

**Propiedades estructurales y magnéticas de la aleación  
 $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  obtenida por solidificación rápida**

**Jorge M. Levingston**

Trabajo Especial de Licenciatura en Física

Director: Dr. Luis M. Fabietti

Córdoba, febrero de 2011

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA  
**Facultad de Matemática, Astronomía y Física**  
Grupo de Ciencia de Materiales





a mis padres  
a Carolina



# Contenido

---

<b>Índice General</b>	<b>i</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Resumen</b>	<b>vii</b>
<b>Introducción</b>	<b>ix</b>
<b>I Fundamentos teóricos</b>	<b>1</b>
<b>1 Materiales magnéticos permanentes (Imanes)</b>	<b>3</b>
1.1 Conceptos generales	3
1.2 Clasificación de los materiales magnéticos	4
1.2.1 Ciclo de histéresis	8
1.2.2 Materiales magnéticos blandos	9
1.2.3 Materiales magnéticos duros	9
1.3 Microestructura	10
1.4 Imanes permanentes nanoestructurados	11
1.4.1 Sistemas nanocristalinos NdFeAl	12
1.4.2 La fase $A_1$ del sistema NdFe	13
1.4.3 La fases $\mu$ , $\psi$ y $\delta$ del sistema NdFeAl	14
<b>2 Dominios y procesos de magnetización</b>	<b>17</b>
2.1 Micromagnetismo	18
2.1.1 Energía libre de Gibbs	18
2.1.2 Ecuaciones de equilibrio	29
2.2 Soluciones de las ecuaciones micromagnéticas	31
2.2.1 Campos de nucleación	32
2.2.2 Campos de nucleación en una partícula monodominio	32
2.2.3 Partículas multidominio	33
2.2.4 Diámetros críticos para partículas pequeñas (monodominio)	35
2.3 Ecuaciones micromagnéticas linealizadas (longitudes de intercambio)	36
2.4 Endurecimiento magnético ( <i>magnetic hardening</i> )	39
2.4.1 Nucleación	40
2.4.2 Anclaje ( <i>pinning</i> )	44

2.4.3	Comparación de los mecanismos de endurecimiento .....	49
<b>3</b>	<b>Efecto del tiempo en la magnetización</b>	<b>51</b>
3.1	Viscosidad magnética .....	52
3.1.1	Adquisición experimental del coeficiente de viscosidad .....	52
3.2	Activación térmica .....	53
3.3	Campo de fluctuaciones y volumen de activación .....	56
3.3.1	Energía de activación .....	59
<b>II</b>	<b>Metodología y técnicas experimentales</b>	<b>61</b>
<b>4</b>	<b>Elaboración de nanoestructuras</b>	<b>63</b>
4.1	Preparación de muestras .....	63
4.1.1	Producción del lingote .....	63
4.1.2	Procesamiento del lingote mediante <i>twin roller melt-spinning</i> .....	65
4.1.3	Procesamiento del lingote mediante <i>chill-casting</i> .....	65
<b>5</b>	<b>Técnicas experimentales</b>	<b>69</b>
5.1	Magnetometría de muestra vibrante (VSM) .....	69
5.2	Difracción de rayos X (DRX) .....	69
5.3	Calorimetría, análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DSC-DTA y TGA) .....	70
5.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	72
<b>III</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>Compuesto Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> nanoestructurado</b>	<b>75</b>
6.1	Muestras .....	75
6.2	Propiedades estructurales .....	76
6.2.1	Difracción de rayos X (DRX) .....	76
6.2.2	Microscopía óptica .....	79
6.2.3	Microscopía electrónica de barrido .....	81
6.2.4	Análisis térmico diferencial .....	84
6.2.5	Efecto de la velocidad de enfriamiento (microestructuras) .....	86
6.3	Propiedades magnéticas cuasiestáticas. Lazos de histéresis .....	88
6.3.1	Efecto de la velocidad de enfriamiento .....	88
6.3.2	Propiedades magnéticas en función de la temperatura .....	91
6.4	Propiedades magnéticas dependientes del tiempo .....	93
6.4.1	Campo medio de fluctuaciones. Volumen de activación .....	93
6.5	Mecanismos de la coercitividad .....	98
6.5.1	Modelo de anisotropía aleatoria .....	99
6.5.2	Modelo de anclaje fuerte y la microestructura .....	100
6.6	Resumen de los resultados .....	103
<b>IV</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>105</b>
<b>7</b>	<b>Síntesis y Conclusiones Primarias</b>	<b>107</b>

---

<b>8</b>	<b>Conclusión Final</b>	<b>109</b>
<b>V</b>	<b>Apéndices</b>	<b>111</b>
<b>A</b>	<b>El factor desmagnetizante</b>	<b>113</b>
<b>B</b>	<b>Producto de energía</b>	<b>117</b>
<b>C</b>	<b>Factores de conversión y relaciones útiles</b>	<b>119</b>
<b>D</b>	<b>Análisis térmico y calorimetría diferencial</b>	<b>121</b>
D.1	Elementos termodinámicos en DSC y DTA . . . . .	122
D.1.1	Temperatura . . . . .	123
D.1.2	Calor . . . . .	123
D.1.3	Entalpía . . . . .	125
D.1.4	Entropía . . . . .	126
D.1.5	Energía libre de Helmholtz y Gibbs . . . . .	126
D.1.6	Capacidad calorífica . . . . .	127
D.2	Presentación e interpretación de los datos . . . . .	127
D.2.1	Transiciones de fase . . . . .	129
D.2.2	Curva DTA y la relación $H$ vs. $T$ de metales puros . . . . .	131
D.2.3	Estimación cuantitativa de $H$ y $C_p$ . . . . .	132
D.3	Curva DTA general . . . . .	133
D.3.1	Metales y aleaciones enfriados de forma ultra rápida . . . . .	133
D.3.2	Diagrama de fase . . . . .	134





# Agradecimientos

---

A la universidad pública Argentina, que me permitió estudiar y acceder a un título de grado de reconocido nivel y prestigio de manera gratuita. A la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de Córdoba, CONICET y ANPCyT por el soporte brindado para desarrollar este trabajo, a todos los integrantes del grupo de Ciencia de Materiales de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física, por toda la ayuda necesaria y que directa o indirectamente contribuyeron al desarrollo de este trabajo, en especial deseo agradecer al Dr. Luis M. Fabietti y a la Dra. Silvia E. Urreta por toda su dedicación, disposición y especialmente por guiarme y ayudarme en todo momento.

A los Drs. Horacio Salva y Ada Ghilarducci y al Ing. Renato Valente por su atenta colaboración y por las mediciones llevadas a cabo en sus laboratorios, al taller mecánico y taller de electrónica de la FaMAF, que posibilitaron el desarrollo de muchas de las técnicas experimentales. A Pancho y Fede mis compañeros de estudio desde el cursillo de ingreso hasta el final de la carrera. A la Dra. Paula Bercoff y al Dr. Orlando Billoni por la minuciosa revisión del manuscrito. Y principalmente quiero agradecerles de manera especial a mis padres y a Carolina, mi compañera, por todo el esfuerzo, paciencia, comprensión y el constante aliento brindado.



# Resumen

---

El objetivo del presente trabajo es el de sintetizar, caracterizar y describir la microestructura y los mecanismos que controlan la coercitividad en un *composite* RE-TM policristalino basado en el sistema NdFeAl de fácil amorfización, para la composición Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>, cubriendo un amplio rango de velocidades de solidificación.

La elaboración de los *nanocomposites* es realizada mediante dos métodos de producción y procesamiento de aleaciones: la técnica de *twin roller melt-spinning* o *melt-spinning* doble rodillo y la técnica de *chill-casting*.

Se correlacionan las propiedades magnéticas duras con la velocidad de enfriamiento desde el estado líquido de la aleación, la cual está determinada por la velocidad tangencial del doble rodillo en el caso de la técnica *twin roller melt-spinning* y por el diámetro del molde en el caso de la técnica de *chill-casting*.

Se caracterizan, para cada velocidad de templado, las fases cristalinas paramagnéticas, debidas a cristales de fase Nd (10 – 100 nm) y una pequeña fracción de cristalitos de fase tipo  $\delta$  Nd<sub>1</sub>(Fe,Al)<sub>2</sub> y las fases ferromagnéticas presentes, cuyo origen está determinado por pequeños *clusters* (1 – 3 nm) ricos en Fe de la fase ferromagnética  $\mu$  (NdFeAl) que dan lugar a las propiedades magnéticas duras que el sistema posee.

Se encuentra una correlación, mediante técnicas de DSC-DTA y TGA, entre la fracción de material amorfo involucrado en el proceso de cristalización, la fracción de material cristalino que transforma a una nueva fase térmicamente estable conocida y la temperatura de Curie con la velocidad de templado.

Se vinculan los datos obtenidos entre histéresis magnética y relajación magnética térmicamente activada, para las microestructuras obtenidas a distintas velocidades de enfriamiento; se determinan los parámetros de activación y las longitudes magnéticas características del *composite*.

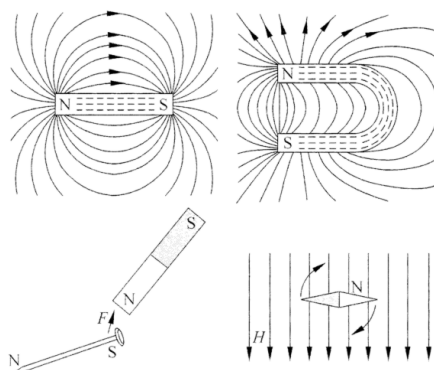
Se corrobora que los *composites* nanoestructurados poseen grandes fracciones de volumen de fases amorfas y/o nanoscópicas altamente inhomogéneas; se adopta, en el caso de las muestras producidas por *twin roller melt-spinning*, un mecanismo de desplazamiento de la pared controlado por la rotación coherente de pequeños dominios magnéticos sobre la base de un mecanismo de anisotropía aleatoria. Para las muestras elaboradas por *chill-casting* no se excluye que opere un mecanismo de anclaje fuerte, sugerido por los resultados obtenidos para el campo medio y el pequeño tamaño de los volúmenes de activación revelado por el campo medio de fluctuaciones.



# Introducción

---

Los materiales magnéticos han inspirado la imaginación humana por milenios, y por varios siglos han estimulado el progreso en la ciencia y la tecnología. Por mucho tiempo, se ha hecho hincapié en los materiales magnéticos de origen natural, tales como el hierro y la magnetita (véase la Fig. I.1). En las últimas décadas, ha habido una revolución en el desarrollo de materiales magnéticos. Por un lado, la escala atómica y la mecánica cuántica han sido aprovechadas para la creación de materiales magnéticos de alto rendimiento, tales como las aleaciones de  $\text{SmCo}_5$  y de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , que se utilizan para producir imanes permanentes. Por otra parte, nanoestructuras geoméricamente bien definidas tales como arreglos multicapas, matrices de partículas y *bulk composites*, están siendo en la actualidad exploradas activamente y utilizadas en la fabricación de materiales magnéticos para una amplia gama de aplicaciones.



**Figura I.1** Magnetismo difundido. Extraído de libros de texto escolar del siglo XX, la figura ilustra correctamente algunos aspectos fenomenológicos del magnetismo (campo magnético, la interacción Zeeman, el cierre de flujo, la diferencia entre los imanes duros y blandos), pero ignora el origen atómico del magnetismo intrínseco (momento magnético, anisotropía magnetocristalina) y el origen nanoescalar de la histéresis (fluctuaciones anisotrópicas granulares, bordes de grano).

Un criterio tradicional para la clasificación de los materiales magnéticos es considerar su "dureza" magnética o coercitividad. La principal característica de los imanes blandos es su baja coercitividad, siendo  $H_c$  varios órdenes de magnitud menor que en materiales duros y semiduros. El propósito de un imán permanente es proporcionar un campo magnético en un determinado volumen de espacio, siendo para muchas aplicaciones la mejor opción, ya que proporciona un campo constante sin el gasto continuo de energía

eléctrica y sin la generación de calor. Una figura clave meritoria del imán permanente duro es un alto valor del producto de la energía  $(BH)_{\max}$ , que describe la capacidad de almacenar energía magnetoestática. El producto energético aumenta con la coercitividad  $H_c$  y la remanencia  $J_r$ , pero nunca puede superar el valor  $J_r^2/(4\mu_0) \leq J_{\text{sat}}^2/(4\mu_0)$ , donde  $J_{\text{sat}}$  es el valor de  $J$  en la saturación. Por otra parte, la energía de un imán, que es principalmente la energía de su sector externo, está siempre disponible para su uso y no es drenada por el uso repetido, como la energía de una batería, ya que en un imán no hay trabajo neto en sus alrededores.

Hoy en día las aplicaciones de imanes permanentes en la industria, en el hogar, en el automóvil, y en la industria aeroespacial cumplen un rol importante. Altavoces de imanes constituyen una parte importante del mercado, debido a la utilización generalizada de la radio, la televisión, y el comercio de sistemas de sonido. Otro gran mercado está en motores pequeños, utilizados en los automóviles para muchos propósitos: enfriamiento y ventiladores de calefacción, de seguridad y levantadores de ventanas, parabrisas, etc. Motores muy pequeños y dispositivos de posicionamiento en computadoras, impresoras, escáneres y dispositivos similares utilizan imanes de pequeño tamaño pero de alta calidad. Un número notable de imanes se vende para diversas terapias magneto-médicas, aunque la evidencia de su efectividad es puramente anecdótica.

La mayoría de los imanes de alto rendimiento están hechos de compuestos intermetálicos basados en el sistema RE-TM (tierra rara - metal de transición) como el  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  Sagawa *et al.* [Sagawa 87a] y  $\text{SmCo}_5$  [Kumar 88] donde la subred de la tierra rara proporciona anisotropía suficiente como para realizar ciclos de histéresis amplios con coercitividades del orden de  $0.8 \sim 1$  Tesla. Estos imanes consisten de átomos 3d de modo de garantizar un alto valor de la polarización y una alta temperatura de Curie, y átomos de tierra rara para garantizar una alta anisotropía uniaxial.

Los primeros diseños de estos materiales RE-TM [Livingston 77, Kumar 88, Strnat 91] apuntaron a lograr microestructuras que ofrecieran defectos y/o inhomogeneidades magnéticas que actuaran como anclajes eficientes de las paredes de dominios ferromagnéticos, para así elevar la coercitividad del material. En una etapa posterior, la idea conductora para la selección de la fase RE-TM y el desarrollo de procesos de fabricación del material [Kneller 91, Skomski 93, Manaf 93, Bauer 96], fue la obtención de microestructuras policristalinas con granos monodominios magnéticos, esto es, con tamaños tales que no resultara favorable la formación de paredes de dominios en su interior.

Estas nanoestructuras mostraron tener excelentes propiedades magnéticas duras atribuidas a un incremento en la coercitividad. Este aumento de la dureza magnética se origina en un cambio en el mecanismo de reversión de la polarización, de uno controlado por el movimiento de paredes de dominios a otro controlado por la nucleación de dominios inversos [Bauer 96].

En la última década, la atención se centró en el desarrollo de policristales con tamaños de grano comparables al espesor  $\delta_B$  de una pared de Bloch en el material (tamaños de grano de unos pocos nanómetros) a raíz del realce de la remanencia detectado en microestructuras de estas dimensiones. En los últimos años, el interés apunta a materiales nanoestructurados formados por granos de distinto tipo, donde una fase es magnéticamente dura (alta anisotropía) y la otra es blanda, con una elevada polarización de saturación, denominados *nanocomposites*.

Para comprender en general el comportamiento magnético de los *nanocomposites*, resulta necesario conocer detalles de los procesos de magnetización y de los mecanismos que controlan la coercitividad en estos sistemas tan inhomogéneos, en particular cuando las dimensiones de la microestructura (tamaño de las fases  $D$ ) son comparables a las lon-

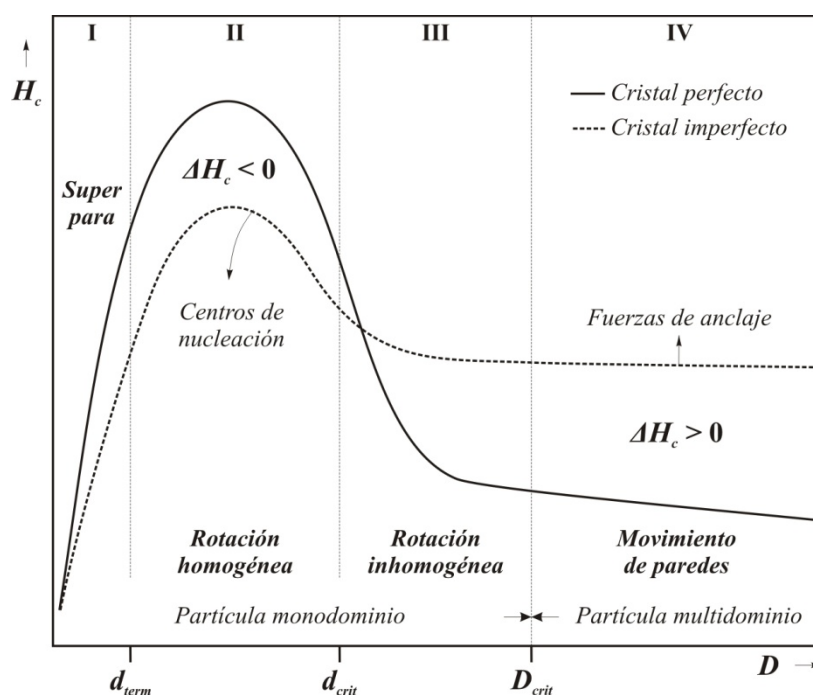
gitudes de correlación magnética características del sistema, que resultan del orden del espesor de las paredes de dominio  $\delta$ .

La figura I.2 muestra un esquema del comportamiento del campo coercitivo de un monocristal (o grano) de una fase de anisotropía alta, en función de su tamaño  $D$ ; en la figura se indican también los mecanismos de inversión de la polarización que controlan la coercitividad en cada rango de tamaños, determinados a partir de la teoría micromagnética [Aharoni 96]. La línea continua representa un cristal teórico o perfecto y la curva discontinua describe cualitativamente el efecto de la microestructura en un cristal imperfecto.

En partículas con tamaños mayores a  $D_{crit}$  -diámetro crítico a partir del cual el grano presenta dominios magnéticos- los cambios en la polarización se producen por el desplazamiento de las paredes que separan estos dominios y la coercitividad está controlada por los obstáculos que la pared encuentra en su camino (sitios de anclaje de la pared).

Cuando el tamaño de la partícula es inferior a  $D_{crit}$  y las paredes de dominio se tornan inestables, la distribución de la polarización tiende a ser uniforme en el volumen; en estos casos los mecanismos de reversión de la polarización involucran la rotación (coherente o no coherente) de la magnetización en un volumen igual (rotación) o algo menor (nucleación) que el volumen de la partícula.

Si tamaño de la partícula es inferior a  $d_{term}$  se observa un comportamiento de tipo superparamagnético y la coercitividad desaparece; para estas dimensiones la activación térmica revierte la polarización del grano en ausencia de campo magnético externo.



**Figura I.2** Representación esquemática del campo coercitivo  $H_c$  de una partícula en función de su diámetro  $D$ . Región I: La inversión de la magnetización toma lugar por activación térmica de los procesos de rotación de la magnetización, en granos menores a 2 – 3 nm. Región II: La inversión de la magnetización toma lugar por un proceso de rotación homogénea en granos mayores a 10 nm de diámetro. Región III: La inversión de la magnetización toma lugar por procesos de rotación inhomogéneos caracterizados por una disminución del campo de nucleación para partículas de diámetro mayores a varios nm. Región IV: La inversión de la magnetización toma lugar por desplazamientos de paredes de dominio en granos multidominios.

Dentro de este grupo de sistemas de partículas no interactuantes el más estudiado es el sistema de Stoner-Wohlfarth [Stoner 48]. Este sistema está formado por partículas ferromagnéticas monodominios, dotadas de anisotropía magnética uniaxial y elevada; en este caso, la magnetización del conjunto cambia por un mecanismo de rotación coherente de la polarización en cada partícula, siendo estos eventos independientes entre sí.

Si bien existen ferromagnetos reales que se comportan en buena medida como sistemas de Stoner-Wohlfarth, los *composites* RE-TM que exhiben propiedades duras óptimas lo hacen de manera diferente [Bauer 96].

En primer término es inevitable la interacción dipolar de largo alcance entre los granos magnetizados del policristal [Kronmüller 94]; además, la presencia de diferentes fases ferromagnéticas en el *composite* da lugar a la concentración de cargas magnéticas en las interfases [Goll 98]. Por otra parte, a medida que el tamaño medio de grano del *composite* se reduce, se incrementa la fracción de volumen en cada grano acoplada por interacciones de intercambio con los granos vecinos [Goll 98]. Todos estos factores hacen que la hipótesis de granos no interactuantes resulte poco realista para el caso de los *nanocomposites* en general.

El objetivo del presente trabajo es el de sintetizar, caracterizar, describir la microestructura y determinar los mecanismos que controlan la coercitividad en un *composite* RE-TM policristalino basado en el sistema NdFeAl de fácil amorfización, para la composición Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> con granos monodominios, en función de la velocidad de templado proporcionada por los dos métodos mediante los cuales los *nanocomposites* fueron elaborados.

Para llevar a cabo el estudio se adopta un *composite* modelo con las siguientes características: el sistema es policristalino, con tamaño medio de grano en el rango de partícula monodominio que contiene una fase mayoritaria ferromagnética, con alta anisotropía uniaxial. Por esto se selecciona el sistema Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> que es fácilmente amorfizable con técnicas de enfriamiento ultra rápido, presenta una fase ferromagnética a temperatura ambiente y un alto valor de anisotropía magnetocristalina.

Para este *composite* se obtiene, bajo ciertas condiciones de templado, una fase ferromagnética compuesta A<sub>1</sub>, nominalmente amorfa para la difracción de rayos X, que exhibe propiedades magnéticas duras a temperatura ambiente [Inoue 96] y cuya coercitividad es algo elevada para una fase completamente amorfa [Taylor 78].

El propósito de elaborar estos *nanocomposites* mediante dos técnicas diferentes es el de estudiar los mecanismos de la coercitividad barriendo un amplio rango de valores de templado, desde  $\sim 10^3$  K/s para la técnica *chill-casting*, hasta  $\sim 10^6$  K/s para la técnica de *twin roller melt-spinning*.

Para la obtención de las muestras en el laboratorio se colaboró en la construcción de los dispositivos de enfriamiento ultra rápido para los métodos de *chill-casting* y *twin roller melt-spinning*.

El presente manuscrito consta en su totalidad de cuatro segmentos. La primera parte consiste en una síntesis de los tópicos de la física de los materiales y del magnetismo relevantes para el desarrollo del trabajo. En la segunda parte se describen los procesos de obtención de los *nanocomposites* y las técnicas empleadas para la caracterización de las microestructuras resultantes y de sus propiedades magnéticas. En la tercera parte se presentan y discuten los resultados obtenidos para cada uno de los métodos implementados y se describen los mecanismos de la coercitividad que operan en las diferentes nanoestructuras. Finalmente, en la cuarta parte se enumeran las conclusiones primarias y los aportes de este trabajo, y se presenta la conclusión final del mismo.



Parte I

Fundamentos teóricos



# Capítulo 1

## Materiales magnéticos permanentes (Imanes)

---

### Introducción

En este capítulo se introducen, en líneas muy generales, los elementos esenciales de la física del magnetismo, ferromagnetismo y los parámetros de mayor relevancia para la caracterización de los materiales magnéticos permanentes (imanes o ferromagnetos). Se describen también brevemente, los sistemas correspondientes a los materiales seleccionados para el presente estudio.

### 1.1 Conceptos generales

Las observaciones experimentales han mostrado que algunos materiales colocados en presencia de un campo magnético adquieren una polarización magnética espontánea. El momento dipolar magnético medio  $\mathbf{m}$  por unidad de volumen  $V$  es expresado en tesla como  $\mathbf{J}_s = \mu_0 (\sum_i \mathbf{m}_i) / V$  siendo  $\mu_0$  la permeabilidad del vacío ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  Vs/Am). Para la mayoría de los materiales se verifica que la polarización magnética  $\mathbf{J}$  es proporcional al campo aplicado  $\mu_0 \mathbf{H}$  y la constante de proporcionalidad  $\chi$  es llamada susceptibilidad magnética del material, escribiéndose la relación:

$$\mathbf{J} = \chi \mu_0 \mathbf{H}. \quad (1.1)$$

Las ecuaciones de Maxwell se escriben para el vector inducción magnética  $\mathbf{B}$  de la forma:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \gamma_B \mathbf{J}, \quad (1.2)$$

donde  $\gamma_B = 1$  en el Sistema Internacional y  $4\pi$  en cgs. Pero no todos los materiales verifican esta relación de proporcionalidad entre  $\mathbf{J}$  y  $\mu_0 \mathbf{H}$ , para algunos materiales la polarización magnética no se comporta como una función del campo aplicado, pues adquiere un comportamiento que depende de su historia; estos materiales son los denominados materiales ferromagnéticos.

## 1.2 Clasificación de los materiales magnéticos

El conocimiento completo del campo magnético y la dependencia con la temperatura de la polarización magnética  $\mathbf{J}(\mathbf{H}, T)$  y la susceptibilidad magnética  $\chi(T)$ , que son las características magnéticas básicas de un material, permite con frecuencia elaborar conclusiones sobre el tipo de magnetismo, especialmente en sistemas simples. Las categorías básicas del comportamiento magnético de los materiales son: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo y metamagnetismo.

### Diamagnetismo

En cuanto a la señal de susceptibilidad magnética, una respuesta negativa del material a un campo magnético externo ( $\chi < 0$ ) se clasifica como diamagnético. Si un diamagneto es expuesto a un campo magnético externo, una magnetización negativa es inducida debido al movimiento de la carga electrónica en la forma descrita por la ley de Lenz del electromagnetismo. En consecuencia, se observa una susceptibilidad negativa

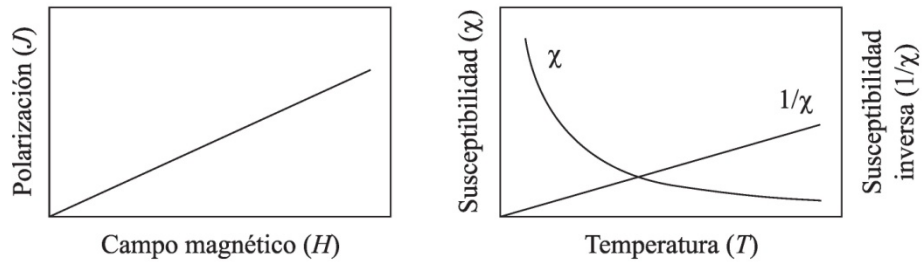
$$\chi = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6m_e} \langle r^2 \rangle, \quad (1.3)$$

donde  $N$  es el número de átomos por unidad de volumen,  $Z$  es el número de electrones en las capas llenas por átomo,  $e$  y  $m_e$  son la carga electrónica y la masa, respectivamente,  $\langle r^2 \rangle$  es la media del cuadrado del radio atómico (típicamente  $10^{-21}$  m). La susceptibilidad de una diamagneto es muy débil y es esencialmente independiente de la temperatura. Ejemplos típicos de diamagnetos son el cobre, plata, oro, bismuto, berilio, y germanio con valores de susceptibilidad que van desde  $-5,6 \times 10^{-7}$  (Ge) hasta  $-2,7 \times 10^{-6}$  (Au). En términos generales, el diamagnetismo está presente en todas las sustancias bajo un campo magnético aplicado debido a la inducción electromagnética inevitable en un sistema de cargas electrónicas en movimiento. Sin embargo, sólo puede ser bien detectado en los materiales que contienen átomos sin momentos magnéticos permanentes.

### Paramagnetismo

Los paramagnetos son generalmente conocidos como materiales con átomos (iones) que poseen una interacción débil de momentos magnéticos permanentes. Como consecuencia de las interacciones de intercambio despreciables entre momentos, un verdadero paramagneto no muestra signos de ordenamiento magnético hasta las temperaturas más bajas. En campos magnéticos lo suficientemente bajos y a temperaturas no muy pequeñas es  $\mu_B \mu_0 H / k_B T \ll 1$  ( $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr). La magnetización de un paramagneto varía linealmente con el campo magnético aplicado por lo que se obtiene una susceptibilidad independiente del campo (ver figura 1.1).

La susceptibilidad magnética de un paramagneto es positiva y fuertemente dependiente de la temperatura. Como regla, la susceptibilidad de un paramagneto sigue la ley de Curie



**Figura 1.1** Típica dependencia de la polarización magnética con el campo magnético y dependencia de la susceptibilidad inversa con la temperatura para un paramagneto con electrones magnéticos localizados.

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (1.4)$$

donde  $C$ , la constante de Curie, es proporcional a la suma de los cuadrados de los momentos efectivos,  $\mu_{\text{ef}}$ , en una unidad de volumen. El momento magnético efectivo de un átomo caracterizado por el número cuántico  $j_{\text{tot}}$  del momento angular total es:

$$\mu_{\text{ef}} = g_{j_{\text{tot}}} \sqrt{j_{\text{tot}}(j_{\text{tot}} + 1)} \mu_{\text{B}} \quad (1.5)$$

donde  $g_{j_{\text{tot}}}$  es el factor de Landé. La ley de Curie implica que la susceptibilidad inversa de un paramagneto es proporcional a la temperatura, como se puede ver en la figura 1.1.

En campos más altos y a temperaturas más bajas, la polarización magnética ya no es una función lineal del campo magnético (y en consecuencia la ley de Curie no es válida), pero en muchos casos puede ser expresada como:

$$J = J_0 B_j(x), \quad (1.6)$$

donde

$$J_0 \approx \mu_0 \mu_{\text{B}} g_{j_{\text{tot}}} j_{\text{tot}} \quad (1.7)$$

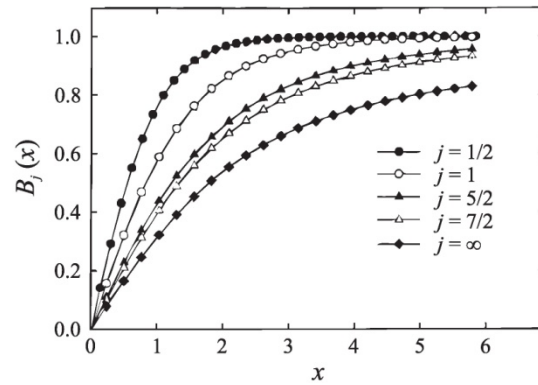
es la máxima magnetización posible para un material con átomos de tipo “magnéticos” caracterizados por  $j_{\text{tot}}$ . La función  $B_j(x)$  es la función de Brillouin de argumento

$$x = \frac{\mu_0 \mu_{\text{B}} g_{j_{\text{tot}}} j_{\text{tot}} H}{k_{\text{B}} T}. \quad (1.8)$$

La representación gráfica de  $B_j(x)$  para varios valores típicos de  $j_{\text{tot}}$  se muestra en la figura 1.2.

## Ferromagnetismo

En un material en el que los momentos magnéticos interactúan fuertemente, se pueden observar fenómenos de cooperación, obteniendo un ordenamiento de largo alcance de los



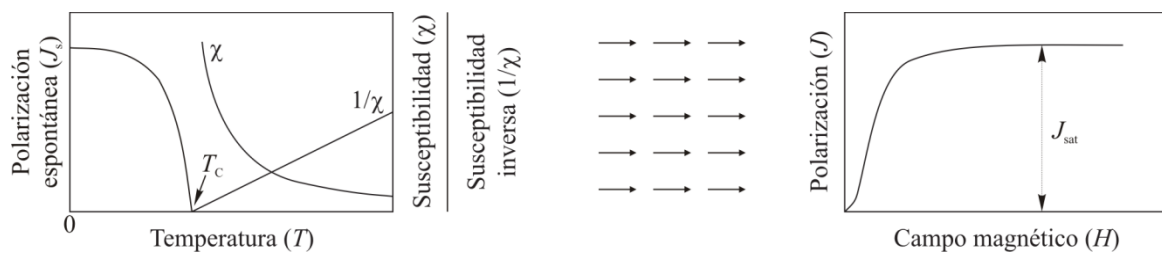
**Figura 1.2** Representación de la función de Brillouin para varios valores típicos de  $j_{\text{tot}}$ .

momentos magnéticos (ordenamiento magnético) a temperaturas por debajo de una temperatura característica. El tipo de ordenamiento magnético más conocido es el ferromagnetismo. El ordenamiento ferromagnético de los momentos magnéticos significa que éstos están alineados paralelamente entre sí (ver figura 1.3), a través de una interacción de intercambio ferromagnética. La temperatura característica de un ferromagneto es la temperatura de Curie ( $T_C$ ), en la que la susceptibilidad diverge. A temperaturas inferiores a  $T_C$  emerge una polarización magnética espontánea (*i.e.*, una magnetización finita existente en ausencia de un campo magnético externo). Los valores de la temperatura de Curie de algunos ferromagnetos típicos se dan en la Tabla 1.1.

A temperaturas considerablemente más altas que  $T_C$ , los momentos magnéticos se comportan como en un paramagneto y la susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p}, \quad (1.9)$$

como puede verse en la figura 1.3. El parámetro  $\Theta_p$  se llama temperatura de Curie paramagnética y en ferromagnetos simples es  $\Theta_p \approx T_C$ .



**Figura 1.3** Comportamiento típico de un ferromagneto: dependencia de la temperatura de la susceptibilidad inversa a temperaturas por encima de la temperatura de Curie ( $T > T_C$ ) y la polarización magnética espontánea a  $T < T_C$ . Los momentos magnéticos acoplados ferromagnéticamente en un ferromagneto  $T < T_C$  se ilustran esquemáticamente. Típica curva de polarización magnética de un ferromagneto.

**Tabla 1.1** Temperatura de Curie para varios ferromagnetos típicos.

Material	Temperatura de Curie $T_C$ (K)
Hierro (Fe)	1043
Cobalto (Co)	1403
Níquel (Ni)	631
Gadolinio (Gd)	293
GdNi <sub>2</sub>	79
AlNiCo	1123
SmCo <sub>5</sub>	993
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	585

A temperaturas inferiores a  $T_C$  los ferromagnetos muestran varios rasgos característicos. Principalmente está la aparición de una polarización magnética espontánea (magnetización observada en campo magnético cero) dentro de un determinado dominio. La polarización magnética espontánea aumenta con la disminución de la temperatura como se muestra en la figura 1.3. Un bloque de ferromagneto contiene, por regla general, un número de dominios cuyas polarizaciones magnéticas espontáneas se compensan mutuamente de modo que la mayor parte de la polarización magnética total es cero. Cuando se aplica un campo magnético, la polarización magnética se incrementa para un campo de intensidad cada vez mayor y para un campo suficientemente alto la polarización magnética satura en el valor de la polarización magnética saturada,  $J_{\text{sat}}$ , que se muestra esquemáticamente en la figura 1.3. Los materiales ferromagnéticos exhiben una gran variedad de curvas de magnetización, que con frecuencia muestran una histéresis con respecto a la historia de la aplicación del campo magnético. Estas características de los ferromagnetos son particularmente importantes en algunas aplicaciones de los materiales magnéticos.

### Antiferromagnetismo

En el caso de un acoplamiento antiferromagnético se establece, entre los momentos magnéticos vecinos, un ordenamiento antiparalelo a temperaturas más bajas que la temperatura de transición de fase, conocida como temperatura de Néel  $T_N$ . A temperaturas superiores a  $T_N$ , los momentos magnéticos se comportan como en un paramagneto y la susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie-Weiss (ecuación (1.6)). Sin embargo, para ferromagnetos  $\Theta_p > 0$ , y la temperatura de Curie paramagnética para antiferromagnetos simples es generalmente negativa ( $\Theta_p < 0$ ). A temperaturas bajas por debajo de  $T_N$ , la susceptibilidad disminuye. Para antiferromagnetos simples, el máximo en la curva  $\chi(T)$  se encuentra en  $T_N$ . En contraste con los ferromagnetos, los antiferromagnetos presentan polarización magnética espontánea cero. Esto es obvio para un antiferromagneto simple, en el cual los pares de momentos magnéticos se acoplan de manera antiparalela compensándose mutuamente.

### Ferrimagnetismo

El término ferrimagnetismo fue propuesto originalmente por Néel para describir el fenómeno de ordenamiento magnético en ferritas, en los cuales los iones de Fe aparecen en

dos estados iónicos diferentes<sup>1</sup> y por lo tanto tienen diferentes momentos magnéticos con acoplamiento antiferromagnético mutuo. El ferrimagneto puede ser considerado en una cierta analogía como dos subredes antiferromagnéticas A y B, alineadas antiparalelamente entre sí, y con  $|J_A| \neq |J_B|$ . Como consecuencia, se observa una polarización magnética espontánea neta  $J_s (= J_A - J_B)$  a temperaturas por debajo de la temperatura de ordenamiento  $T_C$ . A temperaturas muy por encima de  $T_C$ , se observa un comportamiento paramagnético cuya susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie-Weiss, generalmente con un valor negativo de  $\Theta_p$ .

