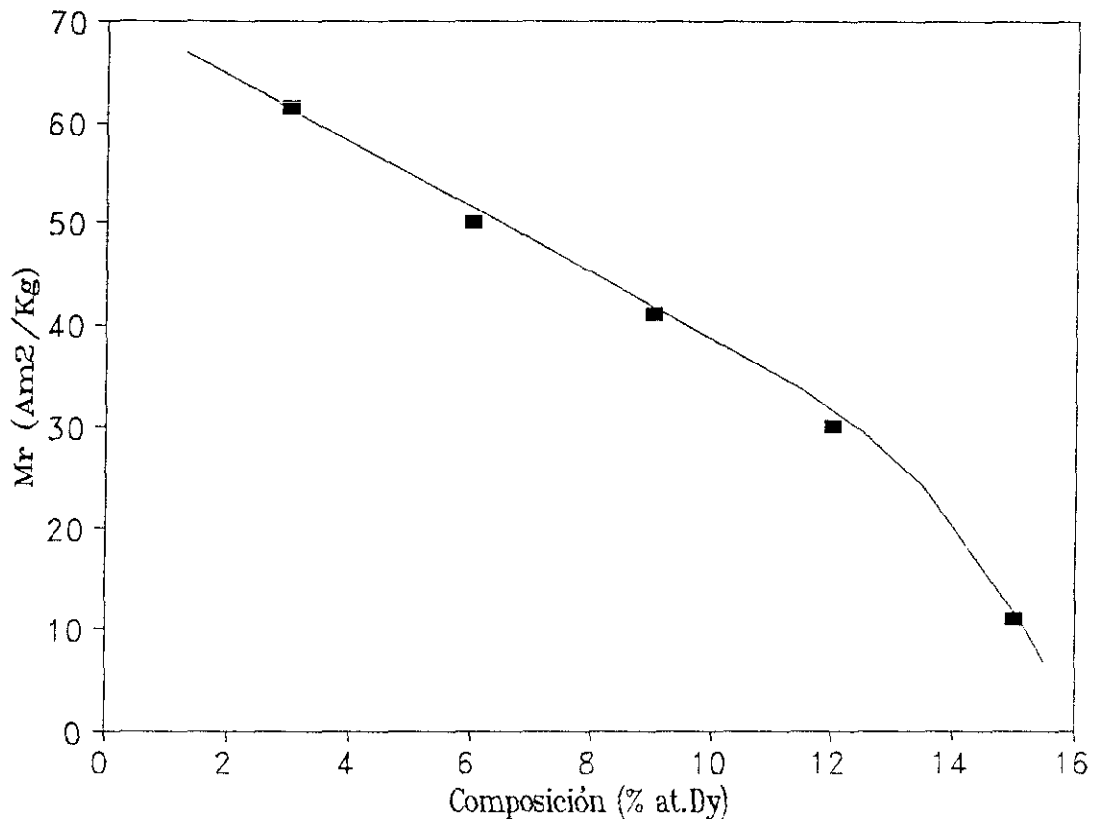


Figura 5.14: Remanencia en función de la composición (serie enfriada a  $v=8$  m/s).

Como un ejemplo del efecto sobre las propiedades magnéticas de los tratamientos térmicos, en la figura (5.15) perteneciente a la muestra de composición nominal  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y enfriada con una velocidad de la rueda de 30 m/s, se puede observar como las fases magnéticas blandas (fases amorfas) presentes en la muestra sin tratar (figura 5.15 a) desaparecen después de un recocido de 15 minutos a 725 °C (figura 5.15 b), formándose una fase cuyo campo  $H_{M=0}$  es muy próximo a 4 T.

Los tratamientos se realizaron sobre el material en forma de escamas y empleando un ritmo de calentamiento de 150 °C/min (excepto para aquellas muestras en las que se hizo un estudio específico de la influencia de los ritmos de calentamiento sobre la microestructura y las propiedades magnéticas):

a). Estudio sistemático en función de los parámetros de obtención:

Los tratamientos térmicos consistieron en recocidos de 15 minutos a temperaturas del orden de 100 °C superiores a la temperatura de cristalización. De este modo se asegura la completa cristalización de las fases amorfas (magnéticamente blandas).

- \* Todas las composiciones obtenidas con velocidad de la rueda  $v=8$  m/s.
- \* Todas las composiciones obtenidas con velocidad de la rueda  $v=30$  m/s.
- \* Para la composición  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ , todas las velocidades.

b). Estudio sistemático de la cristalización.

- \* Composición  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ ,  $v=22$  m/s.
  - Recocidos isoterms a 700 °C.
  - Recocidos isocronos de 15 minutos.
- \* Composición  $\text{Nd}_6\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ ,  $v=30$  m/s.
  - Recocidos isoterms a 725 °C.
  - Recocidos isocronos de 15 minutos.

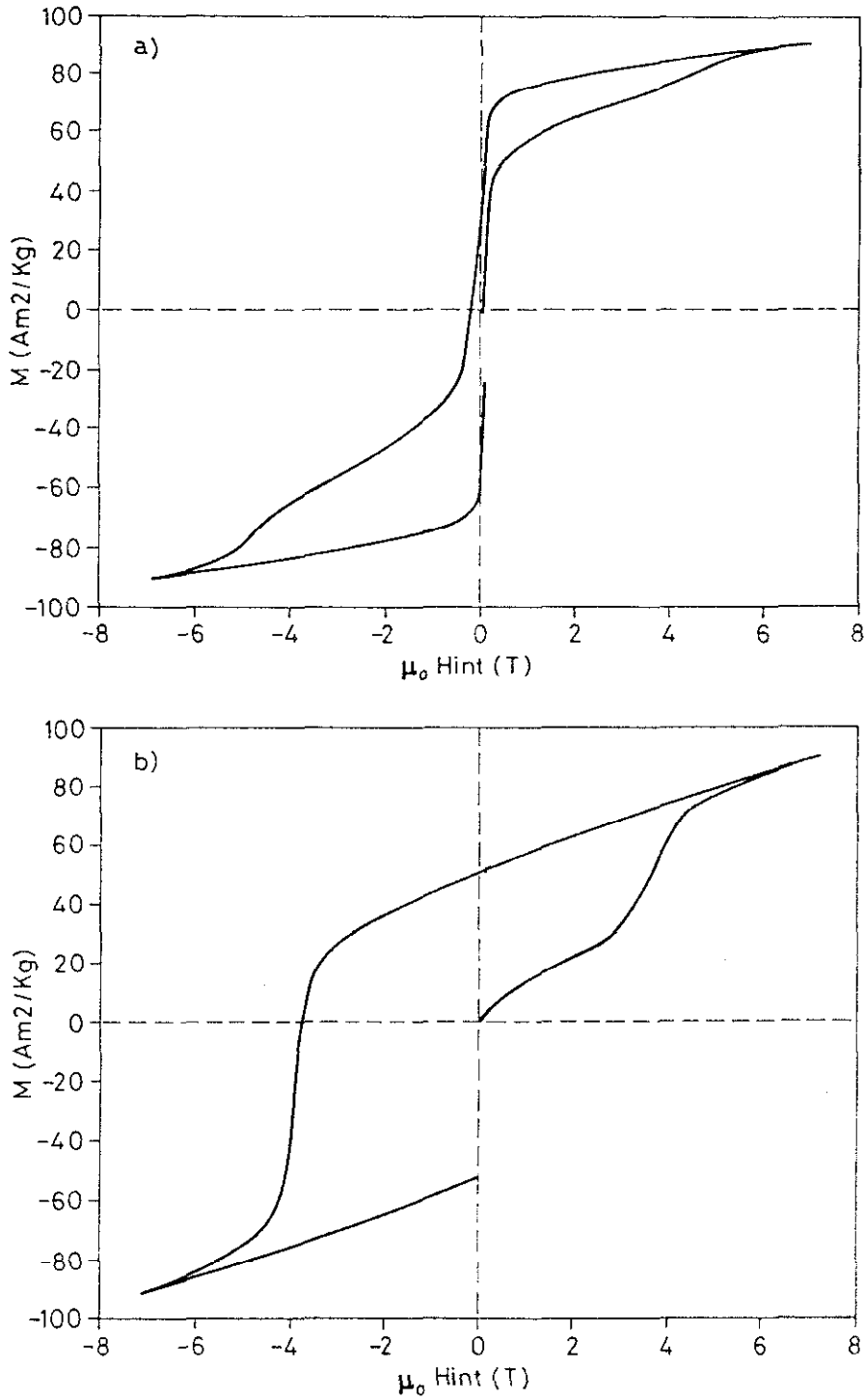


Figura 5.15: Ciclos de histéresis pertenecientes a la muestra de composición  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y enfriada con una velocidad de la rueda de 30 m/s. (a) muestra sin tratar, (b) muestra después de un recocido a 725 °C durante 15 minutos.

\* Influencia de los ritmos de calentamiento.

- Composición  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  con  $v=30$  m/s. 5 minutos a  $725$  °C empleando ritmos de calentamiento de  $1-240$  °C/min
- Composición  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  con  $v=30$  m/s. 5 minutos a  $750$  °C empleando ritmos de calentamiento de  $1-240$  °C/min

### I) Dependencia con los parámetros de obtención

Los tratamientos térmicos realizados sobre estas muestras consistieron en recocidos durante 15 minutos con temperaturas que varían entre  $700$  y  $800$  °C dependiendo de la composición de las muestras (temperaturas de recocido de  $700$ ,  $725$ ,  $750$ ,  $775$  y  $800$  °C para las muestras con un contenido en Dy de  $x=3$ ,  $6$ ,  $9$ ,  $12$  y  $15$  respectivamente). El análisis de la dependencia composicional del campo crítico se realizó sobre muestras de diferentes composiciones preparadas empleando velocidades de la rueda de  $v=8$  y  $30$  m/s. Como muestra la figura (5.16), el valor del campo crítico es aproximadamente independiente de la velocidad de la rueda (el mismo resultado obtenido en las muestras sin tratar).

En la figura (5.17) se muestra la dependencia de  $H_{M=0}$  y  $H_{\text{crit}}$  con la velocidad de giro de la rueda, en muestras de composición nominal  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  que fueron recocidas durante 15 minutos a  $700$  °C. Aún habiéndose realizado un mismo tratamiento térmico, los valores de  $H_{M=0}$  y  $H_{\text{crit}}$  se van incrementando con el aumento de la velocidad de la rueda

### II) Muestras de composición nominal $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$

En la figura (5.18 a) se muestran los valores de  $H_{M=0}$  y  $H_{\text{crit}}$  obtenidos en muestras de composición  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=22$  m/s en las que se habían realizado diferentes tratamientos isoterms a  $700$  °C. Los valores máximos de  $H_{M=0}$  y  $H_{\text{crit}}$  se consiguen después de tratamientos térmicos entorno a los 7 minutos ( $H_{M=0}=2.7$  T

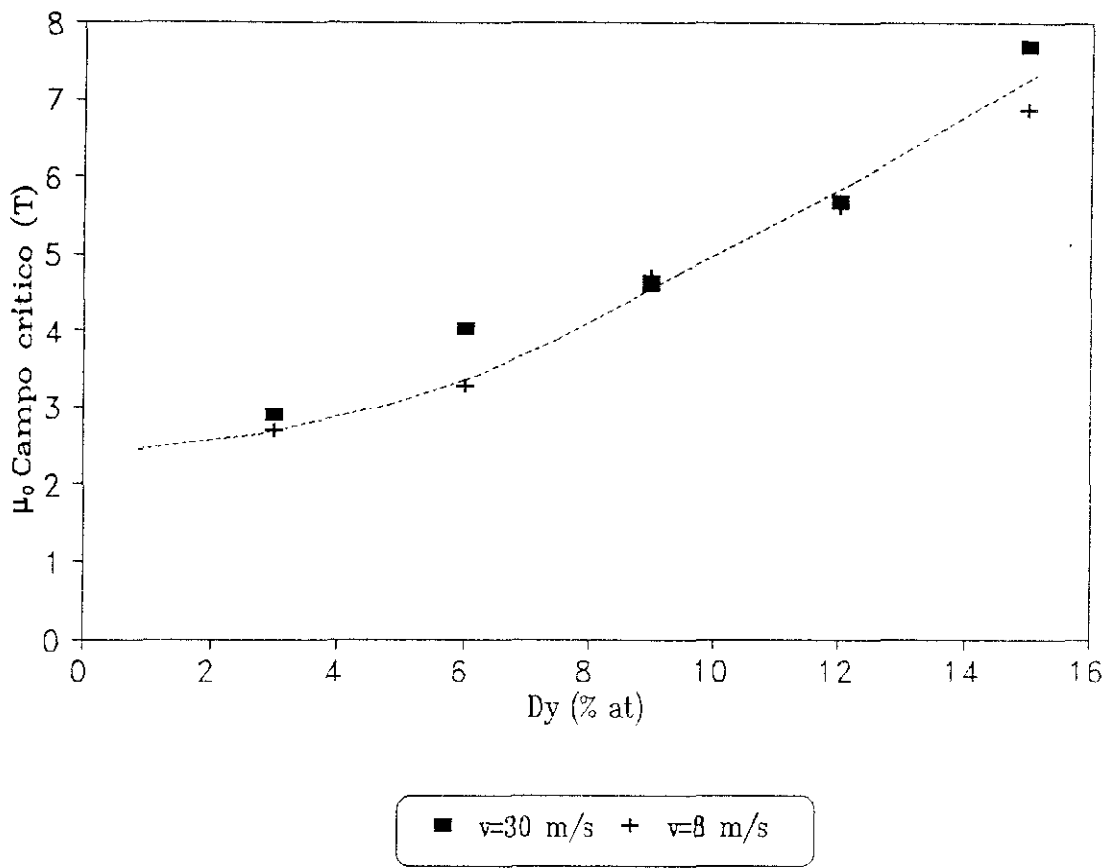


Figura 5.16: Dependencia composicional del  $H_{crit}$  en las series de  $v=8$  y  $30$  m/s y recocidas durante 15 minutos  $100$  °C por encima de la temperatura de cristalización de la fase amorfa.

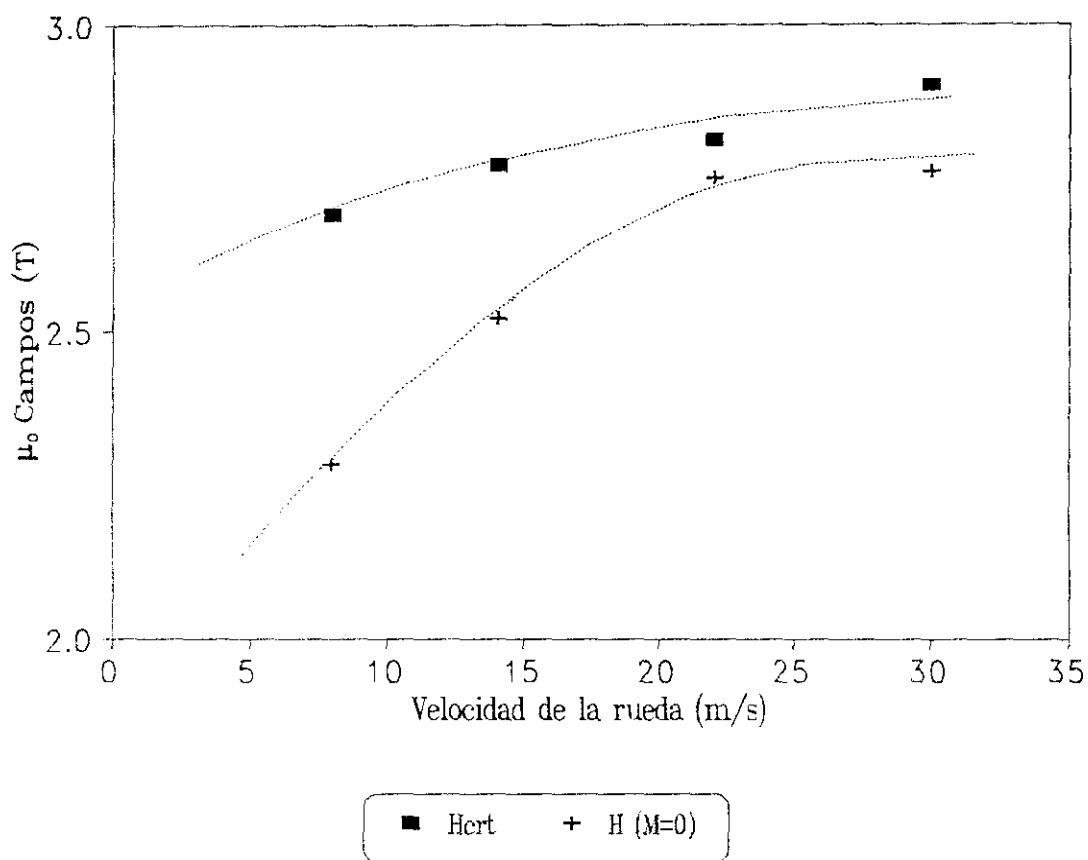


Figura 5.17: Dependencia de  $H_{crit}$  y  $H_{M=0}$  con la velocidad de giro de la rueda (muestras de composición  $Nd_{12}Dy_3Fe_{78}B_9$  y recocidas a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos).

después de 10 minutos y  $H_{crit}=2.9 T$  después de 5 minutos). Mayores tiempos de tratamiento reducen estos valores.

Los tratamientos isocronos consistieron en recocidos de 15 minutos en los que el rango de temperatura empleado varió desde 575 °C hasta 800 °C. La figura (5.18 b) muestra los valores de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  medidos en estas muestras. El máximo del campo crítico se alcanza en los recocidos a 600 °C, y su valor va disminuyendo lentamente al aumentar la temperatura de recocido, hasta las muestras tratadas a 750 °C. Tratamientos térmicos a temperaturas superiores suponen un brusco descenso del valor de  $H_{crit}$ , como se muestra para la muestra recocida a 800 °C. Respecto al campo  $H_{M=0}$  decir que su comportamiento es similar al de  $H_{crit}$ .

### III) Muestras de composición nominal $Nd_8Dy_9Fe_{76}B_9$ .

Los tratamientos térmicos realizados sobre las muestras de composición nominal  $Nd_8Dy_9Fe_{76}B_9$  y  $v=30$  m/s consistieron en tratamientos isoterms, realizados a 750 °C y empleando tiempos de recocido que varían de 1 a 120 minutos, y en tratamientos isocronos de 15 minutos, en los que el rango de temperaturas empleado varió entre 600 y 800 °C. En general, el comportamiento mostrado por los valores de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  medidos en estas muestras es muy similar a los de las muestras con inferior contenido en Dy analizadas anteriormente (ver figura 5.19). La única diferencia observada para esta composición es que en el intervalo estudiado, con los diferentes tratamientos, no se alcanza un máximo en el valor del campo crítico. Su valor más alto se obtiene para los recocidos a menor temperatura (600 °C en el caso de tratamientos isocronos) y para bajos tiempos de recocido (1 minuto en los tratamientos isoterms). Al incrementarse los tiempos o temperaturas de recocido, el valor del campo crítico va disminuyendo. Respecto al campo  $H_{M=0}$ , las muestras con alta temperatura o largo tiempo de tratamiento, y aquellas en las que la temperatura de recocido es inferior a la temperatura de cristalización de la fase amorfa (622 °C), presentan unos valores de  $H_{M=0}$  muy inferiores a los medidos para el campo crítico.



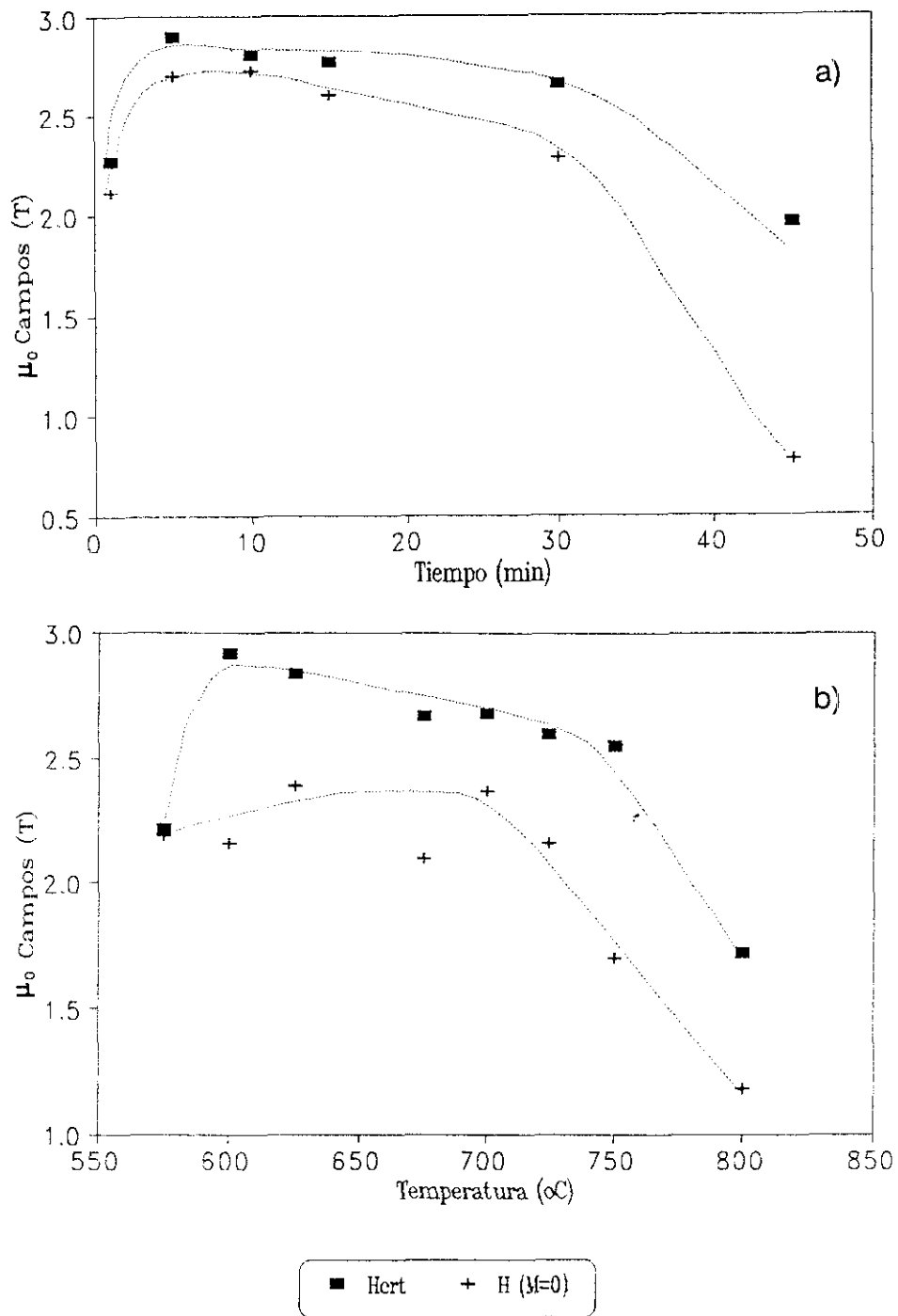


Figura 5.18: Variación de  $H_{crit}$  y  $H_{M=0}$  con (a) tratamientos isoterms (a 700 °C) y (b) tratamientos isocronos (15 minutos). Muestras de composición  $Nd_{12}Dy_3Fe_{76}B_9$ ,  $v=22$  m/s.

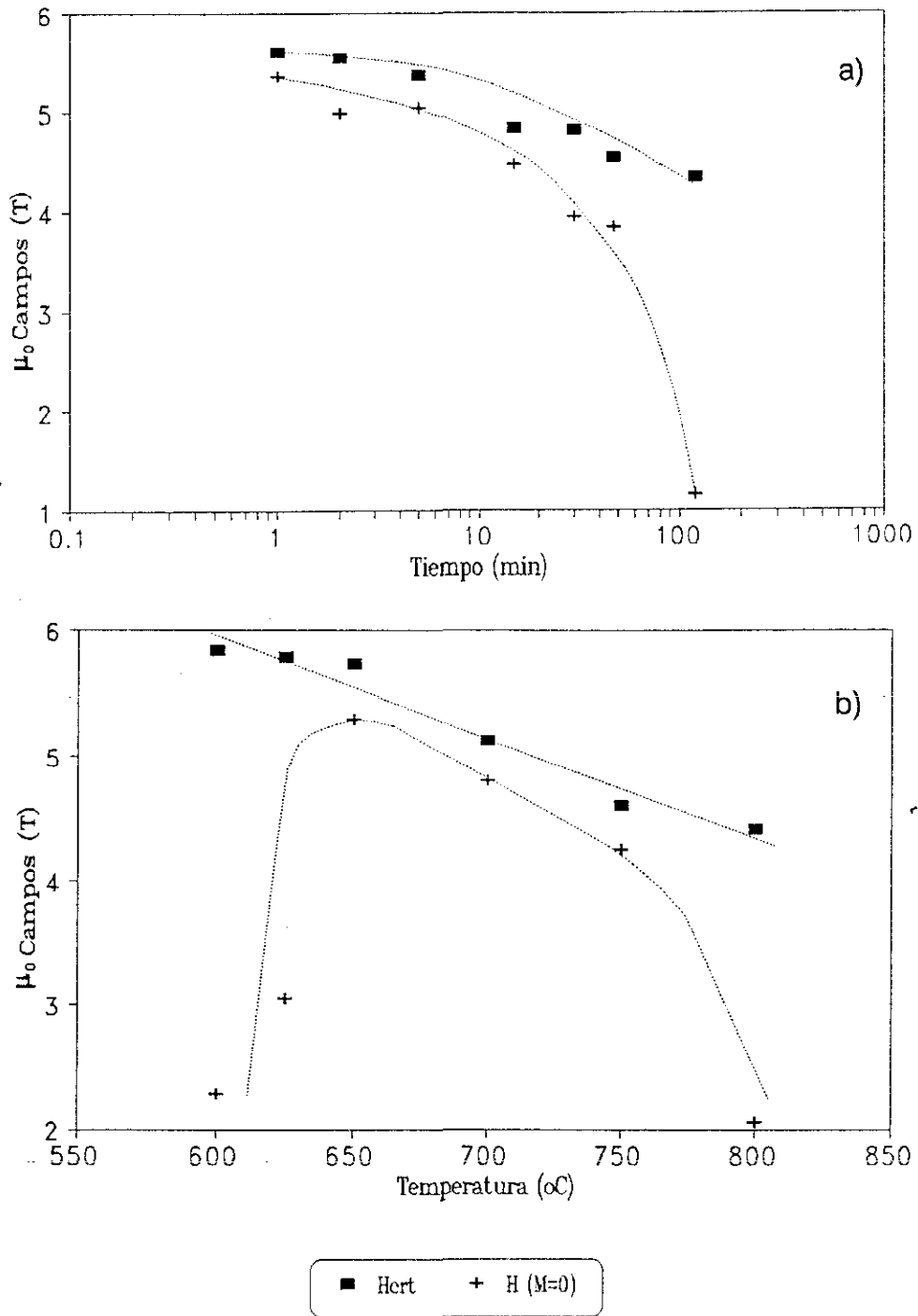


Figura 5.19: Evolución de  $H_{crit}$  y  $H_{M=0}$  con (a) tratamientos isoterms (a 750  $^{\circ}C$ ) y (b) tratamientos isocronos (15 minutos). Muestras de composición  $Nd_6Dy_9Fe_{76}B_9$ ,  $v=30$  m/s.