## Metamagnetismo

Cuando se aplica un campo magnético a algunos materiales que no muestran o muestran una pequeña polarización magnética espontánea, se puede inducir una transición abrupta a un estado de alta polarización magnética. La transición se suele denominar transición metamagnética (TM) y el estado de alta polarización magnética es llamado metamagnético porque es un estado metaestable (desaparece tan pronto como el campo magnético es eliminado). Un parámetro importante del metamagnetismo es el campo crítico  $H_{crit}$  en que se produce la TM ( $H_{crit}$  se asocia generalmente con la punto medio de la transición). El estado de campo menor ( $H < H_{crit}$ ) de un material que exhibe una TM es generalmente antiferromagnético, ferromagnético, o en algunos casos especiales, paramagnético mejorado. Como ejemplo podemos mencionar los compuestos  $\text{Co}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ,  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ,  $\text{YCo}_2$ ,  $\text{LuCo}_2$  y  $\text{Lu}(\text{Co}_{1-x}\text{Ga}_x)_2$ .

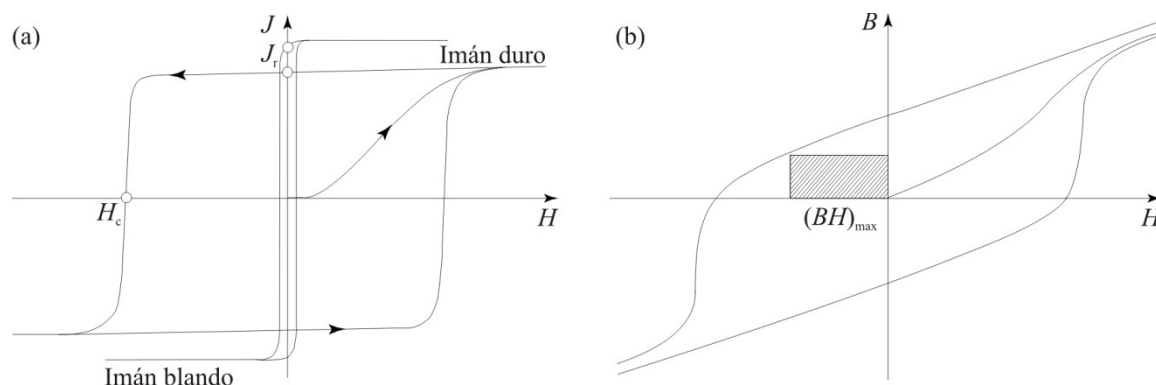
### 1.2.1 Ciclo de histéresis

Las propiedades magnéticas macroscópicas de un ferromagneto están caracterizadas por el ciclo de histéresis, el cual determina la idoneidad del material magnético para una aplicación dada. El ciclo de histéresis se obtiene al aplicar un campo magnético  $\mu_0 H$  a una muestra, midiendo el cambio de la polarización magnética  $J$  resultante en la dirección del campo. Partiendo del estado desmagnetizado inicial ( $J = \mu_0 H = 0$  T) la polarización aumenta con el incremento del campo y finalmente llega a la polarización de saturación ( $J = J_{sat}$ ). Cuando el campo magnético se reduce a cero desde el estado de saturación, la muestra continúa magnetizada. Esta polarización en campo cero se denomina remanencia  $J_r$ . Puede ser devuelta a cero mediante la aplicación de un campo magnético inverso de intensidad  $\mu_0 H_c$  conocido como campo coercitivo, que mide la resistencia del imán contra los campos desmagnetizantes.

Un incremento en el campo inverso aplicado magnetiza la muestra hasta la saturación en la dirección opuesta ( $J = -J_{sat}$ ). Una gran polarización espontánea  $J_s$  es un requisito previo para altos valores  $J_r$ , mientras que una constante de anisotropía magnetocristalina considerable puede resultar en grandes coercividades. En principio, las sustancias ferromagnéticas se pueden clasificar en materiales magnéticos blandos y duros dependiendo de la facilidad con la que el material puede ser (des)magnetizado, como se ilustra en la figura 1.4 (a).

<sup>1</sup> Este fenómeno se observa sólo en la magnetita (óxido ferroso-diférrico  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )





**Figura 1.4** Propiedades magnéticas características: (a) ciclo de histéresis  $J(H)$  con coercitividad  $H_c$  y remanencia  $J_r$  para típicos materiales magnéticos duros y blandos. (b) ciclo de histéresis  $B(H)$  con el máximo del producto de la energía, es decir, el área rectangular máxima dentro del lazo en el segundo cuadrante.

## 1.2.2 Materiales magnéticos blandos

Los materiales magnéticos blandos permiten la amplificación del flujo producido por una corriente eléctrica considerable, por lo tanto son importantes en cualquier aplicación que implique un cambio en la inducción magnética. Se caracterizan por una baja coercitividad ( $\mu_0 H_c \approx 0,2 \mu\text{T} - 1,25 \text{ mT}$ ,  $H_c \approx 0,16 - 1000 \text{ Am}^{-1}$ ), alta permeabilidad (inicial)  $\mu_i = dB/d(\mu_0 H)$  o susceptibilidad (inicial)  $\chi_0 = dM/dH = \mu_i - 1$  ( $\mu_i \approx \chi_0 \approx 10^5 - 10^6$  para  $H \rightarrow 0$ ), que describe la respuesta de los materiales magnéticos a un campo magnético pequeño, por lo tanto indica la cantidad de inducción magnética  $B$  que es generada por el material en un campo magnético  $H$  de una determinada intensidad y las pérdidas de alta y baja frecuencia.

Estas características suelen ir junto con una baja anisotropía magnetocristalina (al menos para una determinada temperatura) y una magnetostricción pequeña que describe el cambio en la forma de una muestra ferromagnética durante el proceso de magnetización. Los imanes blandos se basan en Fe, Fe-Si, Fe-Ni (permalloy), Fe-Co ((su permendur), ferritas blandas de MnZn de Ni, y vidrios metálicos.

## 1.2.3 Materiales magnéticos duros

Los materiales magnéticos duros proporcionan campos magnéticos permanentes estables (después de la exposición a un campo magnético) y crean polos de superficie sin el gasto continuo de energía eléctrica. Ellos se caracterizan por su alta coercitividad ( $\mu_0 H_c \approx 0,1 - 4 \text{ T}$ ,  $H_c \approx 80 - 3200 \text{ kAm}^{-1}$ ), alta remanencia, y un alto valor del máximo del producto energético ( $(BH)_{max} \approx 10 - 500 \text{ kJm}^{-3}$ ). El máximo producto de la energía representa la energía magnética por unidad de volumen máxima que pueden ser almacenada por un imán duro, lo que especifica el rendimiento o la fuerza de un imán permanente.  $(BH)_{max}$  se define como el área rectangular máxima  $B(H) = \mu_0 H + J$  encerrada en el segundo cuadrante del ciclo de histéresis. El límite máximo teórico del  $(BH)_{max}$  está dado por  $(BH)_{max}^{teo} \approx J_r^2 / (4\mu_0)$  siempre y cuando se cumpla la condición  $\mu_0 H_c > 0,5 J_r$ . En general los materiales magnéticos duros típicos están basados en compuestos RE-TM, ferritas de Co, Ba o Sr, AlNiCo, y CoPt/FePt.

### 1.3 Microestructura

Dependiendo de si los átomos de un imán están dispuestos espacialmente en forma periódica en estructuras cristalinas o al azar, el material magnético es cristalino o amorfo. Mientras que en el primer caso las distancias entre vecinos más cercanos son constantes, (ordenamiento atómico de corto alcance) y una red base es repetida regularmente (ordenamiento atómico de largo alcance), en el último caso sólo se producen ordenamientos de corto alcance. Por lo tanto, el patrón de interferencia de los imanes cristalinos como consecuencia de la difracción de rayos X, electrónica, o de neutrones es nítido y refleja la simetría de la red cristalina. En contraste, para los materiales amorfos sólo se observan patrones de interferencia difusos para ángulos de difracción pequeños. En general, todos los sólidos son de una extensión finita y muestran un desorden inevitable en el volumen. Estas desviaciones de la estructura cristalina o amorfa ideal (microestructura ideal) son llamadas estructuras defectuosas (microestructura real) y resultan en la falta de homogeneidad de los parámetros intrínsecos del material que influyen decisivamente en las propiedades magnéticas del material.

#### Imanes cristalinos

Un material cristalino cuya red cristalina muestra una periodicidad de traslación perfecta se llama monocristal. En consecuencia, un policristal se compone de muchos granos monocristalinos de diferentes orientaciones. Dependiendo de si el tamaño del grano es del orden del micrómetro o está en la escala nanométrica los imanes policristalinos son microcristalinos o nanocristalinos, respectivamente. Los defectos de las estructuras cristalinas en los imanes se clasifican de acuerdo a sus extensiones geométricas en: defectos puntuales (dimensión cero), dislocaciones (una dimensión), defectos planares (dos dimensiones), y defectos volumétricos (tridimensional). Los imanes monocristalinos contienen sólo los defectos puntuales y las dislocaciones, en imanes policristalinos también pueden ocurrir defectos planares. Defectos volumétricos tales como poros o grietas son defectos generalmente macroscópicos.

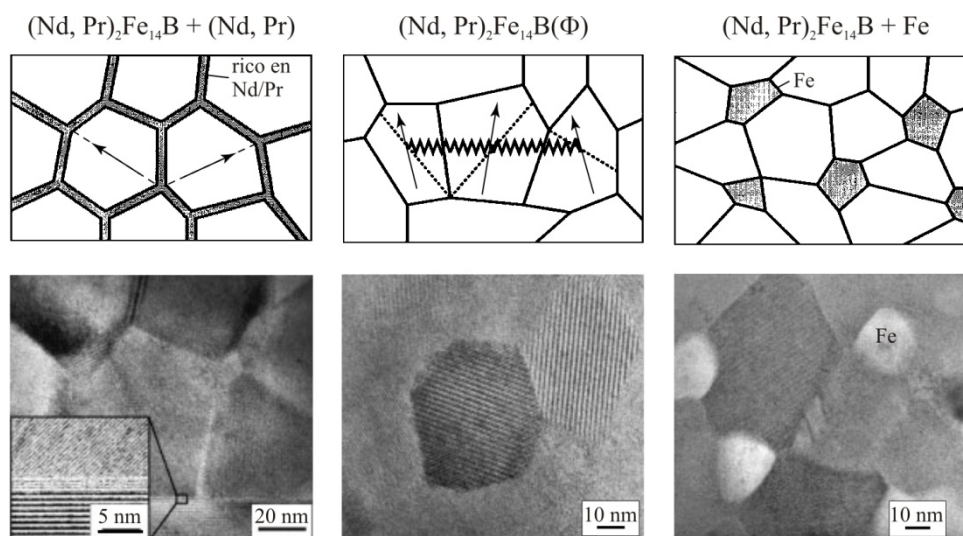
Los defectos puntuales son defectos atómicos, tales como las vacancias, autointersticiales, impurezas intersticiales, impurezas de átomos de sustitución, o desorden atómico en aleaciones ordenadas que resultan en distorsiones de la red.

Las dislocaciones en su mayoría aparecen como de borde y dislocaciones de hélice o como una mezcla de ambas.

Los defectos planares pueden aparecer bruscamente como es el caso para los bordes de fase o bordes gemelos, o son de uno o varios planos atómicos como es el caso de las fallas de apilamiento, los límites de fase en intermetálicos, y los bordes grano (figura 1.5).

#### Imanes Amorfos

Los imanes amorfos son llamados también imanes vidriosos o “nanocristalinos”. El estado amorfo ideal (y también el estado líquido de la masa fundida) se caracteriza por las fluctuaciones estadísticas intrínsecas de la densidad de masa, conocidas como volúmenes libres o encerrados [Cohen 59, Egami 80], y también por fluctuaciones específicas de los parámetros intrínsecos del material, especialmente la energía de intercambio y la anisotropía magnética local.



**Figura 1.5** Bordes de grano entre granos con diferentes orientaciones y un ejemplo de fases diferentes para imanes permanentes basados en el sistema  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  nanocristalino ( $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Pr}$ ).  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + (\text{Nd}, \text{Pr})$  (imán de alta coercitividad): imán desacoplado donde los granos de  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (magnéticamente duros) están magnéticamente aislados por la RE sobre estequiométrica que forma una capa intermedia amorfa paramagnética que mantiene a la granos juntos.  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (imán de alta coercitividad y alta remanencia): imán estequiométrico donde los granos de  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (magnéticamente duros) están en contacto directo con los demás. La interacción de intercambio entre ellos induce una textura magnética.  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \text{Fe}$  (imán de alta remanencia): imán *composite* con Fe sobre estequiométrica que resulta de adicionar granos de Fe magnéticamente blandos que se acoplan por interacción de intercambio a los granos magnéticamente duros de  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (endurecimiento por intercambio) [Goll 98, 00a].

Los volúmenes libres resultan de los espacios vacantes entre los átomos topológicamente desordenados. Las fluctuaciones intrínsecas conducen a inhomogeneidades en la orientación de la polarización espontánea. Todas las desviaciones de este tipo se consideran como las estructuras de defectos en el material amorfo. Las estructuras de defectos en imanes amorfos son el resultado de reordenamientos atómicos durante el proceso de templado, que llevan a un ordenamiento químico de corto alcance, a efectos magnéticos secundarios (*aftereffects*), o a formar aglomeraciones de volúmenes libres o encerrados que otorgan fuentes de tensión interna, y por lo tanto restringen a los materiales amorfos magnetorestrictivos. Las estructuras de defectos interiores formadas por el templado son la razón de la naturaleza metaestable del estado amorfo y pueden ser clasificados en: defectos intrínsecos que son estables por debajo de la temperatura de cristalización y en defectos extrínsecos que se recuperan durante un tratamiento de recocido por debajo de la temperatura de cristalización.

## 1.4 Imanes permanentes nanoestructurados

El desarrollo de imanes permanentes nanoestructurados tiene varios puntos de partida. Desde el punto de vista tecnológico, Coehoorn *et al.* (1988) explotaron la mejora de la remanencia en imanes Nd-Fe-B isotrópicos; esta investigación tiene sus raíces científicas en las primeras teorías de campos aleatorios [Imry 75] y anisotropías aleatorias [Alben 78, Chudnovsky 86]. Un segundo punto de partida es la investigación de multicapas magnéticas [Nieber 89, Kneller 91, Skomski 93], que ahora son ampliamente asociadas

con el concepto de Kneller del magnetismo de intercambio resorte (*spring-exchange magnetism*). En tercer lugar, los intentos de predecir las coercitividads del campo de nucleación  $H_c = H_N$  ( $H_N$  es el campo de nucleación) para nanoestructuras bifásicas en tres dimensiones dio lugar a un análisis cuantitativo del rendimiento de los imanes permanentes basados en nanoestructuras bifásicas orientadas [Skomski 92, 93].

Los mejores imanes permanentes disponibles, basados en intermetálicos de tierras raras y metales de transición, tienen una polarización magnética de saturación  $J_{\text{sat}}$  menor que la de muchos materiales magnéticos blandos. Además, estos materiales son químicamente muy reactivos y también costosos, debido a un contenido sustancial de tierra rara. Por lo tanto, se prefieren imanes permanentes compuestos con acoplamiento de intercambio. Constan de dos fases magnéticas, una blanda y una dura: la primera proporciona una polarización de saturación elevada y la segunda contribuye con un alto campo coercitivo. Kneller y Hawig (1991) predijeron teóricamente un alto máximo en el producto de energía magnética y una tasa de remanencia o remanencia reducida  $J_r/J_{\text{sat}}$  inusualmente elevada, debido a un acoplamiento de intercambio entre los nanogranos de las fases magnéticamente blandas y duras. Además predijeron un único comportamiento magnético caracterizado por una curva de desmagnetización reversible, donde las curvas de desmagnetización reflejan esencialmente la distribución de los campos de intercambio irreversibles. Es por esto que el comportamiento magnético único de los nanocompuestos en un sentido se asemeja a un resorte mecánico, por eso los imanes se han denominado imanes de intercambio resorte (*spring-exchange magnets*) de Kneller y Hawig.

En nanomagnetismo es importante distinguir entre imanes isotrópicos y alineados. Estructuras isotrópicas son relativamente fáciles de producir, pero la polarización remanente  $J_r$  de los granos orientados al azar con anisotropía uniaxial es sólo la mitad de la polarización de saturación  $J_{\text{sat}}$ . Como la escala del producto de la energía está dada por  $J_{\text{sat}}^2$ , esto equivale a una reducción de la energía por un factor de 4. El intercambio intergranular en imanes isotrópicos, originado por la reducción del tamaño de grano, mejora la remanencia al favorecer el alineamiento paralelo entre espines de granos vecinos [Coehoorn 88, Ding 93, Müller 91]. Esta cualidad importante es conocida como remanencia mejorada. Por otro lado, el intercambio intergranular reduce la coercitividad promediando la anisotropía de los granos con diferentes orientaciones cristalinas. Este efecto de la anisotropía aleatoria [Imry 75, Callen 77, Alben 78, Chudnovsky 86] puede compensar en exceso el beneficio de la remanencia mejorada, y estructuras con tamaños de grano muy pequeño son actualmente usadas como imanes duros. Ejemplos típicos son los compuestos nanocristalinos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}-\text{Fe}$  y  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}$  producidos por *melt-spinning* [Coehoorn 88] y *aleado mecánico* [Ding 93], respectivamente. El beneficio de la nanoestructuración es el de la explotación de la magnetización de una fase blanda con alta polarización espontánea.

### 1.4.1 Sistemas Nanocristalinos NdFeAl

En las dos últimas décadas ha crecido notablemente el interés por las aleaciones metálicas que forman sólidos amorfos [Chiriac 01] cuando el material fundido se enfría a velocidades relativamente bajas. A causa de la resistencia a la cristalización estas aleaciones son fácilmente amorfificables y pueden ser coladas en dimensiones del orden de los milímetros (*bulk amorphous*), para el desarrollo de componentes amorfos tridimensionales. Se han obtenido numerosas aleaciones de este tipo que exhiben comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, siendo los primeros resultados los reportados por Inoue en 1995 [Inoue 95]. Estos ferromagnetos pueden clasificarse en dos grupos: materiales magnéticos

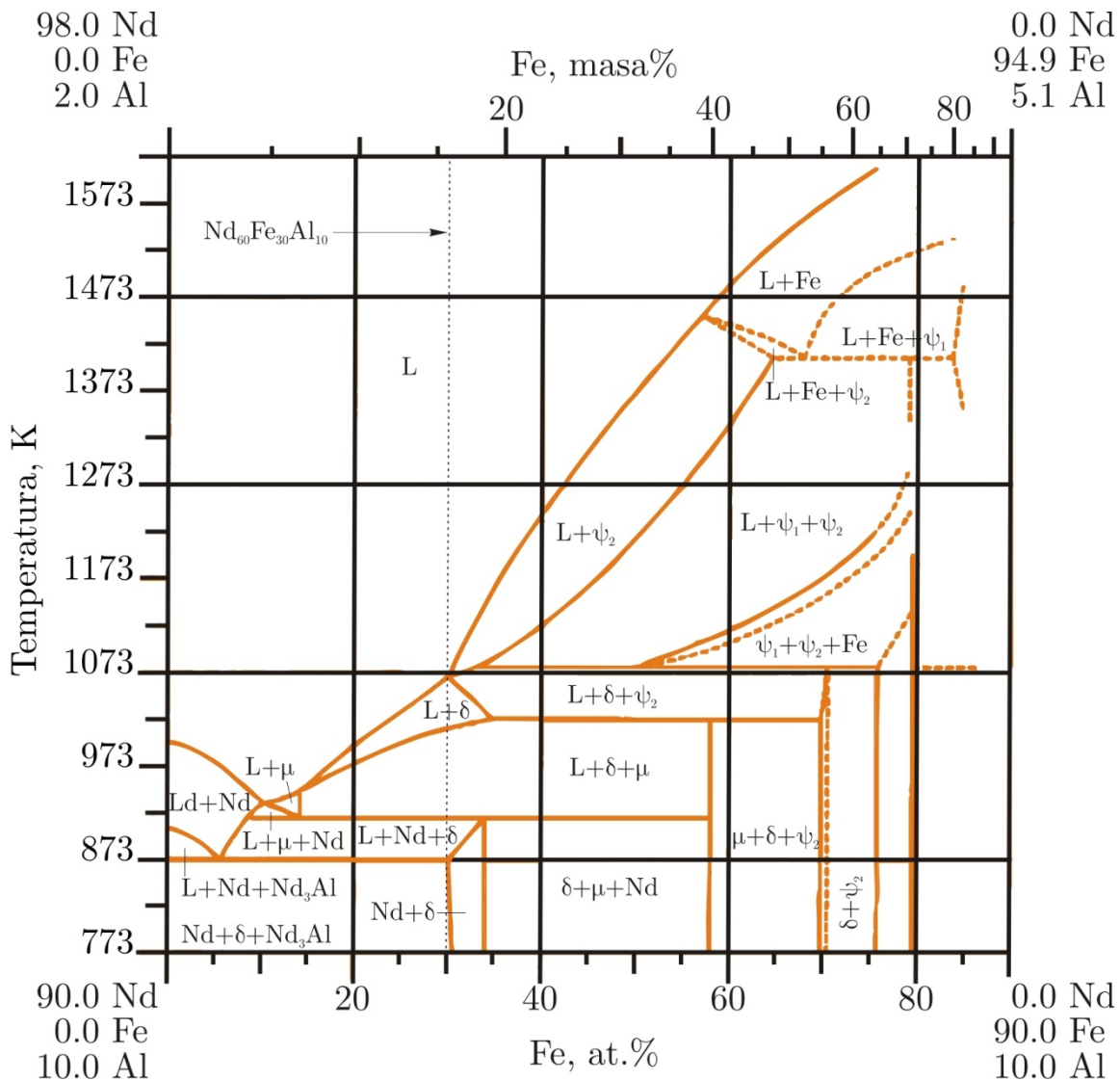
amorfos blandos en base a Fe y Co [Inoue 98a] y ferromagnetos amorfos duros basados en Fe y tierras raras (principalmente Nd y Pr) [Inoue 96, Ding 99b, Kong 02]. Existe un especial interés en las ciencias básicas por estos ferromagnetos, ya que son aleaciones relativamente nuevas donde los mecanismos que determinan el comportamiento ferromagnético de tipo blando o de tipo duro para cada aleación no están bien identificados. La aleación NdFeAl se encuentra entre los compuestos que se amorfizan fácilmente y que exhiben además una considerable dureza magnética; la composición que optimiza las propiedades magnéticas es Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> [Inoue 96]. La microestructura que da origen a las propiedades magnéticas duras a temperatura ambiente es aún hoy motivo de estudio y los mecanismos de reversión que operan no están bien determinados. Se sabe que el sistema es multifásico, con cristales de dos fases secundarias embebidos en una matriz que se revela como amorfa en un experimento de rayos X. Las fases cristalinas han sido identificadas como *dhcp* Nd y Nd(Fe,Al)<sub>2</sub> [Wang 01d] y su fracción en volumen se incrementa cuando disminuye la velocidad de enfriamiento. El modelo de un superferromagneto de *clusters* propuesto por Wang *et al.* y Ding *et al.* [Wang 01a, Wang 01c] considera que la matriz contiene una distribución uniforme de pequeños *clusters* ricos en Fe, con una anisotropía uniaxial elevada y ejes de fácil magnetización isotrópicamente distribuidos. Debido a la fuerte interacción de intercambio entre los *clusters* la polarización se mantiene correlacionada en volúmenes que exceden el volumen de un *cluster* individual. Este modelo provee de una buena descripción de los aspectos relevantes del comportamiento magnético cuasiestático y predice dos temperaturas críticas  $T^{\text{cluster}}$  y  $T^{\text{sistema}}$ , detectables en la fase amorfa;  $T^{\text{cluster}}$  se identifica con la temperatura de Curie de los *clusters* ricos en Fe y  $T^{\text{sistema}}$  corresponde a la temperatura de congelamiento, asociada al acoplamiento ferromagnético entre los *clusters*.

Otros autores [Sato Turtelli 02, Kumar 03c], por su parte, proponen una matriz ferromagnética amorfa, cuyas paredes de dominios se encuentran fuertemente ancladas por una alta densidad de cristalitos ricos en Nd. Dan *et al.* [Dan 01] observaron que las curvas iniciales de magnetización de muestras obtenidas por *melt-spinning* a bajas velocidades de enfriamiento son similares a las curvas encontradas en procesos controlados por un mecanismo de *pinning*. Kong *et al.* [Kong 02] y Li *et al.* [Li 98a] también sugieren un mecanismo de *pinning* para explicar las altas coercitividades observadas en aquellas microestructuras que contienen mayor cantidad de partículas de Nd cristalino. El soporte experimental más sólido de este modelo [Kumar 03c] es la excelente descripción que hace de la coercitividad en función de la temperatura en un amplio conjunto de microestructuras. Resulta interesante que estos dos modelos que asumen escenarios microestructurales distintos logren ambos acuerdos importantes al predecir las propiedades extrínsecas de estas aleaciones. Estas descripciones diferentes tienen, sin embargo, elementos comunes; en ambos casos se asume la presencia de dos fases química y magnéticamente diferentes y se requiere que dichas fases tengan tamaños característicos del orden del nanómetro. Esto es, en ambos subyace la hipótesis de que la matriz es un *nanocomposite*.

### 1.4.2 La fase A<sub>1</sub> del sistema NdFe

La fase metaestable A<sub>1</sub> ~ NdFe<sub>2</sub> (tipo 1:2) [Delamare 95] se forma en aleaciones binarias NdFe con alto contenido de Nd. Esta fase es ferromagnéticamente dura y tiene una temperatura de Curie  $T_C \approx 510$  K. Se desconoce la estructura de esta fase pero se estima que posee una gran anisotropía dado las elevadas coercitividades que han sido observadas en sistemas NdFe. La fase A<sub>1</sub> se asocia también a la dureza magnética de los sistemas Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> [Sun 03], y se encuentra que su espectro Mössbauer es similar al de la fase

estable  $\mu$ . Bajo condiciones de solidificación rápida Bucher *et al.* [Bucher 69] encontraron que el Nd puede formar una fase FCC que es estable a temperatura ambiente y por debajo también, con una temperatura de Curie  $T_C$  de 29 K. No se ha reportado ningún ordenamiento magnético en  $\text{Nd}_3\text{Al}$ ; de todas maneras, se ha reportado que la fase  $\text{Nd}_2\text{Al}$  posee un ordenamiento ferromagnético con  $T_C \sim 61 - 76$  K [Li 99]. En la figura 1.6 se muestra un corte del digrama de equilibrio de fase del sistema  $\text{NdFeAl}$ , correspondiente a la composición  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ .



**Figura 1.6** Corte del digrama de equilibrio de fase del sistema ternario  $\text{NdFeAl}$  para un porcentaje atómico de aluminio constante igual a 10 [Grieb 91]. La línea punteada indica la composición  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ .

### 1.4.3 Las fases $\mu$ , $\psi$ y $\delta$ del sistema $\text{NdFeAl}$

Hay tres fases de interés en torno a la composición  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  que tienen un ordenamiento ferromagnético. La más importante de estas es la fase  $\psi$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$ . La fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  pura exhibe una temperatura de Curie  $T_C = 300\text{K}$ , mientras que la  $T_C$  para  $x = 2$  se eleva a  $\sim 500$  K [Weitzer 89]. La segunda fase ferromagnética de alta temperatura

es la fase estable  $\mu$ ,  $\text{Nd}_{33,3}\text{Fe}_{66,7-x}\text{Al}_x$  con  $2,5 \leq x \leq 5$ , que también tiene una  $T_C = 500$  K [Rechenberg 92], una elevada anisotropía  $H_{\text{an}} > 8$  T y una magnetización de saturación  $J_{\text{sat}} = 0,85$  T [Grieb 90, 91]. Esta fase nunca fue obtenida en su forma pura, y se cree que es de tipo polimórfica. Por último, la fase ferromagnética  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$  posee una  $T_C = 503$  K [Allemand 90].

La última fase magnética importante en el sistema es la solución sólida  $\text{Nd}_6\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x$  ( $2 < x < 5,5$ ), también conocida como fase  $\delta$ . La formación de este fase es clave para entender el comportamiento de las aleaciones ferromagnéticas BMG (*bulk metallic glass*) [McCallum 06]. La fase  $\delta$  ha atraído una atención considerable [Hu 92, Weitzer 94, Zhao 96, Le Breton 95, Jonen 97, Nagata 00] en virtud de su singular estructura atómica de capas y los consiguientes acoplamientos magnéticos. Investigaciones previas han determinado que la celda unidad cristalográfica del compuesto de fase  $\delta$  contiene dos sitios de Nd, cuatro sitios de Fe, y un sitio de Al [Hu 92, Weitzer 94, Zhao 96, Le Breton 95, Jonen 97, Nagata 00], con un exceso de 1 átomo de Al por fórmula unidad, alojado en los sitios del Fe. La estructura puede ser descrita como láminas de Fe de tres planos atómicos cada una en los lugares  $c = 0$  y  $0,5$ . Los átomos de Nd en oposición a las láminas de Fe están unidos por un átomo de Al. La capa de Al que interviene también contiene al resto de los átomos de Nd en dos planos atómicos rotados  $90^\circ$  uno con respecto al otro y están relativamente lejos de las posiciones atómicas del Al. Consideraciones sobre la estructura de espín de este compuesto [de Groot 98] postula la existencia de ferromagnetismo entre los átomos de Fe en cada una de las láminas de Fe con los átomos de Nd en las superficies frontales acoplados antiferromagnéticamente a través de la intervención de los átomos de Al, causando que todas las láminas de Fe se alineen antiferromagnéticamente unas a otras.

Las mediciones magnéticas realizadas en monocristales de fase  $\delta$  [McCallum 01] muestran un número de transiciones metamagnéticas interesantes que son compatibles con este modelo. Se encuentra que la temperatura de Néel de los cristales es una función fuertemente dependiente de la concentración de Al, que disminuye con el incremento del contenido de Al, consistente con mediciones anteriores que muestran que el momento magnético de la subred de Fe disminuye con el incremento de sustitución por Al [Allemand 90].





## Capítulo 2

# Dominios y procesos de magnetización

---

### Introducción

Cuando se aplica un campo magnético externo a un ferromagneto, éste incrementa su magnetización en la dirección del campo. La aparición de una componente de la polarización orientada con el campo supone procesos de reordenamiento de la polarización en el interior del ferromagneto; el modo particular en que esto ocurre se denomina mecanismo de magnetización. Los procesos de magnetización involucran complejos reordenamientos de los momentos magnéticos atómicos y por lo tanto un gran número de grados de libertad; en principio, todo el campo vectorial  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$  que caracteriza el estado de magnetización del cuerpo se ve afectado. Luego, para entender el comportamiento macroscópico en términos de las propiedades intrínsecas es necesario recurrir a planteamientos microscópicos partiendo de principios básicos. En este sentido, un modelo atómico que considerara un sistema discreto de espines y cuyo hamiltoniano incluyera las interacciones de intercambio, espín-órbita y magnetoestática dipolar sería conceptualmente satisfactorio pero resultaría inabordable desde el punto de vista práctico. De hecho, existe una gran laguna entre la descripción del magnetismo a nivel electrónico o atómico y la descripción del comportamiento macroscópico de una muestra de un determinado material.

Sería deseable, por ejemplo, poder deducir el valor de los parámetros de un determinado modelo fenomenológico partiendo de la estructura atómica del material. Puesto que tal empresa es irrealizable hoy en día, se necesitan modelos que se sitúen a una escala intermedia entre el mundo macroscópico y la estructura atómica. Es común referirse a ellos como modelos mesoscópicos o teorías mesoscópicas. Existen dos modelos mesoscópicos para la descripción de los procesos de magnetización: la teoría de dominios y el micromagnetismo, desarrollados en ese orden. Ambos modelos resultan muy útiles para la descripción de los procesos de magnetización en materiales ferromagnéticos tanto duros como blandos. Sin embargo, los límites de aplicabilidad de uno y otro modelo difieren. El parámetro característico de cada material que determina la utilidad de uno u otro modelo es, como se verá, el espesor de la pared de dominio  $\delta$  cuyo valor es del orden de decenas de nm. La teoría de dominios asume una escala grande en las dimensiones de los parámetros microestructurales del material en comparación con el ancho de la pared, mientras que el micromagnetismo estudia procesos a escalas comparables con esta magnitud. En los últimos tiempos, con el desarrollo de los cálculos numéricos, el micromag-

netismo se está empleando en materiales de dimensiones microestructurales cada vez mayores. En este capítulo se da una descripción breve de las utilidades y alcances de ambos modelos para describir los procesos de magnetización, abordando en primer lugar el caso micromagnético, pues como se verá, la teoría de dominios es un caso particular del micromagnetismo. El lector no interesado en el desarrollo teórico micromagnético puede ver directamente las secciones 2.2, 2.3 y 2.4.

## 2.1 Micromagnetismo

La teoría del micromagnetismo desarrollada por Landau y Lifshitz (1935) y Brown (1940) [Brown 40, 41] es más bien un instrumento eficaz para la descripción de los procesos de magnetización (incluyendo los patrones de dominio magnético) y las propiedades características del ciclo de histéresis de materiales ferromagnéticos. La validez de esta teoría del continuo está dada para rangos en una escala de longitud que es grande en comparación con las típicas distancias atómicas, pero pequeña en comparación con las dimensiones macroscópicas de la muestra. Con la teoría del micromagnetismo, la orientación de la polarización espontánea  $J_s$  puede ser determinada en función de la posición  $r$  y el campo externo  $H_{\text{ext}}$  reduciendo al mínimo la energía de Gibbs total y resolviendo las ecuaciones micromagnéticas resultantes.

### 2.1.1 Energía libre de Gibbs

En el marco del micromagnetismo, el estado magnético se describe en su totalidad si para una temperatura determinada, campo aplicado, y tensiones elásticas la distribución de la polarización espontánea  $J_s(\mathbf{r})$ , o de la magnetización espontánea,  $M_s(\mathbf{r})$  están bien definidas por el módulo y sus cosenos directores  $\gamma_i(\mathbf{r})$ . La polarización espontánea

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = \mu_0 \mathbf{M}_s(\mathbf{r}) = |\mathbf{J}_s(\mathbf{r})| \sum_{i=1}^3 \hat{\mathbf{i}}_i \gamma_i(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

se relaciona con la componente  $S_z$ , del espín  $\mathbf{S}$ , del ion magnético en la posición  $\mathbf{r}$ , por

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = \mu_0 \mathbf{M}_s(\mathbf{r}) = g \mu_B S_z(\mathbf{r}) / \Omega(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{k}} \quad (2.2)$$

donde el factor de Landé  $g$  es  $\approx 2$  en el caso de sistemas metálicos con momentos orbitales aplicados,  $\mu_B$  el magnetón Bohr y  $\Omega(\mathbf{r})$  el volumen atómico local por ion magnético. El momento magnético local está dado por  $g \mu_B S_z(\mathbf{r})$ .

El micromagnetismo en general lidia con la determinación del vector polarización  $J_s(\mathbf{r})$ . Dependiendo del tipo de problema, tanto los cosenos directores  $\gamma_i(\mathbf{r})$ , el promedio espacial  $\langle \gamma(\mathbf{r}) \rangle_r$  como el promedio espacial y térmico  $\langle \langle \gamma(\mathbf{r}) \rangle_r \rangle_T$  tienen que ser determinados. La base para estos cálculos es la energía libre de Gibbs con la variable libre de la temperatura  $T$ , el tensor de tensión elástico  $\boldsymbol{\sigma}$ , y el campo magnético aplicado  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ . En términos de las densidades de energía, la energía libre de Gibbs total viene dada por

$$\phi'_t = U - TS - \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{J}_s \cdot \mathbf{H}_{\text{ext}} \quad (2.3)$$

Aquí  $U$ ,  $S$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}$  y  $\boldsymbol{\sigma}$  denotan la densidad de energía interna, la entropía por unidad de volumen, el tensor de deformación, y el tensor de tensión, respectivamente. La energía libre  $U - TS$  incluye las energías de intercambio, magnetocristalina, dipolar y magnetoelástica, como así también la energía de ordenamiento de Ginzburg-Landau. Los dos últimos términos denotan las energías de interacción elástica y magnetoestática. En el equilibrio termodinámico la energía libre de Gibbs total corresponde a un mínimo, es decir,

$$\delta\phi'_t = \delta\int_V \phi'_t dV = 0 \quad (2.4)$$

donde a  $T$ ,  $\boldsymbol{\sigma}$  y  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$  constante la variación tiene que ser realizada con respecto a las variables internas magnéticas del sistema. En caso de que sólo la distribución angular de la  $\mathbf{J}_s$  sea de interés, la variación de  $\phi'_t$  se toma con respecto a los cosenos directores  $\gamma_i$  o las componentes de  $\mathbf{J}_{s,i}$  donde  $|\mathbf{J}_s|$  o  $|\mathbf{M}_s|$  se mantienen constantes. Teniendo en cuenta la transición de fase magnética a la temperatura de Curie,  $T_C$ , la variación es adoptada con respecto a las componentes de  $\mathbf{J}_{s,i}$  o  $\mathbf{M}_{s,i}$  conduciendo a los resultados conocidos de la teoría de Landau y Lifshitz [Landau 71], por ejemplo, los exponentes críticos de la teoría de campo molecular [Kronmüller 80, Fähnle 80, 81 y Herzer 80].

El micromagnetismo se basa en expresiones teóricas del continuo para los términos de la energía intrínseca contenida en la energía interina  $U$ . Estos términos son derivados de consideraciones de simetría o por una continuación de expresiones cuánticas teóricas mediante la sustitución de, por ejemplo, espines localizados  $S_z$  por  $\mathbf{J}_s$  de acuerdo con la ecuación (2.2). A continuación se resumen todas las expresiones continuo-teóricas requeridas para la teoría del micromagnetismo.