#### IV) Influencia de los ritmos de calentamiento

Para el estudio de la dependencia de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  con los ritmos de calentamiento, se recocieron durante 5 minutos a 725 y 750 °C muestras fundamentalmente amorfas de composición nominal  $Nd_9Dy_8Fe_{76}B_9$  y  $Nd_8Dy_9Fe_{76}B_9$  ( $v=30$  m/s) respectivamente, empleando ritmos de calentamiento de 1 a 240 °C/min. En ambas composiciones (ver figura 5.20) los valores más altos de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  se alcanzan en las muestras que fueron tratadas con el ritmo de calentamiento más alto (240 °C/min). Las muestras que fueron tratadas con menores ritmos de calentamiento presentan valores de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  ligeramente inferiores. Sin embargo, se midieron reducciones importantes de los valores de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  para las muestras en las que el ritmo de calentamiento era muy bajo (1 y 5 °C/min), llegándose a alcanzar valores de  $H_{M=0}$  muy cercanos a cero.

Respecto a las curvas de primera imanación de estas muestras decir que en general se encontró el mismo comportamiento que en las escamas sin tratar: un proceso de alta susceptibilidad a bajos campos, y un segundo proceso de alta susceptibilidad cuando se alcanza un campo igual al  $H_{crit}$ . En algunas muestras la zona de alta susceptibilidad a bajo campo no existe. En estos casos hay una primera zona de baja susceptibilidad reversible, seguida de un proceso irreversible a campo alto.

En cuanto a la remanencia, se observa el mismo comportamiento que en las muestras sin tratar, es decir, decrecimiento monótono de la remanencia al aumentar el contenido de Dy de la muestra.

#### *C). Optimización del material mediante tratamientos térmicos.*

En este apartado se va a analizar la influencia de los tratamientos térmicos realizados sobre las muestras, para posteriormente concluir cuáles son los tratamientos que desarrollan unas propiedades coercitivas óptimas. De los resultados

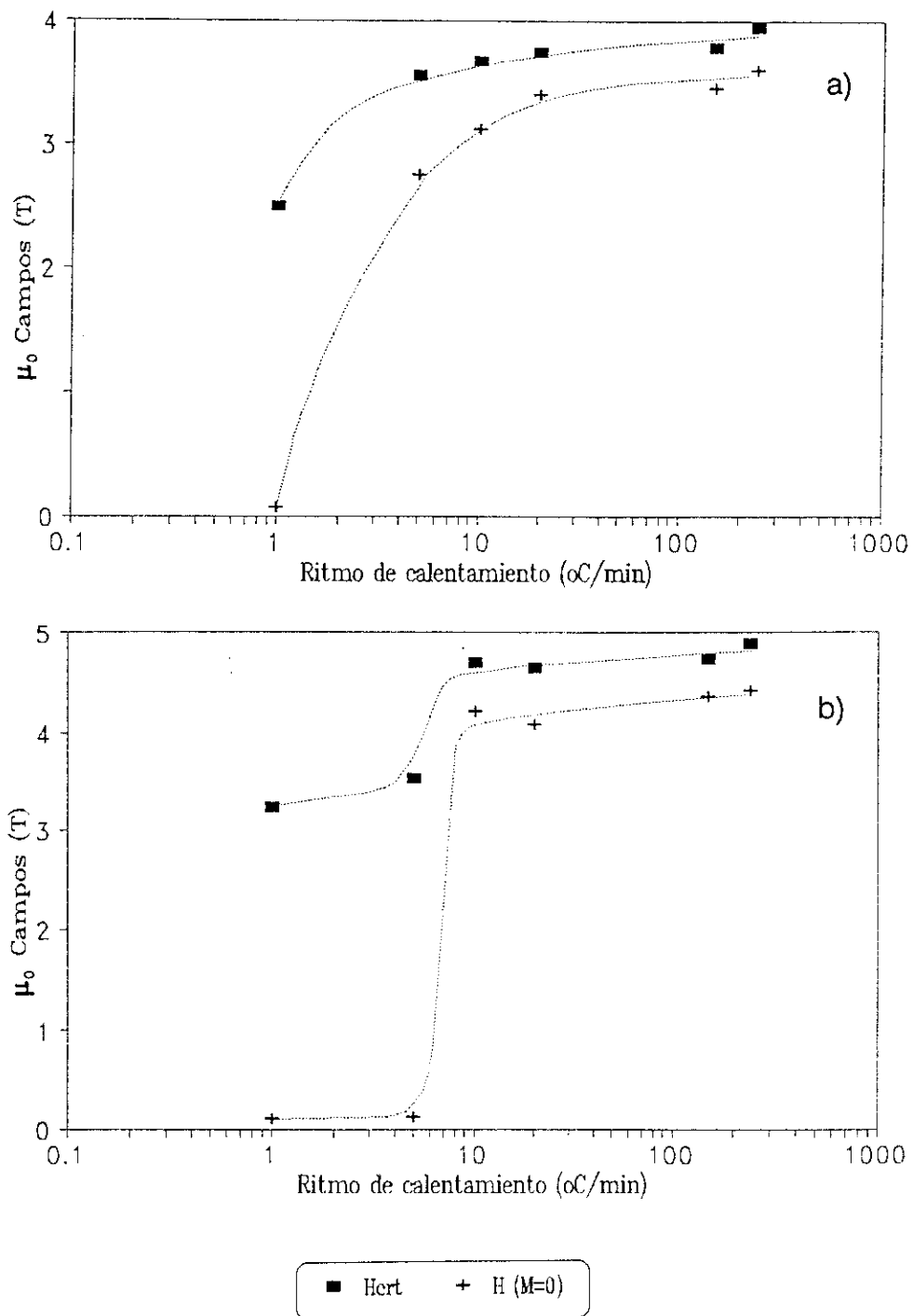


Figura 5.20: Evolución de  $H_{crit}$  y  $H_{M=0}$  con los distintos ritmos de calentamiento empleados al recocer (a) durante 5 minutos a 725  $^{\circ}C$  muestras de composición  $Nd_9Dy_8Fe_{76}B_9$  y (b) 5 minutos a 750  $^{\circ}C$  muestras de composición  $Nd_8Dy_9Fe_{76}B_9$ .

presentados en la sección anterior habría que destacar los siguientes hechos:

I). Como ocurría en las muestras sin tratar, el campo crítico de muestras de la misma composición y con el mismo tratamiento térmico es aproximadamente independiente de la velocidad de la rueda con la que se obtuvieron (ver figura 5.16). Esto indica que con el mismo tratamiento térmico aproximadamente se siguen reproducen los mismos rasgos microestructurales (forma y superficie de los granos, fases intergranulares,...). Un estudio más detallado de la influencia de la velocidad de la rueda sobre  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  (ver figura 5.17) de un mismo material (misma composición y tratamiento) muestra un ligero incremento de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  (este incremento es superior para el valor de  $H_{M=0}$ ). Este comportamiento se atribuye a la diferente microestructura que presenta el material de partida. Las muestras obtenidas con mayores ritmos de enfriamiento, y por lo tanto con una gran proporción de fase amorfa, presentan una estructura mucho más homogénea que las muestras ya cristalinas y obtenidas con menores ritmos de enfriamiento. Los inferiores valores de campo coercitivo y campo crítico son atribuidos a la heterogeneidad de las muestras que inicialmente eran cristalinas o parcialmente cristalinas.

II). Incremento del valor de  $H_{crit}$  en la sustitución del Nd por Dy (figura 5.16). El aumento del campo crítico, hasta aproximadamente 7.5 T, refleja el incremento de la anisotropía debido a esta sustitución. Sin embargo, estos valores de  $H_{crit}$  son inferiores a los obtenidos en las muestras sin tratar (ver figura 5.8). Esta disminución del campo crítico de las muestras después de los tratamientos térmicos está probablemente relacionada con el aumento de los tamaños de grano durante el recocido.

III). En los tratamientos isocronos (15 minutos) el valor de  $H_{crit}$  disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento (ver figuras 5.18a-19a). Esto está relacionado con el aumento del tamaño de grano que tiene lugar durante el tratamiento. Además se observa una brusca disminución del campo  $H_{M=0}$  cuando la temperaturas de recocido empleadas son elevadas. Como muestran los difractogramas de rayos X realizados sobre escamas de composición nominal  $Nd_6Dy_9Fe_{76}B_9$  (Figura 5.21), la fase formada es la 2:14:1, pero a partir de tratamientos a 750 °C empieza a ser visible un

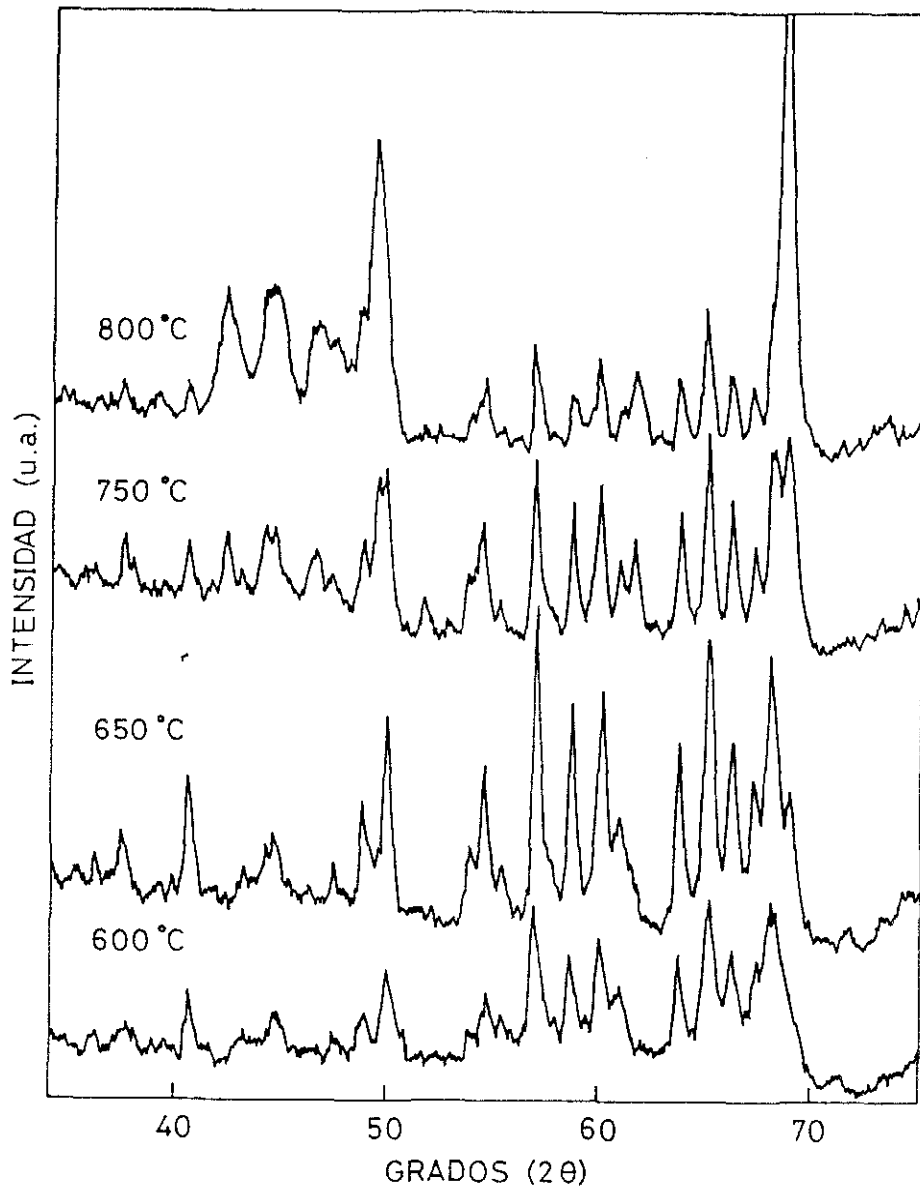


Figura 5.21: Difractogramas de rayos X realizados sobre escamas de composición  $\text{Nd}_8\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  que han sido recocidas a diferentes temperaturas durante 15 minutos.

pico que se ha identificado con la fase  $\alpha$ -Fe. La presencia de esta fase magnéticamente blanda explica el brusco descenso del valor de  $H_{M=0}$  frente al valor del  $H_{crit}$ .

Por otra parte, muestras recocidas a temperaturas sensiblemente inferiores a la temperatura de cristalización de la fase amorfa presentan valores de  $H_{M=0}$  muy inferiores a  $H_{crit}$  (muestra de composición  $Nd_6Dy_9Fe_{76}B_9$  y recocida a 600 °C), debido a la presencia de fase amorfa magnéticamente blanda. La presencia de amorfo en esta muestra se confirmó mediante la existencia de un pico exotérmico, asociado a su cristalización, al realizarse un barrido térmico en un DSC hasta 700 °C.

IV). Los tratamientos isoterms (ver figuras 5.18b-19b), a temperaturas aproximadamente 100 °C superiores a la temperatura de cristalización, llevan a comportamientos de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  similares a los tratamientos isocronos. El decrecimiento de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  al aumentar los tiempos de tratamiento están asociados a aumento del tamaño de grano, a la vez que los largos tiempos de tratamiento dan lugar a segregaciones de fases magnéticamente blandas ( $\alpha$ -Fe como muestra la figura 5.22), a la que se asocian los bruscos descensos de  $H_{M=0}$  (para una muestra de composición nominal  $Nd_{12}Dy_3Fe_{76}B_9$ , a los 45 minutos de tratamiento llega a ser de un 255 % inferior al valor máximo alcanzado a los diez minutos de recocido).

V). Importancia de los ritmos de calentamiento empleados en los tratamientos térmicos cuando se parte de fases amorfas. La variación de este parámetro influye fundamentalmente en la microestructura del material, y por tanto, en sus propiedades histeréticas finales. Las muestras correspondientes a un bajo ritmo de calentamiento, 1 °C/min, con valores de campo  $H_{M=0}$  muy próximos a cero, muestran una microestructura heterogénea como se observa en la micrografía de la figura (5.23). Esta microestructura está formada por granos poliédricos y de tamaño superior a varias decenas de  $\mu m$  (ver micrografías de la figura 4.23), que pueden ser el resultado del crecimiento de núcleos preexistentes, favorecido por los largos tiempos de tratamiento, y una estructura mucho más fina similar a la observada en descomposiciones eutécticas.

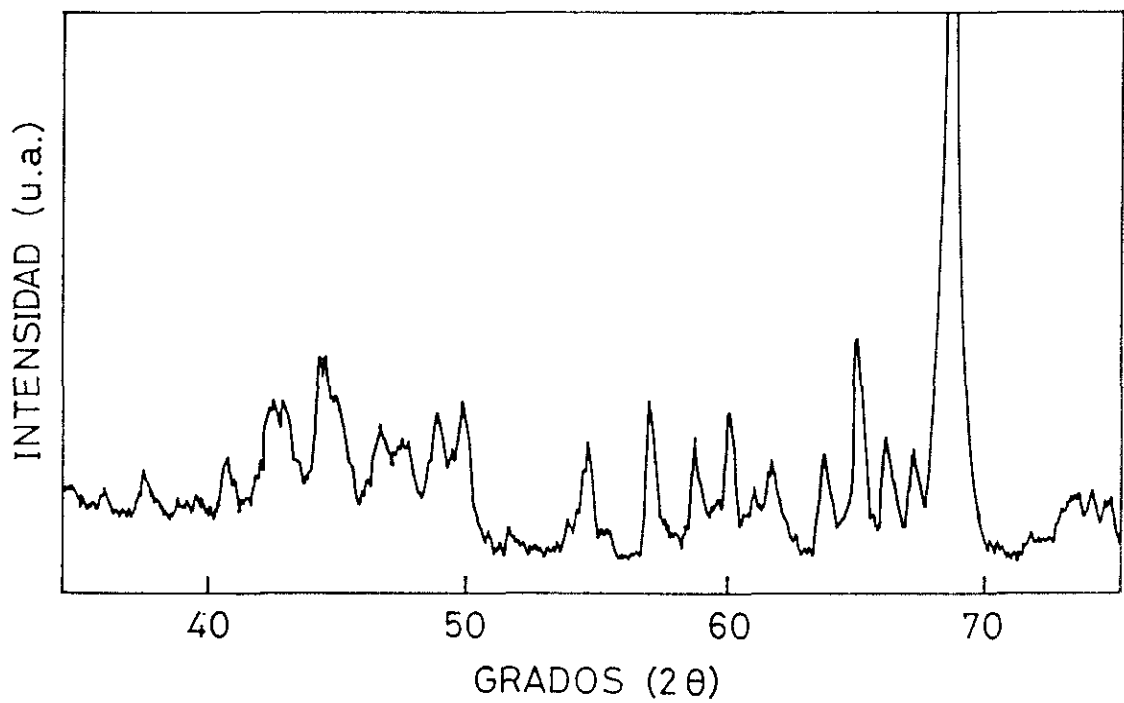


Figura 5.22: Difractogramas de rayos X realizados sobre escamas de composición  $\text{Nd}_3\text{Dy}_{12}\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  que han sido recocidas a  $700^\circ\text{C}$  durante 45 minutos.



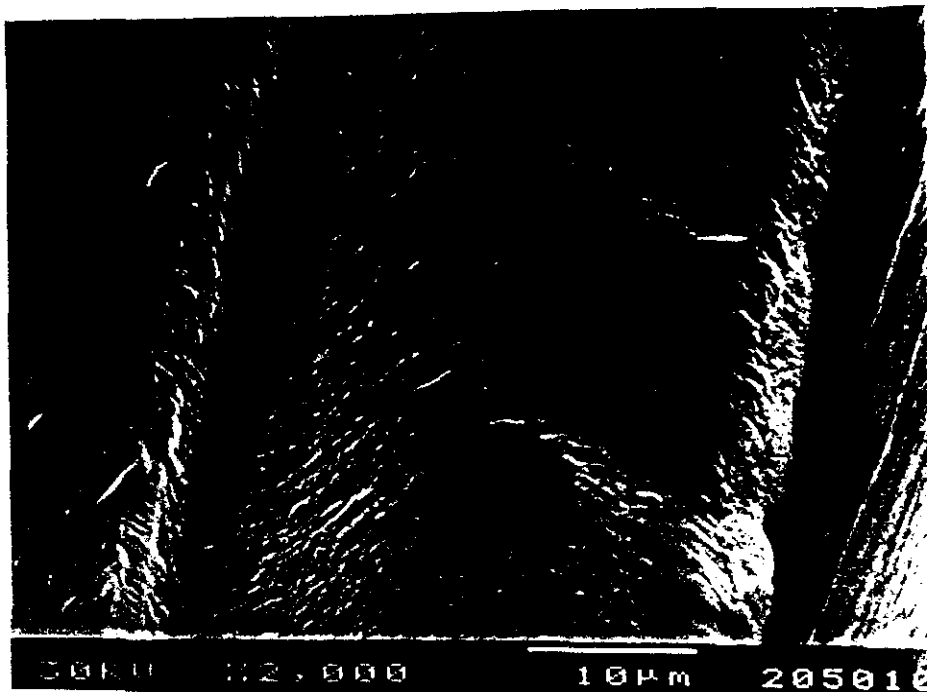


Figura 5.23: Micrografía de electrones retrodispersados de una escama de composición  $\text{Nd}_9\text{Dy}_8\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=30$  m/s que ha sido recocida a  $750$  °C durante 5 minutos, empleando un ritmo de calentamiento de  $1$  °C/min.

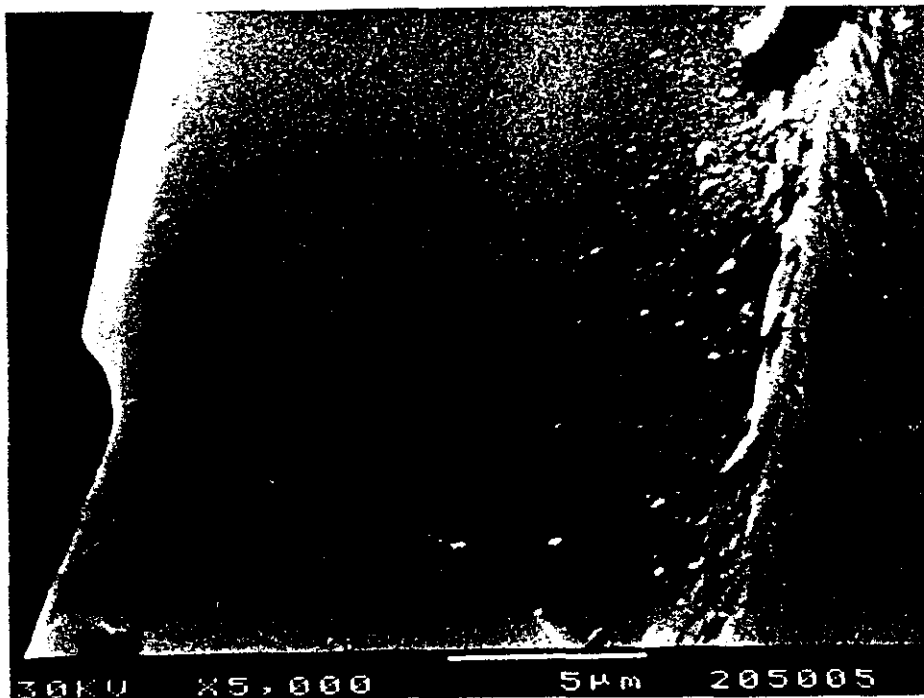


Figura 5.24: Micrografía de electrones retrodispersados de una escama de composición  $\text{Nd}_9\text{Dy}_8\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  y  $v=30$  m/s que ha sido recocida a  $750$  °C durante 5 minutos, empleando un ritmo de calentamiento de  $10$  °C/min.

Las muestras en las que se emplearon mayores ritmos de calentamiento, de 10 °C/min y superiores, presentan mayores valores de  $H_{M-o}$  y  $H_{crit}$ , asociados a una microestructura muy homogénea (ver la micrografía de la figura 5.24). Esta microestructura consiste en granos de forma aproximadamente esférica cuyo diámetro medio es de  $\sim 100$  nm (ver micrografías 4.21-22)

Con estos resultados es posible concluir que los tratamientos que permiten optimizar las propiedades histeréticas de las muestras de Nd-Dy-Fe-B obtenidas mediante "melt-spinning" son aquellos que se realizan con altos ritmos de calentamiento y con una temperatura y tiempos de tratamiento, que sin ser muy elevados, permitan la completa cristalización de las fases amorfas inicialmente presentes. De este modo se evita la segregación de la fase  $\alpha$ -Fe, que como se ha comprobado es la responsable de los valores bajos de campo coercitivo, y el descenso del campo crítico debido al crecimiento del tamaño de grano.