### La energía de intercambio

Con el fin de derivar la expresión continua para la energía de intercambio, Landau y Lifshitz (1935) calcularon la energía de intercambio para pequeñas desviaciones de la magnetización del estado fundamental homogéneamente magnetizado. Debido a que sólo estados magnéticos inhomogéneos incrementan la energía de intercambio, las desviaciones de primer orden,  $\nabla\gamma_i$  de los cosenos directores  $\gamma_i$  deben ocurrir cuadráticamente en la expresión de la energía. Ambas consideraciones son cumplidas por los operadores diferenciales  $(\nabla\mathbf{J})^2$ ,  $(\nabla\cdot\mathbf{J})^2$  y  $(\nabla\times\mathbf{J})^2$ .

En el caso de cristales cúbicos o materiales amorfos, la densidad de energía de intercambio puede ser escrita como

$$\phi'_{\text{ex}} = A [(\nabla\gamma_1)^2 + (\nabla\gamma_2)^2 + (\nabla\gamma_3)^2] \quad (2.5)$$

La constante de rigidez de intercambio  $A$  está relacionada con la integral de intercambio de  $\mathbf{J}_{i,j}$ , entre los espines  $\mathbf{S}_i$  y  $\mathbf{S}_j$  en la posición  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{r}_j$ . Esta relación puede ser obtenida por el cálculo de la expresión de continuidad (2.5) a partir del Hamiltoniano de intercambio de Heisenberg

$$H_{\text{ex}} = -2 \sum_{i \neq j} J_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \mathbf{S}_i(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{S}_j(\mathbf{r}_j) \quad (2.6)$$

donde  $\mathbf{J}_{ij}$  denota la integral de intercambio entre los iones de espín  $\mathbf{S}_i$  y  $\mathbf{S}_j$  con distancia  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ .

### Interacciones de intercambio de corto alcance

En el caso de electrones localizados con pequeños cambios de orientación de espín entre los iones vecinos más cercanos, y sólo interacciones con los vecinos más próximos  $\mathbf{J}_0$ , la densidad de energía de intercambio puede ser escrita como

$$\phi'_{\text{ex}} = -2S^2 J_0 \frac{1}{\Omega} \sum_{j \neq i}^{nn} \cos \varphi_{ij} \quad (2.7)$$

en donde en el marco del modelo vectorial  $\varphi_{ij}$  denota el ángulo entre espines vecinos. La expresión (2.5) es obtenida de la ecuación (2.7) mediante la sustitución de  $\cos \varphi_{ij}$  por  $\cos \varphi_{ij} = \sum_{n=1}^3 \gamma_{n,i}(\mathbf{r}_i) \gamma_{n,j}(\mathbf{r}_j)$  y desarrollando  $\gamma_{n,i,j}$  en series de Taylor.

### Interacciones de intercambio de largo alcance

La expresión del continuo (2.5), puede aclararse desde la interacción de intercambio de tipo Heisenberg entre átomos vecinos más próximos. Sin embargo, en los ferromagnetos metálicos, además de la interacción entre vecinos más cercanos con interacción de intercambio, también la interacción de intercambio indirecta puede ser importante. Originalmente este tipo de interacciones de intercambio indirecto ha sido desarrollado por Zener (1951), Ruderman y Kittel (1954), Kasuya (1956), y Yosida (1957) (interacción RKKY). La interacción de intercambio indirecto se basa en la interacción de espines localizados de electrones  $d$  o  $f$  y el mar de electrones deslocalizados  $s$ . Los momentos de espín localizados inducen una polarización de espín oscilante de los electrones  $s$ . Otros momentos de espín localizados van a interactuar con esta nube de polarización. Por consiguiente, momentos de espín distantes se vuelven acoplados por intercambio magnético a través de la polarización oscilante de los electrones  $s$ . Si la interacción  $s$ - $d$  o  $s$ - $f$  corresponde a una función  $\delta$  la integral de intercambio efectiva entre los momentos de espín localizados de distancia  $|\mathbf{r}_{ij}|$  tal que  $|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i| = r$  según Ruderman y Kittel (1954) está dada por

$$J(r) = \frac{J_{\text{sf}}^2}{(2k_{\text{F}}r)^4} (2k_{\text{F}}r \cos 2k_{\text{F}}r - \text{sen } 2k_{\text{F}}r), \quad (2.8)$$

donde  $k_{\text{F}}$  denota el módulo del vector de onda de Fermi y  $J_{\text{sf}}$  es la integral de intercambio entre electrones  $s$  y  $f$ . Debido a la interacción de intercambio de largo alcance, la densidad de energía  $\phi'_{\text{ex}}$  está dada por la siguiente integral:

$$\phi'_{\text{ex}}(\mathbf{r}) = -\frac{2}{(g\mu_{\text{B}})^2} \int J(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \mathbf{M}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' \quad (2.9)$$

donde hemos sustituido  $\mathcal{S}(\mathbf{r})$  por  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  de la ecuación (2.2).

### La energía de anisotropía magnetocristalina

En general, las propiedades magnéticas de cristales de espín ordenados ponen de manifies

to una marcada anisotropía. Por ejemplo, en función de la orientación de un cristal simple, la magnetización de saturación puede ser alcanzada por campos magnéticos pequeños o grandes. Por lo tanto, es común hablar de direcciones magnéticas difíciles y fáciles. La energía magnetocristalina se origina en el acoplamiento entre los momentos de espín y orbital (acoplamiento LS) y a la interacción entre los iones y el campo cristalino. En los metales de transición  $3d$ , los momentos orbitales están casi completamente atenuados y, por tanto, el acoplamiento entre los momentos orbitales y el campo cristalino continúa siendo pequeño conduciendo a energías magnetocristalinas moderadas. En cambio, en el caso de los compuestos intermetálicos, donde metales de tierras raras están implicados, los electrones  $4f$  se caracterizan por un fuerte acoplamiento LS y las reglas de Hund son válidas, la nube de carga anisotrópica de electrones  $4f$  interactúa fuertemente con el campo cristalino resultando en los mayores valores de anisotropía medidos hasta ahora.

La dependencia angular de la energía magnetocristalina fue obtenida por primera vez por Akulov (1928 – 1931) para cristales cúbicos. Dado que la energía magnetocristalina debe ser invariante con respecto a rotaciones de  $\mathbf{M}_s$  de  $180^\circ$  la expresión de la energía debe ser una función par de los cosenos directores  $\gamma_i$ , que han de tomarse con respecto a la ejes de simetría del grupo de puntos del cristal en cálculo. Una expresión general para la densidad de energía magnetocristalina es

$$\phi'_k(\mathbf{r}) = k_0(\mathbf{r}) + \sum_{i \neq j} k_{ij}(\mathbf{r}) \gamma_i(\mathbf{r}) \gamma_j(\mathbf{r}) + \sum_{i,j,k,l} k_{ijkl}(\mathbf{r}) \gamma_i(\mathbf{r}) \gamma_j(\mathbf{r}) \gamma_k(\mathbf{r}) \gamma_l(\mathbf{r}) + \dots \quad (2.10)$$

Con los apropiados tensores diagonalizados  $\mathbf{k}\phi'_k$ , se convierte en

$$\phi'_k(\mathbf{r}) = k_0(\mathbf{r}) + \sum_i k_i(\mathbf{r}) \gamma_i^2(\mathbf{r}) + \sum_i k_{2i}(\mathbf{r}) \gamma_i^4(\mathbf{r}) + \sum_{i \neq j} k_{3ij}(\mathbf{r}) \gamma_i^2(\mathbf{r}) \gamma_j^2(\mathbf{r}) + \dots \quad (2.11)$$

Al especificar los tensores adecuados  $\mathbf{k}$  para los requisitos de simetría de los grupos de puntos de un cristal, se pueden deducir expresiones para la anisotropía en cristales cúbicos, hexagonales, tetragonales y ortorrómbicos.

**a. Simetría cúbica:** ( $\gamma_i$  se refiere a los ejes cúbicos)

$$\phi'_k(\mathbf{r}) = K_0(\mathbf{r}) + K_1(\mathbf{r}) \sum_{i \neq j} \gamma_i^2(\mathbf{r}) \gamma_j^2(\mathbf{r}) + K_2(\mathbf{r}) \gamma_1^2(\mathbf{r}) \cdot \gamma_2^2(\mathbf{r}) \gamma_3^2(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

**b. Simetría hexagonal:** Aquí se introduce el ángulo  $\varphi$  entre  $\mathbf{M}_s$  y el eje hexagonal  $c$  (eje  $z$ ) y el ángulo  $\psi$  de la proyección de  $\mathbf{M}_s$  en el plano hexagonal tomado con respecto al eje  $x$ . La ecuación (2.11) puede ser escrita ahora como

$$\begin{aligned} \phi'_k(\mathbf{r}) = & K_0(\mathbf{r}) + K_1(\mathbf{r}) \text{sen}^2 \varphi(\mathbf{r}) + K_2(\mathbf{r}) \text{sen}^4 \varphi(\mathbf{r}) + K_3(\mathbf{r}) \text{sen}^6 \varphi(\mathbf{r}) \\ & + K_4(\mathbf{r}) \text{sen}^6 \varphi(\mathbf{r}) \cos(6\psi(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (2.13)$$

**c. Simetría tetragonal:** Con una definición similar de los ángulos  $\varphi$  y  $\psi$  como en el cristal hexagonal obtenemos

$$\begin{aligned} \phi'_k(\mathbf{r}) = & K_0(\mathbf{r}) + K_1(\mathbf{r}) \text{sen}^2 \varphi(\mathbf{r}) + K_2(\mathbf{r}) \text{sen}^4 \varphi(\mathbf{r}) \\ & + K_3(\mathbf{r}) \text{sen}^4 \varphi(\mathbf{r}) \cos(4\psi(\mathbf{r})) + \dots \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde las constantes de anisotropía  $K_i$  tienen unidades de  $J/m^3$  en SI o  $\text{erg/cm}^3$  en cgs.

**d. Simetría Ortorrónica:** La ecuación (2.11) describe a  $\phi_k'$  para la simetría ortorrónica con los cosenos directores  $\gamma_i(\mathbf{r})$  tomados con respecto a los tres doble ejes de simetría.

Las llamadas direcciones fáciles están determinadas por las condiciones de extrema  $\partial\phi_k'/\partial\gamma_i = 0$  y  $\partial^2\phi_k'/\partial\gamma_i^2 > 0$ . Por ejemplo, teniendo en cuenta las constantes de anisotropía  $K_1$  y  $K_2$  las direcciones fáciles para los cristales cúbicos únicamente, son las siguientes:

1. direcciones  $\langle 100 \rangle$ ,  $K_1 > 0, K_2 > 0; K_1 > -1/9K_2, K_2 < 0$ .
2. direcciones  $\langle 111 \rangle$ ,  $K_1 < -1/9K_2; K_2 < 0, K_1 < -4/9K_2; K_2 > 0$ .
3. direcciones  $\langle 110 \rangle$ ,  $-4/9K_2 < K_1 < 0; K_2 > 0$ .

Para  $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente es válido el caso 1 y para Ni el caso 2.

## La energía magnetoestática

### *Campo externo*

Las energías magnetoestáticas están relacionadas con dos fuentes diferentes de campos magnéticos: el externo o campo magnético aplicado,  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ , y el llamado campo dipolar,  $\mathbf{H}_s$ , resultante de la magnetización  $\mathbf{M}_s$ . La energía magnetoestática del campo externo, llamada energía Zeeman, se puede escribir como la suma de las energías de interacción de los momentos de locales  $\mu_i g \mu_B \mathbf{S}_i(\mathbf{r})$  con la densidad de flujo magnético exterior de  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  dando

$$\phi_h' = -g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{B}_{\text{ext}} = -g\mu_B \mu_0 \sum_i \mathbf{S}_i(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{H}_{\text{ext}}. \quad (2.15)$$

Mediante el uso de la ecuación (2.2) la densidad de energía magnetoestática es,

$$\phi_h' = -\mu_0 \mathbf{H}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}_s(\mathbf{r}) = \mathbf{H}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}_s(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

### *Campos dipolares*

El papel de los campos dipolares en el magnetismo y, en particular para la formación de patrones de dominio ha sido descrito por Landau y Lifshitz (1935) y Kittel y Galt (1956). Brown (1962) examinó el papel de los campos dipolares, denotados también como campos dispersos (*stray fields*), en el caso de problemas micromagnéticos. En particular, Brown (1962) dio una descripción detallada de los principios magnetoestáticos. En el marco de una descripción atomista de los momentos magnéticos  $\mu_i(\mathbf{r})_i = g\mu_B \mathbf{S}_i(\mathbf{r}_i)$  el campo de dispersión macroscópico está determinado por la suma de todos los campos dipolares de los momentos magnéticos  $\mu_i(\mathbf{r})_i$

$$\mathbf{H}_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_i \left( \frac{\mu_i(\mathbf{r}_i)}{R^3} - \frac{3(\mu_i(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{R}) \cdot \mathbf{R}}{R^5} \right), \quad (2.17)$$

con  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_i$ . En la teoría del continuo del micromagnetismo, el cálculo de los campos dispersos parte de la ecuación de Maxwell

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.18)$$

donde en el caso de  $\mathbf{H}_{\text{ext}} = 0$ , la densidad de flujo magnético  $\mathbf{B}$  viene dada por

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mu_0 \mathbf{H}_s(\mathbf{r}) + \mu_0 \mathbf{M}_s(\mathbf{r}) = \mu_0 \mathbf{H}_s(\mathbf{r}) + \mathbf{J}_s(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Como  $\mathbf{H}_s$  deriva de los dipolos magnéticos, la condición de  $\nabla \times \mathbf{H}_s = 0$  se mantiene, y  $\mathbf{H}_s$  se deriva de un potencial escalar  $U(\mathbf{r})$  de acuerdo con

$$\mathbf{H}_s(\mathbf{r}) = -\nabla U(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

Con la ecuación (2.18)  $U(\mathbf{r})$  se deriva de la ecuación de Poisson

$$\Delta U(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \mathbf{M}_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mu_0} \nabla \cdot \mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

donde hemos introducido la densidad de carga magnética  $\rho(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{M}_s(\mathbf{r})$ . La anotación de campo disperso  $\mathbf{H}_s$  se vuelve evidente de la ecuación de Poisson, lo que demuestra que  $\mathbf{H}_s$  existe sólo en los casos de un  $\mathbf{M}_s$  espacialmente inhomogéneo ya sea en la orientación o en el módulo  $|\mathbf{M}_s(\mathbf{r})|$ . La solución general de la ecuación de Poisson se escribe como la suma de una integral de volumen ( $V_0$ ) y una de superficie  $S$

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_{V_0} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \frac{1}{4\pi} \int_S \frac{\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}') \cdot d\mathbf{f}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.22)$$

El primer término en la ecuación (2.22) se encarga de las cargas volumétricas y el segundo término tiene en cuenta las cargas en la superficie  $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r})\mathbf{n} \cdot \mathbf{M}_s(\mathbf{r}')$  como se muestra en la figura 2.1.

El campo disperso magnetoestático está relacionado con una autodensidad de energía magnetoestática, también denotada como la energía dipolar dada por

$$\phi'_s = -\frac{\mu_0}{2} \cdot \mathbf{H}_s^2(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

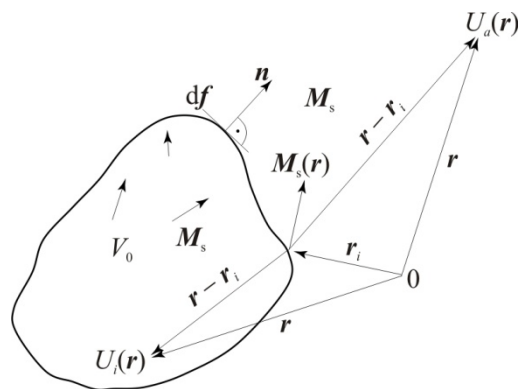
En el caso de momentos magnéticos discretos,  $\boldsymbol{\mu}_i(\mathbf{r})_i$ , la energía de su interacción con todos los otros dipolos magnéticos está dada por

$$\phi_s^{(i)}(\mathbf{r}_i) = -\mu_0 \boldsymbol{\mu}_i(\mathbf{r}_i) \sum_{j \neq i} \mathbf{H}_s^{(j)}(\mathbf{r}_i), \quad (2.24)$$

donde la suma se extiende a todas las contribuciones de campo  $\mathbf{H}_s^{(j)}$  en  $\mathbf{r}_i$  de todos los otros dipolos  $j$ . Ahora, la energía de campo disperso total está dada por

$$\phi_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \phi_s^{(i)}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \mu_0 \sum_{j \neq i} \boldsymbol{\mu}_i(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{H}_s^{(j)}(\mathbf{r}_i) \quad (2.25)$$

donde el factor 1/2 tiene en cuenta que la energía de interacción entre dos dipolos debe de



**Figura 2.1** Coordenadas espaciales y variables de integración para el potencial interno  $U_i(\mathbf{r})$  y el potencial externo  $U_a(\mathbf{r})$  debido a las cargas superficiales  $\sigma(\mathbf{r}') = \mathbf{n} \cdot \mathbf{M}_s(\mathbf{r}')$ .

ser contada una sola vez ya que se cumple la relación  $\mu_i(\mathbf{r}_i)\mathbf{H}_s^{(j)}(\mathbf{r}_i) = \mu_j(\mathbf{r}_i)\mathbf{H}_s^{(i)}(\mathbf{r}_i)$ .

Sustituyendo los momentos magnéticos por las variables continuas  $\mathbf{M}_s$  por

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}_s(\mathbf{r})dV \quad (2.26)$$

la ecuación (2.25) se transforma en la integral

$$\phi_s(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \int_{V_0} \mathbf{H}_s(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}_s(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{1}{2} \mu_0 \int_V \mathbf{H}_s^2(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.27)$$

Es de interés señalar que la primera integral se extiende únicamente sobre el volumen del ferromagneto, y la segunda sobre todo espacio.

## La energía magnetostrictiva

### *Tensores de deformación en materiales magnéticos*

Las interacciones magnetostrictivas entre las tensiones elásticas y la magnetización espontánea es una de las principales fuentes que influyen sobre las microestructuras de las propiedades magnéticas. Estas interacciones son el origen del anclaje de las paredes de dominio, la disposición de los dominios y las desviaciones de la saturación magnética. Los primeros tratamientos de las interacciones magnetostrictivas se deben a Becker (1930, 1932, 1934) y Becker y Döring (1939). Estos resultados son una de las bases para la teoría del continuo del micromagnetismo desarrollado por Brown (1940, 1941), quien introdujo el concepto de imperfecciones en la red cristalina en el micromagnetismo. Teorías autoconsistentes más recientes de elasticidad de las interacciones magnetostrictivas han sido publicadas por Brown (1966), Rieder (1959), Kronmüller (1967), y Kléman (1980).

Los problemas de elasticidad en los materiales magnetostrictivos, en general, son bastante complejos porque no sólo la magnetización espontánea intrínseca desempeña un papel, sino también la rotación de elementos de volumen resultante de los torques magné-



ticos debidos a la energía magnetocrystalina en el caso de procesos de magnetización rotacionales. El papel de estos procesos de rotación inducidos sobre las tensiones elásticas, en general, puede ser omitido. Por lo tanto, en lo siguiente, omitimos los torques magnéticos que contribuyen a la parte asimétrica de los tensores de deformación. La parte simétrica del tensor de deformación está compuesta por cuatro contribuciones

$$\boldsymbol{\varepsilon}^T = \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{ext}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{def}} + \boldsymbol{\varepsilon}^Q + \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{el}} \quad (2.28)$$

con los siguientes orígenes:

1.  $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{ext}}$  = tensor de deformación externo de las tensiones aplicadas.
2.  $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{def}}$  = tensor de deformación interno debido a los defectos.
3.  $\boldsymbol{\varepsilon}^Q$  = tensor de deformación magnetostrictiva espontánea debido a ordenamientos de espín.
4.  $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{el}}$  = tensor de deformación elástica, debido a deformaciones magnetostrictivas inhomogéneas  $\boldsymbol{\varepsilon}^Q$ .
5.  $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{m}} = \boldsymbol{\varepsilon}^Q + \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{el}}$  = tensor de deformación total debida a la magnetostricción.

#### *Determinación de los tensores de tensión*

Las diferentes contribuciones de los tensores de deformación a las tensiones elásticas deben de ser determinadas por métodos diferentes, debido a que las deformaciones magnetostrictivas espontáneas corresponden a las denominadas deformaciones cuasiplásticas. En el marco de la teoría lineal de la elasticidad, la ley Hook sostiene:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.29)$$

donde  $\boldsymbol{c}$  denota al tensor de cuarto rango de las constantes elásticas. El tensor de tensión  $\boldsymbol{\sigma}$ , está determinado por las condiciones de equilibrio mecánicas en la superficie ( $\boldsymbol{n}$  = normal a la superficie)

$$\left. \begin{array}{l} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{f} \\ \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{\text{ext}} \Big|_{\text{superficie}} \end{array} \right\} \begin{array}{l} = 0 \\ \boldsymbol{F}_{\text{superficie}} \end{array} \quad (2.30)$$

donde  $\boldsymbol{F}$  corresponde a fuerzas de volumen y  $\boldsymbol{F}_{\text{superficie}}$  a fuerzas de superficie. Los campos de deformación elástico y de tensiones  $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{def}}$  y  $\boldsymbol{\sigma}^{\text{def}}$  de los defectos son bien conocidos. Por ejemplo, en el caso de dislocaciones lineales las componentes del campo de tensiones varían como  $1/r$  y en el caso de defectos puntuales como  $1/r^3$ . Las tensiones exteriores, en general, conducen a estados de tensión homogénea cuando la forma de las muestras son prismáticas o cilíndricas.

El cálculo de los campos de deformación elástica debido a magnetostricciones espontáneas inhomogéneas  $\boldsymbol{\varepsilon}^Q$ , requiere consideraciones especiales debido a que en general este tipo de deformaciones se omiten en los problemas de micromagnéticos.

Las deformaciones magnetostrictivas espontáneas  $\boldsymbol{\varepsilon}^Q$  han sido derivadas por Becker y Döring (1939) con las componentes

$$\varepsilon_{ij}^Q = \lambda_{ijkl} \gamma_k \gamma_l \quad (2.31)$$

donde la convención de suma de Einstein se mantiene (suma para  $i = 1$  a  $3$ , si un sufijo aparece dos veces). El tensor de cuarto rango  $\lambda$ , posee la simetría de la estructura atómica, es decir, la simetría del cristal o de orden de corto alcance en materiales desordenados. Para cristales cúbicos  $\boldsymbol{\varepsilon}^Q$  está dada por:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^Q = \begin{pmatrix} \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\gamma_1^2 - \frac{1}{3}\right) & \frac{3}{2}\lambda_{111}\gamma_1\gamma_2 & \frac{3}{2}\lambda_{111}\gamma_1\gamma_3 \\ \frac{3}{2}\lambda_{111}\gamma_1\gamma_2 & \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\gamma_2^2 - \frac{1}{3}\right) & \frac{3}{2}\lambda_{111}\gamma_2\gamma_3 \\ \frac{3}{2}\lambda_{111}\gamma_1\gamma_3 & \frac{3}{2}\lambda_{111}\gamma_2\gamma_3 & \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(\gamma_3^2 - \frac{1}{3}\right) \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Las constantes de magnetostricción  $\lambda_{100}$  y  $\lambda_{111}$  tienen el siguiente significado:  $\lambda_{100}$  corresponde, en la saturación, a un cambio fraccional de longitud en la dirección  $\langle 100 \rangle$  y  $\lambda_{111}$  tiene el mismo significado para la saturación en la dirección  $\langle 111 \rangle$ . En el caso de cristales hexagonales se lidia con cuatro constantes de magnetostricción y un tensor de magnetostricción dado por:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^Q = \begin{pmatrix} (\lambda_{11}\gamma_1^2 + \lambda_{12}\gamma_2^2) & (\lambda_{11} - \lambda_{12})\gamma_1\gamma_2 & \frac{1}{2}\lambda_{44}\gamma_1\gamma_3 \\ & (\lambda_{12}\gamma_1^2 + \lambda_{11}\gamma_2^2) & \frac{1}{2}\lambda_{44}\gamma_2\gamma_3 \\ & & \lambda_{33}\gamma_3^2 \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

Materiales isótropos o amorfos se caracterizan por tener componentes diagonales

$$\varepsilon_{ii} = \frac{3}{2}\lambda_s\left(\gamma_i^2 - \frac{1}{3}\right), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.34)$$

y componentes fuera de la diagonal

$$\varepsilon_{ij}^Q = \frac{3}{2}\lambda_s\gamma_i\gamma_j, \quad i \neq j \quad (2.35)$$

con  $\lambda_s$  la constante magnetostrictiva isotrópica. Las tensiones elásticas  $\boldsymbol{\sigma}^m$  debidas a las deformaciones elásticas  $\boldsymbol{\varepsilon}^{el}$  provienen de la condición de que la deformación total  $\boldsymbol{\varepsilon}^m = \boldsymbol{\varepsilon}^Q + \boldsymbol{\varepsilon}^{el}$  puede derivarse de un campo de desplazamiento  $\boldsymbol{s}^m$  de acuerdo con

$$\boldsymbol{\varepsilon}^m = \text{Def } \boldsymbol{s}^m, \quad (2.36)$$

donde la definición del operador Def se desprende de

$$\varepsilon_{ij}^m = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial s_i^m}{\partial x_j} + \frac{\partial s_j^m}{\partial x_i}\right) \quad (2.37)$$

y la tensión elástica debida a la magnetostricción está dada por

$$\boldsymbol{\sigma}^m = \boldsymbol{c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^m, \quad (2.38)$$

donde  $\boldsymbol{\sigma}^m$  obedece la condición de equilibrio mecánico

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^m = 0. \quad (2.39)$$

*El potencial magnetoelástico - tensores de tensión en las paredes de dominio*

En lo siguiente la energía libre de Gibbs magnética se toma con respecto a un estado no magnético hipotético, es decir  $\boldsymbol{\varepsilon}^Q = 0$ . Por debajo de la temperatura de Curie,  $\boldsymbol{\varepsilon}^Q$  y sus tensiones elásticas  $\boldsymbol{\varepsilon}^{el}$  aparecen, y la energía libre de Gibbs de acuerdo a la ecuación (2.3) viene dada por

$$\phi_t = \int \left( \phi_0 + \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}^T \cdot \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^T - \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^T \right) d^3 \mathbf{r}, \quad (2.40)$$

donde  $\phi_0$  contiene a  $\phi_{ex'}$ ,  $\phi_k'$  y  $\phi_s'$  y se asume que son independientes de deformaciones; la minimización de  $\phi_t$  con respecto a  $\boldsymbol{\varepsilon}^{el}$  conduce a la ley de Hook  $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^T$ , permitiendo reescribir a  $\phi_t$  como:

$$\phi_t = \int \left( \phi_0 - \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}^T \cdot \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^T \right) d^3 \mathbf{r}. \quad (2.41)$$

Insertando la ecuación (2.29) en  $\boldsymbol{\varepsilon}^T$ , se pueden deducir los diferentes tipos de términos de la energía magnetostrictiva. Excluyendo los términos de energía, que desaparecen después de la integración y teniendo en cuenta sólo los términos de origen magnético, el potencial magnetoelástico se escribe como

$$\phi_{el} = -\frac{1}{2} \int \left( \boldsymbol{\varepsilon}^Q \cdot \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^Q - \boldsymbol{\varepsilon}^{el} \cdot \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^{el} \right) d^3 \mathbf{r} - \int \left[ \left( \boldsymbol{\varepsilon}^{def} + \boldsymbol{\varepsilon}^{ext} \right) \cdot \mathbf{c} \cdot \left( \boldsymbol{\varepsilon}^Q + \boldsymbol{\varepsilon}^{el} \right) \right] d^3 \mathbf{r}. \quad (2.42)$$

Aquí los dos primeros términos corresponden a autoenergías de las deformaciones magnetostrictivas espontáneas libres y de las deformaciones magnetostrictivas elásticas inducidas por la magnetización espontánea inhomogénea. El tercer término describe las interacciones entre tensiones exteriores y de defectos y las deformaciones magnetostrictivas. Para poder entender esta situación compleja consideramos tres casos típicos:

**a. Ferromagneto ideal magnetizado homogéneamente sin defectos:** En este caso no existen tensiones elásticas ( $\boldsymbol{\varepsilon}^{ext}$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}^{def}$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}^{el} = 0$ )

$$\phi_{el} = -\frac{1}{2} \int \left( \boldsymbol{\varepsilon}^Q \cdot \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^Q \right) d^3 \mathbf{r}. \quad (2.43)$$

Este término de energía corresponde a una contribución a la energía magnetocristalina  $\phi_k$ . La inserción de  $\boldsymbol{\varepsilon}^Q$  para cristales cúbicos resulta en la densidad de energía elástica

$$\phi'_{el} = \left[ \frac{9}{4} (c_{11} - c_{12}) \lambda_{100}^2 - \frac{9}{4} c_{44} \lambda_{111}^2 \right] \sum_{i \neq j} \gamma_i^2 \gamma_j^2 \quad (2.44)$$

donde los  $c_{ij}$  corresponden a las constantes elásticas cúbicas en la notación de Voigt.  $\phi_{el}$  tiene la simetría de la energía magnetocristalina y por lo tanto se suma a  $\phi_k$ .

**b. Magnetización inhomogénea sin defectos:** los estados inhomogéneos de magnetización existen en las paredes de dominio, en pequeñas partículas y en la forma de vórtices, también en los bordes y esquinas de pequeñas partículas poliédricas. Si no hay defectos ni tensiones externas presentes, el potencial elástico viene dado por

$$\phi_{el} = -\frac{1}{2} \int (\boldsymbol{\varepsilon}^Q \cdot \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^Q - \boldsymbol{\varepsilon}^{el} \cdot \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^{el}) d^3 r. \quad (2.45)$$

En la ecuación (2.45) aparece la autoenergía magnetostrictiva elástica, que es de particular interés para las paredes de dominio que de otro modo se dividirían en dos paredes de dominio parciales (e.g., las paredes de  $180^\circ$  en la dirección (100) para  $\alpha$ -Fe o las paredes de  $109^\circ$  en la dirección (100) en Ni).

La densidad de autoenergía magnetostrictiva elástica para una pared de  $180^\circ$  en la dirección (100) está dada por

$$\begin{aligned} \phi'_{el} &= -\frac{1}{2} \sigma_{ij}^m \varepsilon_{ij}^{el} = \frac{9}{4} \lambda_{100} (c_{11} - c_{12}) \sin^2 \varphi \\ &\quad - \frac{9}{4} [\lambda_{100} (c_{11} - c_{12}) - 2\lambda_{111} c_{44}] \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi. \end{aligned} \quad (2.46)$$

En el caso de un material magnético y elásticamente isotrópico, se encuentra que  $\phi'_{el}$  está dado por

$$\phi'_{el} = \frac{9}{2} \lambda_s G \sin^2 \varphi, \quad (2.47)$$

donde  $G$  es el modulo de corte. Estos resultados pueden utilizarse para determinar energías de pared de dominio específicas en materiales cristalinos e isotrópicos.

**c. Magnetización homogénea y tensiones externas  $\boldsymbol{\sigma}^{ext}$  o internas  $\boldsymbol{\sigma}^{def}$ :** En el caso de un ferromagneto magnetizado de forma homogénea expuesto a tensiones externas o internas, el potencial elástico se escribe como

$$\phi_{el} = -\frac{1}{2} \int (\boldsymbol{\varepsilon}^Q \cdot \mathbf{c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^Q) d^3 r - \int \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^Q d^3 r, \quad (2.48)$$

donde  $\boldsymbol{\sigma}$  significa o bien  $\boldsymbol{\sigma}^{ext}$  o  $\boldsymbol{\sigma}^{def}$  o la suma de ambos. En este caso el primer término corresponde a la contribución de la magnetización espontánea a la energía magnetocristalina y el segundo término describe la energía de interacción  $\boldsymbol{\varepsilon}^Q$  con las tensiones externas. Este último término fue desarrollado originalmente por Becker y Döring (1939) y se conoce como la energía de acoplamiento magnetoelástico, que para cristales cúbicos está dada por

$$\phi'_\sigma = -\frac{3}{2} \lambda_{100} \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} \gamma_i^2 - \frac{3}{2} \lambda_{111} \sum_{i \neq j} \sigma_{ij} \gamma_i \gamma_j, \quad (2.49)$$

donde  $\sigma$  y los  $\gamma_i$  se refieren al sistema cúbico de coordenadas. Para materiales isotrópicos, como para aleaciones amorfas por ejemplo, la ecuación (2.49) es

$$\phi'_\sigma = -\frac{3}{2}\lambda_s \left( \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} \gamma_i^2 + \sum_{i \neq j} \sigma_{ij} \gamma_i \gamma_j \right). \quad (2.50)$$

El tensor de tensión  $\sigma$  en la ecuación (2.49) y en la ecuación (2.50) puede corresponder tanto a las presiones externas como a las internas. La ecuación (2.50) es la base para investigar la influencia de las tensiones en la distribución de los esquemas de dominio o la determinación de la magnetización espontánea en los alrededores de defectos con tensiones activas.

### Síntesis

Según los resultados desarrollados previamente, la densidad de energía libre de Gibbs magnética total se compone de cinco términos

$$\phi'_t = \phi'_{\text{ex}} + \phi'_k + \phi'_{\text{el}} + \phi'_s + \phi'_h. \quad (2.51)$$

En muchos casos, dependiendo del problema a ser resuelto, no todos estos términos energéticos deben tenerse en cuenta. Para ejemplo, para el tratamiento de una pared de Bloch  $\phi'_s$  y  $\phi'_h$  pueden ser omitidos, mientras que en el caso de materiales magnéticos blandos  $\phi'_k$  sólo desempeña un papel menor. En el tratamiento de las tensiones internas  $\phi'_{\text{el}}$  tiene que ser reemplazado por  $\phi'_\sigma$ . Para un cristal con simetría cúbica, la densidad de energía libre de Gibbs magnética total puede ser escrita como

$$\begin{aligned} \phi'_t = & A \sum_i (\nabla \gamma_i)^2 + K_1 \sum_{i \neq j} \gamma_i^2 \gamma_j^2 + K_2 \gamma_1^2 \gamma_2^2 \gamma_3^2 - \frac{3}{2} \lambda_{100} \sum_{i=1}^3 \sigma_{ii} \gamma_i^2 \\ & - \frac{3}{2} \lambda_{111} \sum_{i \neq j} \sigma_{ij} \gamma_i \gamma_j - \frac{1}{2} \mathbf{H}_s \cdot \mathbf{J}_s - \mathbf{H}_{\text{ext}} \cdot \mathbf{J}_s \end{aligned} \quad (2.52)$$

donde  $\gamma_i$  y  $\sigma$  se refieren al sistema cúbico de coordenadas. Cada uno de estos términos energéticos tiene una influencia específica sobre la distribución de las direcciones de la magnetización espontánea.

### 2.1.2 Ecuaciones de equilibrio

Las condiciones de equilibrio micromagnéticas generalmente se derivan con respecto a la orientación del vector de polarización o magnetización espontánea. En consecuencia, la energía libre de Gibbs magnética es minimizada con respecto a la cosenos directores  $\gamma$  de  $\mathbf{J}_s$ , donde el módulo de  $\mathbf{J}_s$  se mantiene constante, es decir, se conserva la condición

$$\sum_{i=1}^3 \gamma_i^2 = 1 \quad \text{o} \quad \sum_{i=1}^3 J_{s,i}^2 = J_s^2. \quad (2.53)$$

Presentando los resultados de las siguientes consideraciones, las ecuaciones de equilibrio estático se escriben como una ecuación de torque

$$\mathbf{L} = [\mathbf{J}_s \times \mathbf{H}_{\text{eff}}] = 0. \quad (2.54)$$

Aquí  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$  es el llamado campo eficaz, que está compuesto por cuatro contribuciones: campo exterior, campo dipolar (campo de dispersión), campo magnetocristalino, campo magnetoelástico. Una solución trivial de la ecuación (2.54), por supuesto, es  $\mathbf{H}_{\text{eff}} \equiv 0$ . La ecuación de torque para un medio isotrópico también puede interpretarse como

$$\mathbf{J}_s = \mu_0 (\mu - 1) \mathbf{H}_{\text{eff}}, \quad \mathbf{M}_s = \chi \mathbf{H}_{\text{eff}}$$

o

$$\mu - 1 = \frac{J_s}{\mu_0 |\mathbf{H}_{\text{eff}}|}, \quad \chi = \frac{M_s}{|\mathbf{H}_{\text{eff}}|}. \quad (2.55)$$

En el caso general, la permeabilidad  $\mu$  y la susceptibilidad  $\chi$  corresponden a tensores de segundo orden. Con el fin de obtener las ecuaciones de equilibrio micromagnéticas, la energía libre Gibbs magnética  $\phi_t$  tiene que ser minimizada con respecto a  $\gamma_i$  teniendo en cuenta la restricción (2.53). Esto lleva a la ecuación variacional

$$\delta_{\gamma_i} \phi_t = \delta_{\gamma_i} \int \left[ \phi'_{\text{ex}} + \phi'_{\text{k}} + \phi'_{\text{el}} + \phi'_{\text{s}} + \phi'_{\text{h}} + \lambda \left( \sum_{i=1}^3 \gamma_i^2 - 1 \right) \right] d^3 \mathbf{r} = 0. \quad (2.56)$$

El último término en la ecuación (2.56) se encarga de la restricción (2.53) mediante el parámetro  $\lambda$  de Lagrange. Realizando la operación variacional de la ecuación (2.56) y utilizando en ella el teorema de Gauss junto con el hecho de que para el término de la variación de la energía dipolar se cumple que  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  y  $\nabla \times \mathbf{H}_s = 0$ , tenemos que

$$\begin{aligned} \delta_{\gamma_i} \phi_t = \int_V \left[ -2A \Delta \gamma_i + \left( \frac{\partial \phi'_{\text{k}}}{\partial \gamma_i} + \frac{\partial \phi'_{\text{el}}}{\partial \gamma_i} \right) - H_{s,i} J_s + 2\lambda \gamma_i \right] \delta \gamma_i d^3 \mathbf{r} \\ + 2A \int_S \nabla \gamma_i \delta \gamma_i \cdot d\mathbf{f} \delta \gamma_i = 0. \end{aligned} \quad (2.57)$$

La eliminación de  $\lambda$  se realiza multiplicando a la ecuación diferencial para  $\gamma_i$  por  $\gamma_j$  y viceversa, y restando las expresiones correspondientes del tipo  $J_{s,j} H_{\text{eff},i} - J_{s,i} H_{\text{eff},j} = 0$ , que corresponden a las componentes del producto vectorial entre  $\mathbf{J}_s$  y un campo efectivo,  $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ . En consecuencia, las condiciones de equilibrio en el volumen y en la superficie son

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}_s \times \mathbf{H}_{\text{eff}}] &= 0 \quad (\text{volumen}) \\ [\mathbf{J}_s \times \nabla_n \mathbf{M}_s] &= 0 \quad (\text{superficie}) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Las componentes del campo efectivo están dadas por

$$H_{\text{eff},i} = -\frac{1}{J_s} \frac{\partial \phi'_t}{\partial \gamma_i} = \frac{2A}{J_s} \Delta \gamma_i + H_{k,i} + H_{\sigma,i} + H_{s,i} + H_{\text{ext},i}. \quad (2.59)$$

Aquí hemos introducido los campos efectivos de la anisotropía y la energía magnetoelástica

$$H_{k,i} = -\frac{1}{J_s} \frac{\partial \phi'_k}{\partial \gamma_i}, \quad H_{\sigma,i} = -\frac{1}{J_s} \frac{\partial \phi'_{el}}{\partial \gamma_i} \quad (2.60)$$

Además de las condiciones de equilibrio micromagnéticas anteriores, la ecuación de Maxwell  $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$  debe de ser cumplida. Esto conduce a la ecuación de Poisson en el interior del volumen

$$\Delta U^{(i)} = \nabla \cdot \mathbf{M}_s(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})$$

con  $\mathbf{H}_s^{(i)} = -\nabla U^{(i)}$  (2.61)

y la ecuación de Laplace

$$\Delta U^{(0)} = 0$$

$$\mathbf{H}_s^{(0)} = -\nabla U^{(0)} \quad (2.62)$$

fuera del volumen.  $U^{(i)}$  y  $U^{(0)}$  tienen que cumplir los siguientes condiciones de contorno

$$U^{(i)}(\mathbf{r}) = U^{(0)}(\mathbf{r}) \quad (2.63)$$

en la superficie. Por otra parte, la componente normal de  $\mathbf{B}$  en la superficie (0) tiene que ser continua, es decir:

$$\left. \begin{aligned} H_{s,0}^{(i)} + M_{s,n} &= H_{s,0}^{(0)} \\ -\nabla_n U_0^{(i)} + M_{s,n} &= -\nabla_n U_0^{(0)} \end{aligned} \right\} \quad (2.64)$$

Las ecuaciones micromagnéticas dadas por las ecuaciones (2.58) – (2.64) corresponden a un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas para las variables desconocidas  $\gamma$ . Desde que los campos dispersos  $\mathbf{H}_s$  y el tensor elástico  $\boldsymbol{\epsilon}^{el}$ , en principio, pueden ser representados como integrales (por ejemplo, véase la ecuación (2.22)), es evidente que la ecuación micromagnética corresponde a un sistema bastante complicado de ecuaciones integro diferenciales no lineales acopladas.

## 2.2 Soluciones de las ecuaciones micromagnéticas

Hay sólo unos pocos casos donde las soluciones explícitas de las ecuaciones micromagnéticas están disponibles. Muchos de los problemas micromagnéticos tienen que ser resueltos numéricamente por los métodos del micromagnetismo computacional recientemente desarrollados. Soluciones explícitas se han obtenido para una serie de problemas micromagnéticos fundamentales como paredes de dominio, problemas de nucleación, patrones de dominio y la ley de aproximación a la saturación ferromagnética. Algunos de ellos se resumen a continuación. Muchos de los problemas relacionados con la interacción entre los problemas magnéticos y microestructurales se han resuelto aproximadamente.

## 2.2.1 Campos de nucleación

Las partículas monodominio con anisotropía uniaxial, en general, se caracterizan por un ciclo de histéresis rectangular. El campo crítico en el que la magnetización espontánea invierte espontáneamente su dirección se llama *campo de nucleación*, que en el caso de los materiales magnéticos duros está dado por  $H_N = 2K_1/(\mu_0 M_s)$ . Fue W. F. Brown [Brown 45, 63], quien señaló la discrepancia entre la teoría y el experimento (paradoja de Brown) sobre los campos de nucleación, que resultaron ser un factor de 3 a 4 veces menores que lo predicho. Más adelante, se demostró que los campos desmagnetizantes y las anisotropías reducidas en la superficie de las partículas, son los responsables de estas discrepancias [Kronmüller 87a].

## 2.2.2 Campos de nucleación en una partícula monodominio

Las partículas monodominio son partículas homogéneamente magnetizadas. El ciclo de histéresis de una partícula monodominio corresponde a un ciclo rectangular (figura 2.2 a), cuando el campo magnético se aplica paralelo al eje fácil. Para un campo contrario determinado, el campo de nucleación  $H_N$ , la magnetización de la partícula cambia espontánea e irreversiblemente en la dirección opuesta. El campo de nucleación depende del tipo de modo de nucleación que inicia la reversión de la magnetización. Los tres modos de nucleación más importantes son la *rotación coherente*, *curling*, y *buckling*. Dichos modos están representados en la figura 2.2 (c - e) para un cilindro infinito.

El modo de *rotación coherente* corresponde a la rotación homogénea de la magnetización y se caracteriza por la desaparición de la energía de intercambio por el desvanecimiento de las componentes de los campos magnéticos dispersos.

El modo de *curling* corresponde a una orientación perpendicular de la magnetización al vector radial, es decir, no existe ninguna componente radial de la magnetización en ningún lugar de la partícula y se caracteriza por un desvanecimiento de la energía de campo disperso, pero una energía de intercambio no nula.

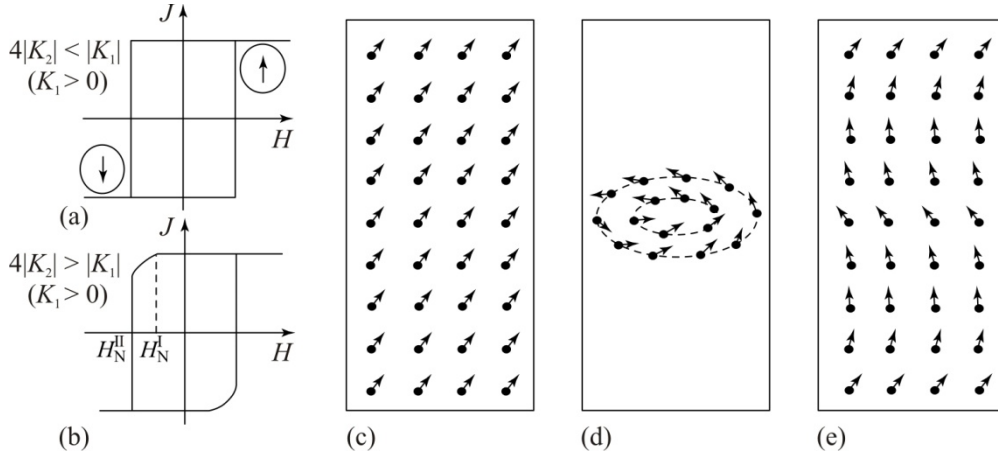
El modo *buckling* corresponde aproximadamente a una rotación homogénea para cada sección transversal, con una variación sinusoidal de la amplitud a lo largo del eje del cilindro donde las cargas superficiales alternantes conducen a un aumento de la energía de intercambio que, sin embargo, es compensada por un aumento en la energía del campo disperso. El proceso de inversión se rige por el modo de nucleación con el campo de nucleación más pequeño. Por lo tanto, en la práctica, el modo *buckling* no es importante.

Para una partícula monodominio con forma de un elipsoide en revolución y factores de desmagnetización  $N_{\parallel}$  y  $N_{\perp}$  paralelos y perpendiculares al eje fácil, el campo de nucleación  $H_N$  se obtiene como autovalor de las ecuaciones micromagnéticas linealizadas [con los parámetros del material  $J_s$  (polarización espontánea),  $K_1$  (constante de anisotropía correspondiente al primer término de las ecuaciones (2.12 - 2.14)) y  $A$  (constante de rigidez de intercambio, ver ecuación (2.5)) constantes] [Aharoni 58, Brown 63]:

$$\begin{aligned} H_N^{\text{coherente}} &= \frac{2K_1}{J_s} - (N_{\parallel} - N_{\perp}) \frac{J_s}{\mu_0} \\ H_N^{\text{curling}} &= \frac{2K_1}{J_s} - N_{\parallel} \frac{J_s}{\mu_0} + 2\pi k \frac{A}{R^2 J_s} \end{aligned} \quad (2.65)$$

donde  $R$  es el tamaño de la partícula y  $k = 1,08$  (1,38) para un cilindro infinito (esfera).





**Figura 2.2** Ciclo de histéresis de una partícula monodominio con el eje fácil paralelo al campo aplicado: (a)  $4|K_2| < |K_1|$  y (b)  $4|K_2| > |K_1|$ . Modos de nucleación para un cilindro infinito: (c) rotación homogénea, (d) curling, y (e) buckling.

En otras palabras, mientras que el modo de rotación coherente es independiente del tamaño de la partícula  $R$ , el campo de nucleación en el caso del modo *curling* disminuye con el aumento del tamaño de las partículas. Esto significa que para partículas monodominio pequeñas, la nucleación tiene lugar por el proceso de *rotación coherente* y para partículas monodominio grandes por el proceso de *curling*. El diámetro crítico de una partícula  $D_{\text{crit}}$ , para el cual el campo de nucleación de ambos procesos es el mismo, viene dado por

$$D_{\text{crit}} = 2\sqrt{\pi k} \sqrt{\frac{2\mu_0 A}{N_{\perp} J_s^2}}. \quad (2.66)$$

Un comportamiento de inversión completamente diferente se produce cuando la constante del segundo término de anisotropía  $K_2$  incrementa su influencia ( $4|K_2| > |K_1|$ ) (Figura 2.2 b). Luego, la magnetización rota reversiblemente fuera del eje fácil en  $H_N^I = H_N^{\text{coherente}}$  y el campo de inestabilidad para la desmagnetización irreversible es [Kronmüller 85, Herzer 86]

$$H_N^{II} = \frac{8K_2}{3\sqrt{3}J_s} \left( 1 + \frac{K_1 + J_s^2 (N_{\perp} - N_{\parallel}) / \mu_0}{2K_2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.67)$$

### 2.2.3 Partículas multidominio

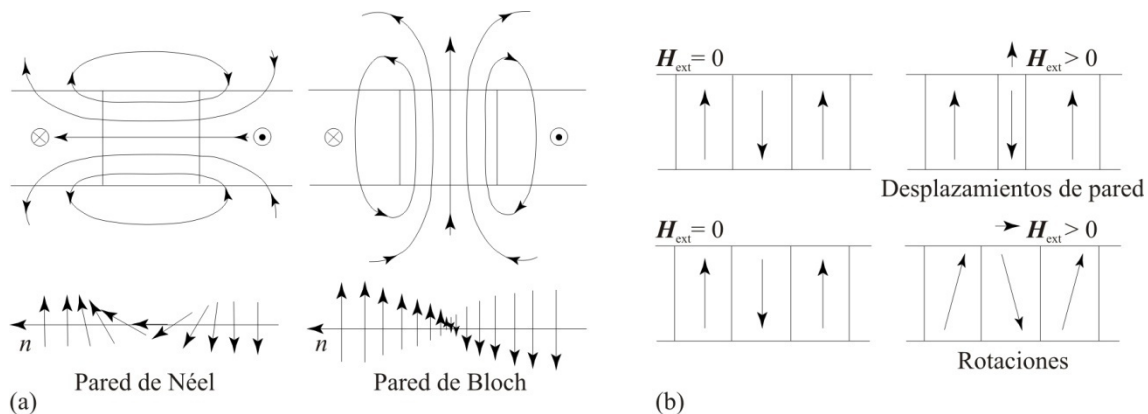
Una partícula multidominio se subdivide en dominios magnetizados en forma homogénea, donde la magnetización se orienta a lo largo de un eje fácil. La zona de transición entre dos dominios, que se extiende sobre varios planos atómicos, se llama pared de dominio. La formación de dominios reduce la energía de campos dispersos, por lo cual el ahorro energético debido a esta disminución es mayor que las energías de intercambio y de anisotropía magnetocristalina necesarias para la formación de la pared de dominio, debido a que los momentos magnéticos en las paredes no están orientados ni paralelos

entre sí, ni a lo largo de un eje fácil. La configuración de dominio resultante siempre corresponde a un mínimo de la energía magnética total.

En el caso de paredes de dominio de  $180^\circ$  que separan dos dominios cuyas direcciones de magnetización están orientadas antiparalelas entre sí, pueden ocurrir dos tipos diferentes de paredes de dominio: paredes Bloch que producen cargas superficiales y paredes de Néel, que producen cargas de volumen (figura 2.3 (a)). La energía de los dos tipos de pared depende decisivamente de las dimensiones de las partículas. En el caso de una muestra macroscópica (dimensión de la muestra  $\gg$  espesor de la pared de dominio), la pared de Bloch está libre de campos dispersos si sus cargas superficiales pueden ser despreciadas. En el caso de una película delgada (dimensión de la muestra  $\ll$  espesor de la pared de dominio), la pared de Néel está libre de campos dispersos si sus cargas volumétricas pueden ser despreciadas. Según la teoría del micromagnetismo, para una pared libre de campos dispersos, la energía de la pared  $\gamma$  y el espesor de la pared  $\delta$  son

$$\gamma = 4\sqrt{AK_1} \quad \text{y} \quad \delta = \pi\sqrt{\frac{A}{K_1}}. \quad (2.68)$$

En general, la pared con el valor más pequeño de energía de campos dispersos es preferida energéticamente. La dimensión crítica de las partículas para la cual las paredes de Bloch y Néel se vuelven energéticamente iguales viene dada por  $D_{\text{crit}} = 0,14(A/K_1)^{1/2}$ , donde la longitud de intercambio  $l_k = (A/K_1)^{1/2}$  es una medida para la distancia a través de la cual una inhomogeneidad en una distribución de magnetización homogénea, se reduce a  $1/e$ .



**Figura 2.3** (a) Distribución de la magnetización en una pared de Néel y una pared de Bloch. (b) Dos tipos de procesos de magnetización (desplazamientos de pared y rotaciones de la magnetización) debidos a la aplicación de un campo magnético externo.

Al aplicar un campo magnético externo una partícula multidominio puede ser magnetizada por dos tipos de procesos de magnetización: desplazamientos de pared y rotaciones (figura 2.3 (b)). En el caso de los desplazamientos de pared, el campo aplicado conduce a una fuerza en la pared de dominio, de manera tal que los dominios que están orientados en la dirección del campo empiezan a crecer a expensas de los otros dominios. En el caso de las rotaciones, el campo aplicado conduce a un torque  $\mathbf{J}_s \times \mathbf{H}$  en la magnetización que resulta en una rotación de la magnetización en la dirección del campo. Cuando el campo magnético es aplicado en forma perpendicular (paralelo) a una estructura laminar de do-

minio, las rotaciones (desplazamientos de pared) predominan, resultando en un ciclo de histéresis de forma más delgado (más rectangular), con pequeñas (grandes) tasas  $J_r/J_s$ .

### 2.2.4 Diámetros críticos para partículas pequeñas (monodominio)

Mientras que la ganancia en energía de campo disperso sea menor que la energía de la pared necesaria, la formación de dominio no se produce y el estado monodominio es energéticamente favorable. Este es el caso para partículas de tamaño menores que un diámetro crítico  $D_{\text{crit}}$  [Kittel 46]. Para materiales magnéticos duros y semiduros, las energías magnéticas para un estado monodominio (energía de campo disperso) y un estado con dos dominios (energía de campo disperso y energía de la pared) se vuelven iguales en  $D_{\text{crit}}^{\text{sd}}$  por lo que el estado monodominio se vuelve inestable y se transforma en un estado con dos dominios.

Para una partícula de forma elipsoidal, a partir del balance de energía de los dos estados en  $D_{\text{crit}}^{\text{sd}}$  (ay b: ejes corto y largo de un elipsoide, respectivamente):

$$\frac{1}{2\mu_0} N_{\parallel} J_s^2 \frac{4\pi}{3} a^2 b = \pi ab \gamma_B + \alpha \frac{1}{2\mu_0} N_{\parallel} J_s^2 \frac{4\pi}{3} a^2 b. \quad (2.69)$$

Se sigue que el diámetro crítico de la partícula está dado por

$$D_{\text{crit}}^{\text{sd}} = 2a = \frac{3\gamma_B \mu_0}{N_{\parallel} (1 - \alpha) J_s^2}. \quad (2.70)$$

El parámetro  $\alpha$  denota un factor por el que la energía de campo disperso del estado con dos dominios se reduce en comparación con el estado monodominio. Para una partícula esférica donde  $N_{\parallel} = 1/3$  y  $\alpha = 0,47 \approx 1/2$ , el diámetro crítico de la partícula está dado por  $D_{\text{crit}}^{\text{sd}} = 18\gamma_B \mu_0 / J_s^2$ . Para plaquetas con  $N_{\parallel} \approx 1$ ,  $D_{\text{crit}}$  resulta ser menor que para partículas esféricas en un factor de 3. Para partículas de tipo aguja con  $N_{\parallel} \ll 1$ , el diámetro crítico de la partícula se hace muy largo, lo que las hace importantes para los sistemas de grabación magnética. Para partículas esféricas huecas caracterizadas por un diámetro interior y exterior ( $\varepsilon = D^i/D^e$ ), el diámetro crítico de la partícula también aumenta para el incremento de la tasa  $\varepsilon$ . Para materiales magnéticos blandos en  $D_{\text{crit}}$  el estado monodominio se transforma en un estado de vórtice.

Para garantizar la estabilidad térmica de partículas monodominio por intervalos de tiempo de décadas, el tamaño de la partícula debe ser mayor que el diámetro crítico  $D_{\text{crit}}^{\text{teor}}$ . De lo contrario, la reversión de la polarización  $\mathbf{J}_s$  es inducida por la energía de fluctuación térmica  $kT$  del sistema de espín excitado térmicamente. Según Néel (1950) la estabilidad de una partícula ferromagnética de volumen  $V$  sigue una ley de Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{K_{\text{eff}} V}{kT}\right) \quad (2.71)$$

donde

$$K_{\text{eff}} = K_1 + \frac{1}{2\mu_0} (N_{\perp} - N_{\parallel}) J_s^2 \quad (2.72)$$

es la constante de anisotropía efectiva para una partícula elipsoidal y  $\tau_0$  denota el tiempo de relajación de resonancia del sistema de espín que aproximadamente está dado por  $\tau_0^{-1} = \gamma H_{\text{eff}}/(2\pi)$  ( $\gamma$  es la relación giromagnética,  $H_{\text{eff}} = 2K_{\text{eff}}/J_s$ ). Para una partícula magnética dura como FePt ( $K_{\text{eff}} = 6,6 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}$ ,  $\tau_0 = 3,1 \times 10^{-12} \text{ s}$ ) el tiempo de vida es de  $\tau = 0,1 \text{ s}$  para  $D = 3 \text{ nm}$  y  $\tau = 10^{10} \text{ s}$  para  $D = 3,9 \text{ nm}$ . Para una partícula magnética blanda como Fe ( $K_{\text{eff}} = 4,6 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ ,  $\tau_0 = 6,7 \times 10^{-10} \text{ s}$ ) el tiempo de vida está dado por  $\tau = 0,1 \text{ s}$  para  $D = 14,8 \text{ nm}$  y por  $\tau = 10^{10} \text{ s}$  para  $D = 19,6 \text{ nm}$ . En cualquier caso, existe un rango de diámetros muy estrecho donde la transición de un estado térmicamente inestable a uno térmicamente estable se lleva a cabo. La tabla 2.1 muestra los diámetros críticos  $D_{\text{crit}}^{\text{sd}}$  para algunos materiales.

**Tabla 2.1** Diámetros monodominio críticos de partículas esféricas  $D_{\text{crit}}^{\text{sd}}$ , según la ecuación (2.70), para distintos materiales, junto con los correspondientes valores de  $J_s^2$  y de la energía de la pared de Bloch  $\gamma_B$ .

Imán	$J_s^2$ (mJ/m <sup>3</sup> )	$\gamma_B$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$D_{\text{crit}}^{\text{sd}}$ (nm)
Hierro ( $\alpha$ -Fe)	3,82	2,1	9,7
Cobalto (Co)	2,54	7,84	55,5
Níquel (Ni)	0,31	0,39	22,6
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,29	2	12,4
CrO <sub>2</sub>	0,20	2	180
MnBi	0,45	12	480
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	2,06	24	210
SmCo <sub>5</sub>	0,88	57	1170
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	1,33	31	420
FePt	1,44	32	340
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	0,183	6,3	62

### 2.3 Ecuaciones micromagnéticas linealizadas (longitudes de intercambio)

En los casos en los que la magnetización espontánea se aparta sólo ligeramente de una dirección preferida, las ecuaciones micromagnéticas pueden ser linealizadas en  $\gamma_i$ . Esta condición existe en general para grandes campos aplicados  $H_{\text{ext}}$  y grandes energías magnetocristalinas. La linealización conduce a ecuaciones diferenciales de segundo orden con coeficientes constantes. En lo siguiente elegimos al eje  $y$  como la dirección preferida o bien correspondiente a la dirección del campo aplicado  $H_{\text{ext},2}$  o a una dirección fácil. Dentro de este sistema de coordenadas denotado como sistema de coordenadas de Brown, los cosenos directores siguen las condiciones

$$\begin{aligned} \gamma_{1,3} &\ll 1 ; \gamma_2 \sim 1 \\ \gamma_2 &= \sqrt{1 - \gamma_1^2 - \gamma_2^2} \sim 1 - \frac{1}{2}(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) \end{aligned} \quad (2.73)$$

Con la condición  $\gamma_2 \cong 1$ , se cumple la restricción (2.53) conduciendo a la condición de equilibrio

$$\begin{aligned}
H_{\text{eff},1} - \gamma_1 \left( \frac{\partial \phi'_k}{\partial \gamma_2} + \frac{\partial \phi'_{\text{el}}}{\partial \gamma_2} + H_{\text{ext},2} \right) &= 0, \\
H_{\text{eff},3} - \gamma_3 \left( \frac{\partial \phi'_k}{\partial \gamma_2} + \frac{\partial \phi'_{\text{el}}}{\partial \gamma_2} + H_{\text{ext},2} \right) &= 0.
\end{aligned} \tag{2.74}$$

Para obtener expresiones más explícitas, desarrollamos a  $\phi'_k$  y  $\phi'_{\text{el}}$  en series de Taylor con respecto a las coordenadas de Brown y conservamos sólo los términos hasta segundo orden en  $\gamma_i$ . Con

$$\begin{aligned}
\phi'_k(\gamma_i) &= g_0^k + g_i^k \gamma_i + \frac{1}{2} g_{ij}^k \gamma_i \gamma_j; \quad i, j \neq 2 \\
\phi'_{\text{el}}(\gamma_i) &= g_0^{\text{el}} + g_i^{\text{el}} \gamma_i + \frac{1}{2} g_{ij}^{\text{el}} \gamma_i \gamma_j
\end{aligned} \tag{2.75}$$

se obtiene de la ecuación (2.75) las ecuaciones micromagnéticas linealizadas

$$\begin{aligned}
2A\Delta\gamma_i - J_s (H_{\text{ext}} + H_{s,2}) \gamma_i - (g_{ii}^k + g_{ii}^{\text{el}}) \gamma_i + \\
-(g_{ij}^k + g_{ij}^{\text{el}}) \gamma_j + J_s H_{s,i} = g_i^k + g_i^{\text{el}}; \quad i, j = 1, 3,
\end{aligned} \tag{2.76}$$

y la condición de superficie

$$\nabla_n \gamma_i = 0, \quad i = 1, 3. \tag{2.77}$$

En el marco de las ecuaciones lineales, la ecuación de Poisson es

$$\Delta U = M_s \left( \frac{d\gamma_1}{dx} + \frac{d\gamma_3}{dz} \right). \tag{2.78}$$

Una solución de estas ecuaciones diferenciales de segundo orden linealizadas se obtiene fácilmente mediante la introducción de las transformadas de Fourier. Con la transformada de Fourier

$$\left. \begin{aligned}
\tilde{\gamma}_i(\mathbf{k}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \gamma_i(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\
\gamma_i(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \tilde{\gamma}_i(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{k}
\end{aligned} \right\} \tag{2.79}$$

y las correspondientes a  $U(\mathbf{r})$  y  $g_i^{\text{k,el}}(\mathbf{r})$ , las soluciones de las ecuaciones (2.76) y (2.78) se escriben como (despreciando los términos en  $g_{ii}$  y  $g_{ij}$ ):

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\gamma}_i(\mathbf{k}) &= -\frac{1}{2A} \frac{\tilde{g}_i}{k^2 + \kappa_H^2} + \frac{\kappa_s^2}{2A} \times \frac{k_i}{k^2 + \kappa_H^2} \times \frac{\tilde{g}_x k_x + \tilde{g}_z k_z}{k^4 + (\kappa_s^2 + \kappa_H^2)k^2 - \kappa_s^2 k_y^2} \\ \tilde{U}_i(\mathbf{k}) &= -\frac{M_s}{k^2} (ik_x \tilde{\gamma}_1 + ik_z \tilde{\gamma}_3) \\ \tilde{H}_i(\mathbf{k}) &= -i\mathbf{k} \times \tilde{U}(\mathbf{k}) / (2\pi)^{3/2} \end{aligned} \right\} \quad (2.80)$$

En el caso de las interacciones de intercambio de largo alcance RKKY, el término  $Ak^2$  tiene que ser reemplazado por  $[J(0) - J(\mathbf{k})]M_s^2/(g\mu_B)^2$ . Las ecuaciones (2.80) contienen las llamadas longitudes de intercambio de los campos externo y dipolar:

$$l_H = \kappa_H^{-1} = \sqrt{\frac{2A}{J_s H_{\text{ext}}}}, \quad l_s = \kappa_s^{-1} = \sqrt{\frac{2A}{J_s M_s}}. \quad (2.81)$$

Si tomamos en cuenta los términos de la energía magnetocristalina y la magnetostrictiva en la ecuación (2.76), se pueden derivar otras dos longitudes de intercambio: el llamado parámetro de pared de dominio y la longitud de intercambio de tensión

$$l_k = \kappa_k^{-1} = \sqrt{\frac{A}{K_1}}, \quad l_\sigma = \kappa_\sigma^{-1} = \sqrt{\frac{2A}{3\lambda_{100}\sigma_{ii}}}. \quad (2.82)$$

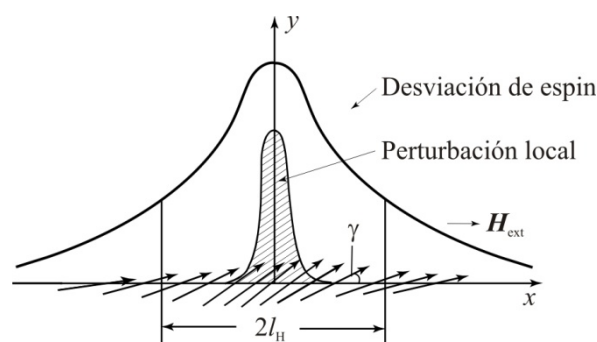
El significado físico de las longitudes de intercambio se hace evidente si consideramos una función tipo  $\delta$  como perturbaciones planas del tipo  $g_i \delta(x)$ , y teniendo en cuenta el torque ejercido por una sola de las energías magnéticas. En el caso de una perturbación plana en el plano  $(x,z)$  y un eje fácil preferido en la dirección  $y$ , la solución de la ecuación (2.76) viene dada por

$$\gamma_i(y) = \gamma_0 e^{-|y|/l_i} \quad (i=1,3) \quad (2.83)$$

donde  $l_i$  corresponde a la longitud de intercambio de mayor peso o dominante. Algunos valores de las longitudes de intercambio a temperatura ambiente se dan en la tabla 2.2, junto con el ancho de pared y las energías utilizando los valores característicos de  $A$ ,  $J_s$ ,  $M_s$ ,  $K_i$ ,  $\lambda_{ijk}$ ,  $\delta_B$ ,  $T_C$  de las tablas 1.1 y 2.1. Según la ecuación (2.83) una perturbación local de la orientación del espín conduce a una desviación extendida del sistema de espines regido por las longitudes de intercambio, como se muestra en la figura 2.4. Existen variaciones más grandes en las longitudes de intercambio  $l_k$  porque el valor de  $K_1$  puede variar sobre 6 órdenes de magnitud, mientras que  $l_s$  sólo varía entre 3 y 10 nm, porque los materiales magnéticos de interés tienen polarizaciones similares desde 0,5 a 2 T y también constantes de intercambio similares entre 10 y 30 pJm<sup>-1</sup>. En general, la longitud de intercambio domina la distribución de espines que conduce al estado de menor energía, es decir, el sistema de espines trata de evitar la excitación de los modos de alta energía y, si esto no es posible debido a las condiciones de contorno, las inhomogeneidades del espín pueden ampliarse o restringirse.

**Tabla 2.2** Longitudes de intercambio, anchos de pared (en nm) y energías específicas de pared de metales de transición, compuestos intermetálicos y óxidos a temperatura ambiente ( $l_H$  determinado para  $H = 1000$  Oe =  $10^6/4\pi$  A/m,  $l_\sigma$  determinado para  $\sigma = 10$  mN/m<sup>2</sup>).

Imán	$l_k$	$l_s$	$l_H$	$l_\sigma$	$\delta_B$	$\gamma_B$ ( $10^{-2}$ J/m <sup>2</sup> )
Hierro ( $\alpha$ -Fe)	21	3,3	15,6	80	220	0,21(100) – 180°
Cobalto (Co)	8,3	4,9	20,4	56	22,3	1,49(0001) – 180°
Níquel (Ni)	42	8,7	16,1	31		0,035(110); (112)
Ni <sub>3</sub> Fe	240	3,7	12,7	51		0,006
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	1,4	2,8	11,2		3,82	2,24
Pr <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	1,4	3,1	14		4,4	3,30
SmCo <sub>5</sub>	0,84	5,3	17,1		2,64	5,71
Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	1,83	4,6	16,6		5,74	3,07
Sm <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	1,18	4,4	14		3,36	4,06
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	4,45	8,3	18,2		13,94	0,57
PtFe	1,26	3,5	13,3		3,95	3,24



**Figura 2.4** Distribución de espines alrededor de una perturbación plana local de la orientación de la magnetización local. La extensión de la perturbación está determinada por la longitud de intercambio predominante, en este caso  $l_H$ .

## 2.4 Endurecimiento magnético (*magnetic hardening*)

Los grandes campos coercitivos de imanes permanentes y, por tanto, el endurecimiento magnético son llevados a cabo alternativamente por dos mecanismos básicos: la inversión de la magnetización por la nucleación de dominios inversos (mecanismo de nucleación) o la reversión de la magnetización por el desplazamiento de paredes de dominio ancladas (mecanismo de anclaje o *pinning*). Para ambos mecanismos de endurecimiento la coercitividad puede ser bien descrita en el marco de la teoría del micromagnetismo por la relación universal [Kronmüller 87a, 03, Sagawa 87b]

$$\mu_0 H_c = \mu_0 \alpha \frac{2K_1}{J_s} - N_{\text{eff}} J_s, \quad (2.84)$$

donde los parámetros  $\alpha$  y  $N_{\text{eff}}$ , que a su vez dependen de los parámetros intrínsecos del material, incluyen la influencia de la microestructura sobre la coercitividad. La microestructura es la razón de la paradoja de Brown, previamente comentada en la sección 2.2.1, que establece que las coercitividades obtenidas experimentalmente son en general meno-

res por un factor de 3 a 5 que el campo de nucleación ideal  $\mu_0 H_N = 2K_1/J_s$  de una partícula esférica monodominio, cuya magnetización se invierte por un proceso de rotación homogénea irreversible ( $\alpha = 1$ ,  $N_{\text{eff}} = 0$  en la ecuación (2.84)).

Dependiendo del tamaño de las partículas, el efecto de la microestructura en la coercitividad puede ser muy diferente (figura I.2). Mientras que en el caso de endurecimiento por nucleación (rango monodominio) las imperfecciones cristalinas reducen la coercitividad, en el caso de endurecimiento por anclaje (rango multidominio) las imperfecciones incrementan la coercitividad, debido al efecto de inmovilizar las paredes de dominio. En la actualidad, generalmente se acepta que en  $(\text{Nd,Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{SmCo}_5$  y en los imanes de ferrita convencionales el mecanismo de nucleación regula la coercitividad, mientras que en imanes de tipo  $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$  los procesos de anclaje de paredes de dominio son dominantes.

Para ambos mecanismos de endurecimiento, el factor de desmagnetización  $N_{\text{eff}}$  se debe al incremento local de los campos dispersos, que se producen en los bordes y esquinas de los granos y que ya no pueden ser descritos por los factores de desmagnetización  $N_{\perp}$  y  $N_{\parallel}$ .

### 2.4.1 Nucleación

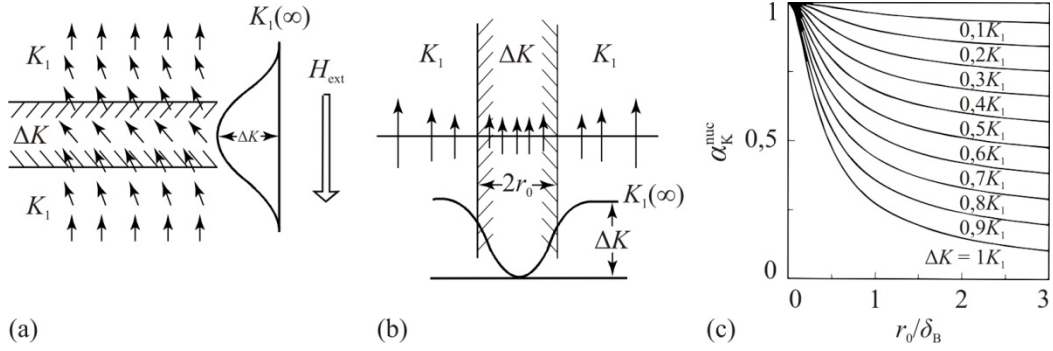
La nucleación se inicia en regiones de borde inhomogéneas y ocurre sólo para imanes que consisten de nanopartículas de un solo dominio o de partículas multidominio en la escala micrométrica con una densidad de defectos pequeños. Estas últimas partículas se comportan (una vez saturadas) como partículas monodominio hasta llegar a la coercitividad, siempre que su campo de nucleación sea mucho mayor que el campo de desmagnetización macroscópico. En el caso de endurecimiento por nucleación el parámetro microestructural  $\alpha$  puede subdividirse en tres parámetros  $\alpha = \alpha_K \alpha_{\psi} \alpha_{\text{ex}}$  donde cada parámetro se describe de la siguiente manera:

**a. Nucleación en regiones magnéticamente inhomogéneas (parámetro  $\alpha_K$ ):** La estructura cristalina de los granos magnéticamente duros no es perfecta en todo el grano. Existen regiones donde la superficie de la red atómica está distorsionada por tensiones y/o la estequiometría ha cambiado debido a procesos difusivos, especialmente cuando coexisten diferentes fases vecinas. Como consecuencia, la anisotropía del cristal se ve localmente reducida en la superficie de algunas regiones, lo cual conduce a una reducción del campo de nucleación por un factor  $\alpha_K$  (como las regiones inhomogéneas influyen a  $K_1$  con mayor intensidad que a  $J_s$  o  $A$ , los dos últimos parámetros pueden ser considerados como constantes). Para el modelo de potencial unidimensional se tiene que

$$K_1(z) = K_1(\infty) - \frac{\Delta K}{\cosh^2(z/r_0)}, \quad (2.85)$$

donde  $K_1 = K_1(\infty)$  es la constante de anisotropía dentro del grano,  $\Delta K$  denota la reducción relativa en la superficie del grano y  $2r_0$  describe la extensión del defecto magnético; este modelo se ilustra en la figura 2.5 (a, b). El parámetro microestructural para un borde de grano planar  $\alpha_K$  ha sido calculado analíticamente por Kronmüller (1987) a partir de las ecuaciones micromagnéticas





**Figura 2.5** Nucleación de un dominio invertido dentro de una fase intergranular plana de anisotropía reducida de ancho  $2r_0$ : (a) Líneas perpendiculares a la dirección del campo aplicado. (b) Líneas paralelas a la dirección del campo aplicado. (c) Parámetro microestructural  $\alpha_K$  como una función de  $r_0/\delta_B$  para  $\Delta K$  diferentes.

$$\alpha_K = 1 - \frac{\delta_B^2}{4\pi^2 r_0^2} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{4\pi^2 r_0^2}{\delta_B'^2}} \right)^2 = \begin{cases} 1 - \pi^2 \frac{\delta_B^2}{\delta_B'^4} & \text{para } r_0 \ll \delta_B \\ \frac{1}{\pi} \frac{\delta_B^2}{\delta_B'} \frac{1}{r_0} + \frac{K_1 - \Delta K}{K_1} & \text{para } 2\pi r_0 \geq \delta_B \\ \frac{K_1 - \Delta K}{K_1} & \text{para } r_0 \gg \delta_B \end{cases} \quad (2.86)$$

donde  $\delta_B = \pi\sqrt{A/K_1(\infty)}$  es la anchura de la pared de cristal perfecto y  $\delta_B' = \pi\sqrt{A/\Delta K}$  corresponde a la anchura de una pared ficticia de un material con anisotropía  $\Delta K$ . Para  $\Delta K \approx K_1$  los tres casos límite están dados por

$$\alpha_K = \begin{cases} 1 - \pi^2 r_0^2 / \delta_B^2 & \text{para } r_0 \ll \delta_B \\ \delta_B / \pi r_0 & \text{para } 2\pi r_0 \geq \delta_B \\ 0 & \text{para } r_0 \gg \delta_B \end{cases}$$

El campo de la nucleación en el primer límite corresponde aproximadamente al campo de nucleación ideal y en el tercer límite al campo de nucleación de la región inhomogénea (magnéticamente blanda). Para el segundo límite el campo de nucleación se escribe

$$H_N = \frac{2K_1}{J_s} \frac{\delta_B}{\pi r_0} - \frac{N_{\text{eff}} J_s}{\mu_0} = \frac{\gamma_B}{2J_s r_0} - \frac{1}{\mu_0} N_{\text{eff}} J_s, \quad (2.87)$$

donde  $\gamma_B = 4\sqrt{AK_1}$  describe la energía de la pared por unidad de área. En la figura 2.5 (c),  $\alpha_K$  se presenta como una función de  $r_0/\delta_B$  para  $\Delta K$  como parámetro.