### **5.3.2. Material aleado mecánicamente.**

#### *A) Sistemas Sm-Fe y Nd-Fe.*

La caracterización magnética del material obtenido y sin tratar de los sistemas Nd-Fe y Sm-Fe consistió en la medida de los ciclos de histéresis. Por tratarse de material en forma de polvo, las medidas se efectuaron sobre pequeños cilindros de material prensado en frío (3 mm x 3 mm). En la tabla 5.1 se muestran los valores medidos de campo coercitivo, imanación de saturación (medida para un campo aplicado de 7 T) y remanencia. Estas muestras, como se recordará de la caracterización de rayos X realizada en el capítulo de caracterización microestructural (apartado 4.1.2), al no haber sido tratadas térmicamente están compuestas fundamentalmente por la fase  $\alpha$ -Fe, y por tanto los valores medidos corresponden fundamentalmente al Fe. A través de las medidas de imanación de saturación de estas muestras es posible determinar si durante el proceso de molienda se ha conseguido alea, al menos parcialmente, el Fe con el Nd o el Sm. Para ello estos

valores de imanación de saturación de las muestras molidas se compararon con los valores de imanación de saturación de muestras sin moler de la misma composición (ver figura 5.25). Como muestran estas figuras, el comportamiento de estos sistemas es claramente diferente. En el caso del sistema Nd-Fe no hay diferencias apreciables

**TABLA 5.I**

Composición	$J_s$ (T)	$H_c$ ( $10^4$ T)	$J_r$ (T)
$Nd_5Fe_{95}$	1.80	0	0.01
$Nd_{11.5}Fe_{88.5}$	1.56	0	0.35
$Nd_{23}Fe_{77}$	1.22	0.08	0.44
$Nd_{30}Fe_{70}$	1.02	0.16	0.47
$Sm_5Fe_{95}$	1.74	0.08	0.34
$Sm_{10.5}Fe_{89.5}$	1.49	0.14	0.37
$Sm_{11.5}Fe_{88.5}$	1.45	0.14	0.45
$Sm_{12.5}Fe_{87.5}$	1.40	0.18	0.29
$Sm_{13.5}Fe_{86.5}$	1.36	0.18	0.37
$Sm_{14.5}Fe_{85.5}$	1.30	0.20	0.41
$Sm_{25}Fe_{75}$	0.96	0.38	0.38
$Sm_{30}Fe_{70}$	0.78	0.42	0.35

entre las muestras molidas y sin moler, indicando que no se ha formado ninguna fase mediante el proceso de molienda. Sin embargo, en el caso del sistema Sm-Fe, la imanación de saturación de muestras molidas es siempre menor que la imanación de saturación medida en polvo sin moler, indicando la formación de una fase durante el

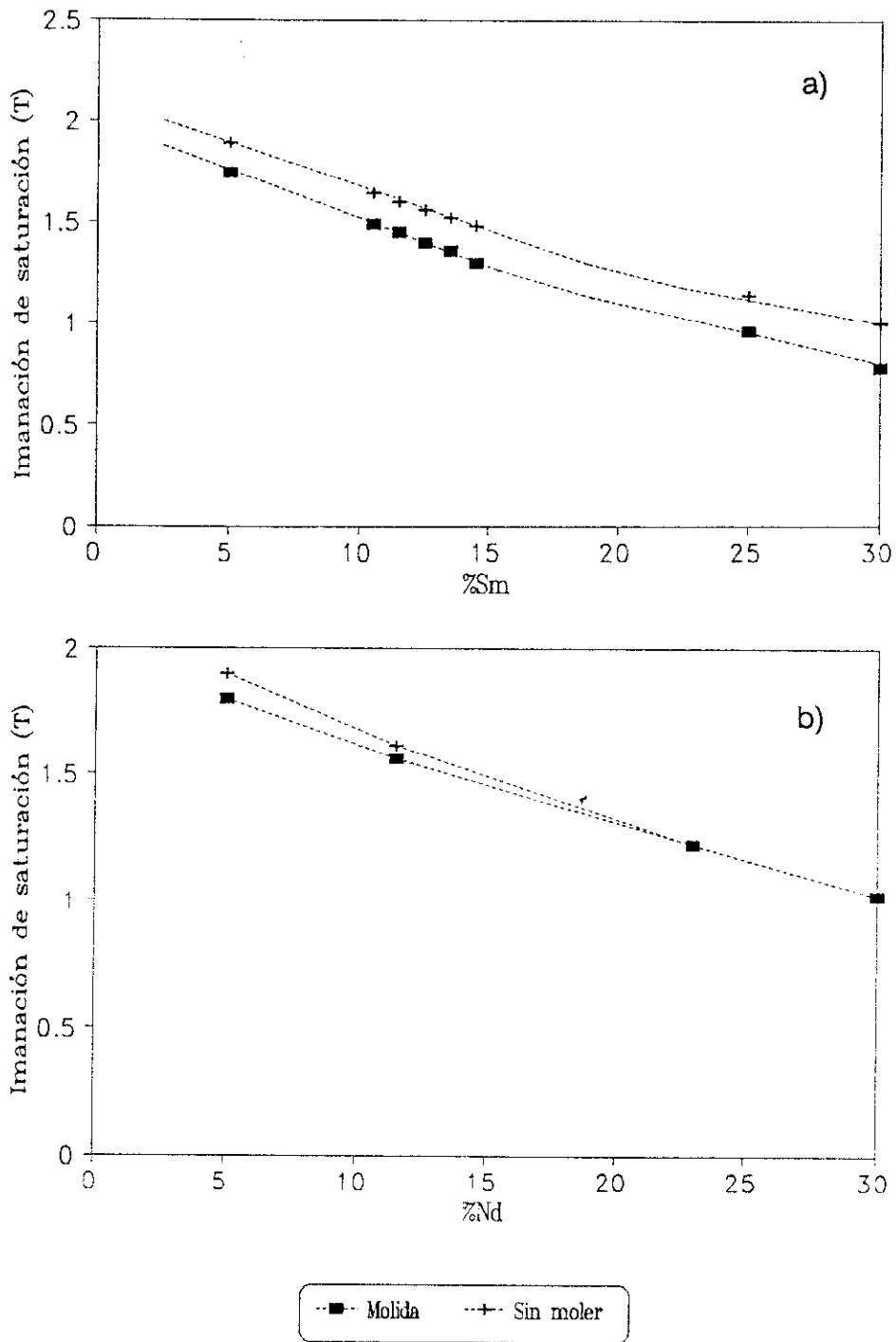


Figura 5.25: Comparación de la dependencia composicional de la imanación de saturación de muestras de la misma composición nominal medidas antes (+) y después de 64 horas de molienda (■). (a) Sistema Sm-Fe, (b) sistema Nd-Fe.

proceso de molienda que contribuye disminuyendo la imanación de la muestra (la fase amorfa Sm-Fe como muestra el estudio microestructural de estas muestras).

Los diferentes comportamientos de estos dos sistemas, tanto en las medidas magnéticas como en las fases formadas mediante el aleado mecánico, son atribuidas a los diferentes valores de la energía libre de estos sistemas. De acuerdo con los cálculos de Miedema [5.6], el sistema Sm-Fe muestra una energía libre negativa (-2 KJ/mol) que permite una amorfización parcial, mientras que el Nd-Fe tiene una energía libre positiva (+1 KJ/mol) que impide la amorfización [5.7].

### *B) Sistema Nd-Dy-Fe-B.*

La caracterización magnética del sistema Nd-Dy-Fe-B aleado mecánicamente consistió en la medida de las curvas de primera imanación y de los parámetros asociados al ciclo de histéresis. Esta caracterización se realizó sobre pequeñas pastillas cilíndricas (3 x 3 mm) de polvo prensado que previamente fueron tratadas térmicamente. No se midieron las muestras sin recocer ya que en ellas, como mostraron los difractogramas de rayos X (ver figuras 4.10-11), no está presente la fase magnéticamente dura 2:14:1. Los recocidos consistieron en recocidos a 700 °C, empleando ritmos de calentamiento de 150 °C /min.

A diferencia de las muestras obtenidas mediante la técnica de "melt spinning", en la curva de primera imanación de estas muestras se observa un único proceso de imanación con alta susceptibilidad inicial (ver figura 5.26). Respecto a la curva de desimanación, en el segundo cuadrante se observa la presencia de una fase blanda ( $\alpha$ -Fe, como mostraron los difractogramas de rayos X).

En la tabla 5.II se muestran los valores de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  medidos para estas muestras. Puede observarse que en todos los casos los valores de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  aproximadamente coinciden, y excepto en la muestra con mayor contenido en Dy son inferiores a 1T. Los valores de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$  de las muestras de composición

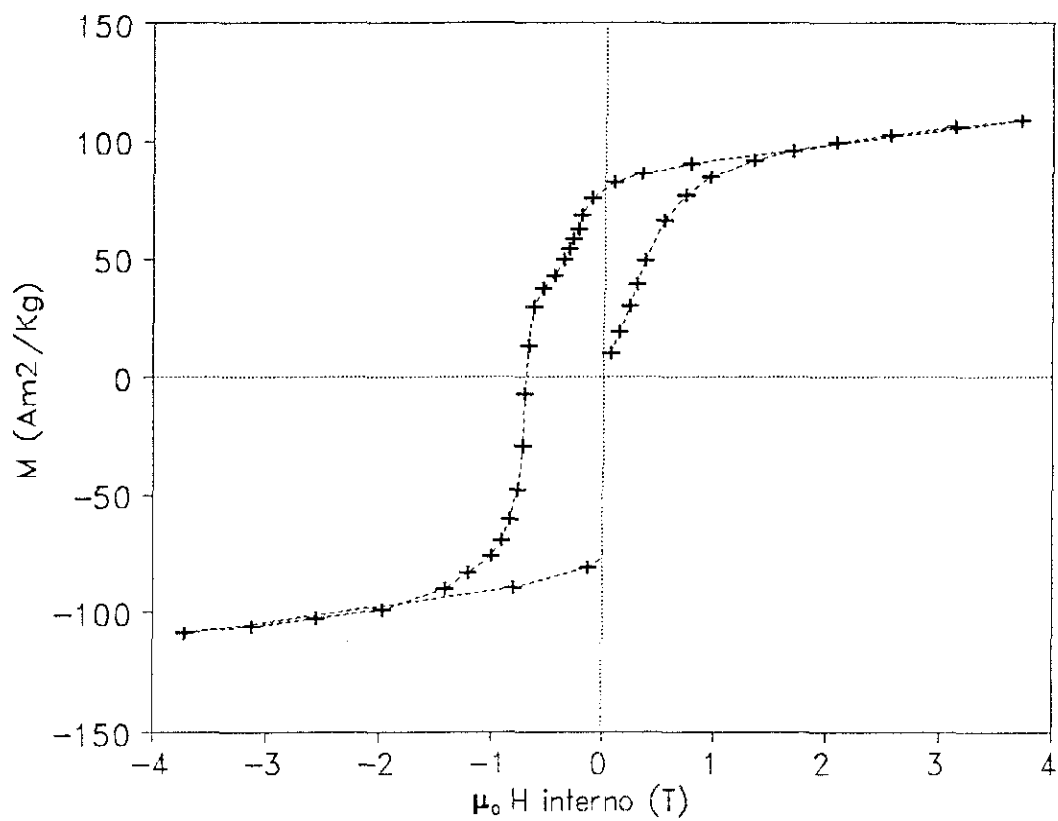


Figura 5.26: Ciclo de histéresis y curva de primera imanación de la muestra de composición  $\text{Nd}_{13.6}\text{Dy}_{2.4}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  aleada mecánicamente durante 60 horas y recocida 30 minutos a  $700^\circ\text{C}$

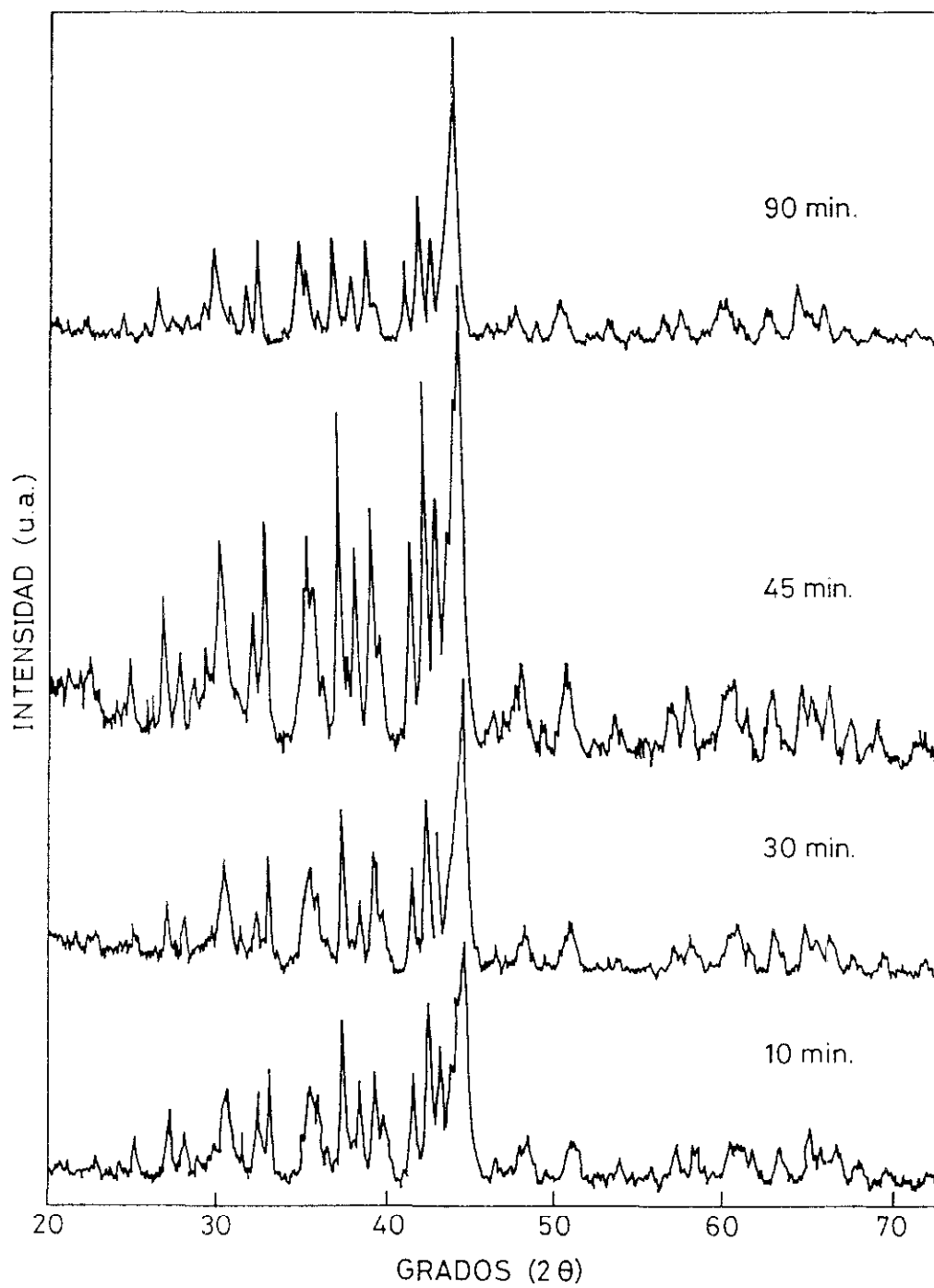


Figura 5.27: Difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras de composición  $\text{Nd}_{13.6}\text{Dy}_{2.4}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$  aleadas mecánicamente durante 60 horas y recocidas con diferentes tiempos a 700 °C

**TABLA 5.II**

Muestra	Recocido	$H_{M=0}$ (T)	$H_{crit}$ (T)
$Nd_{14.1}Dy_{1.6}Fe_{76}B_8$	15 min a 700 °C	0.01	0.02
$Nd_{14.1}Dy_{1.6}Fe_{76}B_8$	15 min a 700 °C	0.11	0.18
$Nd_{14.1}Dy_{1.6}Fe_{76}B_8$	15 min a 700 °C	0.71	0.79
$Nd_{13.6}Dy_{2.4}Fe_{76}B_8$	10 min a 700 °C	0.87	0.83
$Nd_{13.6}Dy_{2.4}Fe_{76}B_8$	20 min a 700 °C	0.84	0.88
$Nd_{13.6}Dy_{2.4}Fe_{76}B_8$	30 min a 700 °C	0.68	0.71
$Nd_{13.6}Dy_{2.4}Fe_{76}B_8$	45 min a 700 °C	0.78	0.82
$Nd_8Dy_8Fe_{76}B_8$	2 horas a 700 °C	0.48	1.03

$Nd_{14.4}Dy_{1.6}Fe_{76}B_8$  aumentan al incrementarse el tiempo de molienda. Esto indica que la microestructura alcanzada después del aleado mecánico se mejora al incrementarse el tiempo de molienda. Respecto a la muestra en la que se realizaron recocidos con diferentes tiempos de tratamiento, no se observan cambios significativos en los valores de  $H_{M=0}$  y  $H_{crit}$ . En los difractogramas de rayos X realizados sobre estas muestras (ver figura 5.27) se observa que junto a la fase dura 2:14:1 aparece el pico principal del  $\alpha$ -Fe. Con ellos es posible relacionar las muestras de mayor  $H_{M=0}$  con los menores contenidos en  $\alpha$ -Fe.



## REFERENCIAS

- [5.1] J.F. Herbst and J.J. Croat, *J. Magn. Magn. Mater.* 100 (1991) 57-78
- [5.2] J.M. Cadogan, J.P. Gavigan, D. Givord and H.S. Li, *J. Phys. F* 18 (1988) p. 779
- [5.3] S. Hirose, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa and H. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* 59 (3)(1986) p.873
- [5.4] J.M. Coey, H.S. Li, J.P. Gavigan, J.M. Cadogan and B.P. Hu, "Concerted European Action on Magnets (CEAM)", Ed. I.V. Mitchell, J.M.D. Coey, D. Givord, I.D. Harris and R. Hanitsch, Elsevier Applied Science, London and New York (1989), p.76
- [5.5] J.M.D. Coey, "Science and Technology of nanostructured Magnetic Materials", Ed. by G.C. Hadjipanayis and G.A. Prinz, (Plenum Press, New York), NATO ASI Series B, Vol 259 (1991) p. 439.
- [5.6] A.K. Niessen, F.R. de Boer, P.F. De Châtel, W.C.M. Mattens and A.R. Miedema, *Calphad* 7 (1983) p.51
- [5.7] L. Schultz and J. Wecker, *Mater. Sci. Eng.* 99 (1988) p. 127



## **6. ESTUDIOS DE LOS PROCESOS DE IMANACION Y DESIMANACION**

### **6.1. ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES INTERGRANULARES**

En los estudios de la influencia de la microestructura sobre el proceso de desimanación básicamente son considerados tres mecanismos [6.1]: la nucleación de un dominio de imanación invertida [6.2], la propagación de un núcleo preexistente [6.3] y la presencia de barreras al movimiento de las paredes [6.4]. Además de estos mecanismos, también determinan el valor final del campo coercitivo las interacciones entre los granos de la fase principal, (magnéticamente dura). Deben ser consideradas las siguientes interacciones: las interacciones magnetostáticas de largo alcance y las interacciones de canje de corto alcance entre los átomos vecinos a través de la frontera de grano.

*En este apartado se analizan el tipo de interacciones intergranulares presentes en las muestras de Nd-Dy-Fe-B, preparadas empleando técnicas de obtención de no equilibrio: "melt-spinning" y aleado mecánico.*

#### **6.1.1. Muestras analizadas.**

En el capítulo anterior se mostró que mediante la cristalización de precursores amorfos era posible inducir diferentes microestructuras y que esto permite un cierto

control de las características de los procesos de imanación del material final. En particular es posible obtener muestras con uno o dos procesos de susceptibilidad máxima. El primer proceso de alta susceptibilidad ocurre a bajos campos y ha sido asociado con el desplazamiento de las paredes en granos grandes multidominio [6.5]. El segundo máximo de la susceptibilidad ocurre para un valor superior de campo,  $H'_{crit}$ , que coincide aproximadamente con el campo para el que se observa el máximo de susceptibilidad en la curva de desimanación ( $H_{crit}$ ). Este segundo proceso se asocia a la rotación irreversible de los momentos de los granos pequeños, monodominios, hacia la dirección y sentido del campo aplicado.

Las muestras analizadas muestran los siguientes procesos de imanación inicial (ver figura 6.1):

- Muestra A. Con una alta susceptibilidad inicial y el proceso de primera imanación se realiza en una única etapa ( $Nd_{13.8}Dy_{2.4}Fe_{78}B_8$  aleada mecánicamente durante 60 horas y recocida a 700°C durante 30 minutos).

- Muestra B. Alta susceptibilidad inicial y el proceso de primera imanación se realiza en dos etapas ("melt-spinning"  $Nd_{12}Dy_3Fe_{78}B_9$  recocida a 700°C durante 30 minutos).

- Muestra C. Con una baja susceptibilidad inicial y el proceso de imanación se realiza a alto campo en una única etapa ( "melt-spinning"  $Nd_9Dy_6Fe_{78}B_9$  recocida a 720°C durante 15 minutos).

- Muestra D. Alta susceptibilidad inicial y caída de la imanación en la región de la remenencia asociada a la presencia de fases blandas ( "melt-spinning"  $Nd_9Dy_6Fe_{78}B_9$  recocida a 750°C durante 5 minutos empleando un ritmo de calentamiento durante el tratamiento de 1 °C/min).

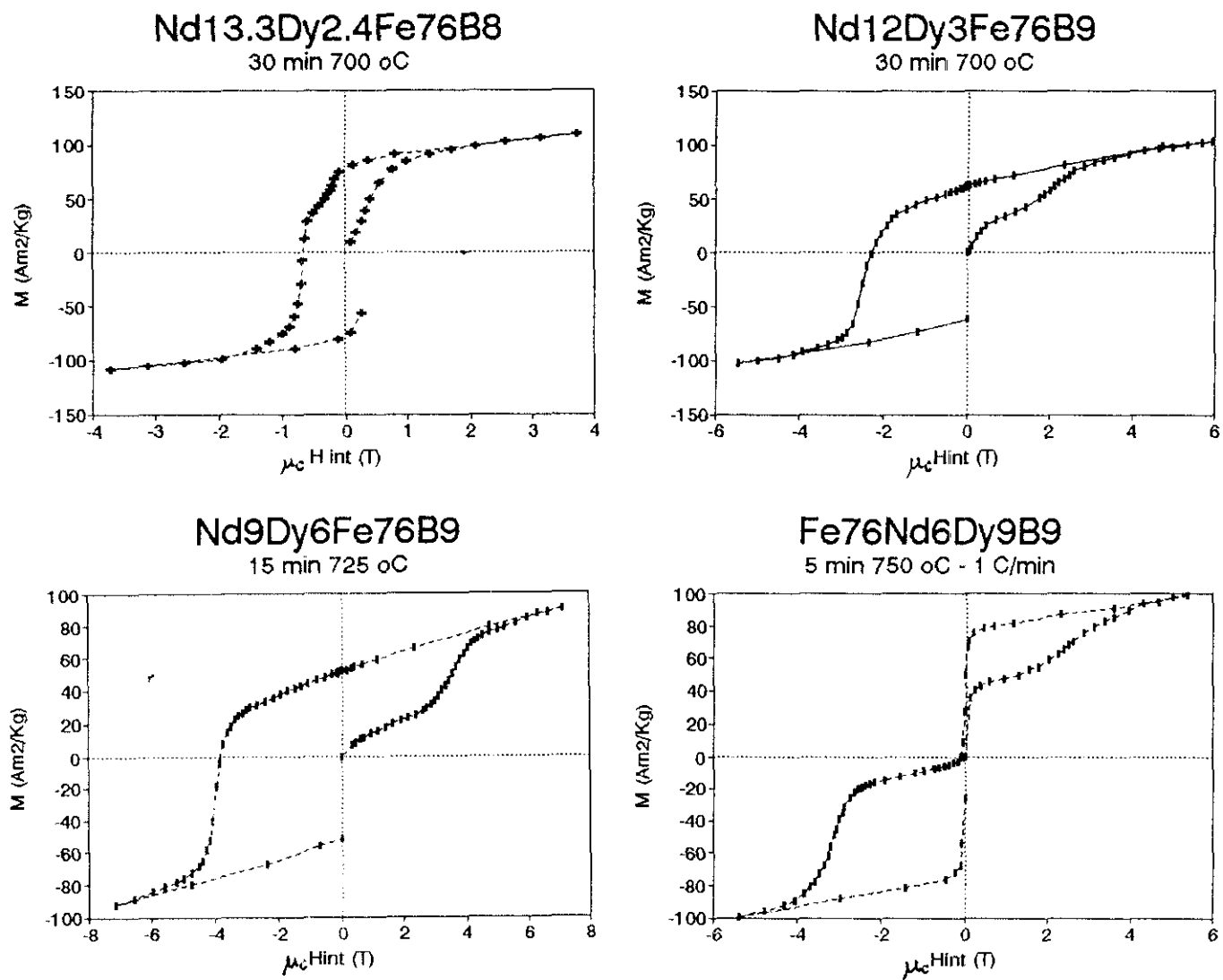


Figura 6.1: Curvas de primera imanación y desimanación de las muestras estudiadas.

### 6.1.2. Procedimiento empleado en el análisis de las interacciones intergranulares.

Recientemente Givord y col. [6.6] han estudiado las interacciones magnetostáticas en muestras orientadas que habían sido preparadas mediante los métodos convencionales de metalurgia del polvo. Estas muestras presentan granos grandes (varias  $\mu\text{m}$ ), cuyo tamaño está claramente por encima del tamaño crítico de las partículas con comportamiento monodominio, y que consecuentemente contienen paredes. Al imanar estas muestras, partiendo de un estado desimanado térmicamente, se observa un proceso de alta susceptibilidad debido al desplazamiento de las paredes.

En la descripción más simple, cada grano del material llega a ser coercitivo cuando está completamente saturado. En este sentido, Givord considera que la desaparición total de las paredes está dificultado por los campos magnetostáticos locales asociados a diedros agudos. Por ello en el material pueden permanecer núcleos de imanación invertida. El campo que es necesario aplicar para hacer coercitivos un porcentaje de los granos de la fase dura da información sobre el valor medio, en este grupo de granos, del máximo de interacciones dipolares locales. Este tipo de estudio puede llevarse a cabo saturando los granos de la fase magnéticamente dura en configuraciones diferentes, correspondientes a imanaciones homogéneas o heterogéneas.