**b. Campo de nucleación de granos desalineados (parámetro  $\alpha_\psi$ ):** Si el campo magnético se aplica en función de un ángulo  $\psi_0$  con respecto al eje negativo  $c$  de una partícula monodominio uniaxial, el campo de nucleación se reduce en un factor  $\alpha_\psi$ . Debido a la desalineación, el ciclo de histéresis muestra desviaciones de la forma rectangular ideal como se muestra en la figura 2.6 (a). La polarización espontánea comienza inme-

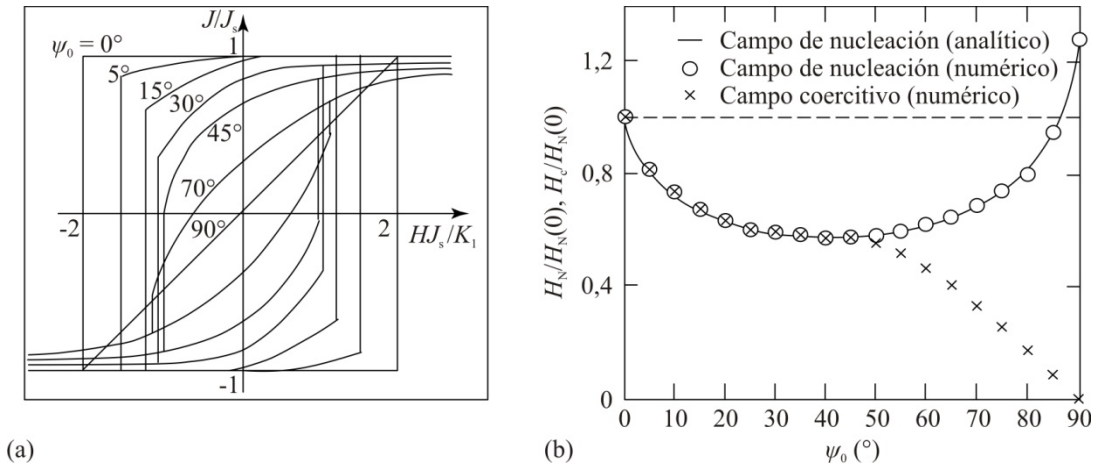
diatamente a girar de forma reversible hasta que el ángulo de giro alcanza el ángulo crítico  $\theta_N$  [Stoner 48; Kronmüller 87b]

$$\theta_N = \arctan \sqrt[3]{\tan \psi_0} + \frac{2}{3} \frac{K_2}{K_1 + (N_{\parallel} - N_{\perp}) J_s^2 / (2\mu_0)}, \quad (2.88)$$

donde la polarización espontánea gira de manera irreversible en una dirección cerca de la dirección del campo aplicado. El parámetro microestructural  $\alpha_\psi$  ha sido determinado por Stoner-Wohlfarth para  $K_2 = 0$  [Stoner 48] y por Kronmüller para  $|K_1| > 4|K_2|$  [Kronmüller 87] y está dado por

$$\alpha_\psi = \frac{H_N(\psi_0)}{H_N(0)} = \frac{1}{\left[ (\cos \psi_0)^{2/3} + (\sin \psi_0)^{2/3} \right]^{3/2}} \times \left[ 1 + \frac{2K_2}{K_1 + (N_{\parallel} - N_{\perp}) J_s^2 / (2\mu_0)} \frac{(\tan \psi_0)^{2/3}}{1 + (\tan \psi_0)^{2/3}} \right], \quad (2.89)$$

las fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{SmCo}_5$ , y  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  cumplen la condición  $|K_1| > 4|K_2|$  para  $T < T_C$ .



**Figura 2.6** (a) Ciclos de histéresis de una partícula monodominio en función del ángulo de desorientación  $\psi_0$  [Stoner 48]. Para  $\psi_0 = 90^\circ$  la inversión de la magnetización se realiza mediante rotaciones irreversibles ( $H_c(90^\circ) = 0$ ). (b) Dependencia angular del campo de nucleación y el campo coercitivo de una esfera de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  en unidades reducidas ( $\alpha_\psi = H_N/H_N(0)$ ).

La dependencia angular del parámetro microestructural  $\alpha_\psi$  se muestra en la figura 2.6 (b) para una partícula esférica de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  a temperatura ambiente. En consecuencia, el campo de nucleación muestra un mínimo para un ángulo de desorientación  $\psi_0 \approx 45^\circ$ . Este campo de nucleación mínimo  $H_N^{\min}$  ha sido derivado de manera explícita por Martinek y Kronmüller (1990)

$$H_N^{\min} = \frac{1}{2\sqrt{2}J_s} \left[ K_1 + \frac{K_2}{4} \left( W - \frac{K_1}{K_2} + 3 \right) \right] \times \sqrt{W \left( \frac{K_1}{K_2} + 1 \right) - \left( \frac{K_1}{K_2} \right)^2 - \frac{2K_1}{K_2} + 3}, \quad (2.90)$$

con

$$W = \pm \sqrt{\left(\frac{K_1}{K_2} + 1\right)^2} + 8, \quad (2.91)$$

donde el signo (+) está dado para  $K_2 > 0$  y  $K_1 > -2K_2$  y el signo (-) para  $K_2 < 0$  y  $K_1 > 0$ . Para valores pequeños de  $|K_2|$  ( $|K_2| < 0,25 |K_1|$ ) el campo de nucleación mínimo de una partícula esférica está dado aproximadamente por

$$H_N^{\min} = \frac{K_1 + K_2}{J_s}. \quad (2.92)$$

También se presenta en la figura 2.6 (b) la dependencia angular correspondiente al campo coercitivo  $H_c/H_N(0)$ , que coincide con la dependencia angular del campo de nucleación sólo para  $\psi_0 < \pi/4$ , pero disminuye para  $\psi_0 > \pi/4$  según a  $H_c = K_1/J_s \sin(2\psi_0)$  mientras la nucleación tiene lugar en el tercer cuadrante. En el caso de imanes isotrópicos (desacoplados) con una distribución isotrópica de ejes fáciles, debe tomarse para  $\alpha_\psi$  la media de todos los ángulos de desalineamiento  $\psi_0$ . Ya que  $\langle \alpha_\psi \rangle$  es del orden de 0,53 en el rango de  $30^\circ < \psi_0 < 60^\circ$ , que corresponde aproximadamente al valor mínimo  $\alpha_\psi^{\min} \approx 0,5$  en  $\psi_0 = \pi/4$  en la ecuación (2.84),  $\alpha_\psi$  puede ser sustituido por  $\alpha_\psi^{\min} = (K_1 + K_2)/(2K_1) \approx 0,5$  o  $\alpha_\psi(2K_1/J_s)$  por  $H_N^{\min}$ .

**c. Campo de nucleación de granos acoplados por intercambio (parámetro  $\alpha_{ex}$ ):** En el caso del acoplamiento por intercambio entre los granos, la coercitividad se reduce aún más en comparación con los granos desacoplados. Las fuentes posibles que pueden contribuir a esta disminución de  $H_c$  son el efecto de la anisotropía aleatoria y granos muy desalineados. El efecto de la anisotropía aleatoria resulta en una reducción de la constante de anisotropía efectiva. Este efecto se hace importante si el tamaño de grano  $D$  es menor que el ancho de la pared de dominio  $\delta_B = \pi(A/K_1)^{1/2}$ . Sin embargo, como en general en el caso de materiales magnéticamente duros la condición  $D < \delta_B$  no se cumple ( $\delta_B < 5$  nm,  $D \approx 10 - 20$  nm), el efecto de la anisotropía aleatoria no puede volverse efectivo. En el caso de granos muy desalineados ( $\pi/4 \leq \psi_0 \leq \pi/2$ ) la coercitividad disminuye a cero con el aumento del ángulo de desalineamiento  $\psi_0$  (figura 2.6 (b)) y la inversión de la magnetización de esos granos se realiza principalmente por rotaciones reversibles. Debido al acoplamiento de intercambio, los granos fuertemente desalineados inducen una rotación de la polarización espontánea  $J_s$  dentro de los granos vecinos, de forma tal que la inversión de magnetización se mejora, incluso en granos bien orientados desde que el ángulo crítico  $\theta_N$  se alcanza ya para campos más pequeños. Por lo tanto, el proceso de inversión en granos acoplados por intercambio es un proceso colectivo donde un grupo (*cluster*) de granos se desmagnetiza por efecto del grano de mayor desalineamiento. Como el campo coercitivo medio de granos fuertemente desalineados es del orden de  $0,25(2K_1/J_s)$  el parámetro microestructural  $\alpha_{ex}$  está dado aproximadamente por 0,5.

**d. Análisis micromagnético de los procesos de nucleación:** El análisis micromagnético de los procesos de nucleación y la dependencia con la temperatura de la coercitividad, parte de la ecuación (2.84). En general, los granos con los valores más pequeños de

$H_c$ , es decir, los granos caracterizados por  $\alpha_{\psi}^{\min}$ ; con  $H_N^{\min} = \alpha_{\psi}^{\min} H_N$  la ecuación (2.84) puede ser reescrita como

$$\mu_0 H_c = \alpha_K \alpha_{ex} \mu_0 H_N^{\min} - N_{eff} J_s. \quad (2.93)$$

En consecuencia, si el proceso que domina la inversión de la magnetización es la nucleación de dominios inversos, graficando los valores dependientes de la temperatura  $\mu_0 H_c(T)/J_s(T)$  versus los valores dependientes de la temperatura  $\mu_0 H_N^{\min}(T)/J_s(T)$  se obtiene una línea recta. La pendiente y la intersección con el eje vertical de la línea recta corresponden a los parámetros microestructurales  $\alpha_K \alpha_{ex}$  y  $N_{eff}$ , respectivamente, en el caso de parámetros microestructurales independientes de la temperatura. Luego,  $\mu_0 H_c(T)/J_s(T)$  resulta de las mediciones del ciclo de histéresis a diferentes temperaturas en el rango de temperatura ferromagnético, mientras que  $\mu_0 H_N^{\min}(T)/J_s(T)$  está determinado por los parámetros intrínsecos del material  $J_s$ ,  $K_1$  y  $K_2$  bien conocidos para monocristales.

La validez del modelo de nucleación se ha demostrado para un gran número de diferentes imanes permanentes, y también ha sido probado con éxito en imanes permanentes basados en  $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $Sm_2Fe_{17}N_x$  y  $Sm_{2+\delta}Fe_{14}Ga_2C_2$  [Bauer 96, Billoni 04, Kronmüller 03a].

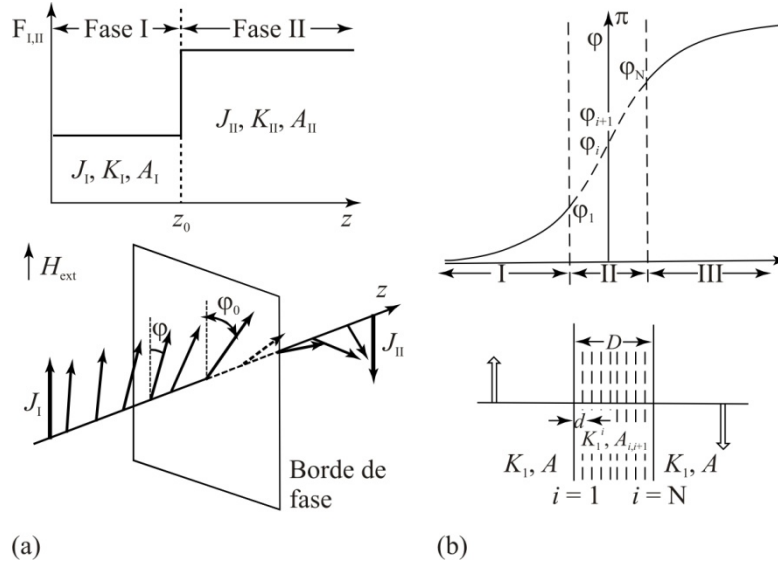
### 2.4.2 Anclaje (*pinning*)

El anclaje (*pinning*) está relacionado con la existencia de inhomogeneidades magnéticas dentro de los granos, actuando como centros de anclaje para el movimiento de las paredes de dominio. Los centros de anclaje son más eficaces cuando el área entera de la pared está involucrada, como lo es en el caso de los defectos planares o las precipitaciones. Estos defectos se denominan repulsivos (atractivos) para las paredes de dominio cuando la energía de su pared es mayor (o menor) que la energía de la matriz circundante. En el caso de endurecimiento por anclaje, el parámetro microestructural  $\alpha = \alpha_{K,pin} \alpha_{\psi,pin}$ , es una medida de la fuerza de anclaje y se puede subdividir en dos parámetros: el parámetro  $\alpha_{\psi,pin}$  que denota la desorientación de los granos y está dado por  $\alpha_{\psi,pin} = 1/\cos\psi_0$  [Kronmüller 88] donde  $\psi_0$  es de nuevo el ángulo entre el campo aplicado y el eje  $c$  negativo, y el parámetro  $\alpha_{K,pin}$  correspondiente a la naturaleza magnetocristalina de la inhomogeneidad.

**a. Anclaje por bordes de fase:** En el borde de la fase  $z = z_0$ , los parámetros intrínsecos del material  $J_s$ ,  $K_1$  y  $A$  cambian abruptamente de los parámetros de la fase magnéticamente más blanda I a los parámetros de la fase magnéticamente más dura II. Una pared de dominio caracterizada por el ángulo azimutal  $\varphi_0$  de  $J_s$  en  $z_0$  es empujada por un campo magnético aplicado contra el borde de la fase y se mueve espontáneamente de la fase I a la fase II cuando se alcanza la coercitividad (figura 2.7). Minimizando la energía total de esta configuración de pared de dominio, la coercitividad resulta [Kronmüller 02]

$$\mu_0 H_c = \mu_0 \frac{2K_I^{\text{II}}}{J_s^{\text{II}}} \frac{1 - \epsilon_K \epsilon_A}{(1 + \sqrt{\epsilon_A \epsilon_J})^2} \quad (2.94)$$

y para el ángulo  $\varphi_0^{\text{crit}}$  se verifica



**Figura 2.7** (a) Modelo micromagnético de un límite de fase ideal con cambios bruscos en las constantes del material y configuración de espín de una pared de dominio presionada contra el borde de fase. (b) Modelo discreto de la interacción de una pared de dominio con un defecto planar estrecho de  $N$  planos de la red.

$$\cos \varphi_0^{\text{crit}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_J} - 1}{\sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_J} + 1}, \quad (2.95)$$

con las relaciones  $\varepsilon_A = A^I/A^{II}$ ,  $\varepsilon_K = K_1^I/K_1^{II}$ , y  $\varepsilon_J = J_s^I/J_s^{II}$ . El campo coercitivo se anula para  $\varepsilon_K \varepsilon_A = 1$  y en particular para  $\varepsilon_A = \varepsilon_K = 1$ , es decir, si la fase I y la fase II son equivalentes con respecto a  $K_1$  y  $A$ . Para  $\varepsilon_J \varepsilon_A = 1$  el ángulo crítico se convierte en  $\varphi_0^{\text{crit}} = \pi/2$ , es decir, partes iguales de la pared de dominio de  $180^\circ$  se encuentran en la fase I y la fase II. Si la fase I corresponde a una fase magnéticamente blanda ( $\varepsilon_K = 0$ ),  $H_c$  está dado por

$$\mu_0 H_c = \mu_0 \frac{2K_1^{II}}{J_s^{II}} \frac{1}{(1 + \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_J})^2}. \quad (2.96)$$

En los materiales magnéticos duros, grandes polarizaciones espontáneas y altas temperaturas de Curie garantizan altos valores del producto energético y excelentes estabilidades térmicas. Las condición adecuada por lo tanto es  $\varepsilon_J = \varepsilon_A = 1$ , para la cual el campo coercitivo se escribe como

$$\mu_0 H_c = \mu_0 \frac{2K_1^{II}}{J_s^{II}} (1 - \varepsilon_K) \quad (2.97)$$

y se hace máximo para  $\varepsilon_K = 0$ , correspondiendo luego a un cuarto del campo de nucleación ideal.

**b. Anclaje por defectos planares estrechos:** Un defecto planar estrecho se compone de  $N$  planos individuales del cristal separados por una distancia  $d$ . Su extensión  $r_0 = Nd$  es menor que el ancho de la pared de dominio y cada plano se caracteriza por una constante

de anisotropía local  $K_1^i$  y una constante de intercambio local  $A_{i,i+1}$ . Para el cálculo del campo coercitivo, la pared de dominio se divide en tres regiones como se ilustra en la figura 2.7 (b). Entonces, las regiones no perturbadas I y III (constante de anisotropía  $K_1$ , constante de intercambio  $A$ ) pueden ser tratadas por la teoría continua del micromagnetismo [Kronmüller 73, Friedberg 75], mientras que en la región II, que contiene el defecto, los planos individuales del cristal son tratados por el modelo discreto de Heisenberg [Hilzinger 75, 77]. la minimización de la energía total de esta configuración plana conduce a la siguiente coercitividad

$$\begin{aligned}\mu_0 H_c &= \mu_0 \frac{\pi}{3\sqrt{3}} \frac{2K_1}{J_s} \alpha_{\psi,\text{pin}} \frac{d}{\delta_B} \left| \sum_{i=1}^{N-1} \left( \frac{A}{A_{i,i+1}} - \frac{K_1^i}{K_1} \right) \right| - N_{\text{eff}} J_s \\ &= \mu_0 \alpha_{\psi,\text{pin}} \alpha_{K,\text{pin}} \frac{2K_1}{J_s} - N_{\text{eff}} J_s.\end{aligned}\quad (2.98)$$

Si los parámetros del material de todas las capas perturbadas son idénticos ( $K_1^i = K_1^*$ ,  $A_{i,i+1} = A^*$ ) la ecuación (2.98) resulta

$$\mu_0 H_c = \mu_0 \frac{\pi}{3\sqrt{3}} \frac{2K_1}{J_s} \alpha_{\psi,\text{pin}} \frac{Nd}{\delta_B} \left| \frac{A}{A^*} - \frac{K_1^*}{K_1} \right| - N_{\text{eff}} J_s \quad (2.99)$$

y el parámetro  $\alpha_{K,\text{pin}}$  aumenta linealmente con el incremento de  $r_0/\delta_B$  (figura 2.9).

**c. Anclaje por defectos planares extendidos:** Si la extensión del defecto planar  $r_0$  es mayor que el ancho de la pared de dominio  $\delta_B$  el campo coercitivo está dado por

$$\mu_0 H_c = \mu_0 \frac{1}{2J_s} \alpha_{\psi,\text{pin}} \left. \frac{d\gamma_B(z)}{dz} \right|_{\text{max}} - N_{\text{eff}} J_s \quad (2.100)$$

donde  $d\gamma_B(z)/dz|_{\text{max}}$  describe la pendiente máxima de la energía de la pared  $\gamma_B(z) = 4[AK_1(z)]^{1/2}$ . Para un cambio lineal de  $\gamma_B(z)$  entre dos fases I y II,  $d\gamma_B(z)/dz|_{\text{max}}$  está dado por  $|\gamma_{\text{I}} - \gamma_{\text{II}}|/r_0$ . Para el potencial modelo de la ecuación (2.85) la coercitividad dada por la ecuación (2.100) resulta en

$$\mu_0 H_c = \mu_0 \frac{2K_1(\infty)}{J_s} \frac{2\delta_B}{3\pi r_0} \alpha_{\psi,\text{pin}} - N_{\text{eff}} J_s = \mu_0 \frac{\gamma_B}{3J_s} \frac{1}{r_0} \alpha_{\psi,\text{pin}} - N_{\text{eff}} J_s \quad (2.101)$$

con  $\alpha_{K,\text{pin}} = 2\delta_B/(3\pi r_0)$ , es decir, a medida que  $r_0/\delta_B$  aumenta, el parámetro  $\alpha_{K,\text{pin}}$  disminuye de acuerdo con una ley  $1/r_0$  (ver figura 2.9 en la sección 2.4.3).

**d. Curvatura de la pared de dominio:** Si un defecto planar se interrumpe, las paredes de dominio pueden curvarse y pasar la inhomogeneidad cuando el campo aplicado alcanza un valor crítico. Según Kronmüller y Hilzinger (1976) en el caso de una interrupción de largo  $d_{\text{il}}$  y procesos de curvatura unidimensional, la coercitividad está dada por

$$\mu_0 H_c = \mu_0 \frac{\pi}{\sqrt{2J_s^{\text{defecto}}}} \gamma^{\text{matriz}} \frac{1}{d_{\text{il}}}. \quad (2.102)$$

e. *Anclaje débil y anclaje fuerte*: En condición de anclaje débil la pared se desplaza sin deformarse. Cualquier deformación de la pared tendiente a minimizar la energía de interacción con los centros de anclaje, resulta inconveniente por el incremento de energía asociado a una mayor extensión de la pared. En una primera aproximación la condición que debe satisfacer un material para encontrarse en el régimen de anclaje débil [Gaunt 83]<sup>1</sup>:

$$\beta_0 = \frac{3f}{2\pi\gamma 4b} < 1 \quad (2.103)$$

donde  $f$  es la fuerza máxima que ejerce cada anclaje,  $\gamma$  la energía por unidad de área de la pared y  $4b$  es una longitud que determina el alcance del centro de anclaje. Desde el punto de vista del anclaje de paredes el campo coercitivo puede ser estimado como el campo para el cual pequeños incrementos del campo dan como resultado una variación apreciable en la posición de las paredes. Este campo crítico  $H_0$  en el caso de anclaje débil resulta [Gaunt 83]:

$$H_0 = \frac{8f^2\rho}{31\gamma J_{\text{sat}}} \left( \frac{\delta}{4b} \right)^2 \quad (2.104)$$

donde  $\rho$  es la densidad de centros de anclaje,  $\delta$  es el ancho de la pared ( $\delta \leq 4b$ ) y  $J_{\text{sat}}$  la polarización de saturación.

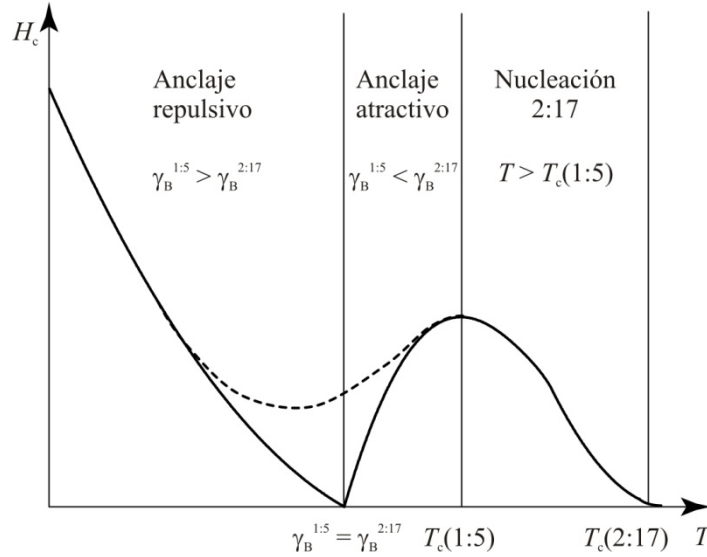
Si la condición  $d\gamma/dz = 2J_{\text{sat}}H_a$  (donde  $z$  es el desplazamiento de la pared con respecto a su posición de equilibrio para  $H_a = 0$ ) no se satisface, el sistema se encuentra en el régimen de anclaje fuerte y las paredes se curvan antes de desanclarse. En este caso la energía adicional que implica curvar las paredes se compensa con una disminución en la energía de interacción de la pared con los centros de anclaje. El campo crítico de inversión en este régimen es:

$$H_0 = \frac{3f^2\rho}{4\pi\gamma J_{\text{sat}}}. \quad (2.105)$$

f. *Análisis micromagnético de los procesos de anclaje*: En el caso de imanes duros de  $\text{Sm}_2(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zr})_{17}$  de alta temperatura, la dependencia de la temperatura de  $H_c$  está estrechamente conectada a los parámetros magnéticos del material para las fases de la partición 2:17 y la pared de la partición 1:5. Información acerca de estos parámetros del material se obtiene a partir del análisis de la distribución de los cinco elementos Co, Sm, Fe, Cu y Zr dentro y en las paredes de las particiones y que ha sido realizado a través de mediciones de energía dispersiva de Rayos X de alta resolución (EDX) [Goll 00b, 04].

Una descripción cuantitativa de  $H_c(T)$  comienza a partir de la ecuación (2.94). Con las dependencias de la temperatura de los parámetros intrínsecos del material  $J_s$ ,  $K_1$ , y  $A$  para la partición 2:17 (índice I) y la pared de la partición 1:5 (índice II)

<sup>1</sup> Esta estimación no considera los efectos desmagnetizantes asociados a la curvatura de las paredes, pero es apropiada cuando la densidad de centros de anclaje es elevada.



**Figura 2.8** Esquema de la dependencia con la temperatura de  $H_c(T)$  de acuerdo con la ecuación (2.104) que muestra los tres rangos: los correspondientes a los anclajes repulsivos y atractivos como así también el debido a la nucleación de alta temperatura.

$$\begin{aligned}
 J_s^{I,II}(T) &= c_J^{I,II} \left(1 - T/T_C^{I,II}\right)^\beta; \\
 K_1^{I,II}(T) &= c_K^{I,II} \left(1 - T/T_C^{I,II}\right)^{3\beta}; \\
 A^{I,II}(T) &= c_A^{I,II} \left(1 - T/T_C^{I,II}\right)^{2\beta},
 \end{aligned} \tag{2.106}$$

donde  $\beta$  representa el exponente crítico ( $\beta = 0,5$ : teoría de campo molecular,  $\beta = 0,365$ : modelo de Heisenberg) y  $c_x^{I,II}$  está relacionado con las constantes del material a  $T = 0$ , la coercitividad puede ser reescrita como [Kronmüller 03b]

$$\mu_0 H_c(T) = \mu_0 \frac{2c_K^{I,II}}{c_J^{I,II}} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{2\beta} \frac{1 - \varepsilon_{KA} \left(\frac{1-T/T_C^I}{1-T/T_C^{II}}\right)^{5\beta}}{\left\{1 + \left[\varepsilon_{AJ} \left(\frac{1-T/T_C^I}{1-T/T_C^{II}}\right)^{3\beta}\right]^{1/2}\right\}^2} \tag{2.107}$$

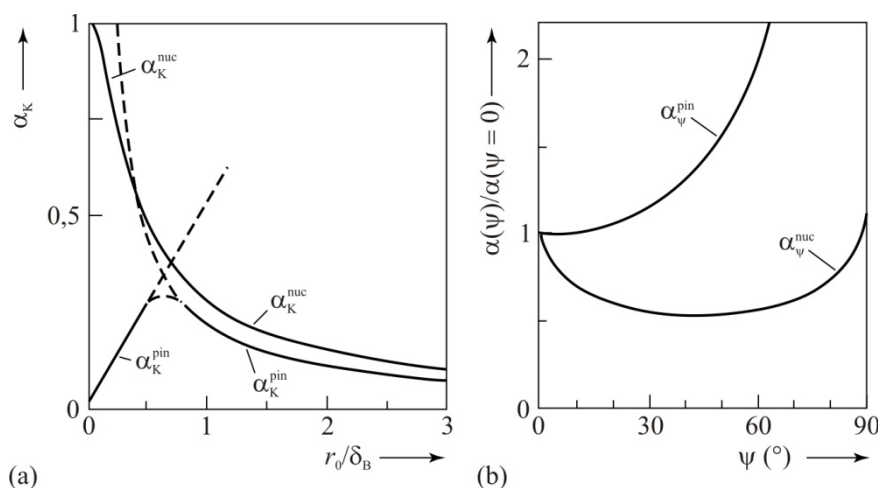
con los parámetros  $\varepsilon_{KA} = c_K^I c_A^I / c_K^{II} c_A^{II}$  y  $\varepsilon_{AJ} = c_A^I c_J^I / c_A^{II} c_J^{II}$ . La expresión permite un estudio cuantitativo de la dependencia de la temperatura de  $H_c$  (figura 2.8). Como en general,  $\varepsilon_{KA} < 1$ ,  $\varepsilon_{AJ} > 1$  y  $T_C^I > T_C^{II}$  se cumple, existen dos temperaturas de cruce. A bajas temperaturas ( $\varepsilon_A \varepsilon_K < 1$ ,  $\varepsilon_A \varepsilon_J \approx 1$ )  $H_c$  está determinado por anclajes repulsivos en las paredes de las particiones, que conducen a una disminución monótona de  $H_c$  con el aumento de la temperatura. A temperaturas intermedias los anclajes repulsivos se transforman en anclajes atractivos en las paredes de las particiones para  $\varepsilon_{KA} < 1$ ,  $\varepsilon_{AJ} = 1$  con  $K_1^{II}$  cada vez más pequeño que  $K_1^I$  debido a que  $T_C^I > T_C^{II}$  se cumple. En este rango de temperatura, los índices I y II deben intercambiarse en las ecuaciones (2.106) y (2.107) y  $H_c(T)$  puede aumentar hasta un valor máximo en  $T = T_C^I$ . En la temperatura de Curie de la fase de la pared de la partición, los granos en la matriz se convierten en partículas monodominio magnéticamente aisladas por las delgadas paredes paramagnéticas de la partición. En consecuencia,



para temperaturas mayores el campo coercitivo está determinado por el campo de nucleación  $(2K_1^{2:17}/J_s^{2:17})\alpha$  de las particiones 2:17 y por lo tanto disminuye.

### 2.4.3 Comparación de los mecanismos de endurecimiento

El tipo de mecanismo de endurecimiento se puede determinar, en principio, a partir de la dependencia de la coercitividad con la temperatura. En la figura 2.9, los parámetros microestructurales  $\alpha_K$  y  $\alpha_\psi$  se comparan entre sí para el mecanismo de nucleación y de anclaje. Mientras que para  $\alpha_K > 0,3$  la nucleación es el único mecanismo de inversión que puede ocurrir, para  $\alpha_K < 0,3$  tanto la nucleación como el anclaje pueden tener lugar. En consecuencia, la coercitividad máxima en imanes endurecidos por anclaje es del 30% del campo de nucleación ideal. En el caso del parámetro microestructural  $\alpha_\psi$ , con el incremento del ángulo de desorientación  $\psi$  la coercitividad aumenta en imanes endurecidos por anclaje y muestra un mínimo en  $\psi_0 = 45^\circ$  para imanes endurecidos por nucleación.



**Figura 2.9** (a) Comparación de los parámetros  $\alpha_K$  para anclaje y nucleación en defectos planares de espesor  $r_0$  como una función de  $r_0/\delta_B$  [Kronmüller 88]. (b) Comparación de los parámetros  $\alpha_\psi$  para anclaje y nucleación como una función del ángulo de desorientación  $\psi_0$  [Kronmüller 87b, 88].

Otra característica distintiva es la curva de magnetización inicial. Pues, para imanes endurecidos por anclaje, la magnetización aumenta más lentamente para pequeños campos aplicados debido al anclaje de las paredes de dominio, mientras que la magnetización se incrementa rápidamente para imanes endurecidos por nucleación, consistente de partículas multidominio en estado térmicamente desmagnetizado. En consecuencia, en este último caso la saturación se alcanza para campos más pequeños.



## Capítulo 3

# Efecto del tiempo en la magnetización

---

### Introducción

Las descripciones de los diferentes procesos de magnetización discutidos en el capítulo anterior no consideran el efecto del tiempo ni de las fluctuaciones térmicas *i.e.* se asume que la temperatura es cero y que la histéresis es independiente de la velocidad de variación del campo aplicado. Bajo el nombre de efecto magnético secundario (*magnetic after-effect*) o retraso temporal en la magnetización o viscosidad magnética, se incluye todo lo que está conectado con la influencia del tiempo en los fenómenos de magnetización en los cuerpos ferromagnéticos, con las siguientes excepciones: (a) la influencia de la inductancia de la muestra, (b) las corrientes *eddy* o parásitas (c) la relajación irreversible de la microestructura química o topológica, y (d) los fenómenos de relajación con escalas de tiempo características menores que  $10^{-5}$  s. Fenómenos de relajación magnética en lapsos más cortos están dominados por la excitación y la amortiguación de las ondas de espín, el movimiento rápido de las paredes de dominio, etc.

La evidencia experimental distingue al menos cuatro categorías de efectos secundarios magnéticos llamados (a) *after-effect* reversible o difusivo, (b) *after-effect* irreversible o por fluctuaciones térmicas, (c) *after-effect* anómalo, y (d) efecto túnel cuántico de la magnetización. Dependiendo del material investigado y de la prehistoria magnética específica de las muestras, diversos tipos de dependencias con el tiempo se han observado para la relajación lenta de la magnetización.

El *after-effect* reversible o difusivo está asociado con los átomos de impurezas o huecos en la red ferromagnética y se observa sólo en determinadas sustancias. En el caso del  $\alpha\text{Fe(C)}$  los átomos de carbono ocupan espacios intersticiales en la red *bcc*, modificando a nivel local la anisotropía magnetocristalina en una determinada dirección. Cuando la magnetización se cambia rápidamente debido a un cambio en el campo magnético aplicado, los átomos de carbono difunden relativamente lento a una nueva posición. Esto se traduce en un cambio lento de la anisotropía magnética local y, en consecuencia, en un cambio más lento de la magnetización. El *after-effect* difusivo también se produce si la magnetización es cambiada en forma reversible por el campo magnético. Si en tal caso, el campo se invierte a su valor antiguo, los átomos de impurezas difunden de vuelta a su antigua posición y la magnetización también relaja a su valor anterior. Por lo tanto, este efecto se llama el *after-effect* reversible [Kronmüller 68].

El *after-effect* irreversible o por fluctuaciones térmicas ocurre en todas las sustancias ferromagnéticas y es dominante en los materiales magnéticos permanentes (imanes). En este caso los defectos estructurales se asumen inmóviles, y es la estructura magnética la que sufre modificaciones con la finalidad de reducir la energía magnética.

El *after-effect* magnético anómalo es el comportamiento no monótonico de la magnetización dependiente del tiempo. La magnetización se incrementa, alcanza un valor máximo, y a continuación disminuye, *i.e.* después de una secuencia de saltos de campo  $\Delta H_i$ , con  $i = 1, 2, \dots, m$ , la tasa  $dJ(t)/dt$  puede tener un signo distinto que el correspondiente al último salto de campo  $\Delta H_m$ , o  $J(t)$ .

La mayoría de los resultados experimentales en experimentos de viscosidad sugieren que el *after-effect* magnético reversible, así como el irreversible se basan en procesos térmicamente activados y, en consecuencia, ambos efectos deberían desaparecer a muy bajas temperaturas. Contrariamente a esta predicción, la viscosidad magnética  $S$  no va a cero, pero se aproxima a un valor constante finito a bajas temperaturas y se supone que la razón de esta observación es el efecto túnel cuántico a través de las barreras de potencial.

En este capítulo se discuten los efectos térmicos del *after-effect* irreversible pues, como se verá, estos efectos proveen información sobre los mecanismos de magnetización.

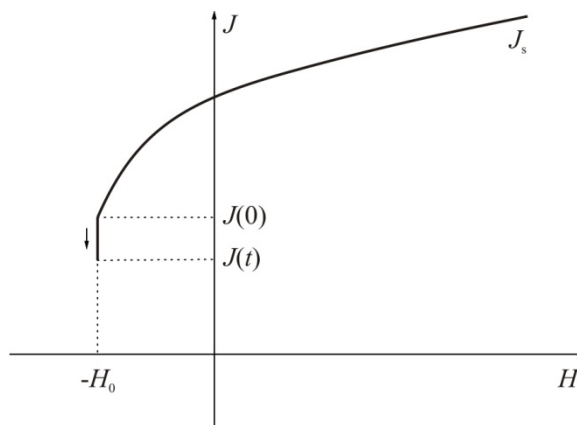
### 3.1 Viscosidad magnética

La viscosidad magnética es el resultado de la aproximación de un sistema magnético a su equilibrio termodinámico. Si el sistema se encuentra en equilibrio, eso significa que la probabilidad de estar en la vecindad de un estado de energía libre mínima debería ser alta. Cuando la energía tiene una estructura complicada, es decir, con la existencia de múltiples mínimos locales, el sistema puede permanecer atrapado en esos mínimos locales de energía por tiempos largos y las fluctuaciones térmicas posibilitan cambios en el sistema a estados vecinos. Esta secuencia de cambios de estados, saltos de Barkhausen térmicamente activados, le permite al sistema moverse progresivamente hacia estados de menor energía y modificar en consecuencia su magnetización. La velocidad en que se efectúa este proceso depende de la estructura particular del paisaje energético y de la temperatura, es decir que depende de la distribución de mínimos de energía, de las barreras de activación que debe superar y la energía térmica de activación que el sistema dispone para realizar los saltos de Barkhausen.

La relajación térmica tiene consecuencias fácilmente observables; una es que la magnetización de un material magnético decae con el tiempo, incluso si se aplica un campo magnético externo constante. Otra consecuencia es que la forma del lazo de histéresis depende de la tasa de variación temporal del campo aplicado (velocidad de campo), obteniéndose diferentes valores de coercitividad, magnetización de remanencia y saturación. Esto se debe a que la velocidad de variación del campo aplicado modifica el tiempo que el sistema permanece enfrente de una dada barrera energética y como la probabilidad de transición de la barrera por fluctuaciones térmicas no es dependiente del tiempo, produce una variación en la cantidad de unidades del sistema que pueden efectuar el salto de Barkhausen frente a dicho campo.

#### 3.1.1 Adquisición experimental del coeficiente de viscosidad

Un experimento de viscosidad magnética a campo constante se realiza aplicando inicial-



**Figura 3.1** Diagrama  $H_a$  vs  $J$  de un experimento de viscosidad magnética.

mente un gran campo magnético para saturar la muestra (suponemos que es positivo). Luego el campo se invierte instantáneamente a algún valor negativo  $-H_0$ , que se mantiene constante un tiempo dado  $t_e$ . Debido a la inversión del campo, la magnetización decrece desde el valor de saturación  $J_{\text{sat}} = J(H \rightarrow \infty)$  hasta algún valor  $J(0)$  que corresponde al valor inicial de la curva de relajación. Finalmente se mantiene constante el campo  $H_0$  durante el tiempo que dura la experiencia, obteniendo la curva de relajación  $J$  vs  $t$ . Esta experiencia está esquematizada en la figura 3.1

Es común encontrar un decaimiento logarítmico de la magnetización en función del tiempo, que se puede expresar como:

$$J(t) = J(0) - \mu_0 S \ln(t/t_0 + 1) \quad (3.1)$$

donde  $J(0)$  es la polarización en el tiempo que se elige como el comienzo de la medida de viscosidad magnética y  $t_0$  es un tiempo característico del proceso de medición. Es decir que tanto  $J(0)$  como  $t_0$  no son parámetros intrínsecos del material, sino constantes empíricas que dependen de los detalles del experimento en cuestión.

La información del material se encuentra en el coeficiente de viscosidad  $S$ . El problema consiste en entender el origen del comportamiento logarítmico y predecir los valores obtenidos para  $S$  bajo diferentes condiciones. Esta ecuación sólo describe un experimento de viscosidad magnética en el rango de validez de la misma, ya que diverge cuando  $t \rightarrow \infty$ , aunque para los tiempos que se miden en las experiencias de laboratorio resulta adecuada.

## 3.2 Activación térmica

La viscosidad magnética tiene su origen en los saltos que el sistema realiza sobre barreras de energía con la finalidad de alcanzar estados de energías menores. La forma más sencilla del problema se presenta cuando hay sólo dos mínimos disponibles (*e.g.* una partícula de Stoner-Wolffarth). Se puede ver que en este caso simple la relajación es exponencial [Bertotti 98]; evidentemente esta forma funcional no está de acuerdo con la expresión de la ecuación (3.1). La discrepancia aparece porque un sistema macroscópico presenta muchos grados de libertad que contribuyen simultáneamente. Estas contribuciones pueden venir de partículas diferentes en un ensamble o de diferentes regiones de la estructura de

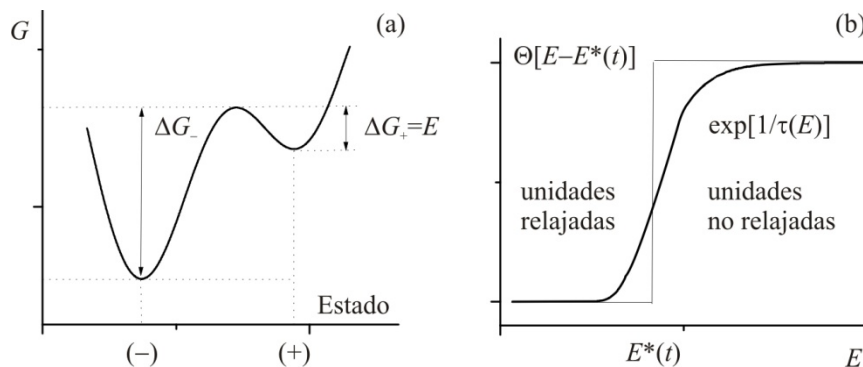
dominios en sistemas con paredes. Una aproximación conveniente consiste en describir estas situaciones mediante un conjunto de unidades biestables independientes. En otras palabras, se considera que el comportamiento metaestable del sistema, asociado a una energía libre complicada y con gran número de mínimos, puede describirse como la superposición de los comportamientos de muchos sistemas biestables. Esta es sólo una hipótesis de trabajo sin una justificación rigurosa.

Entonces, si se considera una colección de unidades biestables denotando por (+) y por (-) respectivamente los dos mínimos de energía de una dada unidad, (tal como se esquematiza en la figura 3.2 (a)) la relajación de cada unidad está descrita únicamente por la probabilidad de salto del nivel de mayor al de menor energía despreciando la probabilidad de saltos en la dirección inversa. Bajo esta aproximación, el tiempo de relajación resulta en una ley exponencial con un tiempo de relajación  $\tau$  dado por [Bertotti 98]:

$$\tau(E) = \tau_0 e^{-\frac{E}{k_B T}}; \quad E = \Delta G_+ \quad (3.2)$$

donde  $E$  representa la barrera que separa los dos mínimos de energía y la constante de tiempo  $\tau_0$  es un parámetro difícil de estimar, que puede depender de la temperatura; sin embargo, esa dependencia es despreciable frente a la dependencia exponencial en  $E/k_B T$ . Valores para  $\tau_0$  dentro del rango de  $10^{-12}$  hasta  $10^{-8}$  s son razonables dependiendo del sistema en particular de que se trate.

Luego, la colección de unidades biestables se somete al siguiente experimento ideal. Primero se aplica un campo positivo grande que lleva al ensamble a su estado de saturación con magnetización  $J_{\text{sat}}$ , donde todas las unidades ocupan el estado (+). En algún tiempo que se toma como  $t = 0$  se reduce instantáneamente el campo a  $-H_0$  (ver Fig. 3.1). Las unidades pueden dividirse en 3 grupos dependiendo del modo en que ellas reaccionan al decremento del campo. Uno de los grupos contiene las unidades para las cuales el estado (+) continúa siendo el estado de mínima energía aun después del cambio del campo; estas unidades no participan del proceso de relajación y pueden ser ignoradas. El segundo grupo consiste de aquellas unidades cuyo mínimo en el estado (+) es suprimido; esas unidades son las responsables del cambio de magnetización desde  $J_{\text{sat}}$  a  $J(0)$ , que es la magnetización inicial del experimento de relajación. El tercer grupo consiste de unidades para las cuales el estado (+) se vuelve metaestable después del cambio en el campo. Esas son las unidades responsables de la relajación.



**Figura 3.2** (a) Energía libre de una unidad biestable con sus parámetros característicos. (b) Gráfica de la función  $\exp(-t/\tau(E))$  donde se aprecia la similitud con una función escalón  $\Theta[E - E^*(t)]$  con  $E^*(t) = k_B T \ln(1 - t/\tau_0)$ .

Si  $N$  es el número de unidades metaestables por unidad de volumen, la magnetización relajará a tiempos  $t > 0$  de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta J(t) \equiv J(0) - J(t) = \int_0^\infty \Delta j(E) \left[ 1 - e^{-\frac{t}{\tau(E)}} \right] n(E) dE, \quad (3.3)$$

donde  $\tau(E)$  esta dado por la ecuación (3.2).  $\Delta j(E)$  es el cambio absoluto del momento magnético de la unidad cuya barrera de activación es  $E$  y  $n(E)dE$  es el número de unidades con barreras entre  $E$  y  $E + dE$ , de modo que  $n(E)$  está normalizado:

$$\int_0^\infty n(E) dE = N. \quad (3.4)$$

La ecuación 3.3 involucra el producto  $\Delta j(E)n(E)$  de manera que puede expresarse en términos de una distribución de barreras efectiva:

$$p(E) = \frac{\Delta j(E)n(E)}{N\langle\Delta j\rangle} \quad \left( \int_0^\infty p(E) dE = 1 \right), \quad (3.5)$$

donde  $\langle\Delta j\rangle$  es el cambio medio de momento magnético por unidad biestable;

$$\langle\Delta j\rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty \Delta j(E) n(E) dE. \quad (3.6)$$

Entonces podemos reescribir la ecuación (3.3) de la siguiente manera:

$$\Delta J(t) = N\langle\Delta j\rangle \left[ 1 - \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau(E)}} p(E) dE \right]. \quad (3.7)$$

El argumento de la exponencial en la ecuación (3.7) es a su vez una exponencial de la energía. Esta exponencial en función de la energía muestra una transición en torno a una energía  $E^*$  tal que  $\tau(E^*) = t$ , semejando una función escalón (ver figura 3.2 (b)). Definiendo más precisamente a  $E^*$  como la solución de la ecuación<sup>1</sup>  $\tau(E^*) = t + \tau_0$ , resulta:

$$E^*(t) = k_B T \ln(1 + t/\tau_0). \quad (3.8)$$

Como dijimos, la exponencial en la ecuación (3.7) se aproxima a una función escalón *i.e.* es cercana a 1 cuando  $E > E^*$  y cae a cero cuando  $E < E^*$ . Por lo tanto, si  $p(E)$  no varía mucho en un intervalo de orden de  $k_B T$ , que es el ancho de la región de transición, entonces podemos tomar como una muy buena aproximación en lugar de la exponencial la función escalón  $\Theta[E - E^*(t)]$ , (figura 3.2 (b)) de donde

$$\Delta J(t) = N\langle\Delta j\rangle \int_0^{E^*(t)} p(E) dE. \quad (3.9)$$

<sup>1</sup> El pequeño factor  $\tau_0$  se incluye por consistencia dado que para que exista relajación  $t \geq \tau_0$

Esta ecuación expresa la magnetización relajada en términos de la proporción de barreras de activación superadas al tiempo  $t$ . El proceso es desarrollado por el frente de relajación  $E^*(t)$  de modo logarítmico. Si definimos el valor medio de la distribución de energías en el intervalo  $(0, E^*)$  como:

$$\langle p(E^*) \rangle = \frac{1}{E^*} \int_0^{E^*} p(E) dE, \quad (3.10)$$

entonces de las ecuaciones (3.8) y (3.10) se puede reescribir la ecuación (3.9) como:

$$\Delta J(t) = N \langle \Delta j \rangle \langle p(E^*) \rangle k_B T \ln(1 - t/\tau_0) \quad (3.11)$$

donde usamos la ecuación (3.10) para expresar  $E^*(t)$ .

La ecuación (3.11) tiene la misma estructura que la ecuación (3.1) e indica que se obtiene una relajación logarítmica, siempre que  $p(E)$  sea una distribución plana en el intervalo  $(0, E)$ . Así,  $\langle p(E^*) \rangle$  resulta independiente de  $E^*$ , *i.e.* del tiempo. Es importante remarcar que no hay una relación directa entre  $\tau_0$  y  $t_0$ . La ecuación (3.11) describe un experimento ideal, imposible de realizar en la práctica, donde el sistema se lleva al campo de medición de forma instantánea. En una primera aproximación, puede suponerse que  $J(0)$  corresponde a la predicción de la ecuación (3.11) para  $t = t_0$ , donde  $t_0$  es algún tiempo característico que depende de la forma en que es llevado a cabo el experimento, siendo siempre  $t_0 \gg \tau_0$ . Esto implica que durante un experimento real no se observa  $J(t) - J(0)$ , sino  $J(t + t_0) - J(t_0)$ .

### 3.3 Campo de fluctuaciones y volumen de activación

En la aproximación que se considera existen dos mecanismos mediante los cuales el sistema puede moverse en el espacio de las fases: fluctuaciones térmicas y la acción de un campo externo. Debido a que mediante esos mecanismos el sistema se encuentra con las mismas barreras de activación, se espera que haya una relación entre ellos. El campo entra en juego a través de la relación entre la energía de activación  $E(H)$  y el campo<sup>2</sup>  $H$ .

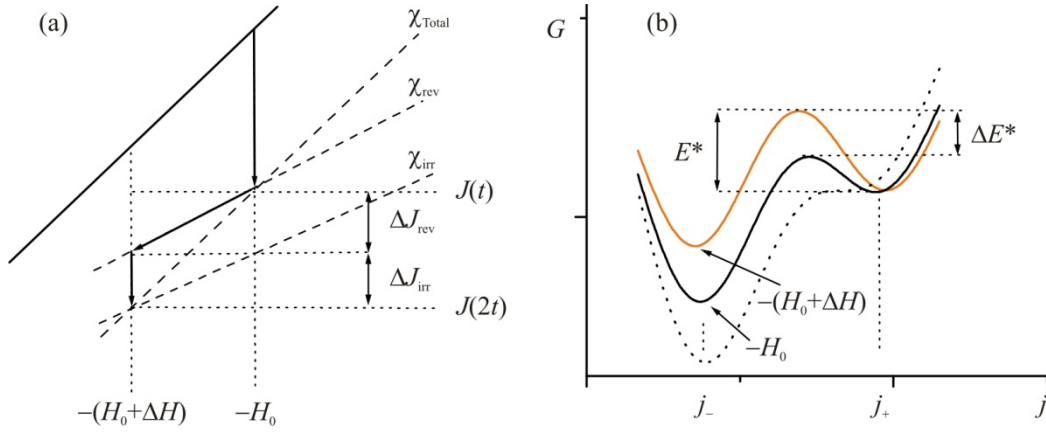
El rol del campo puede visualizarse mediante un experimento ideal de viscosidad magnética como el que se esquematiza en la figura 3.3 (a). Después de transcurrido un tiempo  $t$  desde que comenzó la relajación, en el cual el sistema decae mientras se le aplica un campo constante  $-H_0$ , súbitamente se disminuye el campo en un valor pequeño,  $\Delta H$ , hasta el nuevo valor  $-(H_0 + \Delta H)$ . Dos cosas pueden ocurrir: la magnetización puede disminuir una cantidad  $\Delta J_{\text{rev}}$  debido a procesos que dependen directamente del campo y no involucran barreras de activación, o por otra parte las barreras de activación de "altura" alrededor de  $E^*(t)$  al tiempo  $t$  se pueden reducir abruptamente una cantidad (ver figura 3.3(b))

$$\Delta E^* = \left( \frac{\partial E}{\partial H} \right)_{E=E^*} \Delta H. \quad (3.12)$$

Si  $\Delta E^* < E^*$  no se producirán cambios instantáneos en la magnetización por la reducción

<sup>2</sup>  $H$  no es necesariamente coincidente con el campo aplicado  $H_a$ .





**Figura 3.3** (a) Experimento de viscosidad magnética que permite identificar el campo de fluctuaciones. (b) Cambio de la energía de activación  $E^*$  con el aumento del campo.

de la barrera. Sin embargo, la frontera del intervalo energético que separa las unidades relajadas de las no relajadas se correrá de  $E^*$  a  $E^* - \Delta E^*$  (ver figura 3.2 (b)). Si se espera un tiempo  $t$  después del cambio  $\Delta H$  entonces se superan todas las barreras hasta  $E^*(t)$ . Esto significa que todas las unidades biestables con barreras entre  $E^* - \Delta E^*$  y  $E^*$  deben relajarse produciendo la disminución irreversible en la magnetización:

$$\Delta J_{\text{irr}} = -N \langle \Delta j \rangle p(E^*) \left. \frac{\partial E}{\partial H} \right|_{E=E^*} \Delta H. \quad (3.13)$$

La susceptibilidad irreversible  $\chi_{\text{irr}}$  y la susceptibilidad reversible  $\chi_{\text{rev}}$  asociadas a este proceso están dadas por las dos pendientes indicadas en la figura 3.3 (a), que se expresan como:

$$\chi_{\text{irr}} = \left. \frac{\Delta J_{\text{irr}}}{\Delta H} \right|_t; \quad \chi_{\text{rev}} = \left. \frac{\Delta J_{\text{rev}}}{\Delta H} \right|_t. \quad (3.14)$$

De acuerdo a la ecuación (3.9), cuando ha transcurrido un tiempo  $t$  después del cambio  $\Delta H$ , la magnetización tiene el mismo valor que si se hubiera reducido inicialmente el campo hasta  $-(H_0 + \Delta H)$  y esperado un tiempo  $t$  como se muestra en la figura 3.3 (a). Esto implica que:

$$\chi_{\text{Total}} = \chi_{\text{irr}} + \chi_{\text{rev}}. \quad (3.15)$$

Si la distribución de energías de activación es suficientemente plana,  $\langle p(E^*) \rangle \cong p(E^*)$  entonces insertando la ecuación (3.13) en la ecuación (3.11) se obtiene:

$$\Delta J(t) = - \frac{\chi_{\text{irr}} k_B T}{\left( \frac{\partial E}{\partial H} \right)_{E=E^*}} \ln(1 - t/\tau_0) \quad (3.16)$$

que puede ser reformulada de la siguiente manera:

$$\Delta J(t) = \chi_{\text{irr}} H_f \ln(1 + t/\tau_0) \quad (3.17)$$

donde

$$H_f = \frac{k_B T}{\Delta j_0} \quad (3.18)$$

y

$$\Delta j_0 = - \left. \frac{\partial E}{\partial H} \right|_{E=E^*} \quad (3.19)$$

El campo característico  $H_f$  dado por la ecuación (3.18) se denomina campo de fluctuación y representa una cantidad fundamental que gobierna el proceso de relajación. La cantidad  $\Delta j_0$  tiene dimensiones de momento magnético y representa el cambio en el momento magnético de la unidad biestable en la dirección del campo cuando el sistema pasa del mínimo de energía al máximo, para luego relajarse.

Considerando que el frente de energía depende del tiempo se puede objetar que la condición  $\langle p(E^*) \rangle \cong p(E^*)$  deja de cumplirse a medida que el tiempo transcurre. Sin embargo, este no es un punto crucial porque la dependencia expresada por la ecuación (3.8) es muy débil. De hecho, con  $\tau_0 \sim 10^{-10}$  s,  $E(t = 1 \text{ s}) \sim 23k_B T$  y  $E(t = 1 \text{ día}) \sim 34k_B T$ . Es usual tomar  $E^* \sim 25k_B T$  como un estimador conveniente de las escalas de energías involucradas en el experimento de relajación.  $25k_B T$  es entonces el intervalo de energías típicas a fin de asegurar la aplicabilidad de la ecuación (3.17) a situaciones de interés práctico.

En esta deducción se asume implícitamente que el conocimiento de  $E^*$  y  $H$  es suficiente para identificar  $\Delta j_0$ . Sin embargo esta es una aproximación, y en general se espera que  $E = E(H; \langle P \rangle)$  sea una función del campo y de ciertos parámetros microestructurales de modo que  $\partial E/\partial H$  aún puede depender de  $\langle P \rangle$ . Particularmente, este no es el caso cuando  $E(H; \langle P \rangle) = f(H)g(\langle P \rangle)$  *i.e.* es factorizable. En este caso,  $\partial E/\partial H = E^* d \ln(t)/dH$  es independiente de  $\langle P \rangle$  cuando  $E = E^*$ . Esta condición se da cuando, por ejemplo, se consideran partículas de idéntica anisotropía, donde la distribución de barreras se debe a una distribución de volúmenes, esto es  $g(\langle P \rangle)$  es la distribución de volúmenes.

El momento magnético  $\Delta j_0$  se puede expresar como

$$\Delta j_0 = J_s V_{\text{ac}} \quad (3.20)$$

donde  $V_{\text{ac}}$  tiene las dimensiones de volumen y se conoce como *volumen de activación*, es decir:

$$V_{\text{ac}} = \frac{k_B T}{J_s H_f}. \quad (3.21)$$

Este volumen está relacionado con la región mínima en la que es necesario modificar la configuración magnética para producir un evento de activación térmica y depende del volumen de la partícula o región que se revierte térmicamente. Diversos análisis teóricos y experimentales han revelado que  $V_{\text{ac}}$  es representativo para típicos procesos de magnetización elementales tales como la nucleación de dominios inversos o el desanclaje de las paredes de dominio. Su valor es normalmente de algunos cientos de nanómetros cúbicos y

la relación fenomenológica  $V_{ac} \sim \delta^3 \sim (A/K)^{3/2}$  ha sido encontrada, donde  $\delta$  es el ancho de la pared de dominio del material [Givord 86].

Una de las conclusiones del presente análisis es que se espera una ley de relajación de la forma de la ecuación (3.1), siempre que  $p(E)$  no varíe apreciablemente durante el experimento, siendo en este caso

$$S = \chi_{irr} H_f. \quad (3.22)$$

Vemos de la ecuación (3.17) que la magnetización varía como si existiera un campo ficticio de amplitud  $H^* = H_f \ln(1 + t/\tau_0)$  actuando superpuesto a  $H_0$ , tal como fue introducido originalmente por Néel [Thompson 97].

### 3.3.1 Energía de activación

Los diferentes mecanismos de reversión descritos en la secciones 2.2 y 2.4 tienen asociadas barreras de energía características, que dependen de las propiedades intrínsecas del material, la microestructura y el campo aplicado. A continuación se enumeran expresiones dadas por Gaunt [Gaunt 83] para los diferentes casos, en función del campo aplicado  $H_a$ .

**Anclaje débil (*weak pinning*):** La energía de activación para el caso de anclaje débil es:

$$E = 31\gamma b^2 \left[ 1 - (H_a/H_0) \right], \quad (3.23)$$

donde  $\gamma$  es la energía de la pared y  $4b$  es el alcance del centro de anclaje.  $H_0$  es el campo crítico para el desplazamiento de la pared.

**Anclaje fuerte (*strong pinning*):** En el caso de anclaje fuerte la energía de activación está dada por la siguiente expresión:

$$E = \frac{4}{3}bf \left[ 1 - \sqrt{H_a/H_N} \right]^{3/2}, \quad (3.24)$$

donde  $f$  es la fuerza máxima que puede ejercer el anclaje.

**Rotación coherente (partícula monodominio):** La energía de activación en una partícula monodominio que se invierte por rotación coherente es

$$E = KV \left[ 1 - (H_a/H_N) \right]^2, \quad (3.25)$$

donde  $K$  es constante de anisotropía uniaxial,  $H_N$  el campo de nucleación y  $V$  es el volumen de la partícula.

**Nucleación de dominios inversos (partícula monodominio):** En el modelo de nucleación la energía de activación, al igual que en el anclaje débil, es lineal:

$$E = E_0 \left[ 1 - (H_a / H_0) \right], \quad (3.26)$$

donde  $E_0$  es una energía característica que depende del sitio de nucleación y los parámetros intrínsecos del material y  $H_0$  un campo crítico de inversión.

## Parte II

# Metodología y técnicas experimentales



# Capítulo 4

## Elaboración de nanoestructuras

---

### Introducción

En este capítulo se detallan las técnicas y procedimientos empleados para la obtención de las nanoestructuras estudiadas en el presente trabajo. De acuerdo con los objetivos, se produce, a partir de elementos de alta pureza, la aleación  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  ajustando el método de elaboración para así obtener la microestructura deseada, asegurando la repetitividad de la misma bajo idénticas condiciones de procesamiento. Siguiendo este formalismo se lograron optimizar las propiedades magnéticas de interés en la aleación para cada técnica de fabricación.

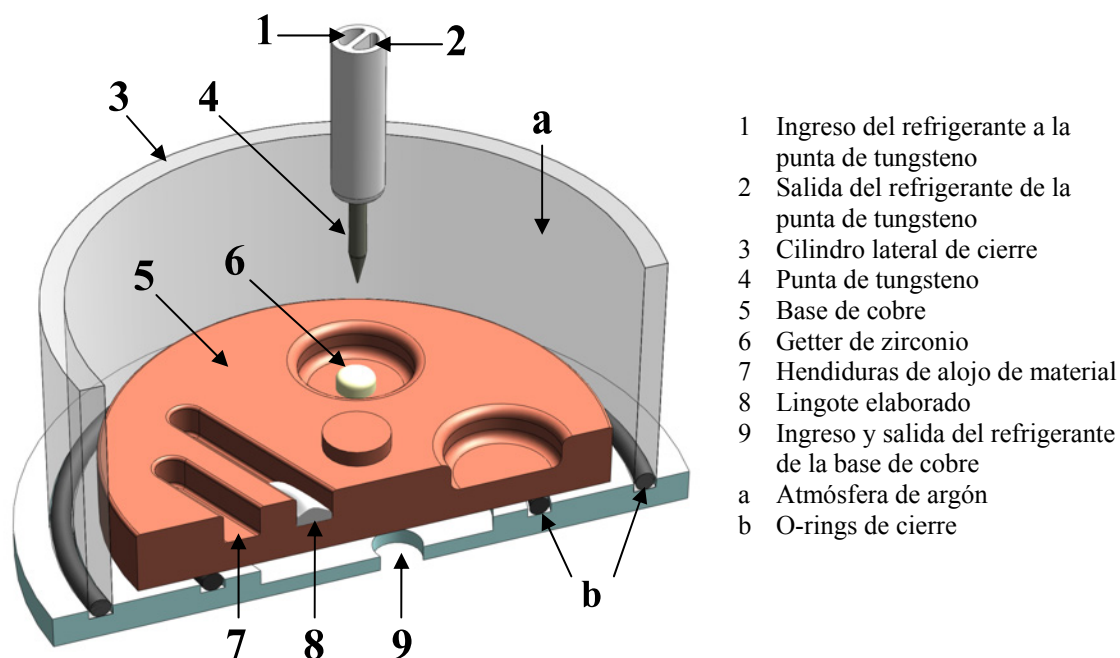
### 4.1 Preparación de las muestras

Todos los *composites*  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  nanoestructurados se preparan de acuerdo al mismo procedimiento general, el cual es llevado a cabo en dos etapas: la primera, es la preparación de la aleación en forma de lingote, la segunda, es el procesamiento del lingote ya sea mediante la técnica de solidificación ultra rápida con dos rodillos (*twin roller melt-spinning*) o *chill-casting*.

#### 4.1.1 Producción del lingote

Para la fabricación de los lingotes se emplea un horno de arco de atmósfera controlada como se muestra en la figura 4.1. La base del horno es de cobre y posee unas hendiduras que alojan y dan forma al material que se desea fundir. La fusión del material se consigue mediante el arco voltaico producido entre la base del horno y una punta de tungsteno móvil, que permite ser posicionada en las proximidades del material alojado en las hendiduras de modo tal que el arco atraviese la muestra a fundir. Tanto la base como la punta de tungsteno se encuentran refrigeradas mediante un flujo continuo de agua que impide que el material fundido se adhiera a la base y que se funda la punta.

Los lingotes se confeccionan a partir de elementos constituyentes de alta pureza, los cuales se funden dentro del horno de arco inmersos en una atmósfera de argón y un botón



**Figura 4.1** Vista de sección esquemática del horno de arco voltaico de atmósfera controlada, diseñado para elaborar lingotes a partir de elementos de alta pureza.

de zirconio para evitar oxidaciones. Completada esta etapa se obtiene un primer lingote que posteriormente es rotado para refundirlo; el régimen *rotación-refundición* se ejecuta un mínimo de 3 veces, con el objeto de lograr la máxima homogeneidad posible en la aleación.

### Materiales empleados

Los elementos de alta pureza utilizados en la elaboración de los lingotes son: Nd (99.99%), Fe (99.9%) y Al (99.9%). Para la confección de 1 gramo del *composite*  $Nd_{60}Fe_{30}Al_{10}$  se utilizan 0.8165 g de Nd + 0.15806 g de Fe + 0.0255 g de Al; el tamaño óptimo del lingote es distinto para cada tipo de proceso, *i.e.* *chill-casting* y *twin roller melt-spinning*, y se encuentra detallado en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Masa óptima para el lingote a utilizar en la elaboración de un *nanocomposite* según el método de producción.

<i>Chill-Casting</i>	<i>Twin roller melt-spinning</i>	Masa (g)
<i>diam. (mm)</i>	<i>veloc. (m/s)</i>	
1		0,4
2		1,3
3		3
4		5,4
5		8,2
	10	5
	20	5
	25	5



### 4.1.2 Procesamiento del lingote mediante *twin roller melt-spinning*

Una vez obtenidos los lingotes, se disponen para ser procesados por el método de *twin roller melt-spinning*, en un equipo desarrollado en el Grupo de Ciencia de Materiales – Fa.M.A.F. Esta es una técnica difundida para obtener materiales nanoestructurados y amorfos mediante solidificación ultrarrápida. Con el método de monorrodillo se obtienen tasas de enfriamiento de hasta  $10^6$  K/s en materiales que solidifican en forma de cintas con propiedades bastante uniformes.

El desarrollo de los *nanocomposites* a partir del lingote previamente manufacturado, a través de la técnica *twin roller melt-spinning*, es realizado de la siguiente manera: se introduce el lingote de la aleación de partida en un crisol de cuarzo, luego se funde el lingote en su interior empleando para esto un horno de inducción; una vez fundido el material (en una atmosfera de argón para evitar oxidaciones) se purga por el orificio inferior del crisol mediante una sobrepresión aplicada. El material, en estado líquido, desalojado del crisol se enfría bruscamente al tomar contacto simultáneamente con ambos rodillos de cobre, que giran por debajo del crisol, con una dada velocidad tangencial (velocidad de sustrato).

Como resultado de este proceso el material fundido solidifica en forma de cintas que son del orden de unos micrones de espesor, de algunos mm de un ancho y con una longitud en el rango del centímetro. Estas dimensiones pueden variar dependiendo de las condiciones de procesamiento.

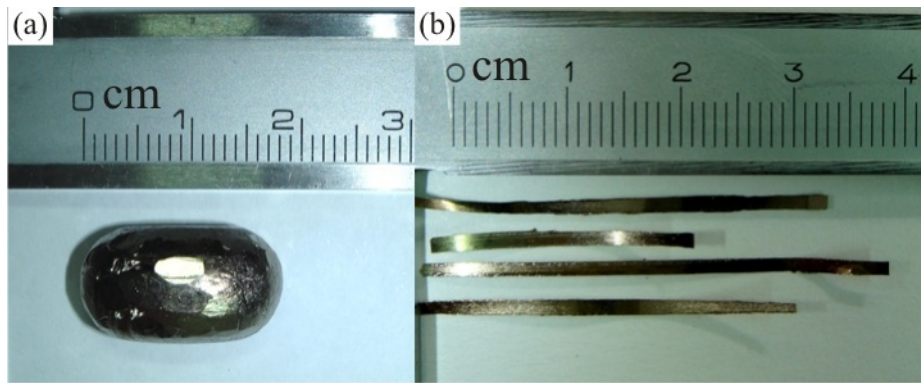
Se encuentra que los parámetros de mayor relevancia a controlar en el proceso de *twin roller melt-spinning* son: la velocidad del sustrato  $V_s$ , la fuerza ejercida entre los rodillos  $F_r$ , el diámetro del orificio del crisol  $d_c$ , la sobrepresión de eyección del material fundido  $\Delta P$ , y la temperatura del material antes de ser eyectado  $T_f$ . La velocidad del sustrato es el parámetro que tiene mayor incidencia en la tasa de enfriamiento y por ende en la microestructura de las cintas procesadas [Liebermann 80]. Este es, además, el parámetro de mayor incidencia en las dimensiones de las cintas.

La metodología adoptada para encontrar las condiciones del proceso que optimizan las propiedades magnéticas de las cintas, consiste en variar la velocidad del sustrato mientras se mantienen los otros parámetros constantes. Como la temperatura de fusión de los lingotes tratados es la misma para todos, la temperatura de procesamiento también se mantiene constante en un valor próximo al de la temperatura de fusión del material.

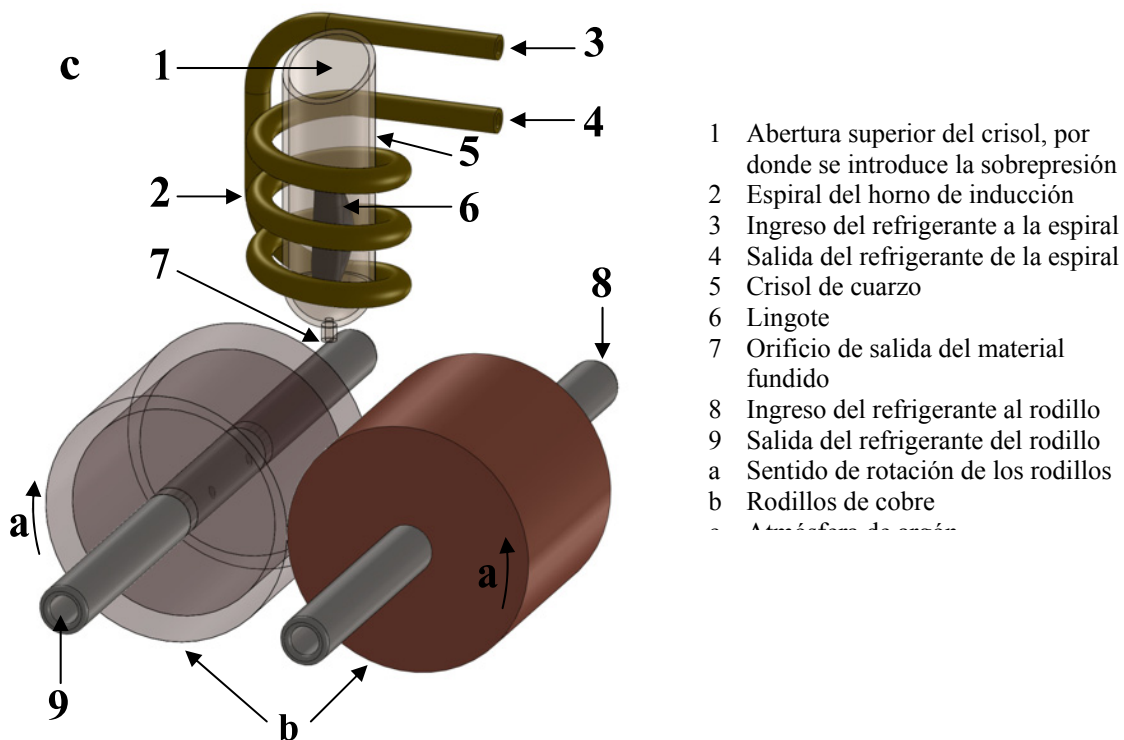
En todos los casos los valores de los parámetros fijos son:  $d_c = 1$  mm,  $\Delta P \approx 17$  Pa y  $T_f \approx 1373$  K. Las velocidades de sustrato son de 10, 20 y 25 m/s. La figura 4.2 muestra: (a) un lingote  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  de dimensiones típicas y (b) cintas obtenidas luego de procesar el lingote por *twin roller melt-spinning* a una velocidad de 25 m/s. En la figura 4.3 se muestra una representación esquemática del instrumento utilizado para el método de *twin roller melt-spinning*.

### 4.1.3 Procesamiento del lingote mediante *chill-casting*

De la misma manera que en el punto anterior, procesamos el lingote previamente elaborado mediante el método de *chill-casting*, en un equipo perteneciente (y también desarrollado) al Grupo de Ciencia de Materiales – Fa.M.A.F. Esta técnica en particular, es muy conocida para la obtención materiales nanoestructurados y amorfos mediante solidificación rápida. Con este método se obtienen tasas de enfriamiento que se encuentran en el rango de los  $10^3$  K/s en materiales que solidifican en forma de cilindros, de distintos tipos de diámetro en el rango del milímetro y con propiedades suficientemente uniformes.