La evaluación de la evolución con el campo del porcentaje de la fase dura que desarrolla coercitividad se hizo de acuerdo con los siguientes procedimientos (adaptados de los procedimientos propuestos por Givord [6.7]):

- *Procedimiento 1.* Partiendo de un estado desimanado térmicamente se mide la remanencia en función de un campo aplicado  $H$  (positivo). Este campo aplicado se incrementa hasta alcanzar valores de campo correspondientes a la finalización del primer (o del único) proceso de imanación. La remanencia, normalizada al valor medido para el máximo campo aplicado, se interpreta como proporcional al porcentaje, en volumen, de granos envueltos en el primer (o único) proceso de

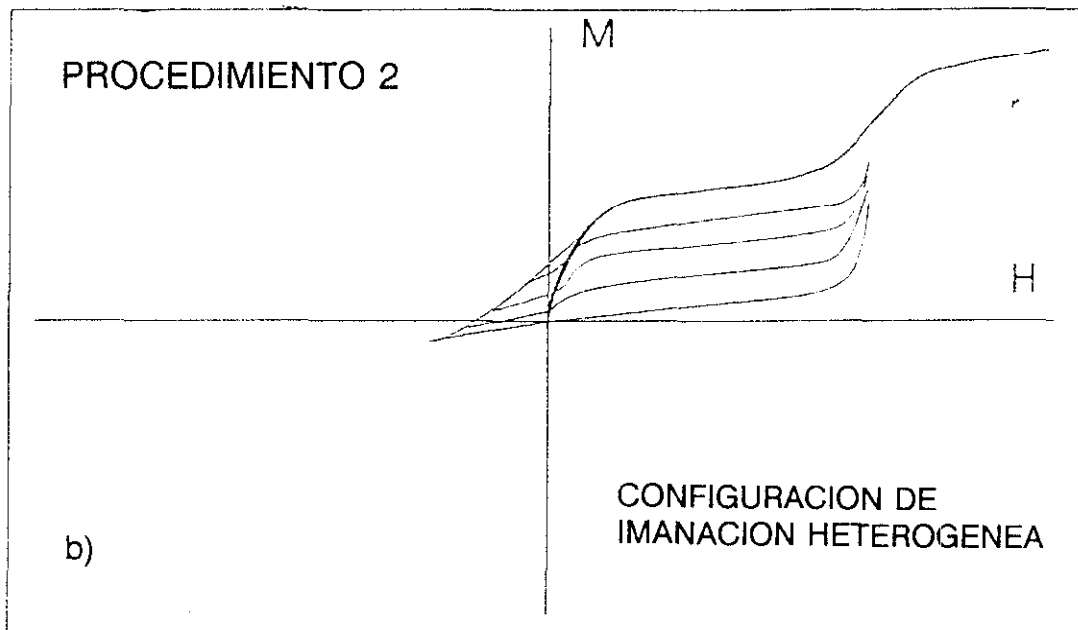
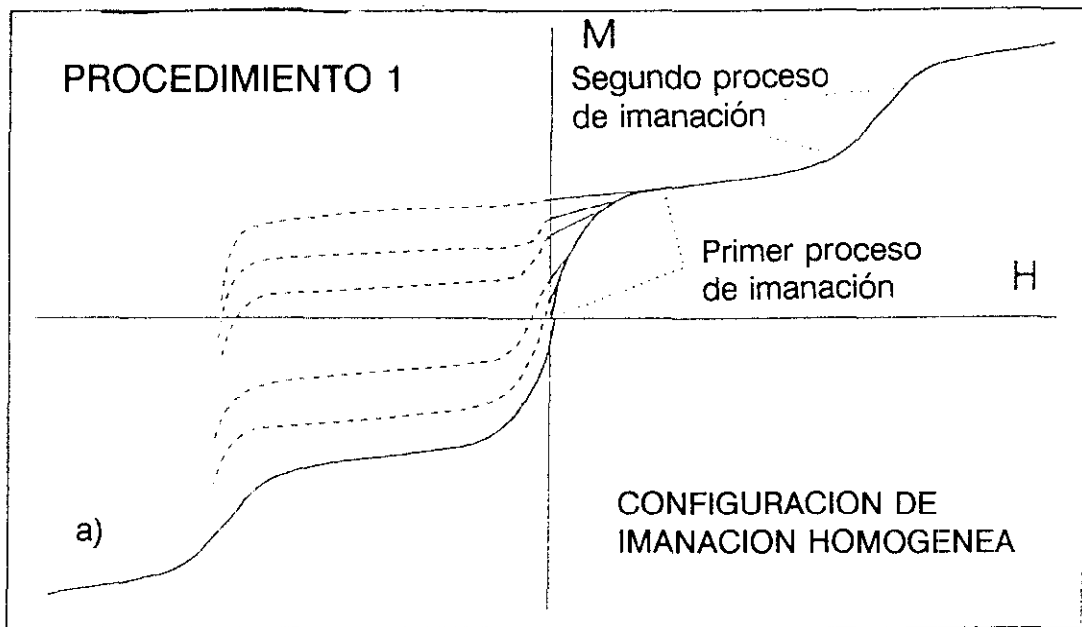


Figura 6.2: Procedimientos de medida empleados para desarrollar la coercitividad del material en entornos de imanación homogénea (a) y en entornos de imanación heterogénea (b).

imanación que llegan a ser coercitivos para un cierto valor de campo aplicado (ver figura 6.2-a). En esta configuración la coercitividad se desarrolla en un entorno de imanación homogénea, con la única excepción de las muestras que presentan dos procesos de imanación, en las que hay heterogeneidades debido a la presencia de granos monodominio que permanecen globalmente desimanados para el rango de campos aplicados.

- *Procedimiento 2.* Mediante una segunda rutina de medida se desarrolla la coercitividad del material en entornos de imanación muy heterogéneos. En este caso, sobre una muestra desimanada térmicamente, se aplica un campo positivo, que corresponde al necesario para alcanzar el 50 % de la imanación desarrollada en el primer proceso de imanación. Posteriormente se invierte el campo y se mide la remanencia adquirida por la muestra en función de este campo de inversión (para valores bajos del campo de inversión  $H'$  sólo se observan cambios reversibles, con una alta susceptibilidad, de la imanación, ver figura 6.2-b). Esta remanencia, normalizada al mismo valor de saturación empleado en el procedimiento 1, se interpreta como proporcional al porcentaje, en volumen, de los granos envueltos en el primer proceso de imanación que llegan a ser coercitivos en una configuración de imanación heterogénea.

### **6.1.3. Resultados.**

#### *A). Caracterización microestructural.*

Mediante difracción de rayos X se encontró una única fase, la 2:14:1, excepto en el caso de la muestra D en la que también se detectó el pico principal del  $\alpha$ -Fe. El análisis de la microestructura de estas muestras se realizó empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido. Las micrografías realizadas sobre la superficie de fractura mostraron en todas las muestras una microestructura homogénea formada por granos muy finos, como se muestra en la figura (6.3). El tamaño de grano es  $\sim$  100 nm y sólo una fracción muy pequeña de los granos (< 10 % en volumen) tiene



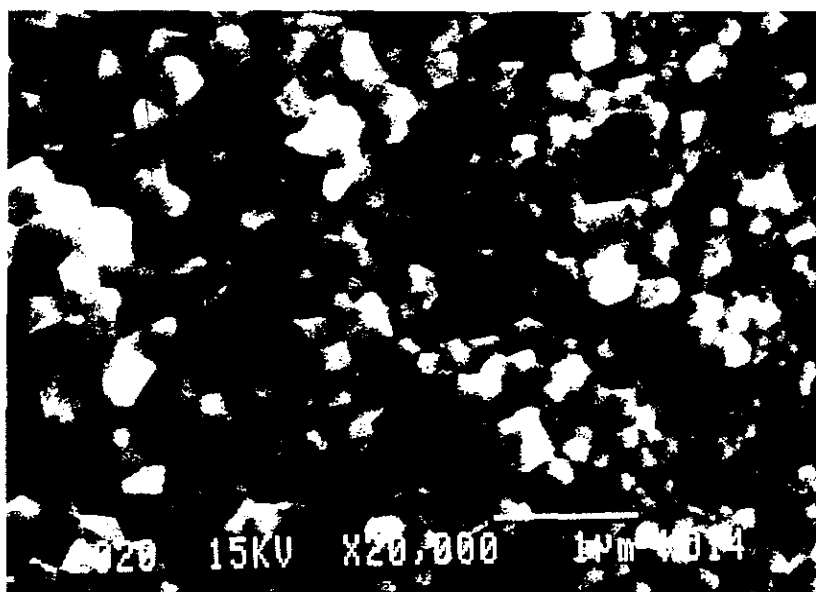
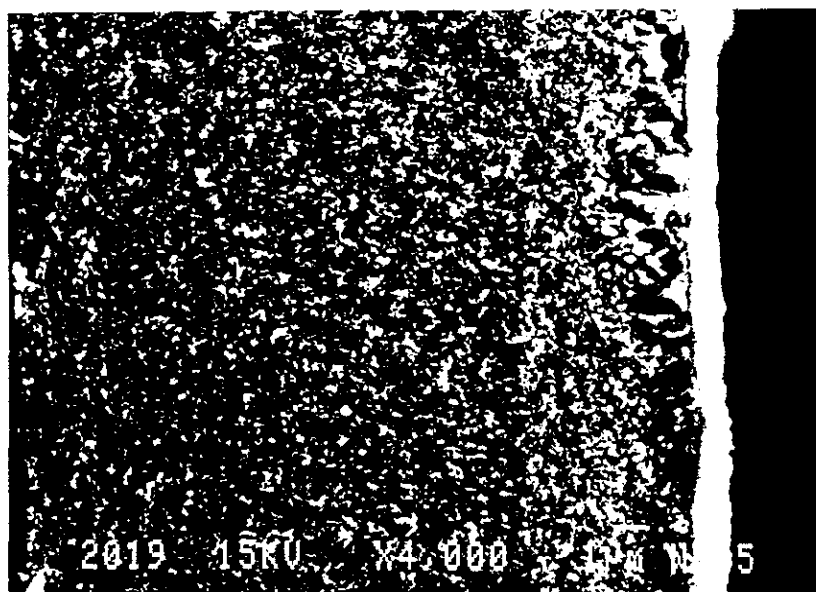


Figura 6.3: Micrografía de electrones secundarios de la superficie de fractura de una escama de composición  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  tratada térmicamente a 700 °C durante 15 minutos.

un tamaño que excede los 300 nm, dimensión que corresponde con el tamaño crítico de monodominio para este material [6.5].

*B). Medidas magnéticas.*

En las figuras (6.4) y (6.5) se muestra el porcentaje de granos que han desarrollado coercitividad en función del campo aplicado (para ello se siguieron los dos procedimientos experimentales anteriormente explicados). En la tabla 6.1 se detallan los valores medidos en estas muestras de  $M_s$ , de los campos  $H_{1/2}$  y  $H'_{1/2}$  (campos aplicados para los que se obtiene el 50 % de granos coercitivos mediante los procedimientos 1 y 2, respectivamente), y los valores de  $H_{1/2}$  y  $H'_{1/2}$  normalizados a la imanación de saturación de la muestra. Para comparar, también se han incluido los valores medidos por Givord en muestras orientadas [6.6] y por González en muestras de Nd-Pr-Fe-B obtenidas mediante "melt-spinning" [6.8].

**TABLA 6.1**

Muestras	Composición	$\mu_0 M_s$ (T)	$\mu_0 H_{1/2}$ (T)	$\mu_0 H'_{1/2}$ (T)	$H_{1/2}/M_s$	$H'_{1/2}/M_s$
A	Nd <sub>13.8</sub> Dy <sub>2.4</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>8</sub>	1.47	0.34	0.76	0.23	0.52
B	Nd <sub>12</sub> Dy <sub>3</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>9</sub>	1.24	0.3	0.83	0.25	0.69
C	Nd <sub>6</sub> Dy <sub>9</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>9</sub>	0.9	5.22	n/a	n/a	n/a
D	Nd <sub>6</sub> Dy <sub>9</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>9</sub> + $\alpha$ Fe	1.64	0.23	-	0.15	-
E	Nd <sub>6</sub> Pr <sub>9</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>9</sub>	1.55	0.4	0.95	0.26	0.61
F	Nd <sub>9</sub> Pr <sub>6</sub> Fe <sub>76</sub> B <sub>9</sub>	1.5	0.4	0.8	0.27	0.53
G1	Pr <sub>17</sub> Fe <sub>75</sub> B <sub>8</sub>	1.29*	0.61	1.93	0.47	1.5
G2	Pr <sub>17</sub> Fe <sub>53</sub> B <sub>30</sub>	0.45**	0.8	1.8	1.77	4
G3	NdFeB	1.29*	0.87	1.89	0.67	1.47
G4	NdFeBV	1.29*	0.75	2.05	0.58	1.59

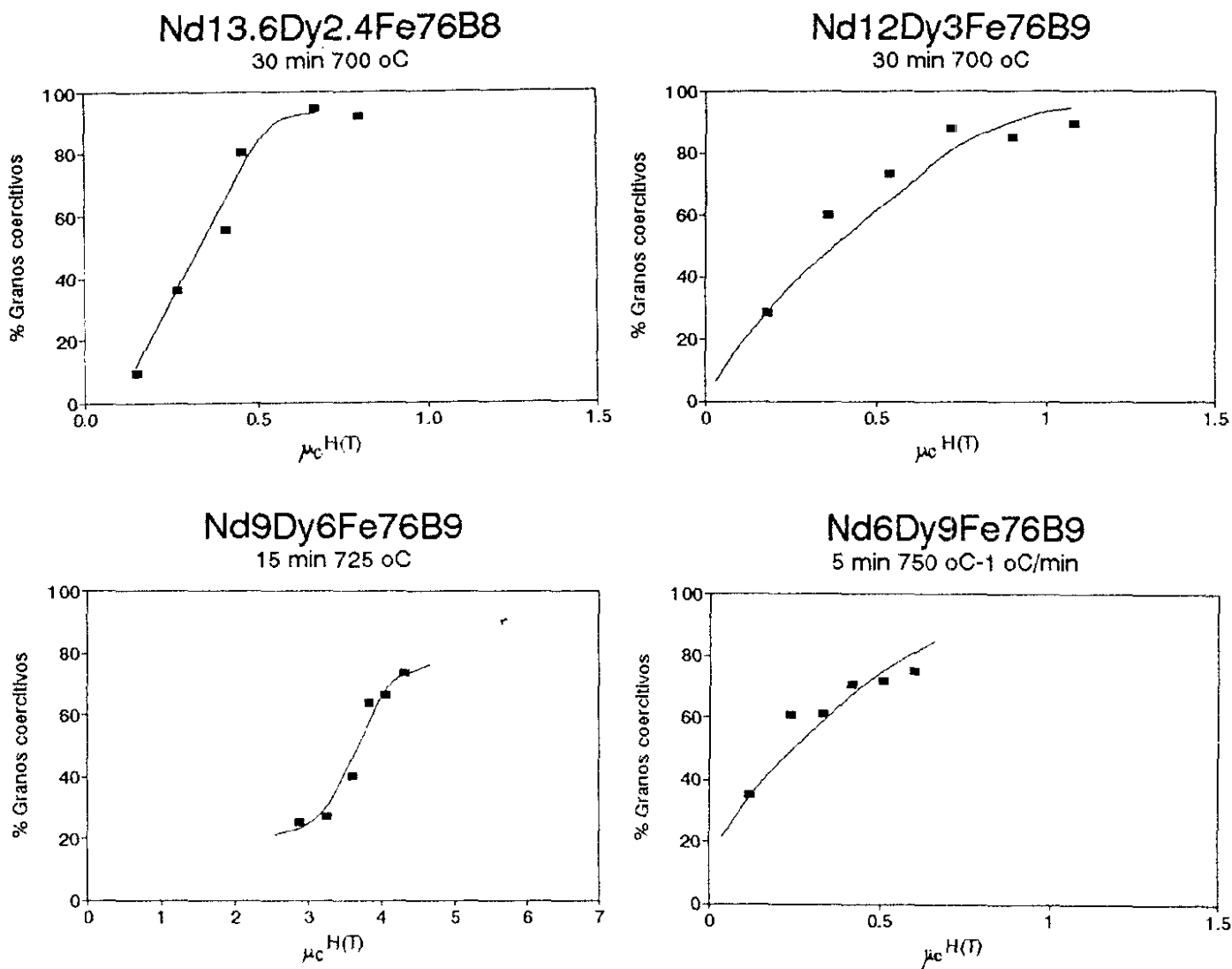
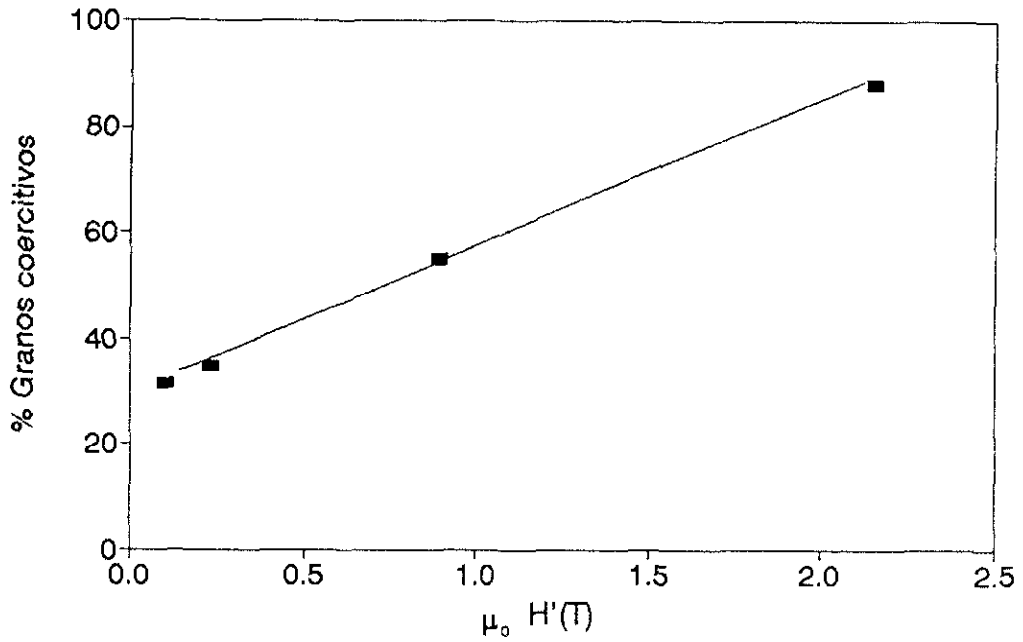


Figura 6.4: Porcentaje de granos que mediante el procedimiento 1 han desarrollado coercitividad en función del campo aplicado.

Nd13.6Dy2.4Fe76B8  
30 min 700 oC



Nd12Dy3Fe76B9  
30 min 700 oC

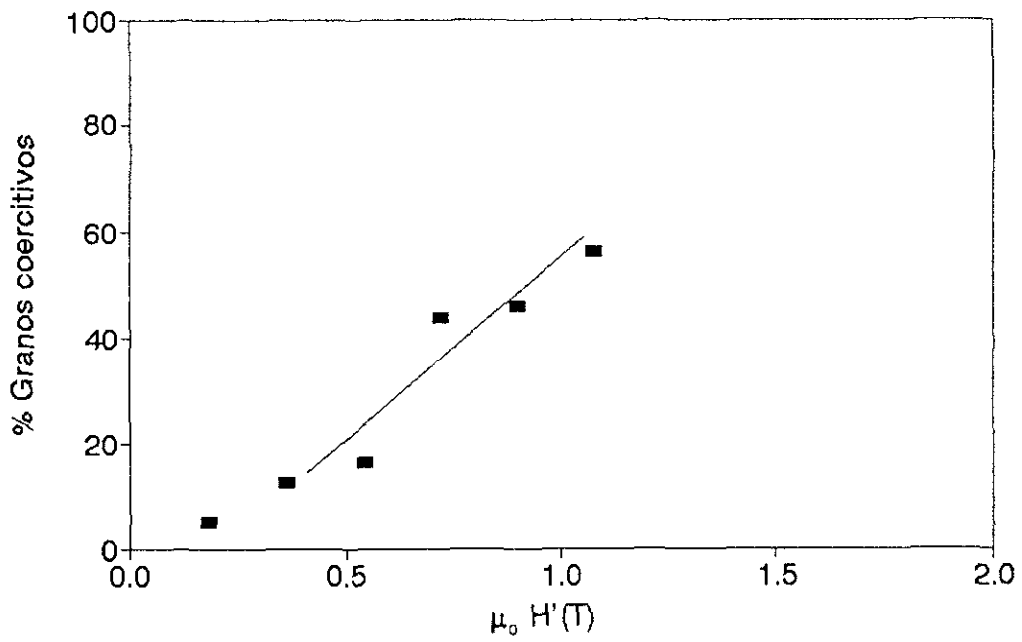


Figura 6.5: Porcentaje de granos que mediante el procedimiento 2 han desarrollado coercitividad en función del campo aplicado.

#### 6.1.4. Análisis de las interacciones intergranulares

Como primer punto importante ha de señalarse que, considerando la distribución de tamaños de grano observados en las micrografías, el cambio de imanación correspondiente a la región de alta susceptibilidad a bajos campos debería ser del orden de un 10 % de  $M_s$  (% en volumen de granos multidominio), mientras que el mínimo valor obtenido en nuestras muestras es de un 35 % de  $M_s$ . Esto lleva a pensar que en este proceso hay otras contribuciones a la imanación diferentes al movimiento de paredes.

Al igual que los valores obtenidos por Givord, en nuestras muestras el campo necesario para desarrollar coercitividad en los granos envueltos en el proceso de imanación inicial, con la única excepción de la muestra C, parece ser independiente del valor del campo coercitivo y por tanto del mecanismo de coercitividad.

En el caso particular de la muestra C, el valor de  $H_{1/2}$  coincide con los campos para los cuales se midió la susceptibilidad máxima en las curvas de primera imanación y de desimanación. Este comportamiento parece estar gobernado por un mecanismo de nucleación en granos monodominio, como ya propuso Kronmüller [6.5] y sugieren las características de las muestras.

Respecto a los valores de  $H_{1/2}$  y  $H'_{1/2}$  (expresados en términos de la imanación de saturación) que se han obtenido en estas muestras, es importante señalar que todos ellos son muy similares y significativamente menores a los medidos por Givord. Si se admite que las interacciones dipolares gobiernan el proceso de adquisición de coercitividad, y que las interacciones dipolares grandes están asociadas con un elevado grado de heterogeneidad magnética, los valores de  $H_{1/2}$  y  $H'_{1/2}$  deberían ser superiores en nuestras muestras que en las medidas por Givord debido al carácter isótropo de las primeras. Además, y considerando el tamaño de grano de nuestras muestras, cabe destacar la existencia dentro de cada grano de paredes "convencionales". Todo esto nos lleva a descartar a la interacción dipolar como

mecanismo responsable de la adquisición de coercitividad en las muestras que se están analizando. De acuerdo con esta conclusión, los valores medidos de  $H_{1/2}$  y  $H'_{1/2}$  no estarían asociados con la magnitud de las interacciones dipolares locales.

Mediante el modelo de interacción intergranular por canje [6.9], se predicen altas susceptibilidades en las regiones de campo bajo [6.8]. En particular, en una muestra isótropa formada por granos monodominio (en la que los momentos de los granos señalan a todas las direcciones con la misma probabilidad) y desimanada térmicamente, puede producirse un proceso de imanación colectiva en avalancha a partir del punto en el que los granos vecinos tengan la imanación antiparalela y orientados en la misma dirección del campo (ver figura 6.6). La reversibilidad observada en la curva de primera imanación cuando los granos involucrados en el proceso de imanación inicial se orientan parcialmente en la dirección del campo se explica porque hasta que todos los granos tienen su imanación orientada en la misma semiesfera hay granos donde la imanación señala "antiparalelamente" a sus vecinos, lo que podría originar una avalancha de desimanación, como la descrita anteriormente. La adquisición de coercitividad de un conjunto de granos monodominio acoplados por canje estaría, en este sentido, asociada a la desaparición (por acción del campo) de los granos "invertidos" arriba mencionados.

El máximo de la susceptibilidad a campos bajos en la curva de primera imanación queda por tanto asociado a este mecanismo de interacción por canje entre granos. El máximo de la susceptibilidad a campos altos observado en las muestras B y C corresponde al proceso de imanación entre granos desacoplados (sin interacción de canje entre ellos) en los que se produce el alineamiento de los momentos en el sentido del campo aplicado. El proceso de imanación y desimanación de estos granos estará gobernado por un mecanismo de nucleación.

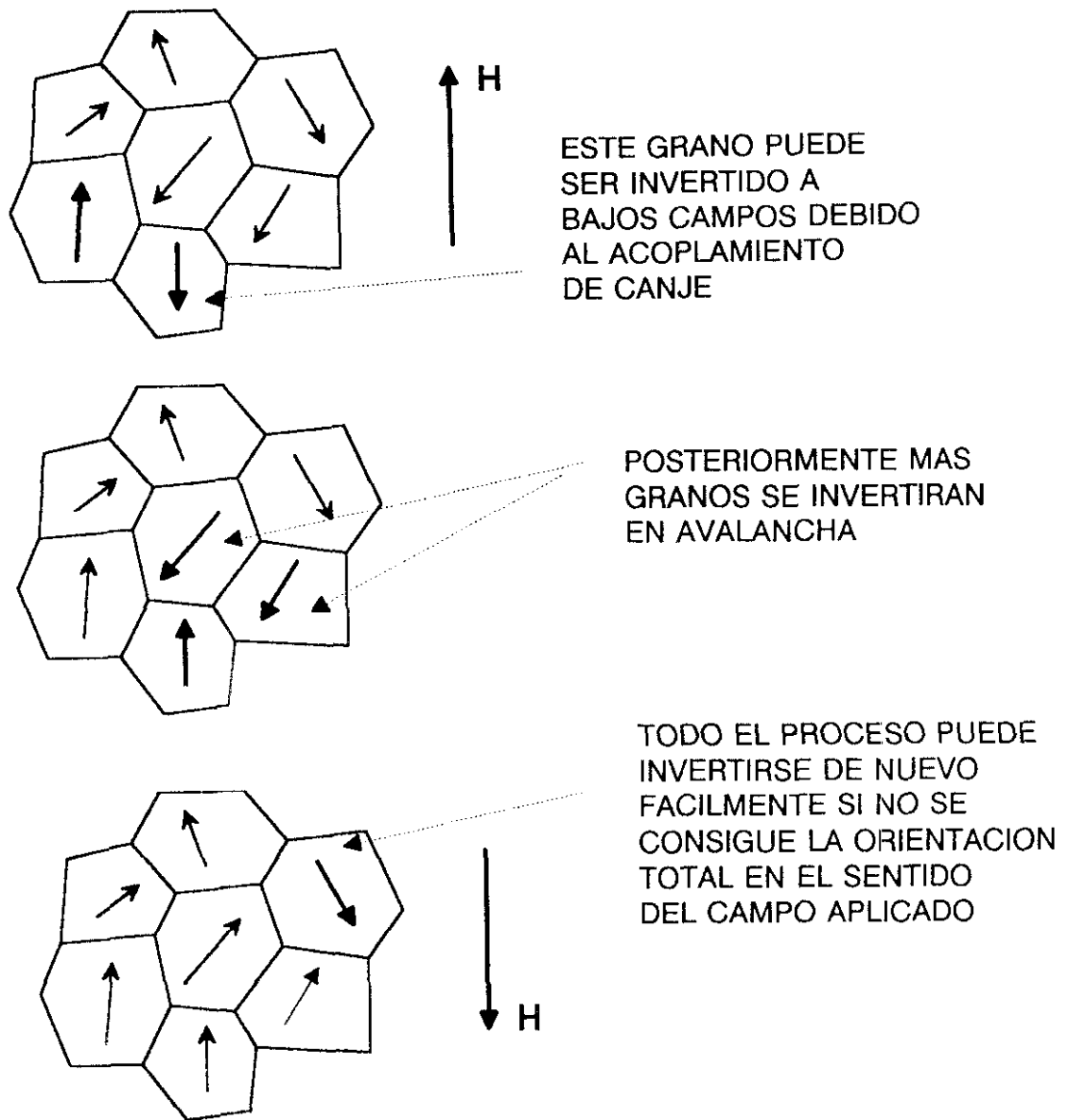


Figura 6.6: Modelo de inversión de la imanación en avalancha debido al acoplamiento entre granos vecinos en el caso de un proceso de alta susceptibilidad inicial.