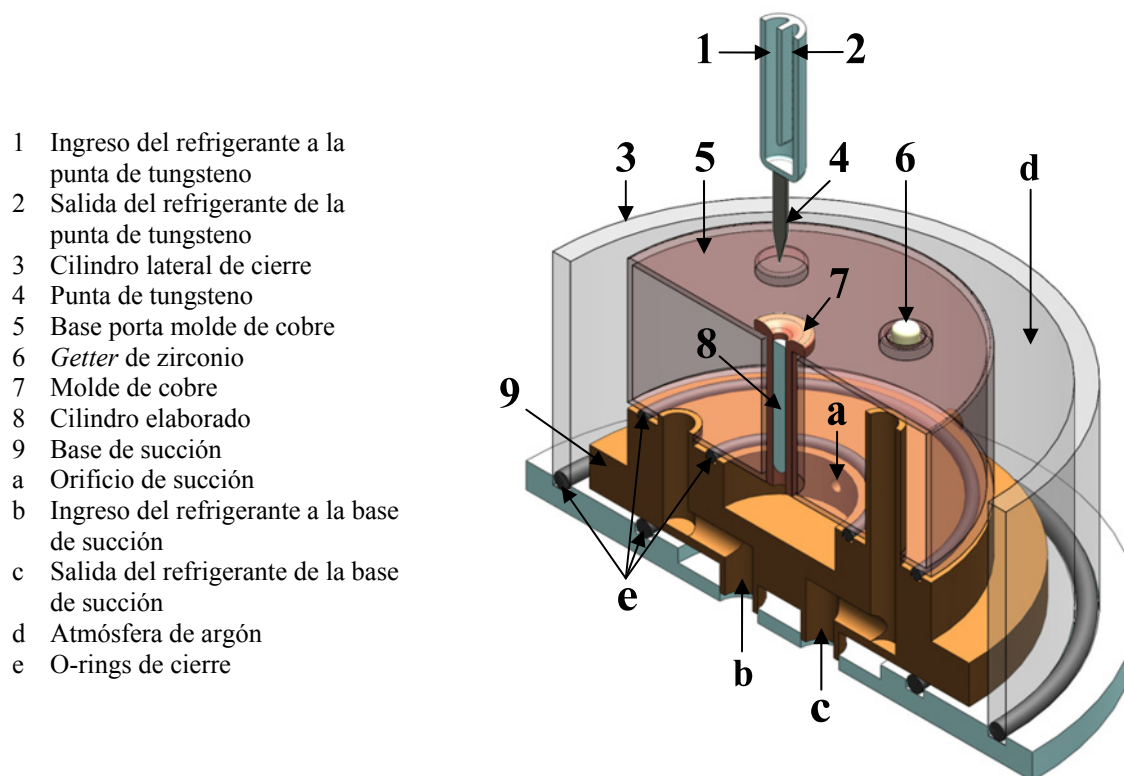
**Figura 4.2** (a) Lingote de  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ . (b) Cintas obtenidas luego de procesar el lingote por *twin roller melt-spinning* a una velocidad de 25 m/s.



**Figura 4.3** Representación esquemática del dispositivo para elaborar *nanocomposites* mediante la técnica de *twin roller melt-spinning*.

El desarrollo de los *nanocomposites*, a partir del lingote previamente manufacturado, a través de la técnica *chill-casting*, es realizado de la siguiente manera: se introduce el lingote de la aleación de partida en un sistema montable en el interior del horno de arco y se lo coloca sobre el extremo superior de un molde de cobre móvil, en cuyo interior presenta una cavidad de forma cilíndrica (figura 4.4). El molde de cobre es refrigerado mediante el contacto directo con la base que lo sujeta, la cual posee en su interior un circuito de enfriamiento.

El lingote es fundido (en una atmósfera de argón para evitar oxidaciones) a través del arco voltaico que se produce entre la punta de tungsteno y la base en la cual el molde se halla inserto; el material, en estado líquido, es luego succionado desde el extremo inferior



**Figura 4.4** Representación esquemática del dispositivo para elaborar *nanocomposites* mediante la técnica de *chill-casting*.

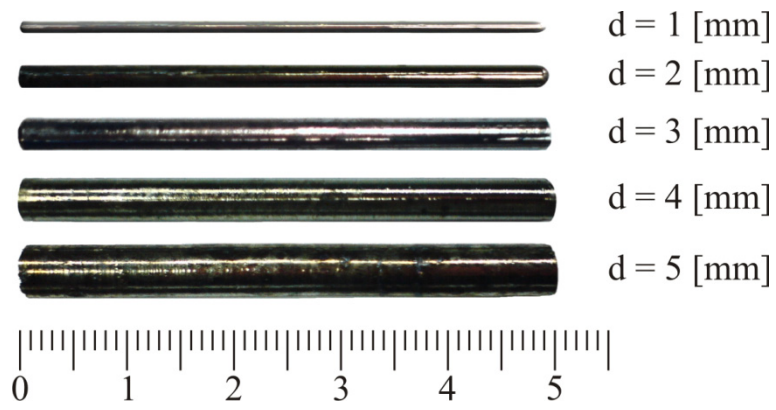
del molde, el cual está conectado a un reservorio de vacío que es activado mediante una electroválvula de control. El material succionado se enfría bruscamente al tomar contacto con las paredes interiores de la cavidad cilíndrica del molde de cobre. En este caso, la velocidad de enfriamiento es dependiente del diámetro de la cavidad.

Como resultado de este proceso el material fundido solidifica en forma de cilindros que son del orden de unos mm de diámetro (determinado por el molde elegido) y de 50 mm de longitud (unidad que varía en dependencia con el diámetro utilizado).

Se encuentra que los parámetros de mayor relevancia a controlar en el proceso de *chill-casting* son: el diámetro del sustrato  $d_s$ , la diferencia de presión entre el interior del horno de arco y el reservorio de vacío  $\Delta P$  y la temperatura del líquido refrigerante (agua)  $T_r$  de la base porta moldes. El diámetro del sustrato es el parámetro que tiene mayor incidencia en la tasa de enfriamiento y por ende en la microestructura de los cilindros procesados. Este es, además, el parámetro de mayor incidencia en la longitud de los cilindros.

La metodología adoptada para encontrar las condiciones del proceso que optimizan las propiedades magnéticas de los cilindros consiste en variar el diámetro del sustrato mientras se mantienen los otros parámetros constantes. La temperatura de fusión de los lingotes tratados es la misma para todos, no obstante, el método para fundirlos no permite el control de la temperatura, por lo que en todos los casos el proceso de succión se lleva a cabo una vez lograda una gota homogénea de material en estado líquido. De esta manera podemos considerar que la temperatura de procesamiento también se mantiene constante.

En todos los casos los valores de los parámetros fijos son:  $\Delta P \approx 101312$  Pa y  $T_r \approx 297$  K. Los diámetros del sustrato son  $d_s = s$  (mm) con  $s = 1, 2, 3, 4$  y  $5$ . La figura 4.5 muestra los cilindros sólidos resultantes del método de *chill-casting* para los distintos diámetros de molde.



**Figura 4.5** Cilindros sólidos nanoestructurados resultantes del método de *chill-casting*.

## Capítulo 5

# Técnicas experimentales

---

### Introducción

En este capítulo se detallan las distintas técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los *nanocomposites*, elaborados mediante los métodos de *twin roller melt-spinning* y *chill-casting* a partir de la aleación  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ .

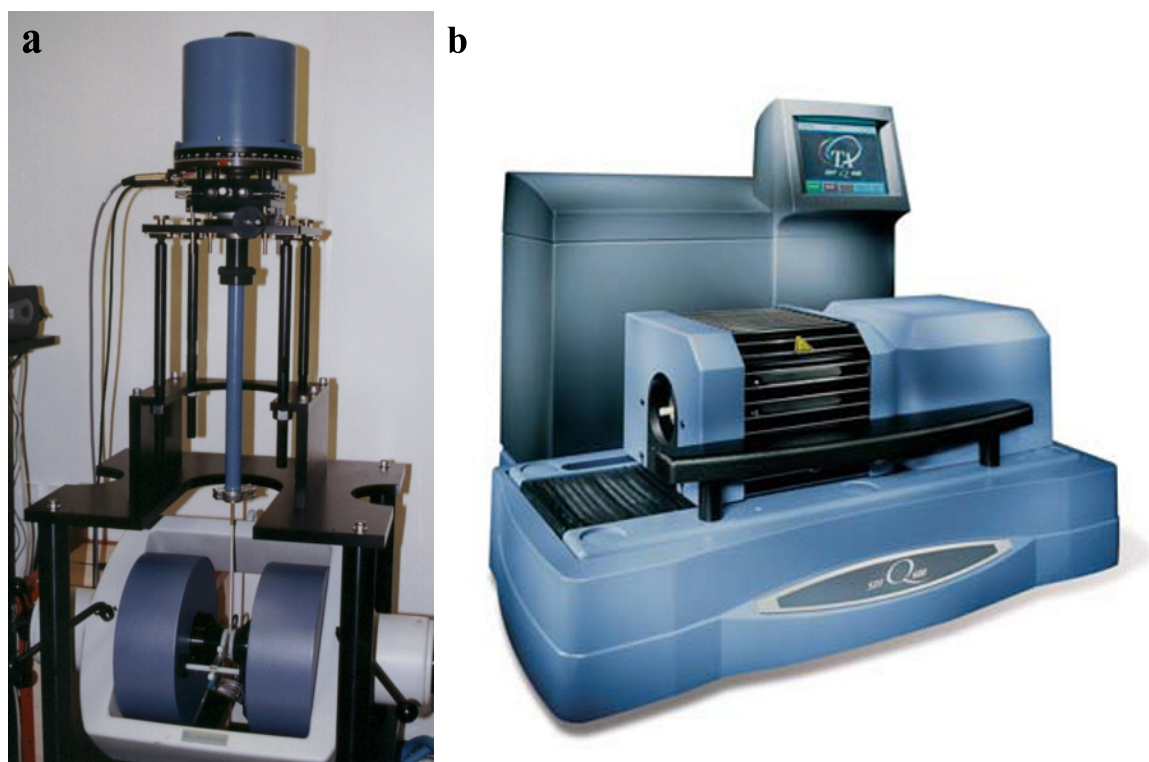
### 5.1 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Las experiencias de caracterización magnética se realizaron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) LakeShore modelo 7300 (figura 5.1) que opera en un rango comprendido entre  $-1,5$  y  $1,5$  (Tesla), perteneciente al grupo de Ciencia de Materiales de la Fa.M.A.F.

El magnetómetro (figura 5.1 (a)) consta de un sistema oscilador que hace vibrar la muestra mediante una varilla en sentido perpendicular al campo ( $\sim 80\text{Hz}$ ). Cuando la muestra está magnetizada, es decir tiene un momento dipolar magnético no nulo, el campo dipolar vibrante produce un flujo variable en el tiempo que induce una fem en las bobinas captoras; esta señal se compara con la señal que simultáneamente produce un imán permanente las bobinas de referencia. Ambas señales se comparan en un amplificador *lock-in* obteniéndose un valor para el momento magnético total de la muestra (en emu) en la dirección del campo. Un gaussímetro permite además obtener el valor del campo magnético aplicado por las piezas polares en forma directa, para una dada magnetización.

### 5.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los espectros de rayos X analizados, para la detección de fases y la estimación del tamaño medio de grano de la aleación estudiada para las distintas técnicas de producción, se obtuvieron con un difractómetro Philips (Goniómetro PW3020 - Fuente PW3080) perteneciente al grupo de Ciencia de Materiales de la Fa.M.A.F. Se empleó en todos los casos un tubo de cobre con una potencia de 1200 (kW).



**Figura 5.1** (a) Magnetómetro de muestra vibrante (VSM) LakeShore modelo 7300. (b) Calorímetro dual simultáneo DSC/TGA TA Instruments modelo SDT Q600.

### 5.3 Calorimetría, análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DSC-DTA y TGA)

Para la caracterización de las muestras mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA) se usó un calorímetro dual simultáneo DSC/TGA TA Instruments modelo SDT Q600 (figura 5.1 (b)) perteneciente al grupo de Ciencia de Materiales de la Fa.M.A.F. El Q600 proporciona una medición simultánea del cambio de peso (TGA) y flujo de calor diferencial (DSC) sobre la misma muestra desde la temperatura ambiente hasta 1773 K. Cuenta con un diseño horizontal de balanza electromagnética dual, consistente de dos vigas o brazos diseñados tanto para DSC como para TGA, con compensación automática del incremento del peso en el brazo de la balanza, y la capacidad de analizar simultáneamente TGA dos muestras de forma independiente. Los datos provenientes del flujo de calor (DSC) son dinámicamente normalizados usando el peso de la muestra en forma instantánea a cualquier temperatura dada.

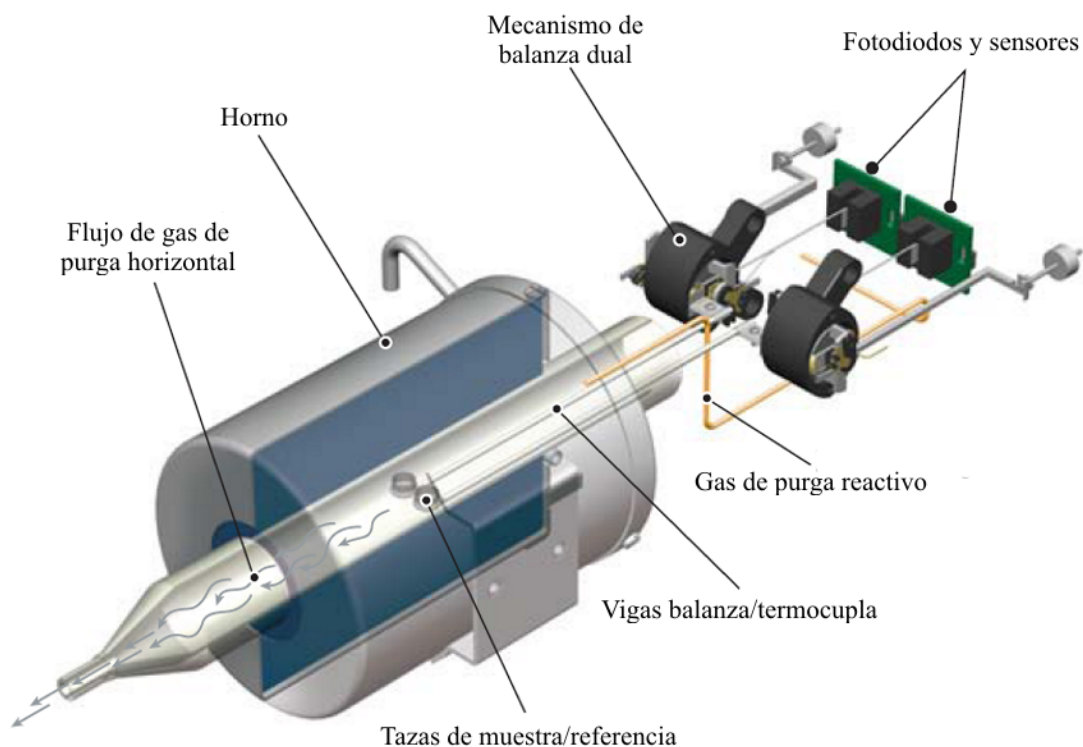
La señal de peso obtenida está dada por la diferencia de peso entre el brazo con la muestra y el brazo de referencia (figura 5.2), eliminando virtualmente el incremento en el peso y la contribución dada por la flotabilidad, permitiendo alta sensibilidad, exactitud y precisión en la detección de cambios muy pequeños de peso ( $0,1\mu\text{g}$ ).

Para establecer la más sensible detección de eventos térmicos ( $0,001\text{ K}$ ) en la muestra y la referencia (de manera precisa y reproducible), el Q600 proporciona en forma directa a través de un par de termocuplas idénticas de platino / platino-rodio, incrustadas en los brazos cerámicos (figura 5.3), la temperatura de la muestra, la de referencia, y la diferencial. La calibración de la temperatura se realiza en distintos puntos mediante metales que

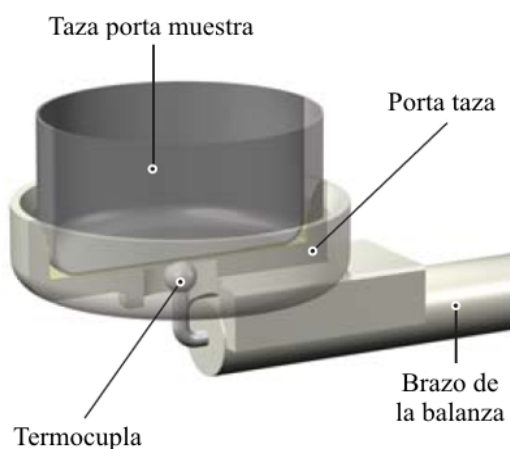


cumplen con normas de alta pureza. De manera similar, una muestra patrón de zafiro se utiliza en la calibración del equipo para su operación como DSC.

El Q600 utiliza un sistema horizontal de purga de gas (con la capacidad de intercambiar de gas) con un controlador digital que mide, con precisión, el flujo de gas depuesto (argón) a través del horno y de las tasas (*pans*) de la muestra y de referencia antes de salir del analizador. De esta manera se proporcionan mejores líneas de base con un mínimo de efectos de flotabilidad, se impide la difusión regresiva y se eliminan eficazmente los productos de descomposición en el área de la muestra.



**Figura 5.2** Representación esquemática del mecanismo interno del calorímetro dual simultáneo DSC/TGA TA Instruments modelo SDT Q600.



**Figura 5.3** Representación esquemática del sistema termocupla-taza porta muestra del calorímetro dual simultáneo DSC/TGA TA Instruments modelo SDT Q600.

## **5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Las imágenes proporcionadas por el microscopio electrónico de barrido (SEM) y los análisis de composición químico (EDS) fueron realizados en el Centro Atómico Bariloche - CNEA, Instituto Balseiro - Universidad Nacional de Cuyo. El equipo utilizado para la adquisición de las imágenes en los cilindros es un SEM marca Jeol, modelo JSM-6610LV y la medición de las variaciones de composición se realiza con un espectrómetro dispersivo en energías marca Oxford, adosado al SEM.



## Parte III

# Resultados y Discusión



## Capítulo 6

# Compuesto $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ nanoestructurado

---

### Introducción

Uno de los principales objetivos de este trabajo es la obtención de *nanocomposites parcialmente amorfos* basados en el compuesto  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  mediante dos técnicas diferentes de templado ultra rápido: la técnica de *twin roller melt-spinning* o *melt-spinning* doble rodillo y la técnica de colada por succión (*chill-casting*), con el propósito de establecer los mecanismos de magnetización que operan en estas nanoestructuras y describir cómo éstos, incluyendo su nanoestructura, dependen de la velocidad de enfriamiento para cada uno de los métodos. En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos para esta familia de *composites*.

En primer término se establece una correlación entre las variables del proceso y la microestructura resultante (fases y tamaños de grano) y luego se caracterizan las propiedades magnéticas correspondientes a cada microestructura.

Las microestructuras se estudian mediante DRX, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis térmico diferencial DTA/HF-DSC. Posteriormente se determinan, para cada microestructura, las propiedades magnéticas cuasiestáticas (lazos de histéresis) y la dependencia con el tiempo de la polarización evaluando la magnitud de los procesos térmicamente activados correspondientes a la viscosidad magnética en estos sistemas midiendo los cambios de la polarización inducidos para diferentes velocidades de campo magnético aplicado.

A partir de estos resultados se determinan los posibles mecanismos de reversión de la magnetización en estos *nanocomposites* y se concluye que la movilidad de las paredes de dominio estaría gobernada, según el método de elaboración, por dos procesos: uno relativo a su propia estructura interna (en cintas), y otro debido al anclaje fuerte de las paredes a través de defectos estructurales (en cilindros), y que controlarían la coercitividad.

### 6.1 Muestras

Se sabe que la aleación basada en la composición  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  presenta un alto grado de amorfizabilidad y, bajo ciertas condiciones de proceso, propiedades magnéticas duras a temperatura ambiente [Inoue 96]. En este marco es que se diseñan y procesan las aleacio-

nes con el propósito de obtener nanoestructuras compuestas, magnéticamente duras, con tamaños de fases pequeños.

De acuerdo con lo ya expresado en el Capítulo 4 el material se obtiene, mediante el método de *twin roller melt-spinning*, en forma de cintas de 1 – 3 mm de ancho y un espesor que disminuye a medida que se incrementa la velocidad de los rodillos (y en consecuencia la velocidad de enfriamiento). Para el método de templado por *chill-casting*, se obtienen cilindros de 50 mm de largo cuyos diámetros  $d_s$ , están dados por  $d_s = s$  (mm) con  $s = 1, 2, 3, 4$  y  $5$ . Los valores de densidad para cada uno de los *composites* elaborados por ambas técnicas se determinaron por el método convencional de inmersión. En la tabla 6.1 se presenta en detalle el listado de las muestras producidas, sus respectivas densidades y espesores medios de las cintas y cilindros para las distintas velocidades de templado.

**Tabla 6.1** Densidad media  $\rho$ , diámetro medio  $\varnothing$  de los cilindros, espesor medio  $t$  de las cintas e identificación de las muestras elaboradas para cada técnica. Los prefijos  $d_i$  y  $V_i$  indican los diámetros y velocidades respectivamente, *i.e.* d3 corresponde al cilindro de 3 mm de diámetro y V20 a la cinta procesada a 20 m/s.

Identificación	d5	d4	d3	d2	d1	V10	V20	V25
$\rho \pm \delta\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	6,76 ± 0,09	6,6 ± 0,1	6,9 ± 0,1	6,6 ± 0,1	6,9 ± 0,1	6,7 ± 0,3	6,6 ± 0,3	6,6 ± 0,3
$\varnothing$ (mm)	5,05 ± 0,01	3,98 ± 0,01	3,06 ± 0,01	2,01 ± 0,01	1,14 ± 0,01			
$t$ (μm)						98 ± 16	75 ± 14	62 ± 14

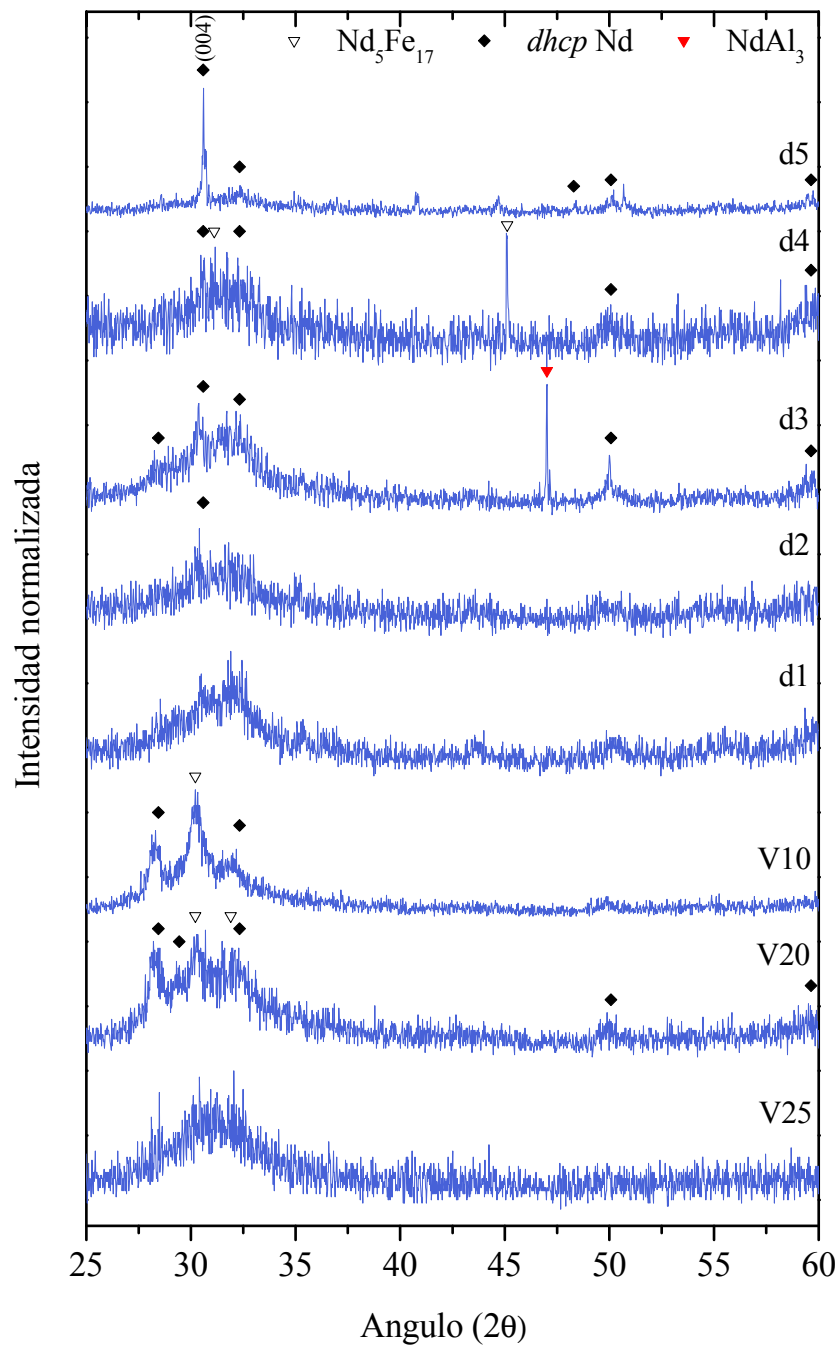
## 6.2 Propiedades estructurales

### 6.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) se emplea para detectar las fases cristalinas presentes en las muestras y para estimar el valor del tamaño medio de grano de estas fases. En el caso de las cintas, el estudio se realiza con el objetivo de caracterizar estadísticamente la microestructura resultante de cada colada. Para ello la muestra se prepara en forma masiva *i.e.* se coloca un gran número de cintas (de ~ 1 cm de longitud) montadas, una al lado de la otra y paralelas entre sí, sobre un portaobjeto. Como la técnica de templado por *twin roller melt-spinning* texturiza ambas caras de la cinta por igual, se asume que el gradiente de extracción de calor (el proceso de solidificación) es simétrico desde el centro hacia las caras (desde las caras hacia el centro), de modo tal que la imposibilidad de distinguir entre las caras de la cinta al momento de ser colocadas en el portaobjeto no perjudica a la caracterización, ya que el estudio estadístico se realiza sobre el mismo proceso de solidificación; para la muestras obtenidas por *chill-casting* el análisis se efectúa sobre la superficie generada al realizar un corte perpendicular al eje del cilindro.

#### Fases presentes

Las aleaciones d1, d2 y V25 (muestras con mayor velocidad de enfriamiento para cada método de templado) no exhiben fases cristalográficas detectables por DRX, por lo que su microestructura es esencialmente amorfa para esta técnica (figura 6.1). Las muestras restantes sí presentan fases cristalinas, cuyos picos están montados sobre un fondo de espectro que exhibe la contribución característica de fases amorfas cuya intensidad relativa disminuye a medida que la velocidad de templado es inferior, indicando un incremento en



**Figura 6.1** Efecto de la velocidad de enfriamiento en el espectro de DRX de las muestras producidas por *twin roller melt-spinning* (V10 – V25) y *chill-casting* (d1 – d5).

el grado de cristalinidad. La fase *dhcp* Nd, cuyo tamaño medio disminuye a medida que la velocidad de templado aumenta, es detectable en todos los *composites* elaborados por ambas técnicas. Las muestras producidas por *suction-casting* poseen picos intensos en la dirección cristalográfica (004), lo cual sugiere que el eje hexagonal *c* tiende a orientarse paralelamente al eje de los cilindros. La fase  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{17}$  es común a los *composites* d4 y V20, advirtiéndose en la muestra d4 que dicha fase posee un único pico detectable. Por

último, en el espécimen d3 se observa la fase cristalina  $\text{NdAl}_3$ , que de manera similar posee un único pico detectable en el espectro de DRX.

La diversidad microestructural puesta de manifiesto por la técnica de DRX, permite advertir una notoria diferencia entre los espectros de la muestra V10 y la d1, observándose nuevamente en esta última la desaparición de todo indicio que pudiera corresponder a la formación de alguna fase cristalina. Este hecho se atribuye a la diferencia existente en el carácter de solidificación que proporciona cada una de las técnicas empleadas para elaborar los *composites*, *i.e.* la textura microestructural suministrada por el método de *twin roller melt-spinning* difiere de la obtenida por *chill-casting*, y por consiguiente, también ocurre esto para los difractogramas respectivos a *di* y *Vi*.

Los tamaños medios obtenidos para todas las fases mencionadas para cada una de las aleaciones producidas se expresan en detalle en la tabla 6.2, para algunas fases el valor de tamaño medio está determinado por el promedio de los valores obtenidos a partir del ancho de los picos correspondientes a cada fase.

### Tamaños de grano

Los tamaños medios de grano de las fases cristalinas presentes en cada muestra se estimaron a partir del ensanchamiento de los picos de DRX (corregido por el ensanchamiento atribuible al equipo) mediante la fórmula de Scherrer:

$$d_g = \frac{0,9\lambda}{(B - B_e) \cos \theta_B} \quad (6.1)$$

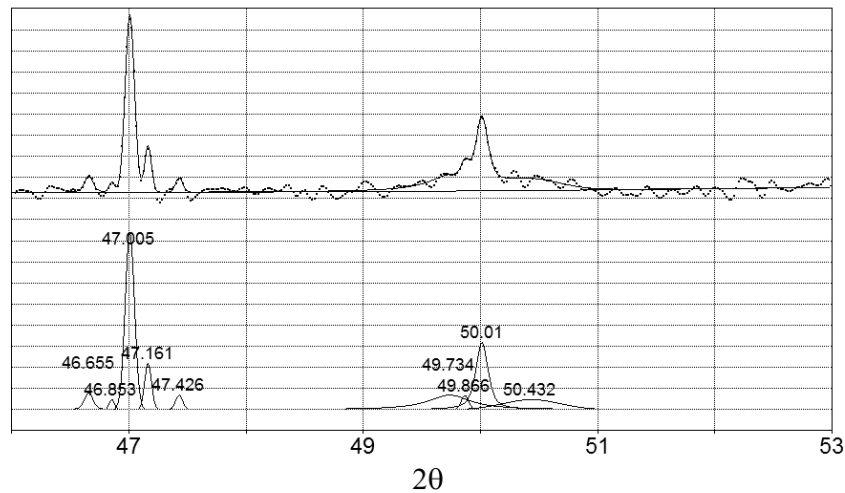
donde  $\lambda$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) es la longitud de onda del tubo de cobre del equipo de difracción,  $B_e$  ( $= 0,002$ ) es el ensanchamiento producido por el equipo,  $B$  es ancho del pico a mitad de altura (en  $2\theta$ ) y  $\theta_B$  es el ángulo al cual se observa el pico;  $B$  y  $B_e$  están expresados en radianes.

Con el objeto de obtener una estimación de los tamaños se realiza un ajuste del espectro considerando varios picos para cada fase. En la figura 6.2 se muestra, a modo de ejemplo, el ajuste realizado al espectro perteneciente a la muestra d3.

**Tabla 6.2** Tamaño medio de las diferentes fases cristalinas detectadas por DRX en las aleaciones elaboradas por *twin roller melt-spinning* y *chill-casting* para distintas velocidades de enfriamiento. Los prefijos *di* y *Vi* indican los diámetros y velocidades respectivamente, *i.e.* d3 corresponde al cilindro de 3 mm de diámetro y V20 a la cinta procesada a 20 m/s.

Muestra	Tamaño medio de fase (nm)		
	<i>dhcp</i> Nd	$\text{Nd}_3\text{Fe}_{17}$	$\text{NdAl}_3$
d5	91		
d4	30*	58*	
d3	30		90*
V10	20		
V20	33*	32	

\* Tamaño medio correspondiente a un único pico de la fase en cuestión



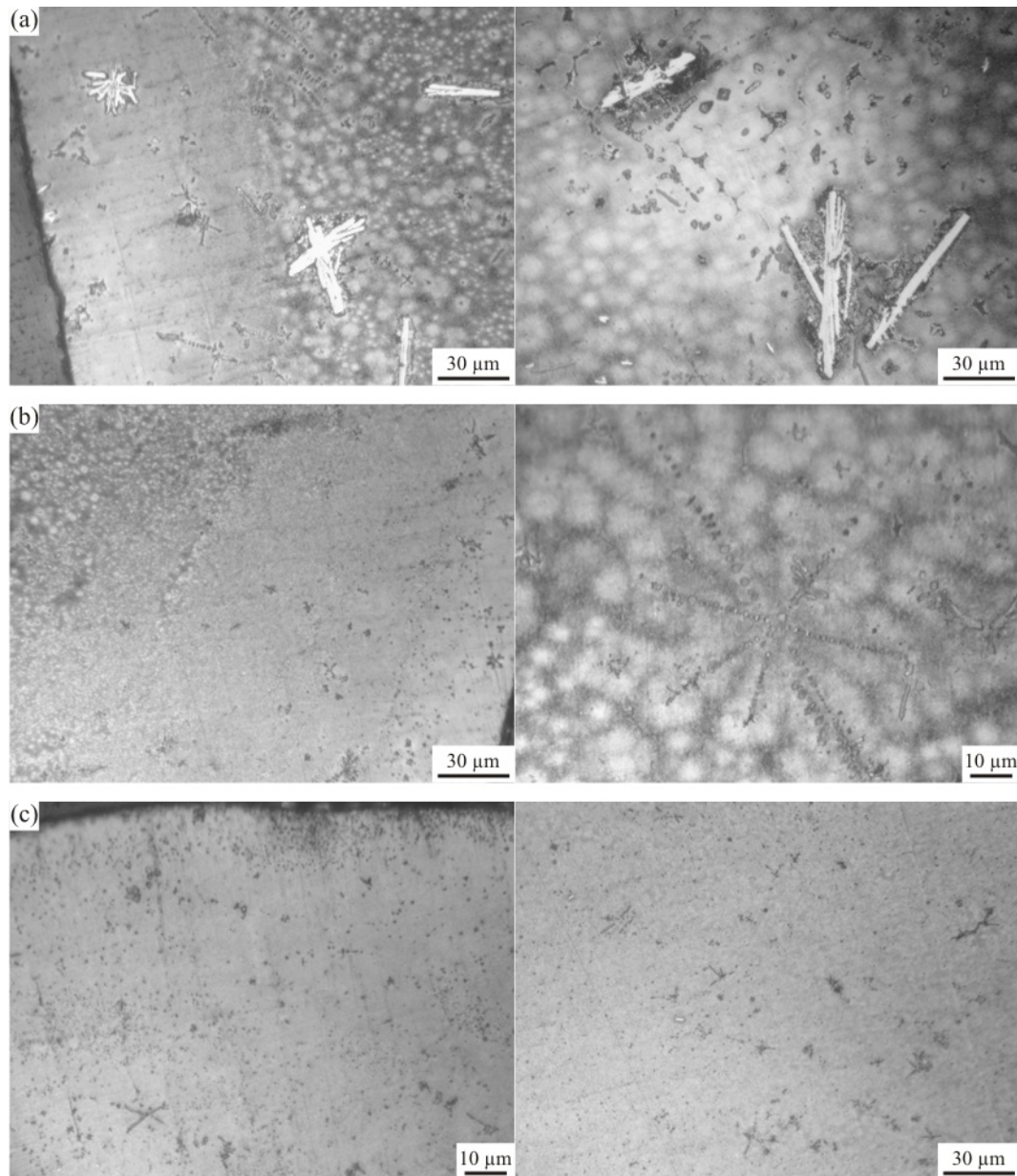
**Figura 6.2** Ajuste del espectro de DRX para la muestra d3 considerando varios picos para cada fase con el objeto de obtener una estimación del tamaño medio de las fases cristalinas presentes. Se utilizaron combinaciones de Gaussianas y Lorentzianas para el ajuste.

## 6.2.2 Microscopía óptica

Mediante microscopía óptica (MO) se inspeccionan las aleaciones elaboradas *as cast* por las dos técnicas ya descritas; a partir de estas observaciones se explora su formato externo, lo que permite analizar la uniformidad de las mismas y además, en las cintas, estimar las dimensiones del espesor. Todos los *composites* inspeccionados fueron incluidos en una matriz acrílica, se pulieron con pasta de diamante de  $1/4 \mu\text{m}$  y se les realizó un ataque químico con nital (98% alcohol + 2% ácido nítrico, en volumen).

En la figura 6.3 se muestran seis micrografías ópticas correspondientes a las muestras d5 (figura 6.3 (a)), d3 (figura 6.3 (b)) y d1 (figura 6.3 (c)) para dos áreas diferentes en cada diámetro, que pertenecen a una zona cercana al borde del cilindro (micrografías del lado izquierdo) y a la región central (micrografías del lado derecho). Para la aleación d5 se observa en la región del borde una fase amorfa uniforme (gris claro) con algunas partículas de morfología dendrítica de  $\sim 3 - 8 \mu\text{m}$  y otras con forma de aguja de una longitud de  $\sim 8 - 15 \mu\text{m}$ . Siguiendo la dirección de la solidificación la matriz gris amorfa se convierte en una matriz parcialmente amorfa con una estructura tipo eutéctica granular (gris intermedio) que encierra zonas circulares de  $\sim 3 - 8 \mu\text{m}$  de la fase gris clara. A su vez dentro de ésta (matriz de tipo eutéctica parcialmente amorfa) se observan arreglos cristalinos en forma de agujas de  $\sim 30 \mu\text{m}$ . En la región central (micrografía derecha) se aprecian estructuras cristalinas de tipo rectangular  $\sim 30 - 50 \mu\text{m}$  de largo, algunas de configuración dendrítica de  $\sim 3 - 8 \mu\text{m}$  de largo y también una distribución de aspecto granular (gris oscuro) de  $\sim 3 - 6 \mu\text{m}$  de diámetro. Todos estos fragmentos, como se discute posteriormente en la sección 6.2.5, se encuentran embebidos en la matriz tipo eutéctica parcialmente “amorfa”.