## 6.2. VARIACION DE $H_c$ , $H_{M=0}$ y $M_s$ CON LA TEMPERATURA.

El estudio de la evolución con la temperatura del campo crítico ( $H_c$ ), del campo coercitivo ( $H_{M=0}$ ) y de la imanación de saturación ( $M_s$ ) se realizó sobre las muestras con bajo contenido en Dy ( $x=3$  y  $x=6$ ) y obtenidas mediante la técnica de "melt spinning". Se analizaron las siguientes muestras cristalizadas:

- Muestra A.  $Nd_{12}Dy_3Fe_{76}B_9$  ( $v=22$  m/s) recocida a  $700$  °C durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $150$  °C/min.

- Muestra B.  $Nd_9Dy_6Fe_{76}B_9$  ( $v=30$  m/s) recocida a  $725$  °C durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $150$  °C/min.

- Muestra C.  $Nd_9Dy_6Fe_{76}B_9$  ( $v=30$  m/s) recocida a  $725$  °C durante 5 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $1$  °C/min (muestra con un alto contenido en  $\alpha$ -Fe).

En la figura (6.7) se muestra la dependencia con la temperatura de  $H_c$ ,  $H_{M=0}$  y  $M_s$  de la Muestra A. En ella se observa como el campo coercitivo y el campo crítico aumentan con la disminución de la temperatura. Respecto a la imanación de saturación de esta muestra ( $M_s$  se obtiene a partir de la relación  $M_i = 0.5 M_s$ ), su valor también aumenta monótonamente al disminuir la temperatura.

En la figura (6.8), correspondiente a la muestra B, se observa el mismo comportamiento de  $H_c$  que en la muestra anterior: incremento de su valor al descender la temperatura. Respecto al campo coercitivo, su valor permanece casi constante a temperaturas comprendidas entre  $300$  y  $150$  K. A una temperatura próxima a  $100$  K se observa un descenso brusco de  $H_{M=0}$ . Este comportamiento está relacionado con la reorientación del momento magnético observado a  $135$  K (ver figura 5.6), que es fácilmente observable en las curvas de desimanación con la temperatura medidas a  $113$  y  $76$  K (ver figura 6.9). El posterior incremento de  $H_{M=0}$



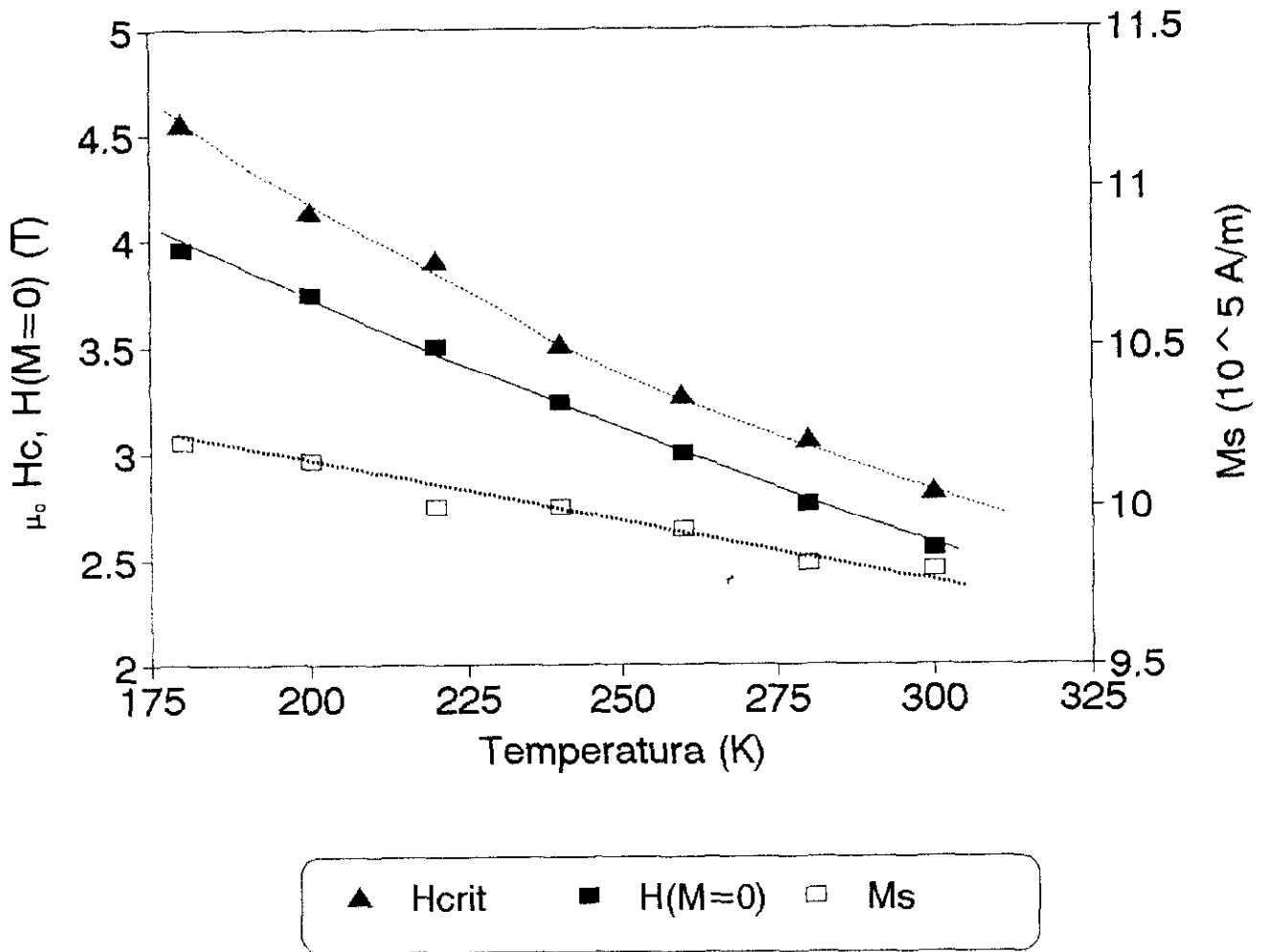


Figura 6.7: Dependencia con la temperatura de  $H_c$ ,  $H_{M=0}$  y  $M_s$  para la muestra de composición  $Nd_{12}Dy_3Fe_{76}B_9$  ( $v=22$  m/s) tratada térmicamente a  $700$  °C durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $150$  °C/min.

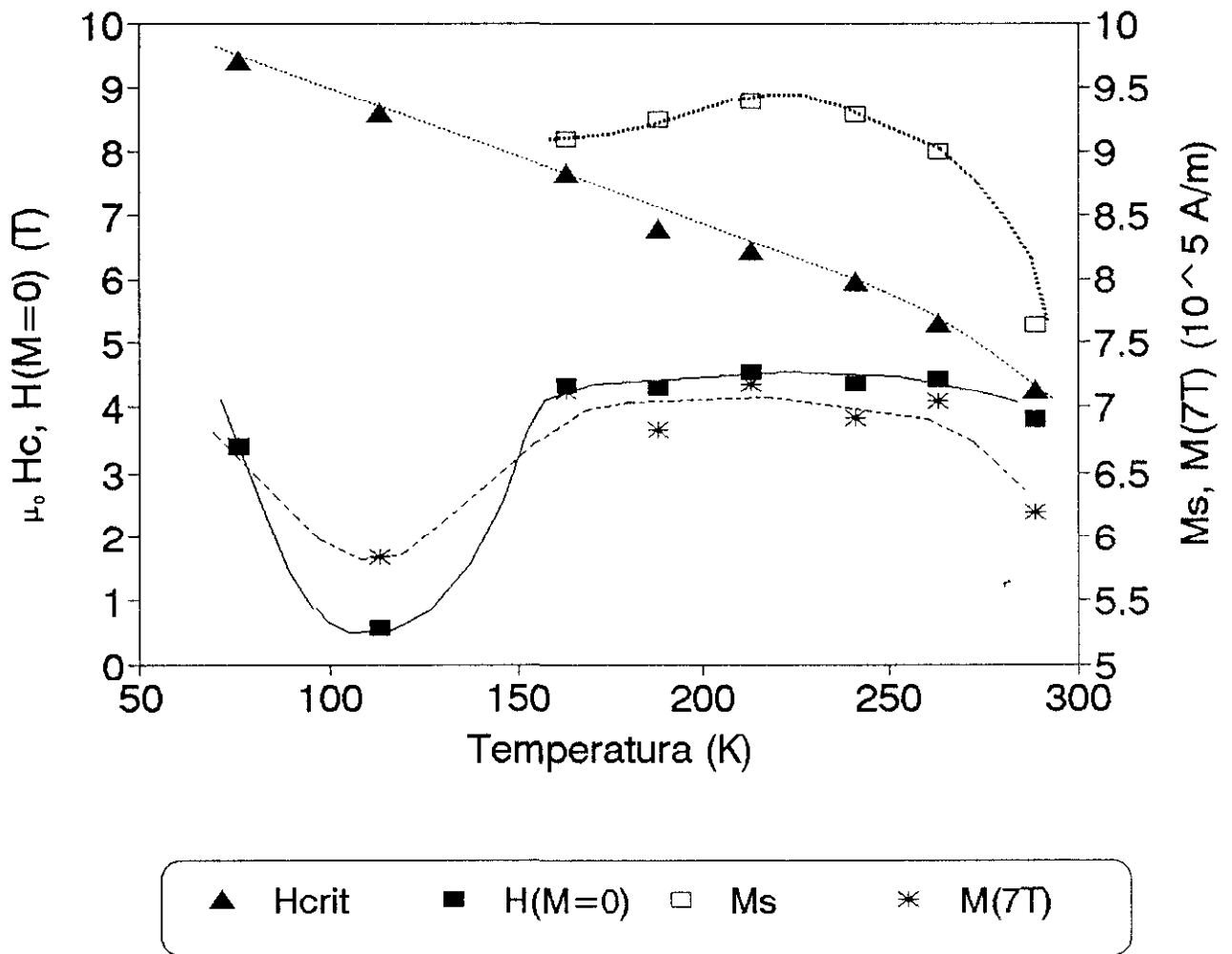


Figura 6.8: Dependencia con la temperatura de  $H_c$ ,  $H_{M=0}$  y  $M_s$  para la muestra de composición  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v=30 \text{ m/s}$ ) tratada térmicamente a  $725 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $150 \text{ }^\circ\text{C/min}$ .

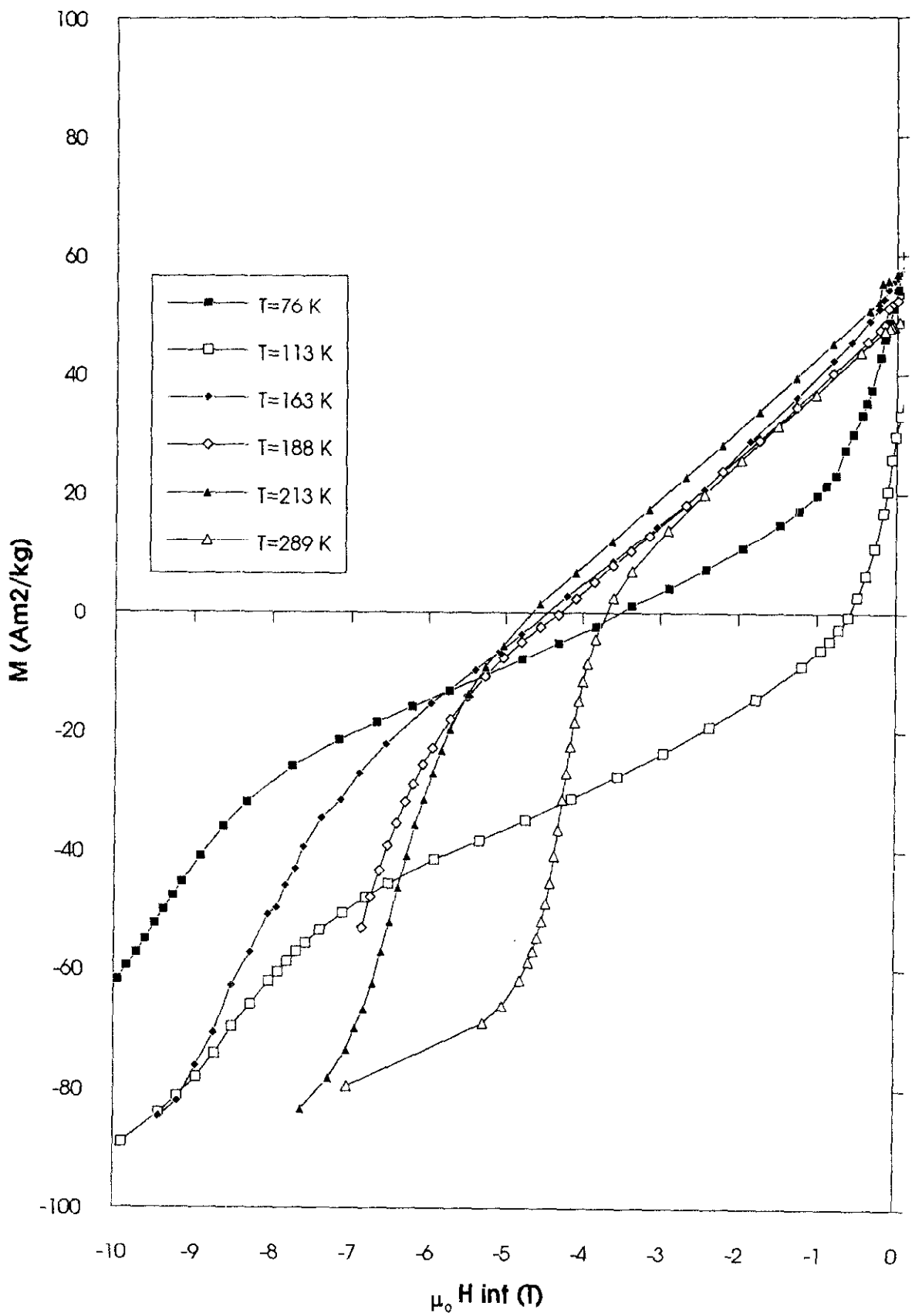


Figura 6.9: Curvas de desimanicación con la temperatura de la muestra  $\text{Nd}_9\text{Dy}_9\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v=30 \text{ m/s}$ ) tratada térmicamente a  $725 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $150 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

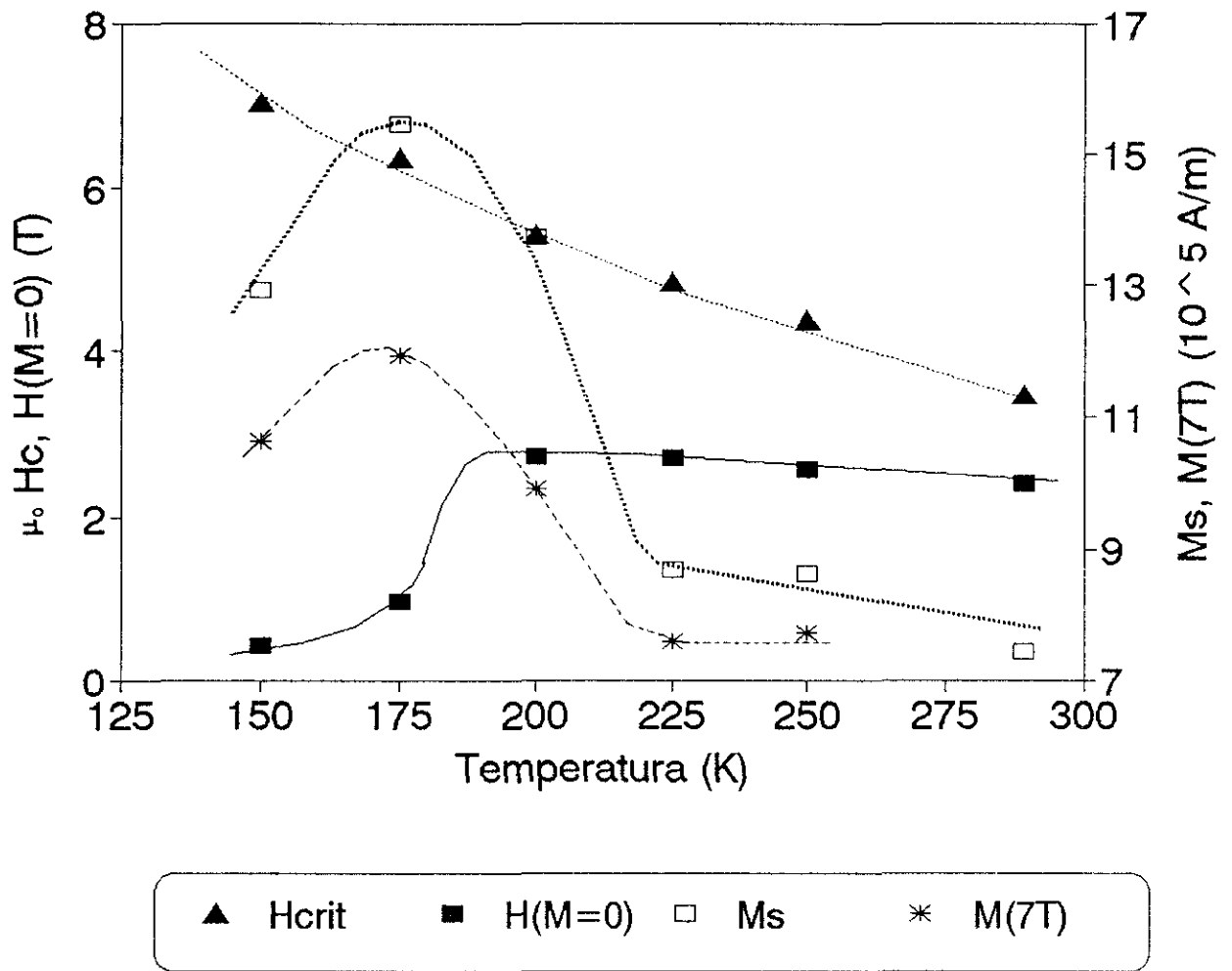


Figura 6.10: Dependencia con la temperatura de  $H_c$ ,  $H_{M=0}$  y  $M_s$  para la muestra de composición  $Nd_9Dy_6Fe_{76}B_9$  ( $v=30$  m/s) tratada térmicamente a  $725$  °C durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $1$  °C/min.

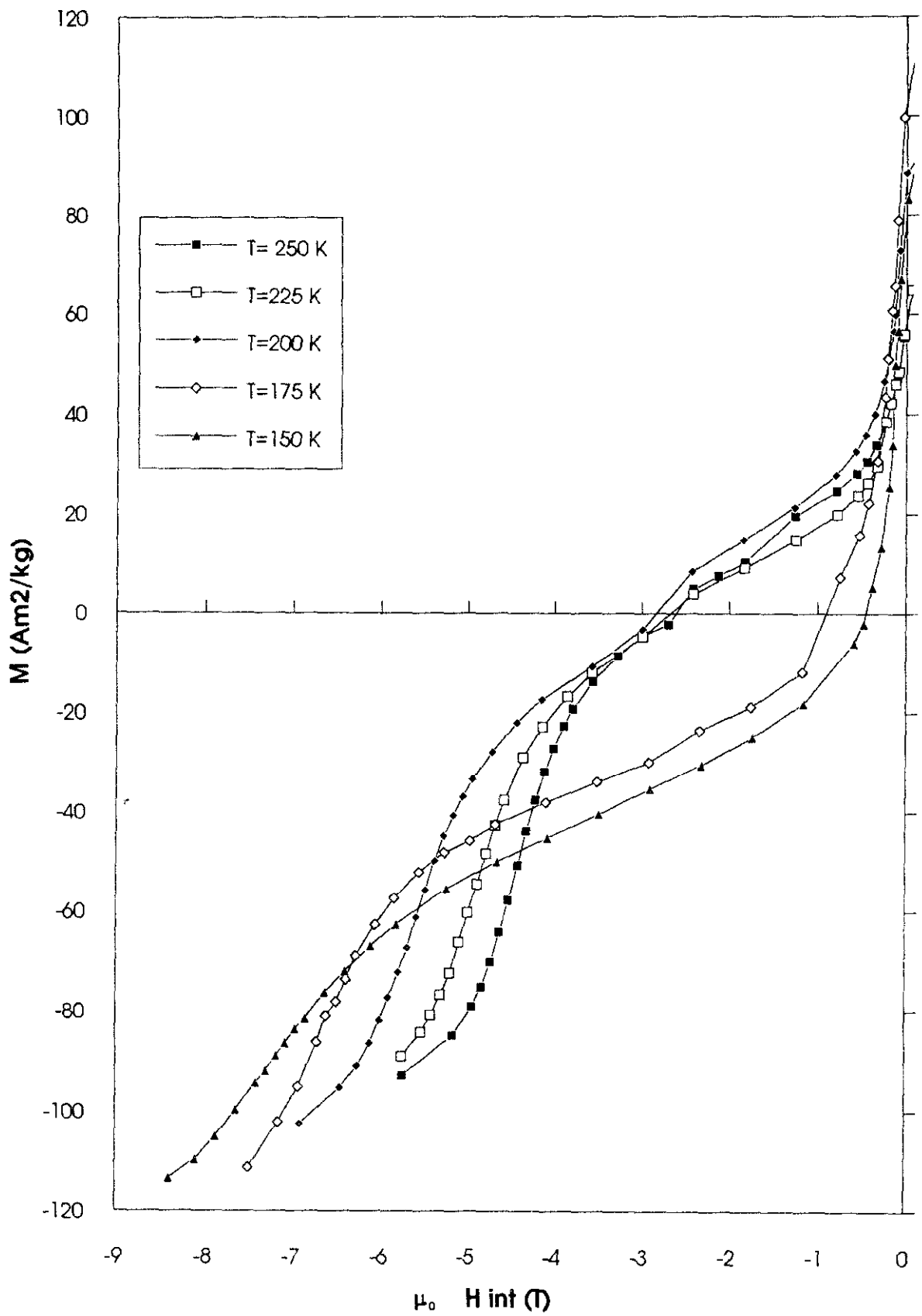


Figura 6.11: Curvas de desimación con la temperatura de la muestra  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v=30$  m/s) tratada térmicamente a  $725^\circ\text{C}$  durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

está relacionado con el aumento de la imanación del material (medida para un campo aplicado de 7 T. Una vez que tiene lugar la reorientación del momento magnético la expresión  $M_r = 0.5 M_s$  no puede ser aplicada) al disminuir la temperatura.

Por último, en la figura (6.10) se muestra el comportamiento con la temperatura de la muestra C. En ella se observa de nuevo el incremento del valor de  $H_c$  al disminuir la temperatura. Respecto a  $H_{M=0}$ , después del incremento inicial al descender la temperatura, se observa un decrecimiento de su valor a partir de la temperatura de 200 K. En este caso, este descenso de  $H_{M=0}$  no está relacionado con la reorientación del momento magnético, puesto que ocurre a temperaturas inferiores. Nosotros proponemos un origen para este fenómeno ligado al bloqueo de la imanación de granos de  $\alpha$ -Fe superparamagnéticos a temperatura ambiente [6.10]. El bloqueo se traduce en un incremento brusco de la imanación de saturación de la muestra, como se observa en la figura (6.10). El posterior descenso a 150 K del valor de  $M_s$ , que también fue observado en el valor de la imanación a 7 T, está relacionado con la subred de Dy, pues como puede observarse en la figura (5.1b), la imanación de la fase  $Dy_2Fe_{14}B$  disminuye al descender la temperatura a partir de 400 K. Por último, en la figura (6.11) se muestran las curvas de desimanación de esta muestra.

### 6.3. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ANISOTROPIA $K_1$ Y $K_2$ .

En este apartado se utiliza un modelo basado en las rotaciones coherentes que permite determinar las constantes de anisotropía magnetocristalina de un material policristalino. El valor de estas constantes se obtiene a partir de la comparación de la curva experimental de desimanación en el primer cuadrante, medida tras saturar el material, con la curva de desimanación calculada mediante el modelo.

### 6.3.1. Modelo de rotaciones coherentes en granos no interactivos.

Para determinar las constantes de anisotropía de un material policristalino, se ha elaborado un modelo considerando las siguientes hipótesis:

1. La distribución de tamaños de grano es lo suficientemente estrecha como para considerar que todos los granos tienen el mismo volumen (como se ha comprobado en las micrografías de electrones secundarios realizadas sobre las superficies de fractura de estas muestras)
2. El material es isótropo.
3. Los granos que forman el material son monodominios (lo cual es cierto independientemente de su tamaño tras hacer desaparecer las paredes)
4. En cada grano, la inversión de la imanación se produce mediante rotación coherente de los momentos magnéticos.
5. No existe interacción entre los granos.
6. El material consiste de una única red magnética o, en caso de que existan varias, las subredes son equivalentes a una sola red.

Para un material con anisotropía uniaxial, la densidad de energía de cada grano en presencia de un campo magnético desimanador puede escribirse de la siguiente forma:

$$E(\theta) = -\mu_o * M_s * H * \cos(\theta_H - \theta) + K_1 * \text{sen}^2\theta + K_2 * \text{sen}^4\theta \quad (6.1)$$

donde  $M_s$  es la imanación de saturación,  $H$  el campo aplicado,  $\theta$  el ángulo que forman  $M_s$  y el eje de anisotropía del grano,  $\theta_H$  el ángulo que forma el campo aplicado con la dirección del eje de anisotropía (siendo  $\theta_H = 0$  cuando  $H$  y  $M_s$  son antiparalelos),  $K_1$  la constante de anisotropía de segundo orden y  $K_2$  la constante de anisotropía de cuarto orden.

Para un determinado campo aplicado, el ángulo que formará la imanación de cada grano con su eje de anisotropía será aquel que haga mínima la energía  $E(\theta)$ , es decir, aquel que verifique que :

$$-\frac{H}{H_A} * \text{sen}(\theta_H - \theta) + \frac{\text{sen}2\theta}{2K_1 + 4K_2} [K_1 + 2 * K_2 * \text{sen}^2\theta] = 0 \quad (6.2)$$

donde  $H_A$  es el campo de anisotropía del material y está definido como:

$$H_A = \frac{2K_1 + 4K_2}{\mu_0 M_S} \quad (6.3)$$

El valor del ángulo  $\theta$ , para un  $\theta_H$  y  $H$  dados, se determina resolviendo numéricamente la ecuación (6.2). La contribución a la imanación de dicho grano será la proyección de su imanación sobre la dirección del campo aplicado, y vendrá expresada como una función de  $\theta_H$  y  $H$ , de la forma:

$$M(H, \theta_H) = M_S * \cos(\theta_H - \theta(H, \theta_H)) \quad (6.4)$$

La imanación del material será la suma de las contribuciones a la imanación de los granos que forman el material, dividido por el número de granos, es decir:

$$M_{TOTAL} = \frac{\int M_S * \cos(\theta_H - \theta) N(\Omega) d\Omega}{\int N(\Omega) d\Omega} \quad (6.5)$$

donde

$$N(\Omega) d\Omega = C * \text{sen}\theta_H d\theta_H d\phi \quad (6.6)$$

y  $C$  es una constante ya que el material es isótropo.

Por lo tanto:

$$M_{TOTAL} = M_S \int_0^{\pi/2} \cos(\theta_H - \theta) \text{sen}\theta_H d\theta_H \quad (6.7)$$



### 6.3.2. Procedimiento empleado.

En el modelo anterior, el ángulo  $\theta$  en que se orientan los momentos magnéticos de cada grano del material al aplicar un campo magnético  $H$  es función del valor del campo, del ángulo  $\theta_H$  que forma el eje de anisotropía con el campo, y de los parámetros  $M_s$ ,  $K_1$  y  $K_2$  (ver la ecuación 6.2).

Las curvas teóricas de imanación con el campo aplicado se construyen para unos determinados valores de  $M_s$ ,  $K_1$  y  $K_2$ , y considerando que en el material hay una distribución angular constante de los ejes de anisotropía. A efectos de cálculo se considera que los ejes de anisotropía están distribuidos en el espacio cada 0.5 grados sesagesimales ( $\Delta\theta=0.5$ . Valores de  $\Delta\theta=0.2$  modifican el valor de la imanación en la 5ª cifra, por lo que se considera que es adecuado el empleo de un valor de 0.5 para  $\Delta\theta$ ).

El primer paso es determinar la condición de equilibrio (ángulo  $\theta$ ) para cada  $\theta_H$  y dados  $M_s$ ,  $K_1$  y  $K_2$ . Esto se hace resolviendo numéricamente la ecuación (6.2). Sin embargo, en determinadas condiciones esta ecuación tiene dos soluciones, o ángulos  $\theta$ , para las cuales la energía se hace mínima. Es la condición inicial, un estado de saturación de la imanación, lo que define el valor de  $\theta$ . Posteriormente se suman las contribuciones a la imanación de los granos que forman el material, con diferentes ángulos  $\theta_H$ , para cada uno de los campos aplicados  $H$ .

De este modo se obtienen las curvas de desimanación. Posteriormente estas curvas se comparan con las curvas experimentales, y mediante un ajuste se obtienen los valores de  $M_s$ ,  $K_1$  y  $K_2$  de la muestra medida, correspondientes a los parámetros con que se ha construido la curva teórica.

### 6.3.3. Resultados.

Las muestras que se emplearon para hacer este estudio son las siguientes:

- Muestra A.  $\text{Nd}_{12}\text{Dy}_3\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v=22$  m/s) recocida a  $700$  °C durante 5 minutos.
- Muestra B.  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v=30$  m/s) recocida a  $725$  °C durante 15 minutos.

Las curvas experimentales de desimación de estas muestras obtenidas para diferentes temperaturas, se compararon con las curvas de desimación teóricas generadas mediante el procedimiento anterior. Para hacer esta comparación más sencilla se empleó como parámetro  $M_s$  de las curvas teóricas el valor experimental de  $M_s$  deducido mediante la relación  $M_i = 0.5 M_s$ . Por otra parte, tanto la curva teórica como la experimental son ajustables a una parábola, por lo que los parámetros de ajuste de estas curvas a una parábola fueron el criterio empleado en la comparación de estas curvas.

En las figuras (6.12) y (6.13) se observa el buen ajuste existente entre las curvas de desimación experimentales de las muestras y las generadas teóricamente. Por otra parte, en la figura (6.14) se muestra la evolución de las constantes de anisotropía con la temperatura de la muestra A. Como se observa, el valor de estas dos constantes aumenta monótonamente al disminuir la temperatura, excepto a  $180$  K, donde el valor de  $K_1$  desciende.

Para el caso de la muestra B (ver figura 6.15), el valor de la constante  $K_1$ , hasta alcanzar un valor máximo a  $240$  K, temperatura desde la cual empieza a disminuir. Respecto a la constante  $K_2$ , inicialmente se mantiene constante al descender la temperatura y con valor cero. Sin embargo, a la temperatura de  $160$  K incrementa su valor a  $1.7 \cdot 10^6$  (J/m<sup>3</sup>).

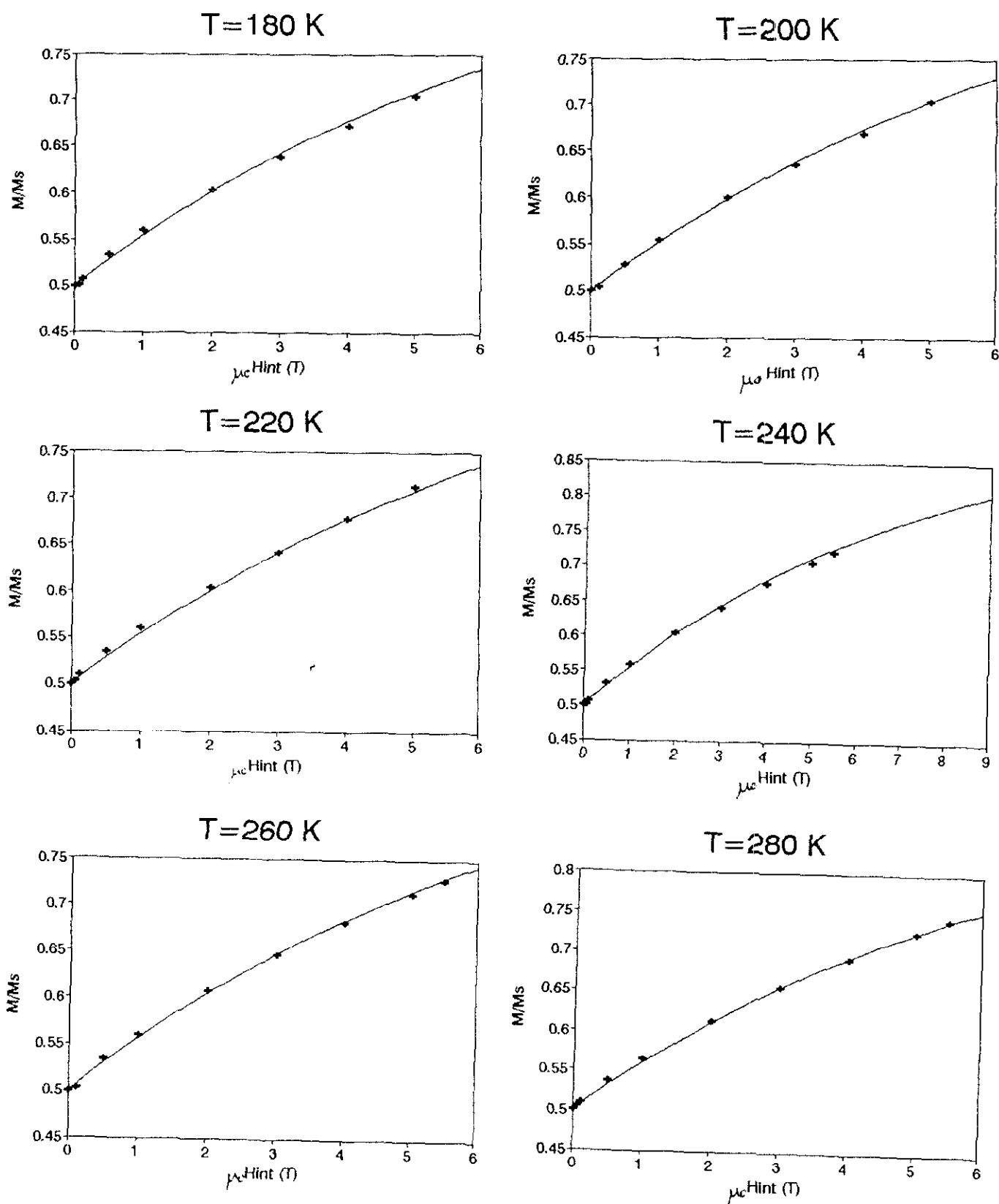
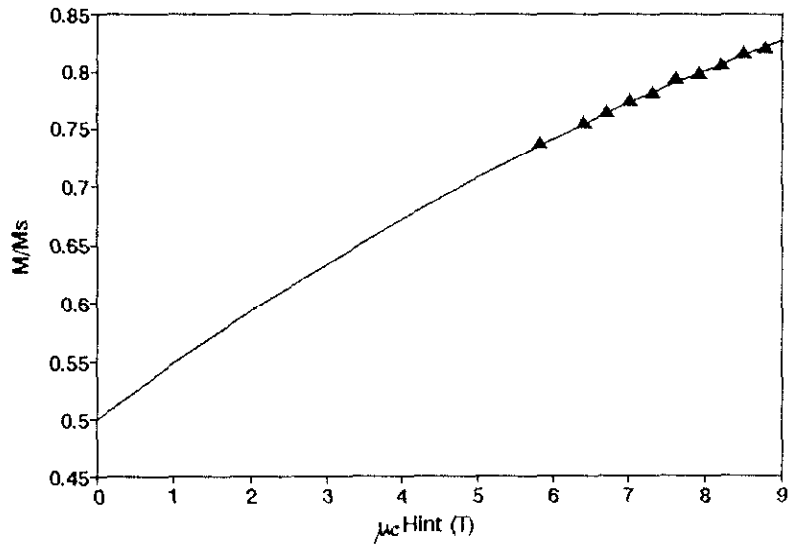
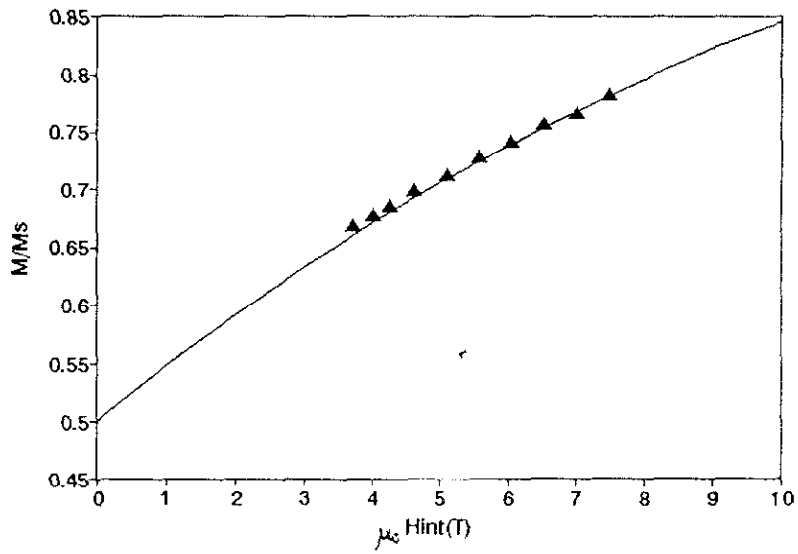


Figura 6.12: Comparación de las curvas experimentales y las curvas teóricas de desimanciación a distintas temperaturas de la muestra  $Nd_{12}Dy_3Fe_{76}B_9$ .

T=213 K



T=263 K



T=289 K

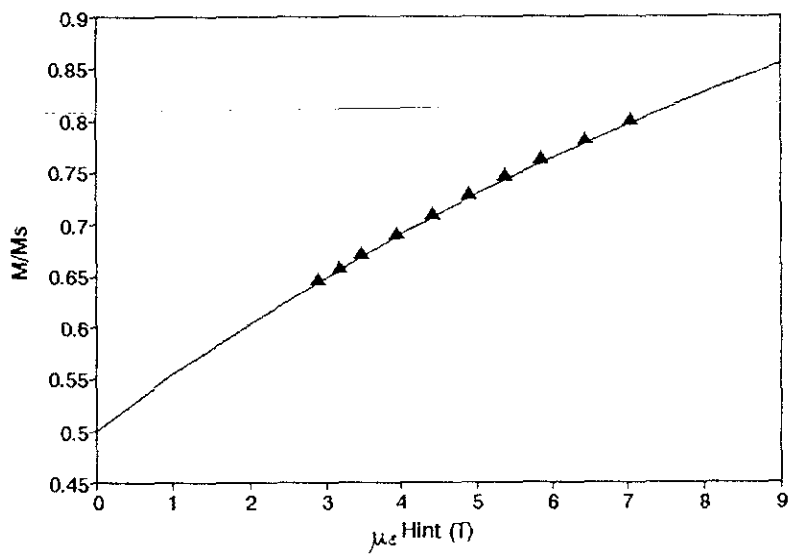


Figura 6.13: Comparación de las curvas experimentales y las curvas teóricas de desimanciación a distintas temperaturas de la muestra  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ .

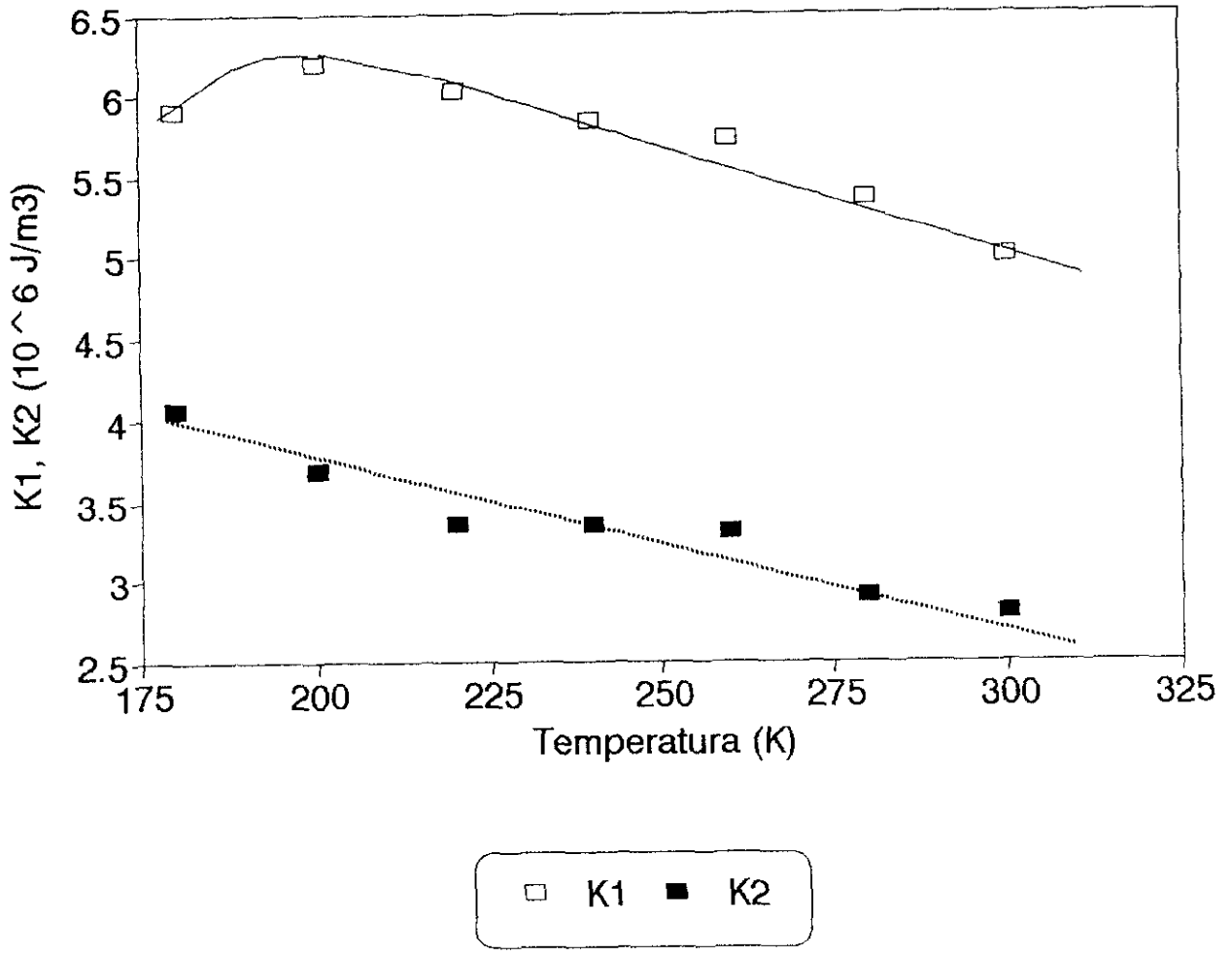


Figura 6.14: Variación de las constantes de anisotropía con la temperatura en la muestra  $Nd_{12}Dy_3Fe_{76}B_9$ .

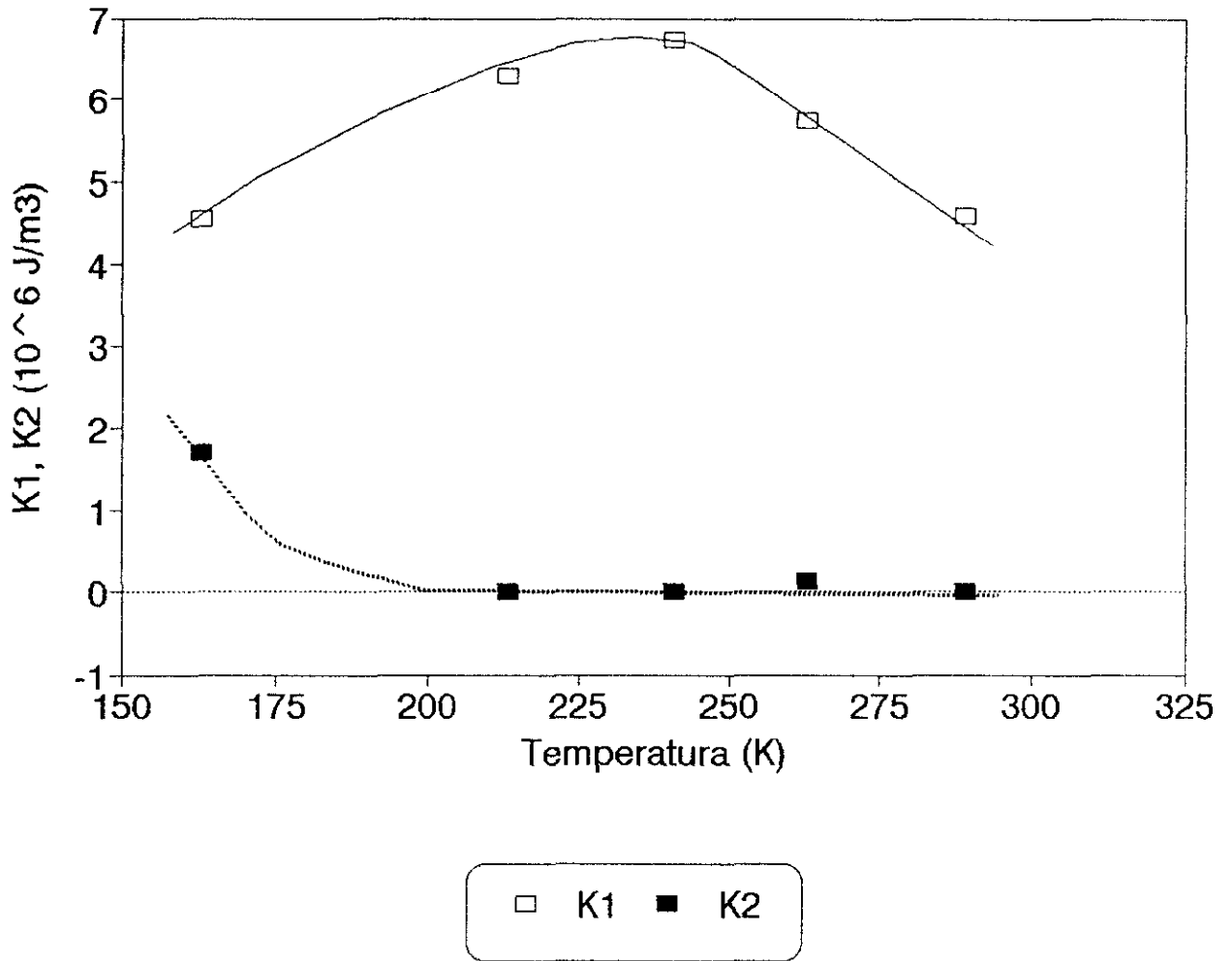


Figura 6.15: Variación de las constantes de anisotropía con la temperatura en la muestra  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ .

Los valores de  $K_1(T)$  y  $K_2(T)$  obtenidos mediante este procedimiento coinciden con los valores medidos en muestras con estas composiciones [6.11]. Únicamente en el caso de la constante  $K_2$  para la composición  $Nd_{12}Dy_3Fe_{76}B_9$  se han obtenido valores ligeramente superiores.

Como principal limitación de la aplicación de este modelo al material que se está estudiando, debe señalarse la hipótesis de que los granos del material no interaccionan entre sí, pues una de las aportaciones más interesantes de este trabajo es precisamente la confirmación de la existencia de una interacción de canje entre los granos del material.

Respecto a la hipótesis número 6, comentar que las medidas de la curva de desimánación se realizaron cerca de la saturación, por lo que esta hipótesis puede ser empleada.

#### **6.4. MEDIDAS DE VISCOSIDAD MAGNETICA.**

Las medidas del coeficiente de viscosidad magnética,  $S_v$ , permiten evaluar el tamaño del volumen de activación involucrado en el proceso de inversión de la imanación. Mediante estas medidas se van a analizar las posibles diferencias en el proceso de desimánación de muestras con la misma composición nominal pero que han sido cristalizadas empleando diferentes ritmos de calentamiento, lo que supone la presencia de  $\alpha$ -Fe segregado (en diferentes proporciones según el ritmo de calentamiento empleado).

### 6.4.1. Desimanación por activación térmica.

La variación de la imanación con el tiempo al aplicar campos desimanadores constantes se debe fundamentalmente a procesos de activación térmica. Experimentalmente se observa que en la mayoría de los materiales la variación de la imanación sigue una ley logarítmica con el tiempo [6.12]:

$$M = cte - S \cdot \ln(t) \quad (6.8)$$

donde M es la imanación por unidad de volumen, S es el coeficiente de viscosidad y t es el tiempo transcurrido desde que se establece el campo desimanador.

A partir de la ecuación (6.8) se obtiene la relación:

$$S = - \frac{dM}{d \ln(t)} \quad (6.9)$$

El coeficiente de viscosidad (S) está relacionado con el coeficiente de viscosidad magnética ( $S_v$ ) a través de la siguiente ecuación:

$$S_v = S / \chi_{irr} \quad (6.10)$$

donde  $\chi_{irr}$  es la susceptibilidad irreversible. La dependencia logarítmica con el tiempo de la imanación está relacionada con la presencia de una distribución constante del número de barreras que para cada energía se oponen a la desimanación. El tiempo medio de "espera" necesario para superar las barreras de energía se escribe como:

$$\frac{1}{t} = C \cdot \exp(-E/KT) \quad (6.11)$$

donde K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, E es la energía de activación y C es un factor de frecuencia ( $10^{10}$ - $10^{12}$   $\text{seg}^{-1}$ ) que generalmente se toma como  $\exp(25)$ . De acuerdo con [6.13]



$$S = -KT\chi_{irr} / (\partial E / \partial H)_T \quad (6.12)$$

donde  $(\partial E / \partial H)_T$  es la variación de la energía de activación respecto al campo aplicado a una temperatura constante.

El volumen de activación a una temperatura dada se obtiene a partir de la expresión:

$$v = (\partial E / \partial H)_T / M_S \quad (6.13)$$

por lo que a partir de las expresiones (6.10) y (6.12):

$$v = K * T / S_v * M_S \quad (6.14)$$

#### 6.4.2. Método experimental para la determinación de $S_v$ .

A partir de la expresión (6.14), y conociendo los valores de  $S$  y  $\chi_{irr}$ , es posible determinar el volumen de activación del material. El valor de  $S$ , a campo aplicado y temperatura constantes, se obtiene del valor de la pendiente de la recta  $dM/d \ln t$ . En la figura (6.16) se muestra una de las curvas de variación de la imanación con el tiempo. En la figura (6.17) se representa el incremento de imanación de la muestra ( $M(t) - M(0)$ , siendo  $M(0)$  la imanación medida en el instante inicial) frente al  $\ln t$  para diferentes campos aplicados. Como se observa, se obtiene una recta cuya pendiente es el valor del coeficiente de viscosidad. En principio se necesita conocer el valor de la imanación en el instante  $t=0$ . Sin embargo, esto no es posible debido a que se necesita un tiempo para que el campo se estabilice. Por este motivo las medidas de la imanación con el tiempo se realizaron hasta  $t=1200$  segundos y el ajuste de la recta se hizo para  $t > 500$  segundos, con lo que la incertidumbre de  $t=0$  se hace despreciable.

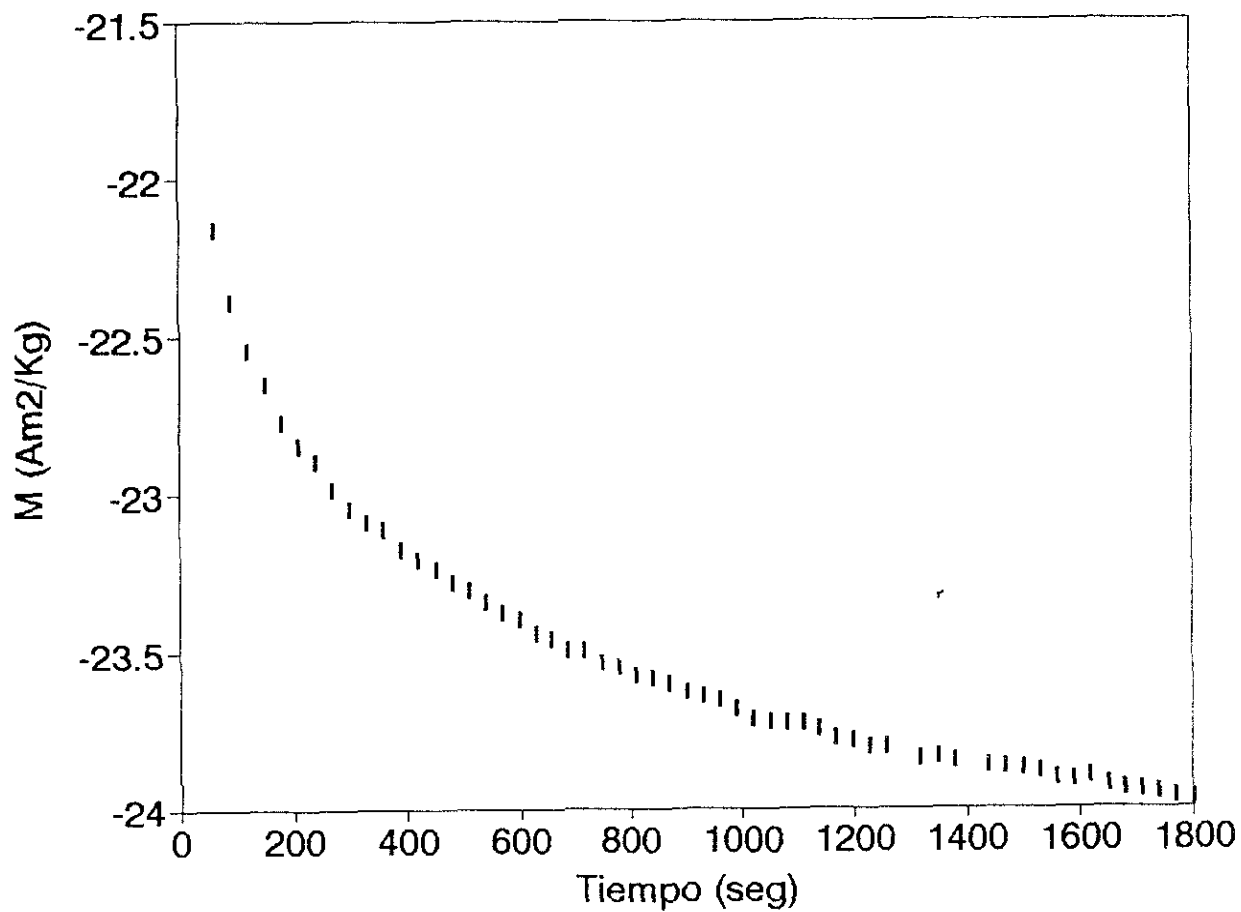
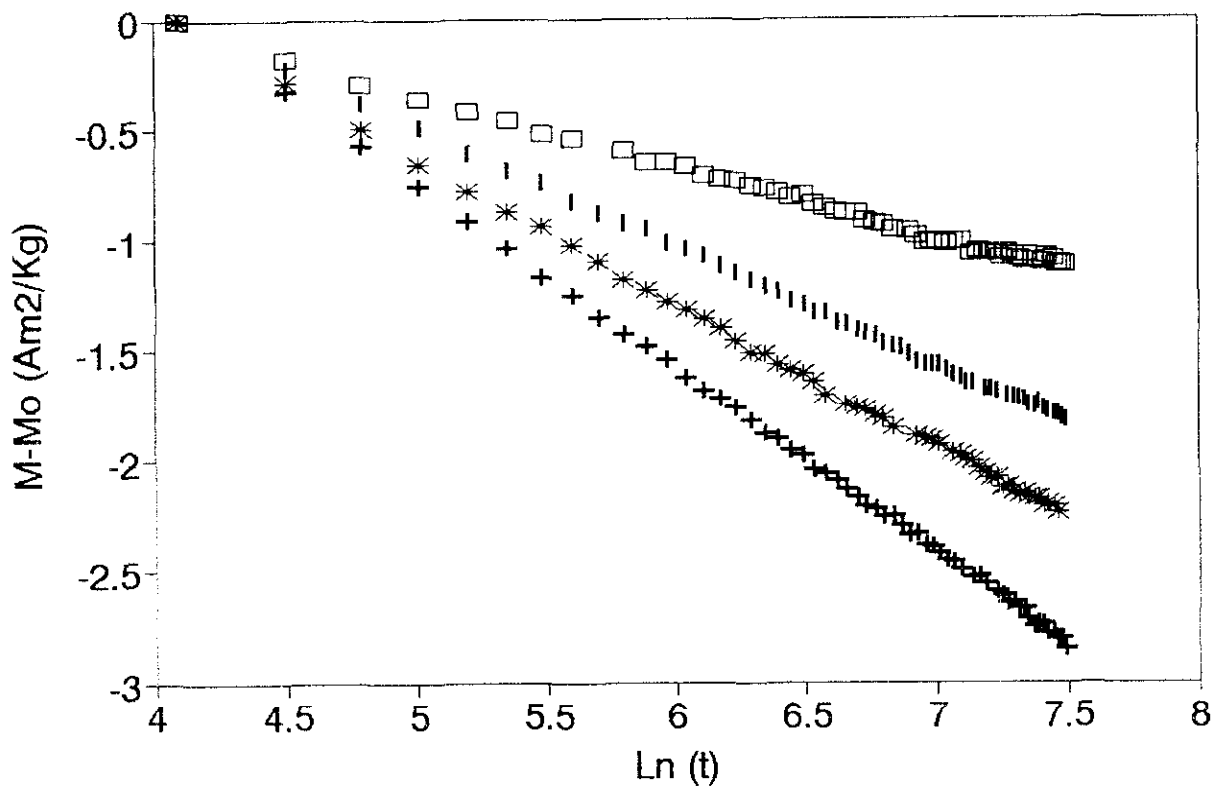
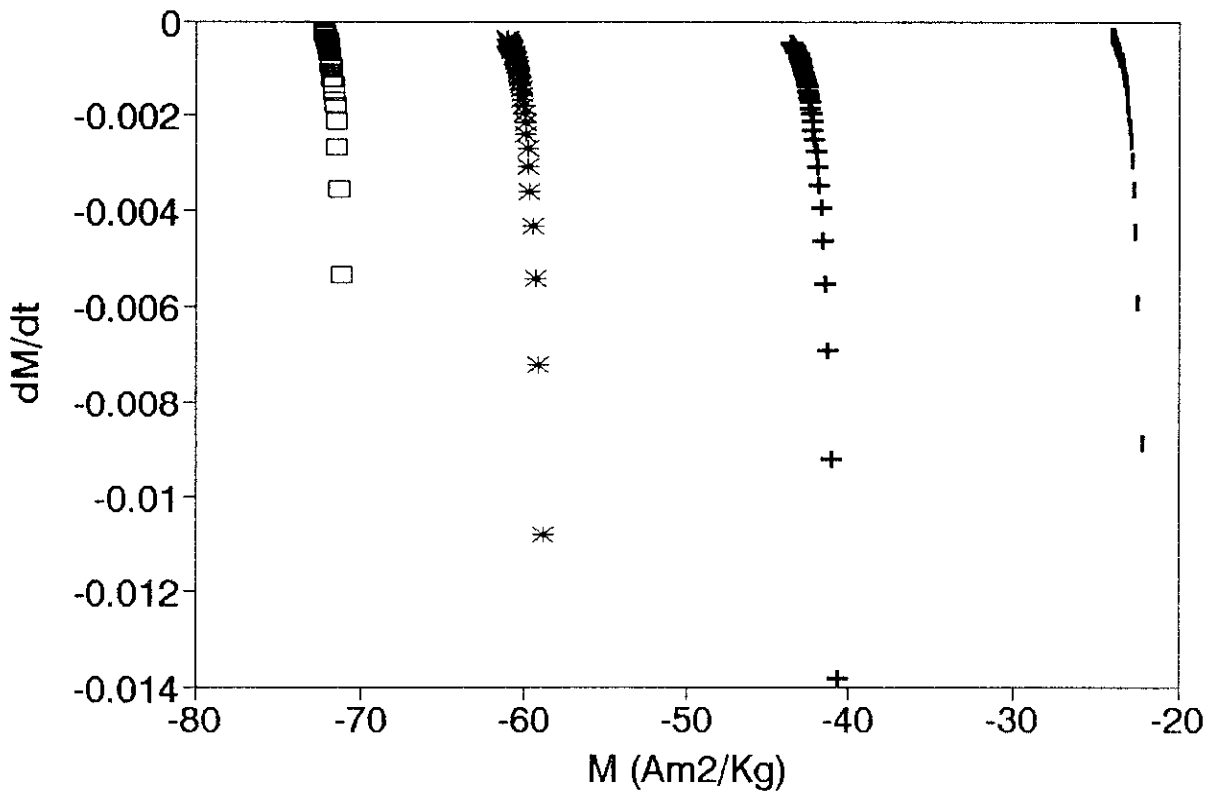


Figura 6.16: Variación de la imanación con el tiempo.



| Hint=3.18 T   +   Hint=3.43 T   \*   Hint=3.68 T   □   Hint=3.95 T

Figura 6.17: Incremento de la imanación frente a  $\ln(t)$  para diferentes campos aplicados. (Muestra  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v=30$  m/s) recocida a  $725^\circ\text{C}$  durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , a temperatura ambiente).



—  $H_{\text{int}}=3.18 \text{ T}$  +  $H_{\text{int}}=3.43 \text{ T}$  \*  $H_{\text{int}}=3.68 \text{ T}$  □  $H_{\text{int}}=3.95 \text{ T}$

Figura 6.18: Curvas  $(dM/dt)_T$  frente a la imanación, para distintos campos aplicados en la muestra  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v=30 \text{ m/s}$ ) recocida a  $725 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ , a temperatura ambiente.

Respecto a  $\chi_{irr}$ , se define como  $\partial M/\partial H$  y en principio debe ser medida a  $t=0$ . Sin embargo, en los estudios de viscosidad se emplea la relación

$$\chi_{irr} = \left( \frac{\partial M_{irr}}{\partial H} \right)_{T, \frac{\partial H}{\partial t} = cte} \quad (6.15)$$

y se determina a partir de la curva  $M(H)$  para un tiempo  $t$  y caracterizada por  $dM_{irr}/dt=cte$ . Para ello se representan las curvas  $dM/dt$  para cada valor de campo aplicado frente a  $M$  (ver figura 6.18). Posteriormente se representan los valores de  $M$ , para un  $dM/dt=cte$ , frente al campo aplicado, obteniéndose unas rectas cuya pendiente es el valor de  $\chi_{irr}$ .

#### 6.4.3. Resultados experimentales.

El estudio del volumen de activación se realizó sobre las siguientes muestras:

- Muestra A.  $Nd_9Dy_6Fe_{76}B_9$  ( $v=30$  m/s) recocida a  $725$  °C durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $150$  °C/min.

- Muestra B.  $Nd_9Dy_6Fe_{76}B_9$  ( $v=30$  m/s) recocida a  $725$  °C durante 5 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $5$  °C/min.

- Muestra C.  $Nd_9Dy_6Fe_{76}B_9$  ( $v=30$  m/s) recocida a  $725$  °C durante 5 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $1$  °C/min.

Como se mostró en el capítulo 4, el empleo de diferentes ritmos de calentamiento durante el proceso de cristalización de la muestra lleva a la formación de diferentes microestructuras, y en particular, para bajos ritmos de calentamiento, a la segregación de  $\alpha$ -Fe.

En la figura (6.19) se muestran los valores del coeficiente de viscosidad de la

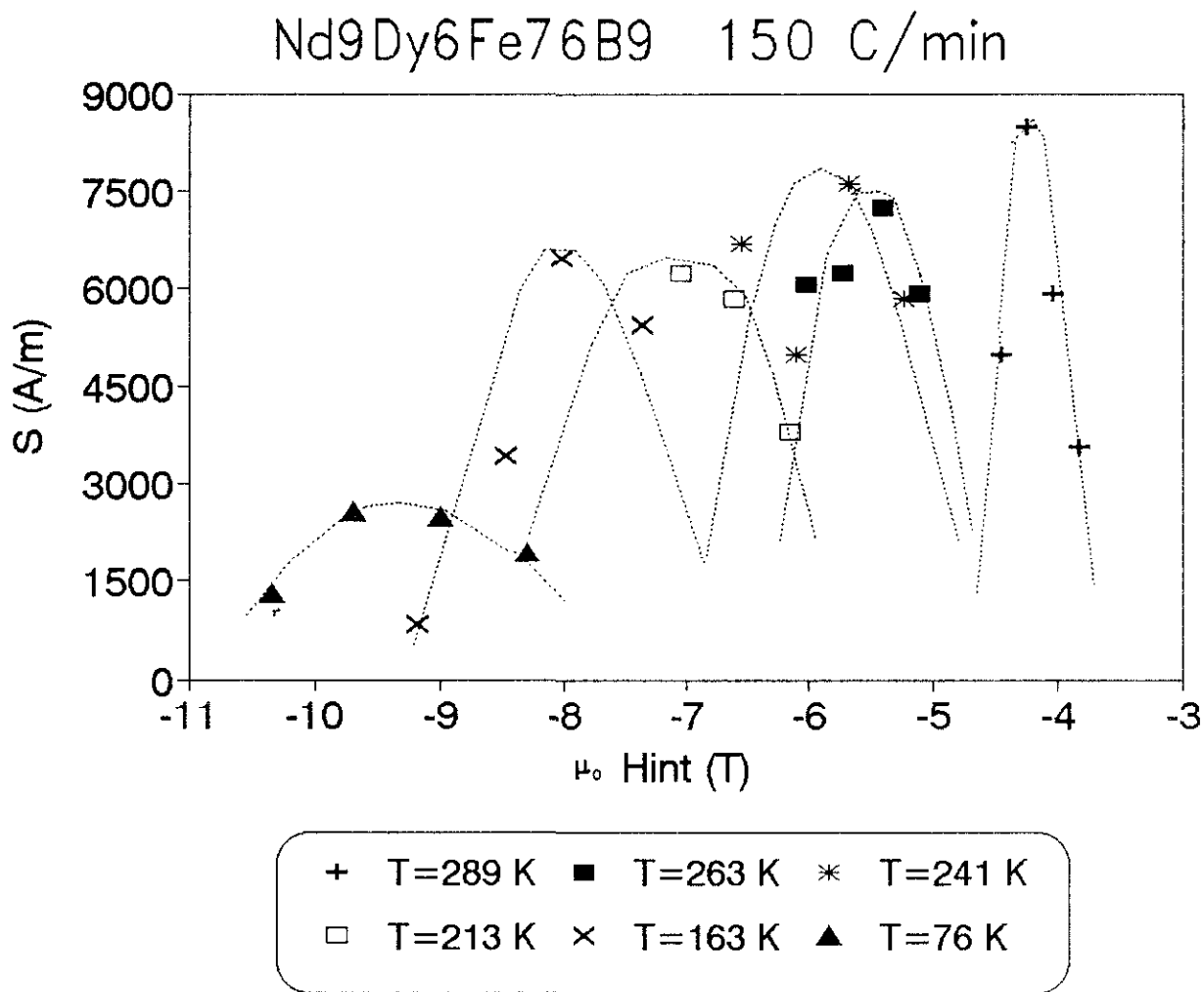


Figura 6.19: Dependencia de los coeficientes de viscosidad con la imanación en la muestra Nd<sub>9</sub>Dy<sub>6</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>9</sub> ( $v=30$  m/s) recocida a 725 °C durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de 150 °C/min.

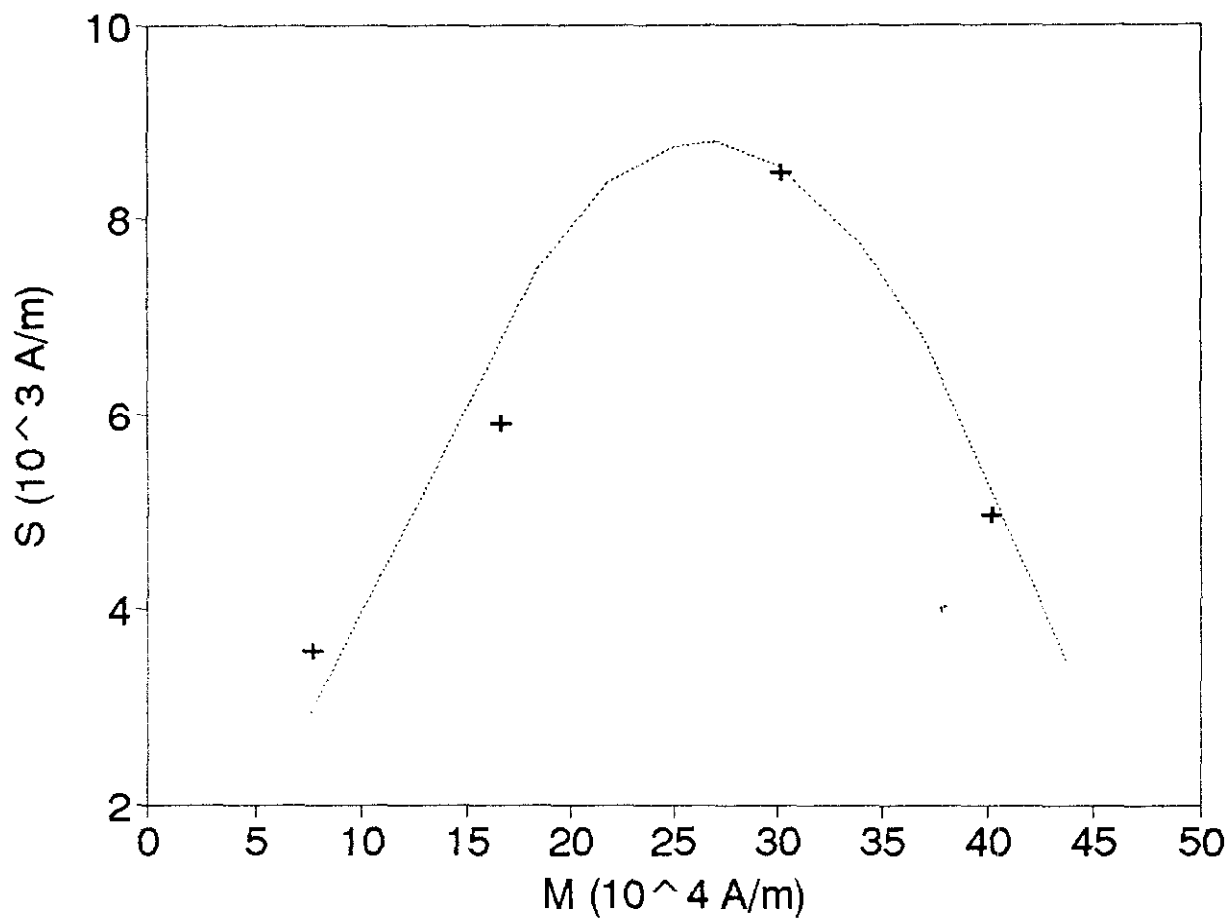


Figura 6.20: Dependencia del coeficiente de viscosidad con la imanación en la muestra  $\text{Nd}_9\text{Dy}_6\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $v=30 \text{ m/s}$ ) recocida a  $725 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $150 \text{ }^\circ\text{C/min}$ .

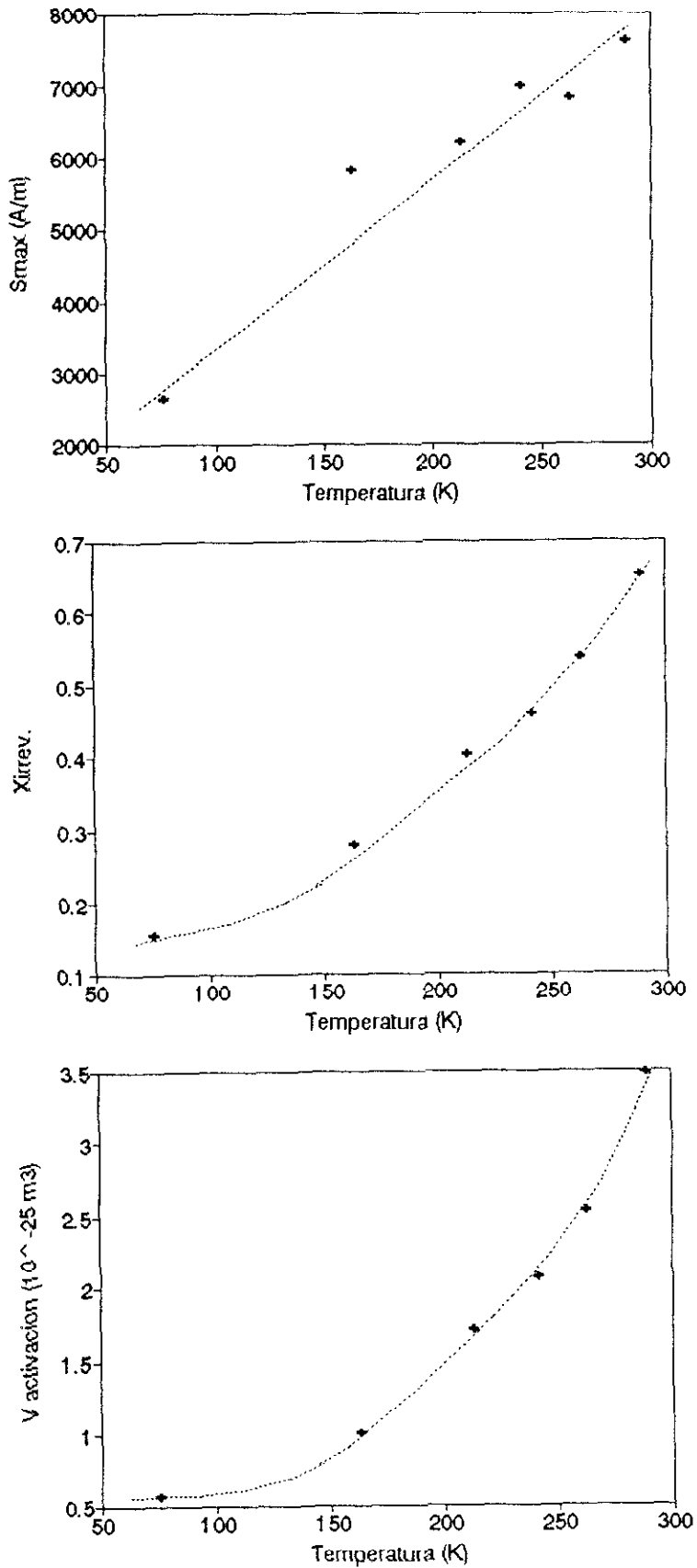


Figura 6.21: Variación con la temperatura de  $S_{max}$ ,  $\chi_{irr}$  y del volumen de activación en la muestra  $Nd_9Dy_6Fe_{76}B_9$  ( $v=30$  m/s) recocida a  $725^\circ C$  durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $150^\circ C/min$ .



muestra A en función del campo aplicado, medidos a diferentes temperaturas. Para cada una de estas temperaturas, las medidas de  $M(t)$  se realizaron para campos aplicados entorno al campo crítico pues en estas regiones de campo las variaciones de  $M(t)$  son mayores.

En la figura (6.20) se muestra el valor del coeficiente de viscosidad frente a la imanación para una temperatura de 289 K. El comportamiento es del mismo tipo que el observado frente al campo. Esto era de esperar pues el valor de  $M$  se obtiene mediante la relación  $\chi_{irr} = M/H$  (con la sensibilidad con la que se está determinando  $\chi_{irr}$ , esta magnitud tiene un valor constante en la zona de medida)

En la figura (6.21a-b-c) se muestra la variación con la temperatura del máximo del coeficiente de viscosidad ( $S_{max}$ ), de  $\chi_{irr}$  y del volumen de activación (calculado a partir de  $S_{max}$ ) obtenidos en la muestra A. En todas ellas se observa un comportamiento decreciente con la temperatura. En la figura (6.22) se muestran los valores del coeficiente de viscosidad en función del campo para distintas temperaturas, esta vez para la muestra C (con alto contenido en Fe). En ella se observa un incremento brusco de los valores de  $S$  a la temperatura de 200 K. La dependencia con la temperatura de  $S_{max}$ ,  $\chi_{irr}$  y el volumen de activación se muestra en la figura (6.23). Tanto el volumen de activación como  $\chi_{irr}$  presentan el mismo comportamiento que la muestra anterior: disminuyen con la temperatura.

Como puede observarse, la diferencia fundamental entre estas muestras es el comportamiento de  $S_{max}(T)$ . La muestra que no contiene Fe, muestra A, tiene un valor creciente con la temperatura, mientras que en la muestra con una alta proporción de Fe el valor de  $S_{max}$  presenta un máximo a 200 K. A temperaturas superiores a 200 K el crecimiento con la temperatura y el orden de magnitud del volumen de activación coinciden con el de la muestra sin Fe. Sin embargo, a temperaturas inferiores a 200 K el volumen de activación parece mantenerse constante. Para sacar conclusiones al respecto se necesitaría disponer, en este rango de temperaturas, de un mayor número de medidas. A pesar de ello, al ser en este rango de temperatura el valor del volumen de activación un orden de magnitud inferior al de la muestra que no contiene

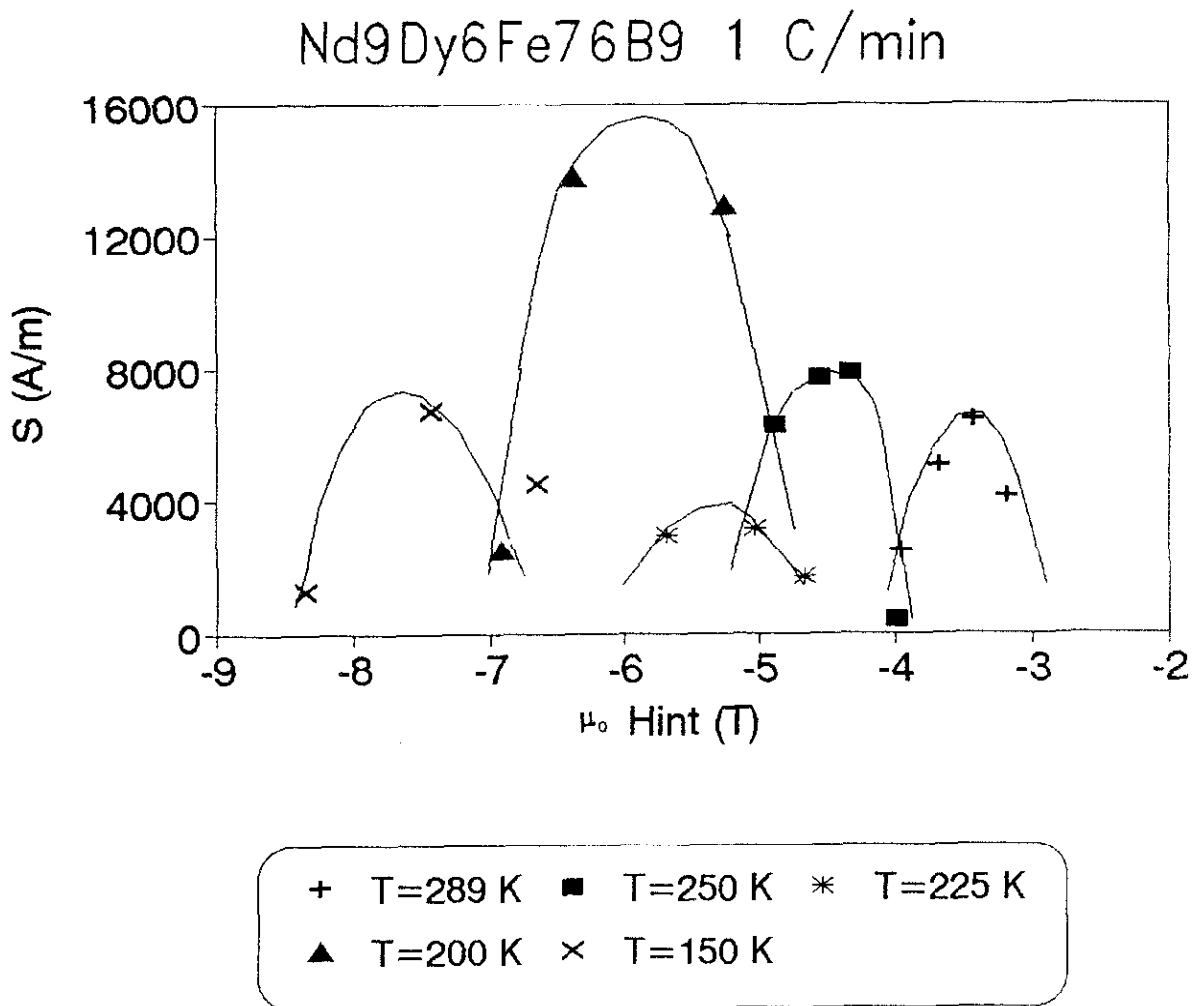


Figura 6.22: Dependencia de los coeficientes de viscosidad con la temperatura en la muestra Nd<sub>9</sub>Dy<sub>6</sub>Fe<sub>76</sub>B<sub>9</sub> ( $v=30$  m/s) recocida a 725 °C durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de 1 °C/min.

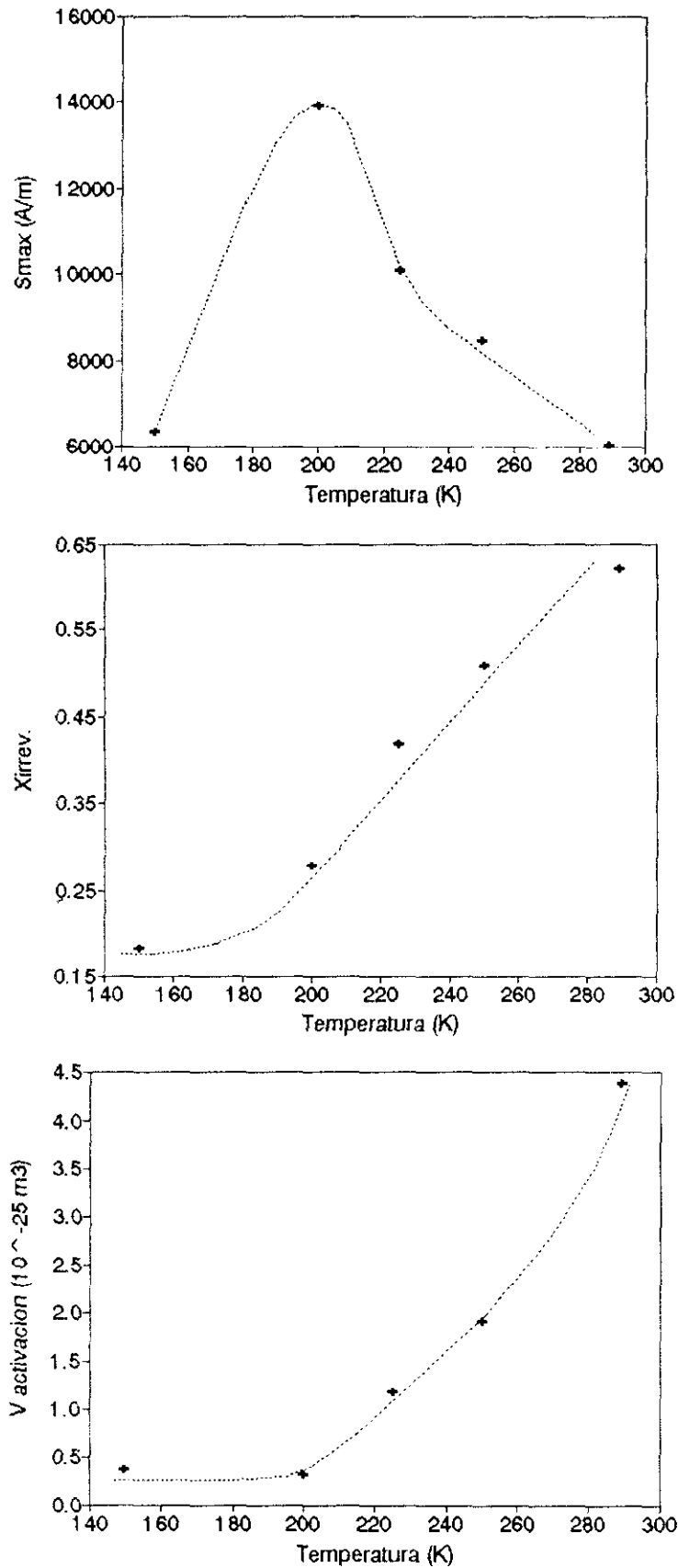


Figura 6.23: Variación con la temperatura de  $S_{max}$ ,  $\chi_{irr}$  y del volumen de activación en la muestra  $Nd_9Dy_6Fe_{76}B_9$  ( $v=30$  m/s) recocida a  $725^\circ C$  durante 15 minutos y empleando un ritmo de calentamiento de  $1^\circ C/min$ .

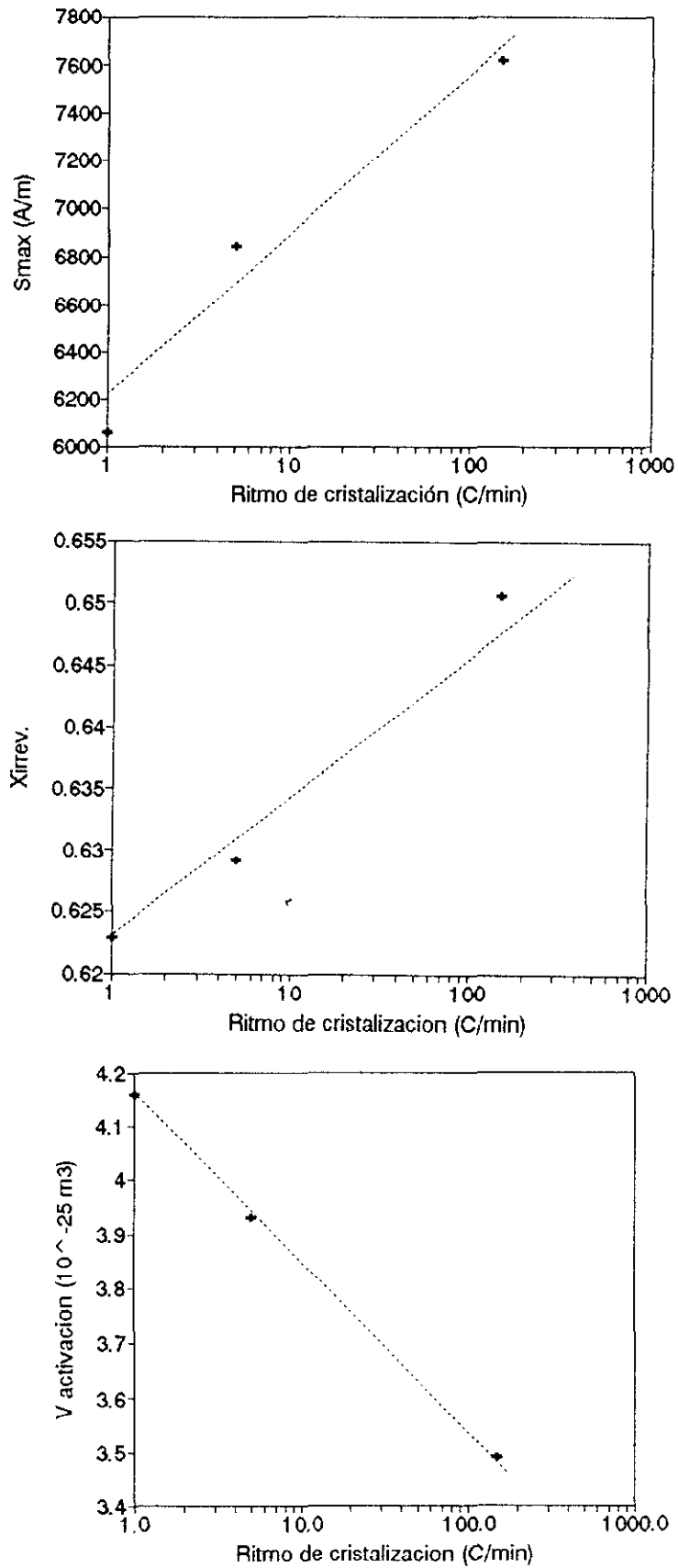


Figura 6.24: Dependencia de  $S_{max}$ ,  $X_{irrev}$  y del volumen de activación con el ritmo de calentamiento empleado (medido a temperatura ambiente).

Fe, podría decirse que a la temperatura de 200 K se produce un cambio en el proceso de desimánación, asociado a la presencia de Fe en la muestra.

Por último, en la figura (6.24a-b-c) se muestran los valores de  $S_{\max}$ ,  $\chi_{\text{irr}}$  y  $v$ , medidos para las tres muestras a temperatura ambiente. Como puede observarse, los valores de  $S_{\max}$  y  $\chi_{\text{irr}}$  aumentan al incrementarse el ritmo de calentamiento empleado durante el proceso de cristalización. Por otra parte, como era de esperar, el valor del volumen de activación es menor cuanto mayor es el ritmo de calentamiento (la microestructura es más perfecta, sin segregaciones de Fe, y la dureza magnética del material es mayor).

## REFERENCIAS.

- [6.1] H. Kronmüller and K.D. Durst in "Concerted European Action on Magnets (CEAM)", Eds I.V. Mitchell, J.M.D. Coey, D. Givord, I.R. Harris (Elsevier Applied Science, London, 1989) p.392.
- [6.2] H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 7 (1978) p. 341.
- [6.3] D. Givord, Q. Lu and M.F. Rosignol, "Science and Technology of nanostructured Magnetic Materials", Ed. by G.C. Hadjipanayis and G.A. Prinz, (Plenum Press, New York), NATO ASI Series B, Vol 259 (1991) p. 635
- [6.4] D. Givord, M.F. Rosignol, D.W. Taylor and A.E. Ray, J. Magn. Magn. Mater. 104-107 (1992) p. 1126.
- [6.5] M. Grönefeld and H. Kronmüller, J. Magn. Magn. Mater. 88 (1990) L267.
- [6.6] D. Givord, Comunicación privada.

- [6.7] D. Givord, Q. Lu, F.P. Missell, M.F. Rossignol, D.W. Taylor and V. Villas Boas, J. Magn. Magn. Mater. 104-107 (1992) p. 1131.
- [6.8] J.M. González, F. Cebollada and V.E. Martín (enviado)
- [6.9] A. Hernando, I. Navarro and J.M. González, para publicar en el Europhysics Letters.
- [6.10] A.H. Morris, "The Physical Principles of Magnetism". Ed. J. Wiley and Sons, Inc (1966) p.360.
- [6.11] H. Kronmüller, (Comunicación privada)
- [6.12] J.F. Liu and H.L. Luo, J. Magn. Magn. Mater. 86 (1990) p. 153-158.
- [6.13] P. Gaunt, Philos. Mag. 34 (1976) p. 775.

## 7. CONCLUSIONES.

1. Como el propio título de esta memoria indica, la parte inicial de este trabajo se ha dedicado al estudio microestructural e histerético de muestras del sistema Nd-Dy-FeB, realizados tanto en las muestras recién obtenidas como en las tratadas térmicamente. Esto ha permitido definir los parámetros de obtención y tratamiento que optimizan las propiedades de dureza magnética:

- El material de partida debe ser amorfo. Las muestras obtenidas empleando altos ritmos de enfriamiento (mediante "melt-spinnig") presentan al cristalizarse una microestructura mucho más homogénea que las muestras inicialmente cristalinas (la microestructura homogénea conduce a procesos de desimanación locales que ocurren simultáneamente en la mayor parte de los granos y se mejoran, por tanto, las características de la curva de desimanación global).

- Los tratamientos térmicos deben realizarse empleando altos ritmos de calentamiento (del orden de cientos de °Cmin<sup>-1</sup>), a temperaturas de cristalización del orden de 100 °C por encima de las de cristalización (medidos por calorimetría a 20 °Cmin<sup>-1</sup>) y empleando tiempos de tratamiento no muy elevados (del orden del minuto). En particular altos ritmos de calentamiento permiten evitar la segregación de fases blandas ( $\alpha$ -Fe) que, aunque de equilibrio para las composiciones consideradas, de aparecer deterioran gravemente la dureza magnética.

2. Respecto a la sustitución parcial de Nd por Dy, y en particular, respecto al origen de la mejora en el campo crítico observado concluimos que:

- El Dy facilita la formación de fases amorfas, tanto en las muestras obtenidas

por "melt-spinning" como en las obtenidas mediante aleado mecánico.

- El incremento de los valores del campo crítico (observado tanto en las muestras recocidas como en las no tratadas) esta asociado, en principio, a un aumento de la anisotropía. Este incremento que según hemos estimado es, del orden de un 20 % respecto a valores medidos en muestras sin Dy no explica por sí solo el incremento de  $H_c$ , que es de más de un 50 % en muestras con un 3 % de Dy, por lo que, o bien existe una mejora, no identificada en este trabajo, en la estructura de fases secundarias, o el incremento está relacionado con el descenso del valor de  $M_s$  y  $M_r$ , debido al acoplamiento antiferromagnético del Dy con el Fe (este descenso de  $M_s$  haría disminuir la intensidad de las interacciones dipolares).

3. Respecto a las propiedades intrínsecas de las muestras hemos determinado que:

- El valor de la temperatura de Curie prácticamente no varía respecto al de la fase  $Nd_2Fe_{14}B$ .

- La transición de reorientación del momento magnético no se ve alterada por la presencia del Dy

4. Además de lo dicho se han realizado estudios de los procesos de imanación y desimanación. Nuestras conclusiones al respecto son las siguientes:

- Se propone que la existencia de interacciones de canje entre los granos de tamaño inferior al crítico de monodominio explicaría el proceso de alta susceptibilidad a bajo campo observado en las curvas de primera imanación de la mayor parte de las muestras. Este proceso de imanación ocurriría en avalancha.

- En la curva de primera imanación, además del proceso inicial de alta susceptibilidad se observa, a alto campo, un segundo máximo en la susceptibilidad, en este caso asociado a procesos de nucleación de dominios invertidos en granos monodominio aislados (sin interacción de canje con otros granos).



- Mediante medidas del coeficiente de viscosidad magnética se ha estudiado la evolución del volumen de activación con la temperatura. Las diferencias en la dependencia térmica de esta magnitud observadas, a baja temperatura, entre muestras con distinta microestructura, parecen asociados a la presencia de las fases secundarias ( $\alpha$ -Fe).

- Muestras que contienen exceso de  $\alpha$ -Fe presentan una anomalía, a partir de 200 K, de la imanación (medida en un campo de 7T) y de la remanencia. El aumento que se observa en ambas magnitudes parece estar asociado al bloqueo de partículas superparamagnéticas.



## APENDICE I

En un material isótropo, y como consecuencia de la distribución al azar de ejes fáciles, en estado desimanado y en ausencia de interacciones y campo aplicado, el número de granos cuya imanación apunta en una dirección dada se mantiene constante para cada una de las direcciones del espacio. En el caso particular de un estado remanente que sigue a la saturación, la imanación se distribuye en una semiesfera, tal como muestra la figura (I).

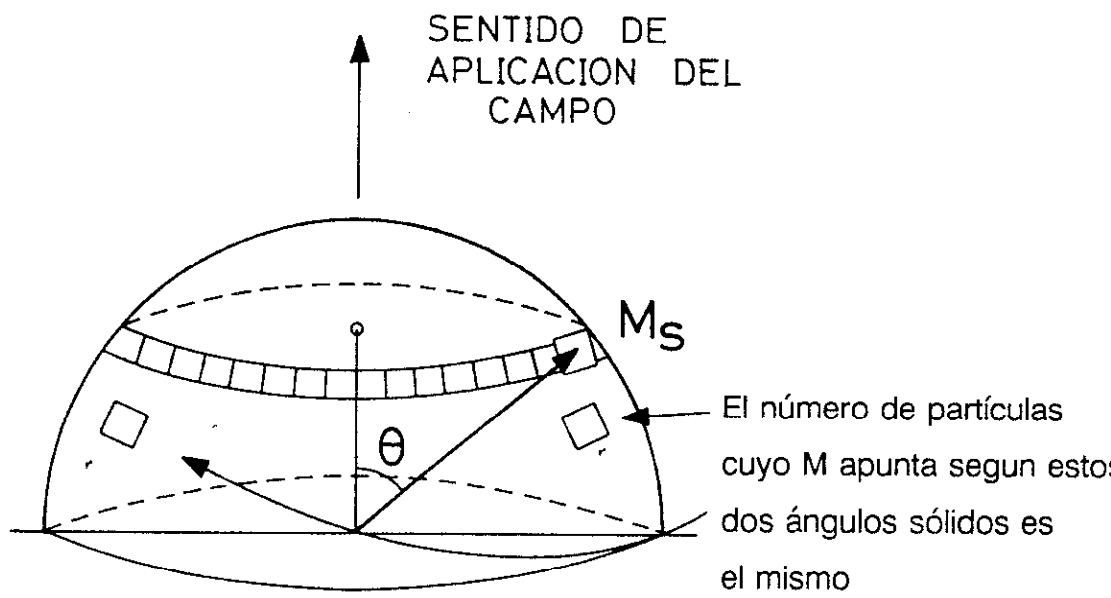
El valor de la imanación en la dirección del campo aplicado es la suma de las proyecciones de la imanación de las partículas sobre la dirección del campo dividido por el número total de partículas, es decir:

$$M_r = \frac{\int M_s * \cos\theta * N(\Omega) d\Omega}{\int N(\Omega) d\Omega} \quad (I.1)$$

y

$$N(\Omega) d\Omega = C * \sin\theta * d\theta * d\phi \quad (I.2)$$

donde C es el número de partículas cuya imanación está orientada en un determinado ángulo sólido (C es una constante puesto que se parte de que el material es isótropo).



Por lo tanto:

$$M_r = \frac{2 \int_0^{\pi/2} M_s * C * \cos\theta * \sin\phi * d\phi \int_0^{\pi/2} d\phi}{2 \int_0^{\pi/2} C * \sin\theta * d\theta \int_0^{\pi/2} d\phi} =$$
$$= \frac{M_s \int_0^{\pi/2} \cos\theta * \sin\theta * d\theta}{\int_0^{\pi/2} \sin\theta * d\theta} = 0.5 M_s \quad (I.3)$$



## RELACION DE PUBLICACIONES

A) Directamente relacionadas con el desarrollo de esta memoria:

1. J.M. González, F. Cebollada, V.E. Martín, M. Leonato, D. Köler and M. Seeger, "Hysteretic behaviour of rapidly solidified  $\text{Nd}_{15-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{76}\text{B}_9$ ". J. Magn. Magn. Mater. 101 (1991) 397-398.
2. J.M. González, F. Cebollada, V.E. Martín, M. Leonato, A. Hernando, E. Pulido and P. Crespo, "Coercivity of crystallized melt spun  $\text{Nd}_{15-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  ( $x=3,6,9,12,15$ )", J. Magn. Magn. Mater. 104-107 (1992) 1179-1181.
3. J.M. González, F. Cebollada, V.E. Martín and M. Leonato, "Magnetic characterization of rapidly solidified  $\text{Nd}_{15-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{76}\text{B}_9$  of the Different Groups to the CEAM 2 Final Report. (1991).
4. V.E. Martín, J.M. González, L. Schultz and K. Schnitzke, "On the Amorphization of the Nd-Fe and Sm-Fe Systems by Mechanical Alloying", Proc. 3rd. Int. Workshop on Non-Crystalline Solids, Matalascañas, November 1991 (in print).
5. V.E. Martín, J. Bernardi, J. Fidler, F.Cebollada and J.M. González. "Role of the heating rates up to the annealing temperature on the hysteretic properties of hard magnetic materials prepares from amorphous precursors". Journal of Alloys and Compounds (en prensa).

B). Otros trabajos, relacionados con los proyectos de la U.E.I. de Materiales Magnéticos (ICM-CSIC):

6. F. Cebollada, V.E. Martín, M. Vázquez, F. Carmona, G. Rivero and J.M. González. "Approach to magnetic saturation in the amorphous system  $\text{Co}_{1-x}\text{P}_x$ ", "Basic features of the glassy state", World Ltd. Singapore (1990) 529-533.
7. V.E. Martín, A. García Escorial, A. Martín, F. Carmona, F. Cebollada, P. Adeva, and J.M. González, " On the amorphization of Fe-Si by mechanical alloying", J. de Phys. 51-C4 (1990) 197-203.
8. V.E. Martín, A. García Escorial, A. Martín, F. Carmona, F. Cebollada, P. Adeva, and J.M. González, " Magnetic properties of mechanically alloyed Fe-Si", IEEE Trans. on Mag. 26 (1990) 2223-2225.
9. A. García Escorial, P. Adeva, M.C. Cristina, A. Martín, F. Carmona, F. Cebollada, V.E. Martín and J.M. González, "Ball milling mechanical alloying in the  $\text{Fe}_{100-x}\text{Si}_x$  system", Mat. Sci. Eng. A134 (1991)
10. F. Carmona, J.M. González, A. Martín, V.E. Martín and A. García Escorial, " Thermomagnetic behaviour of mechanically alloyed Fe-Si". J. Magn. Magn. Mater. 101 (1991) 119-121.
11. A. García Escorial, P. Adeva, M.C. Cristina, V.E. Martín, F. Carmona, A. Martín, F. Cebollada, M. Leonato and J.M. González, " Mechanically alloyed Fe-Si", J. Phys. D: Appl. Phys. (en prensa)