Para el *composite* d3, la estructura de la matriz en el borde y en el centro presenta una morfología similar que la relativa a la muestra d5, con la diferencia de que prácticamente no se observan estructuras cristalinas en forma de agujas, pero sí, en menor densidad, una distribución de partículas de aspecto dendrítico de  $\sim 3 - 6 \mu\text{m}$  de tamaño introducidas en dicha matriz. El área que abarca esta matriz (gris claro) es mayor en dirección al centro del *composite* y la interfase con la matriz parcialmente amorfa (gris intermedio) se realiza en forma gradual con la imposibilidad de apreciar, como en el caso para d5, un borde bien



**Figura 6.3** Imágenes de microscopía óptica correspondientes a las muestras (a) d5, (b) d3 y (c) d1 para dos regiones diferentes en cada una, la zona cercana al borde del cilindro (micrografías de la columna izquierda) y la región central (micrografías de la columna derecha).

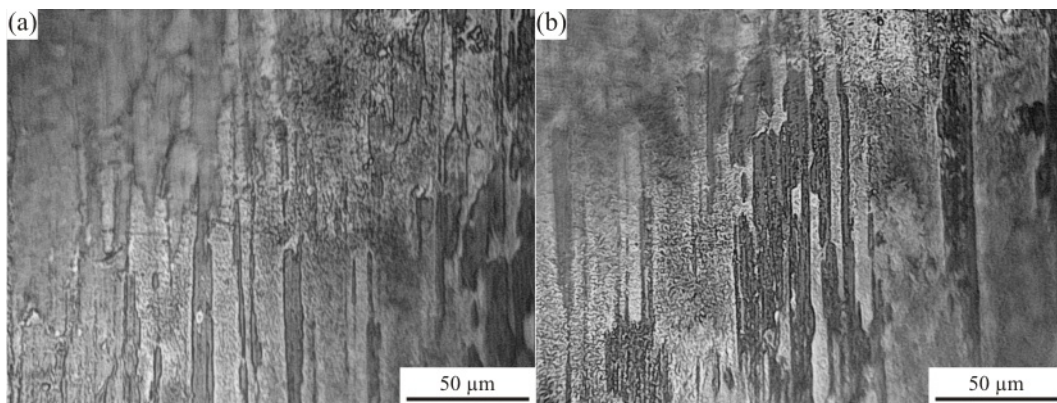
definido. En el centro (micrografía derecha de la figura 6.3 (b)) se encuentra que la matriz es de similares características que la correspondiente a d5, con sólidos de morfología dendrítica de  $\sim 10 - 50 \mu\text{m}$  de largo distribuidos en ella.

En la aleación d1 (figura 6.3 (c)) se advierte que tanto para la zona del borde como en el centro la configuración microestructural no presenta diferencias, el fondo corresponde a una matriz amorfa uniforme (gris claro) en la cual se hallan embebidas pequeñas partículas con estructura cristalina de tipo dendrítico de  $\sim 3 - 10 \mu\text{m}$ .

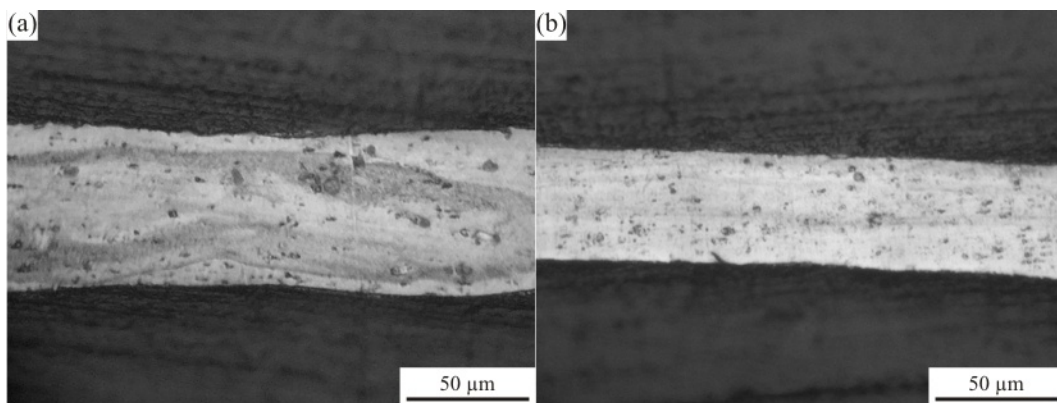
Observando la caras de las cintas que solidifican sobre los rodillos, se encuentra que no existen variaciones apreciables en su morfología tanto en entre ambas caras como en función de la velocidad del sustrato, por lo que en la figura 6.4 se muestran, a modo de ejemplo, una de las caras de las cintas solidificadas mediante *twin roller melt-spinning* a



una velocidad de sustrato de 10 m/s (figura 6.4 (a)) y otra a 25 m/s (figura 6.4 (b)). Las superficies de estas caras son relativamente planas, con surcos poco profundos que copian las imperfecciones del maquinado y/o pulido del cilindro de cobre que sirve de sustrato móvil. Las micrografías de la figura 6.5 muestran el perfil lateral de dos cintas procesadas a diferentes velocidades. La cinta procesada a  $V_s = 10$  m/s tiene un espesor medio de  $\sim 78$   $\mu\text{m}$  (figura 6.5 (a)), mientras que el espesor medio de la que solidifica a  $V_s = 25$  m/s (figura 6.5 (b)) es de  $\sim 52$   $\mu\text{m}$ . La disminución del espesor de las cintas a medida que aumenta la velocidad del sustrato es debido a que la eyección de material se realiza empleando tiempos similares en todas las coladas. Por último se advierte que el espesor de las cintas es considerablemente uniforme.



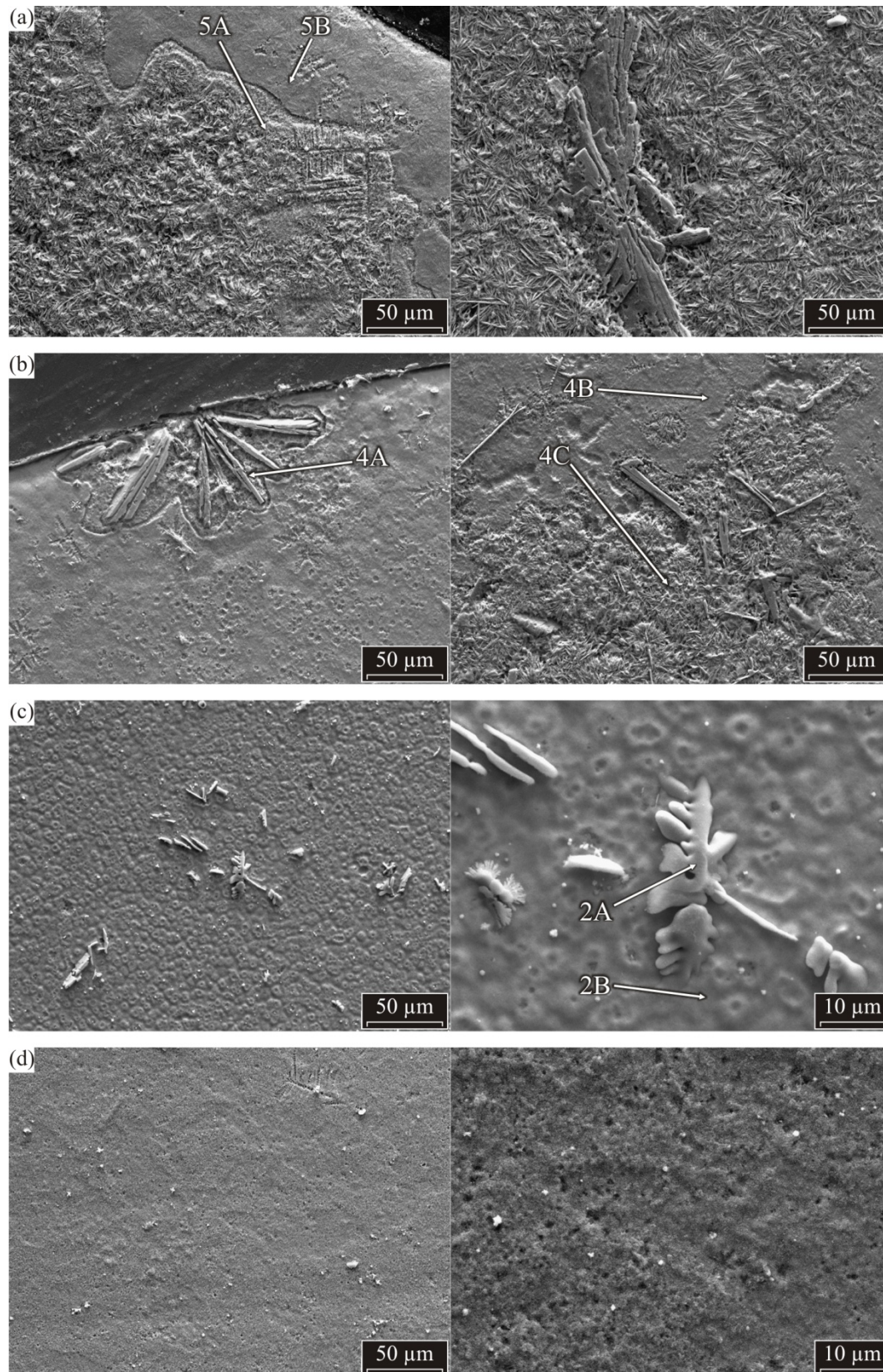
**Figura 6.4** Imágenes de microscopía óptica correspondientes a una de las caras de las cintas solidificadas por *twin roller melt-spinning* con una velocidad de sustrato de 10 m/s (a) y 25 m/s (b).



**Figura 6.5** Imágenes de microscopía óptica correspondientes al perfil de cintas solidificadas por *twin roller melt-spinning* con una velocidad de sustrato de 10 m/s (a) y 25 m/s (b).

### 6.2.3 Microscopía electrónica de barrido

Para poder resolver la estructura granular de los *nanocomposites* con mayor detalle y eventualmente detectar microporos, se realizan observaciones de microscopía electrónica



**Figura 6.6** Imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido (SEM) con electrones secundarios (SE) correspondientes a las regiones que comprenden el borde (micrografías de la columna izquierda) y centro (micrografías de la columna derecha) de las muestras (a) d5, (b) d4, (c) d2 y (d) d1.



de barrido (SEM)<sup>1</sup> conjuntamente con un análisis de composición químico a través de la técnica de espectrometría dispersiva en energía (EDS por sus siglas en inglés) a aleaciones elaboradas por *chill-casting* en diferentes regiones. En la figura 6.6 se muestran las imágenes SEM de electrones secundarios (SE) correspondientes a las zonas que comprenden el borde (micrografías de la columna izquierda) y centro (micrografías de la columna derecha) de las muestras d5, d4, d2 y d1.

Como se mostró en las micrografías ópticas (figura 6.3) existe una fase compuesta por pequeñas partículas dendríticas embebidas, en principio, en dos matrices diferentes en contraste, una de color gris uniforme que luego se convierte en una estructura muy fina tipo eutéctica, topológicamente difusa que envuelve la matriz gris, ambas apreciables en todos los especímenes exceptuando d1 donde sólo se observa la primera. En la micrografía izquierda de la figura 6.6 (a), correspondiente a la zona del borde del *composite* d5, se aprecian las zonas indicadas como 5A y 5B, cuyas composiciones promedio están dadas por Nd<sub>48</sub>Fe<sub>29</sub>Al<sub>23</sub> y Nd<sub>56</sub>Fe<sub>26</sub>Al<sub>18</sub> respectivamente y no corresponden a ninguna fase estable conocida del sistema Nd-Fe-Al [Grieb 90, 91] como la  $\delta$ ,  $\mu$ , Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> o Nd<sub>5</sub>Fe<sub>17</sub>. La diferencia de composición entre ambas matrices es pequeña pero, no obstante, el aumento de la fase gris lisa (zonas 5B, 4B, 2B y ambas micrografías de la figura 6.6 (d)) es un indicador de la disminución en el gradiente estructural de solidificación que claramente se advierte a medida que la velocidad de templado aumenta, *i.e.* cilindros con menores diámetros. Esto es consistente con los espectros obtenidos por DRX, en los que se percibe un ensanchamiento en los picos de fase amorfa y una disminución en la intensidad de los picos relativos a las fases cristalinas para velocidades de colada mayor.

La composición media de las partículas de estructura cristalina de forma rectangular, cuya formación se observa en la zona 4A de la micrografía izquierda en la figura 6.6 (b), está dada por Nd<sub>28</sub>Fe<sub>44</sub>Al<sub>28</sub>, que se asemeja a la fase tetragonal  $\delta$  [Grieb 91], Nd<sub>30</sub>Fe<sub>62-x</sub>Al<sub>8+x</sub> ( $0 < x < 17$ ). Las mediciones hechas por microscopía óptica y SEM revelan que la cantidad de fase tipo  $\delta$  presente en los cilindros es muy pequeña, en consecuencia, esta fase no puede ser identificada en los patrones de DRX; las zonas 4B y 4C poseen una constitución dada por Nd<sub>56</sub>Fe<sub>25</sub>Al<sub>19</sub> y Nd<sub>64</sub>Fe<sub>21</sub>Al<sub>15</sub> respectivamente. Estos valores son comparables a los obtenidos para las zonas 5A y 5B, y tampoco pertenecen a ninguna fase estable conocida del sistema NdFeAl.

En la micrografía derecha correspondiente a la muestra d2 (figura 6.6 (c)) se observa en mayor detalle la estructura de tipo eutéctica compuesta por pequeñas partículas de morfología dendrítica, inmersas en la matriz amorfa uniforme. La composición media del sólido dendrítico cristalino característico de este sistema es de Nd<sub>85</sub>Fe<sub>7</sub>Al<sub>8</sub> (zona 2A), lo cual revela que es una fase rica en Nd, indicando que la zona oval (observada por MO) alrededor de las partículas rectangulares de fase tipo  $\delta$ , presenta una composición similar, *i.e.* constituida mayoritariamente por Nd, ya que el contraste de las dendritas visto en las micrografías de la figura 6.3 es el mismo. En cierta medida esto explica los picos de Nd registrables en el espectro de DRX, mostrando que, una pequeña fracción de estos cristallitos precipitan en la matriz, ya que esta estructura se distribuye a través de toda la muestra.

Sun *et. al.* [Sun 03], Schneider *et. al.* [Schneider 02], Bracchi [Bracchi 04] y Ortega-Zempoalteca *et. al.* [Ortega 09, 10] han realizado un estudio de TEM en cilindros de 3 mm de diámetro de Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> solidificados de forma ultrarrápida y han encontrado

<sup>1</sup> Las experiencias de SEM y EDS, cuyos resultados se reportan en esta sección, fueron realizadas por R. Valente, investigador del grupo dirigido por los Prof. H. R. Salva y A. A. Ghilarducci en el Centro Atómico Bariloche - CNEA, Instituto Balseiro - Universidad Nacional de Cuyo. Estos trabajos se realizaron en el marco de la colaboración existente entre dicho grupo y el grupo Ciencia de Materiales de FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba.

nanocristales de Nd de  $\sim 20 - 50$  nm de tamaño medio embebidos en una matriz amorfa. El valor medio de la composición del fondo correspondiente a la matriz (zona 2B) es de  $\text{Nd}_{53}\text{Fe}_{28}\text{Al}_{19}$ , valor que se asemeja a los obtenidos anteriormente para las zonas 5A, 5B, 4B y 4C, y que de igual manera, no corresponde a ninguna fase estable conocida del sistema NdFeAl.

Por último en la figura 6.6 (d) se muestra la microestructura perteneciente a la aleación d1, la cual es fundamentalmente de carácter amorfo. Se puede apreciar, en ambas micrografías, una matriz amorfa uniforme con una distribución de pequeñas partículas dendríticas de  $\sim 1 - 5$   $\mu\text{m}$  de tamaño y diminutos puntos negros de  $\sim 1 - 3$   $\mu\text{m}$  de tamaño que han sido reportados como pertenecientes a una fase rica en Fe [Sun 03, 04, Hu 07, Kaszuwara 08]. En la tabla 6.3 se detallan las composiciones químicas, obtenidas mediante análisis EDS, correspondientes a las zonas nombradas en la figura 6.6.

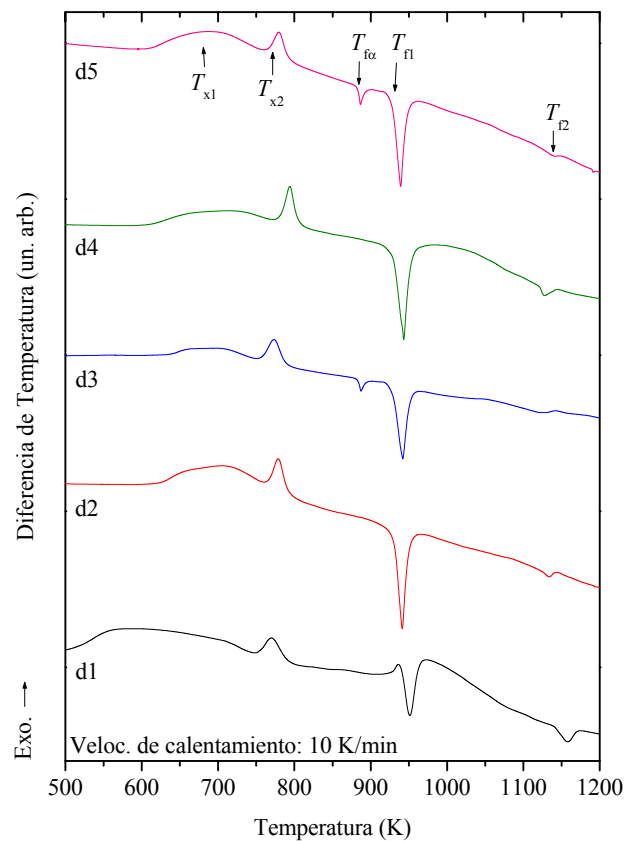
**Tabla 6.3** Estructura y distribución de las composiciones químicas, obtenidas mediante análisis EDS, correspondientes a las regiones del borde y centro de las aleaciones d5, d4 y d2.

Muestra	Ident.	Posición	Composición (at. %)	Estructura
d5	5A	centro	$\text{Nd}_{48}\text{Fe}_{29}\text{Al}_{23}$	tipo $\delta$
	5B	borde	$\text{Nd}_{56}\text{Fe}_{26}\text{Al}_{18}$	
d4	4A	borde	$\text{Nd}_{28}\text{Fe}_{44}\text{Al}_{28}$	
	4B	centro	$\text{Nd}_{56}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{19}$	
	4C	centro	$\text{Nd}_{64}\text{Fe}_{21}\text{Al}_{15}$	
d2	2A	centro	$\text{Nd}_{85}\text{Fe}_7\text{Al}_8$	rica en Nd
	2B	centro	$\text{Nd}_{53}\text{Fe}_{28}\text{Al}_{19}$	

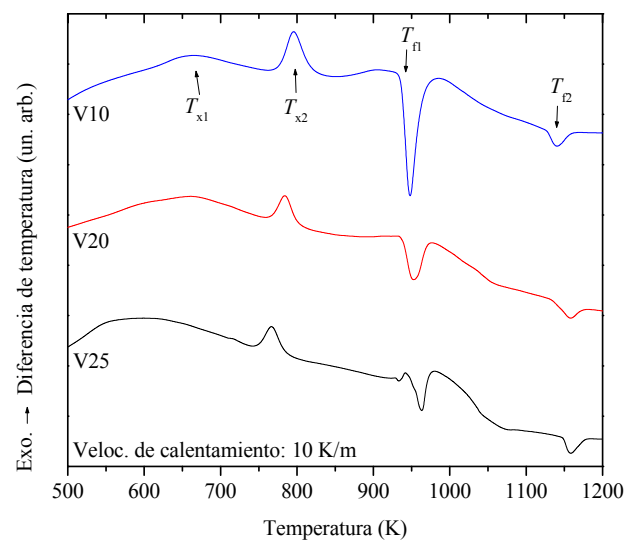
## 6.2.4 Análisis térmico diferencial

Como se describe en el Capítulo 5, para la caracterización de las muestras mediante técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TGA) se utilizó un calorímetro dual simultáneo DTA(HF-DSC)/TGA TA Instruments modelo SDT Q600. Todos los barridos en temperatura se llevaron a cabo con una velocidad de calentamiento constante de 10 K/min. Las curvas DTA isocrónicas obtenidas para los *composites as cast* elaborados por *chill-casting* y *twin roller melt-spinning* se detallan en las figuras 6.7 y 6.8 respectivamente. En ambas figuras se señalan las temperaturas  $T_x$  y  $T_f$  que corresponden a las temperaturas de cristalización y de fusión respectivamente. En ninguna muestra se observa ni una transición vítrea apreciable ni la subsecuente región de líquido sobre-enfriado en el rango de temperaturas por debajo de la temperatura del *onset* perteneciente a la cristalización. El fenómeno de transición vítrea, ausente en todas las aleaciones, no está relacionado con la facilidad de amorfización de estos *composites* [Inoue 96]. Los datos referentes al análisis de todos los eventos térmicos relativos a todas las aleaciones se encuentran detallados en la tabla 6.4.

En todas las curvas DTA (figuras 6.7 y 6.8) se observan dos eventos exotérmicos denominados como  $T_{x1}$  y  $T_{x2}$ , donde  $T_{x1}$  ( $\sim 650$  K para todas las aleaciones) corresponde a un pico ancho, que ha sido reportado por muchos autores, y está relacionado con efectos de relajación o pre-cristalización [Inoue 98b, Li 98b], debido a la precipitación de cristallitos de tierra rara [Sun 04]. Estos efectos son procesos exotérmicos que se activan a temperaturas muy próximas de la temperatura de transición vítrea, por lo que según Bracchi [Bracchi 04] e Inoue [Inoue 10], la señal de  $T_{x1}$  cubre la del evento endotérmico de transición vítrea y por lo tanto no se observa. La temperatura  $T_{x2}$  es la temperatura del *onset* del pico exotérmico del evento de cristalización, cuyo valor está comprendido entre los 750 -



**Figura 6.7** Curvas DTA obtenidas para los *composites* elaborados por *chill-casting*, medidas con una velocidad de calentamiento constante de 10 K/min.  $T_{xi}$  y  $T_{fi}$  corresponden a las temperaturas de cristalización y de fusión de la fase  $i$ , respectivamente.



**Figura 6.8** Curvas DTA obtenidas para los *composites* elaborados por *twin roller melt-spinning*, medidas con una velocidad de calentamiento constante de 10 K/min.  $T_{xi}$  y  $T_{fi}$  corresponden a las temperaturas de cristalización y de fusión de la fase  $i$ , respectivamente.

778 K para las cintas y 754 – 782 K para los cilindros. Los valores inferiores (superiores) corresponden a las muestras templadas a mayor (menor) velocidad para cada técnica. El área del pico de cristalización es proporcional a la energía de cristalización por la fracción de volumen, por lo tanto, el área del pico con mayor valor representa la mayor fracción de material a-morfo. En el caso de los cilindros la energía toma valores entre 14 y 19 J/g, y para las cintas entre 16 y 17 J/g, hecho que revela que la fracción de amorfo presente en todas las muestras es aproximadamente el mismo siendo independiente de las velocidades de templado empleadas y del método de elaboración.

Todos los *composites* presentan un pico endotérmico  $T_{f1}$  bien definido, cuyo valor de temperatura en el *onset* está comprendido en el rango 928 – 940 K para cilindros y 936 – 950 K ( $\delta T = \pm 1$  K) para cintas, que se atribuye a la transformación del vidrio cristalizado en la fase de equilibrio de composición  $L + \delta + \mu$  [Grieb 91]. En todos los casos se observa también una anomalía que se exhibe como un pico ancho poco definido. Este evento térmico denominado como  $T_{f2}$ , tiene un valor de  $\sim 1123$  K e indica la temperatura líquidus, valor que se encuentra razonablemente en acuerdo con el valor de equilibrio ( $\sim 1073$  K) reportado para esta composición [Grieb 91].

Por último, en las aleaciones d3 y d5, se advierte el evento endotérmico  $T_{f\alpha} = 883$  K, valor que es inconsistente con la distribución de fase de equilibrio para esta composición. Como no hay fases cristalinas cuyas composiciones, en el diagrama de equilibrio de fase, sean cercanas a la de la estructura vítrea, la presencia de una pequeña fracción cristalina durante el proceso de templado, puede resultar en un cambio en la composición de la fracción vítrea restante [O'Connor 00]. Por lo tanto, en el proceso de solidificación rápida, la constitución del amorfo puede desplazarse hacia el campo de otra fase en el diagrama de equilibrio ternario y resultar en una composición final distinta o camino de reacción diferente.

**Tabla 6.4** Datos experimentales relativos a los eventos térmicos  $T_x$  y  $T_f$  de las curvas DTA correspondientes a todas las aleaciones.

Muestras		d 5	d 4	d 3	d2	d1	V10	V20	V25
$T_{x2}$ (Exo.)	Pico (K)	780	794	774	779	771	795	790	767
	<i>Onset</i> (K)	756	782	757	766	753	777	768	750
	Área (J/g)	14	19	14	16	15	17	17	16
$T_{f\alpha}$ (Endo.)	Pico (K)	887		887					
	<i>Onset</i> (K)	883		883					
	Área (J/g)	4		3					
$T_{f1}$ (Endo.)	Pico (K)	939	943	942	941	951	948	949	963
	<i>Onset</i> (K)	928	929	931	931	940	937	936	951
	Área (J/g)	48	61	40	52	29	40	29	21
$T_{f2}$ (Endo.)	Pico (K)	1140	1127	1122	1133	1158	1140	1147	1158
	<i>Onset</i> (K)	1132	1121	1105	1127	1141	1126	1127	1148
	Área (J/g)	1	6	3	6	13	8	20	14

$\delta T = \pm 1$  K y  $\delta \text{Área} = \pm 1$  J/g.

### 6.2.5 Efecto de la velocidad de enfriamiento (microestructuras)

Los resultados de los estudios de DRX son consistentes con los reportados por otros autores [Sato 03, Sun 03, Kumar 03b, McCallum 06, Hu 07] e indican que las aleaciones *as*

*cast* poseen una microestructura que consiste de pequeñas partículas cristalinas (10 nm – 100 nm) embebidas en una matriz mayoritaria que esta técnica revela como amorfa. En todos los casos, estas partículas corresponden a fases paramagnéticas a temperatura ambiente, por lo que las propiedades ferromagnéticas de estas aleaciones se originan en la matriz cuyas propiedades estructurales escapan a la DRX. Debido a que la microestructura es fuertemente dependiente de la velocidad de templado [Inoue 96, 98, Wang 99, Sun 03] es que en las muestras d4 y d5 (muestras con menor velocidad de enfriamiento) se observan picos bien definidos correspondientes a las fases *dhcp* Nd y Nd<sub>5</sub>Fe<sub>17</sub>, los cuales, discrepan de los resultados obtenidos por otros autores [Inoue 96, Ding 99, Dan 01, Sato Turtelli 02, Kumar 03c, Sun 03, 04, McCallum 06, Hu 07], pero concuerdan con los reportados por Ortega-Zempoalteca [Ortega 10] para el corte superior de un cilindro de 3 mm de diámetro e igual composición. El origen de esta discrepancia reside en el hecho de que la temperatura del líquido al momento de la colada es apreciablemente superior a la temperatura líquida para la composición Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>. Esto se debe a que el método de fusión por arco voltaico empleado en la técnica de *chill-casting* no permite el control de la temperatura, incrementando de esta manera el tiempo de solidificación y permitiendo la precipitación de fases cristalinas.

Las imágenes obtenidas por microscopía tanto óptica como electrónica de barrido, revelan la presencia de pequeños cristales de morfología dendrítica ricos en Nd, cuyo tamaño es fuertemente dependiente de la velocidad de templado, embebidos en una matriz tipo eutéctica nominalmente amorfa. Además se aprecia el precipitado de pequeñas partículas rectangulares pertenecientes a una fase tipo  $\delta$  de  $\sim 30 - 50 \mu\text{m}$  de largo. Los valores obtenidos mediante el análisis de composición por EDS están en acuerdo con los reportados por otros autores [Sun 03, 04, Hu 07, Kaszuwara 08]. Los cilindros, a su vez, desde el borde hacia el centro presentan un gradiente microestructural apreciable, el cual, a medida que la velocidad de templado se incrementa disminuye paulatinamente, observándose una disminución de precipitados cristalinos hacia diámetros pequeños.

A su vez, varios autores han realizado estudios de la estructura de la matriz con técnicas de difracción de electrones en TEM [Sun 03, Kumar 03b, Ortega 09, 10], difracción de electrones en TEM empleando el modo *conical dark field imaging* (CDF) [Kramer 01, McCallum 06], *bright field* TEM (BF-TEM) [McCallum 06] y también con HRTEM [Kong 02, Sato Turtelli 02, Schneider 02, Bracchi 04]. Se analizaron muestras de aleaciones Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> procesadas usando distintos métodos y diferentes velocidades de enfriamiento. En todos los casos se observa que la matriz nominalmente amorfa para la DRX presenta regiones de tamaño nanométrico con estructura y composición diferenciadas, indicando que esta matriz es en realidad multifásica. Kramer *et al.* en el año 2001 [Kramer 01] publican una micrografía CDF correspondiente a la matriz de una aleación Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> procesada por *melt-spinning* a 30 m/s la que revela una gran densidad de *clusters* de 1,5 – 2 nm de diámetro. McCallum *et al.* [McCallum 06] encuentran mediante CDF BF-TEM la existencia de pequeños *clusters* cristalinos de  $\sim 1,2$  nm de diámetro residentes dentro de la matriz amorfa; mediante experiencias complementarias estos autores concluyen que estos *clusters* serían precursores de una fase similar a la fase  $\delta$  del sistema NdFeAl.

Las primeras micrografías HRTEM correspondientes a aleaciones RE<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> procesadas por *melt-spinning* a 5 m/s fueron publicadas por Kong *et al.* en 2002 [Kong 02]; en ellas se observan regiones de alrededor de 4 nm de diámetro que presentan trazas de planos cristalinos (espaciado  $\sim 0,32$  nm), que los autores reportan como cristallitos de una fase rica en Nd, rodeando a regiones que exhiben manchas de 1 a 2 nm que por su contraste claro identifican como *clusters* ricos en Fe. Estos autores no observan orden atómico alguno en estos *clusters* por lo que concluyen que son amorfos.

Schneider *et al.* (2002) [Schneider 02], Sato Turtelli *et al.* (2003) [Sato Turtelli 03] y Bracchi [Bracchi 04] observan una fase cristalina nanométrica, rica en Nd (10 – 12 nm) que rodea a regiones ricas en Fe, amorfas, de dimensiones también nanométricas. Análogamente, Sun *et al.* [Sun 03], sobre la base de resultados de microscopía SEM y análisis termomagnéticos, concluyen que la separación de fases en la matriz del sistema  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  enfriado rápidamente sería similar a la que tiene lugar en la aleación binaria NdFe rica en Nd. En este sistema binario se observa la precipitación de Nd puro y de la fase compuesta  $A_1$ ; esta fase  $A_1$  (no detectable por DRX) posee a su vez una subestructura muy fina [Delamare 95], con una fase rica en Fe ( $A_{1\alpha}$ :  $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{80}$ ) y otra rica en Nd ( $A_{1\beta}$ :  $\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{60}$ ).

Schneider *et al.* [Schneider 02], muestran además que la fase cristalina rica en Nd (que se correspondería a la componente  $A_{1\beta}$  de la aleación binaria), es la fase minoritaria en la matriz y presenta una distribución característica de procesos controlados por convección; esta fase coexiste con la fase amorfa rica en Fe dando a la matriz una estructura que se asemeja a la de un eutéctico nanoestructurado. Por otro lado Kumar *et al.* [Kumar 03a] estudiaron el efecto del aluminio en la microestructura y las propiedades magnéticas de aleaciones  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{40-x}\text{Al}_x$  con  $x = 0, 5$  y  $10$ , obtenidas por *mold casting*. Se observa en este estudio que la sustitución de Fe por Al produce un refinamiento en la microestructura de la fase  $A_1$  y del Nd (estudiada mediante SEM y DRX), la desaparición de la fase estable y una disminución en la temperatura de Curie.

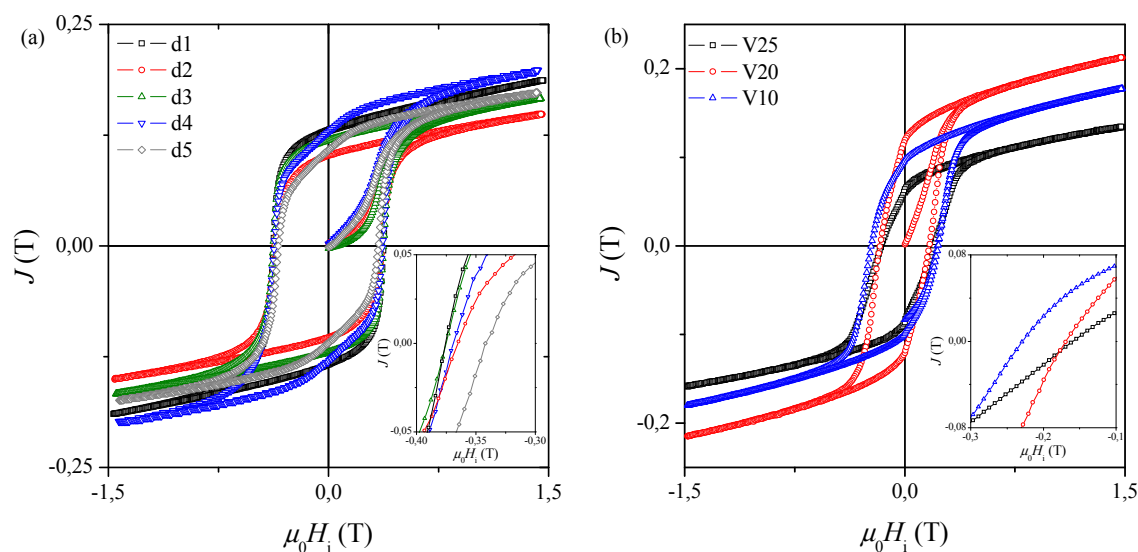
Los resultados obtenidos en este trabajo, a través del análisis térmico, concuerdan con los reportados por varios autores [Inoue 96, O'Connor 00, Sun 03, 04, Hu 07]. Inoue *et al.* [Inoue 96, 10] explicaron la razón de la gran capacidad de formar estructura vítrea de las aleaciones NdFeAl, en las cuales no se observa un fenómeno de transición vítrea previo a la cristalización. De acuerdo con lo descrito en el Apéndice D, un factor importante en la evaluación de la capacidad de formar estructura vítrea, está dado por la temperatura de transición vítrea reducida  $T_g/T_f$ , pero debido a la ausencia del fenómeno de transición vítrea en estas aleaciones amorfas, el uso de  $T_x$  en lugar de  $T_g$  en la evaluación  $T_g/T_f$  corresponde al límite inferior de la temperatura de transición vítrea reducida. Esto se debe al hecho de que la ausencia del fenómeno de transición vítrea implica que  $T_g$  es muy próxima a  $T_x$  [Inoue 96, 98b, 10, li 98b, Bracchi 04], por lo que evaluamos  $T_x/T_f$ ; el segundo factor relevante está dado por  $\Delta T_f = T_f - T_g = T_f - T_x$ . La cantidad  $T_x/T_f$  comprende el rango 0,80 – 0,86 para los cilindros y 0,79 – 0,83 para cintas, y  $\Delta T_f$  toma valores en el intervalo 126 – 187 K para los cilindros y 159 – 201 K para cintas. Estos valores están en acuerdo con los reportados por Inoue [Inoue 96] y Chiriac [Chiriac 01], donde los valores extremadamente altos de  $T_x/T_f$  son la razón por la cual la aleación  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  presenta una gran habilidad de formar estructura vítrea a través de los diversos métodos de templeado rápido.

## 6.3 Propiedades magnéticas cuasiestáticas. Lazos de histéresis

### 6.3.1 Efecto de la velocidad de enfriamiento

Los estudios de las propiedades magnéticas de la aleación a temperatura ambiente revelan una gran sensibilidad a la microestructura; se observa que los lazos de histéresis asociados a los distintos escenarios estructurales investigados presentan características diferentes entre sí, siendo la velocidad de enfriamiento la variable de proceso de mayor importancia [Wang 01d, Dan 01]. Las figuras 6.9 (a) y (b) muestran los lazos de histéresis para





**Figura 6.9** (a) Lazos de histéresis de los especímenes elaborados por *chill-casting* para diferentes diámetros, y (b) por *twin roller melt-spinning* para diferentes velocidades de enfriamiento. Los *insets* muestran en detalle la zona correspondiente al campo coercitivo  $\mu_0H_C$  (para  $J = 0$ );  $T = 293$  K, campo máximo de 1,5 T y  $R = 0,75$  T/min.

las aleaciones elaboradas por *chill-casting* y *twin roller melt-spinning*, respectivamente; los lazos se miden hasta un campo máximo de 1,5 T, a 293 K, utilizando una tasa de variación del campo  $R (= dH_a/dt) = 0,75$  T/min. Para los cilindros, el campo magnético se aplica paralelo al eje longitudinal de los mismos ( $h = 6$  mm para todos los *composites*); hay que tener en cuenta entonces un factor desmagnetizante geométrico  $D$  que varía acorde al diámetro<sup>2</sup>. En el caso de las cintas, el campo magnético se aplica paralelo a la longitud de éstas ( $l = 6$  mm en todas las cintas) obteniéndose un factor desmagnetizante geométrico  $D \cong 0,013$ , por lo que el campo interno  $\mu_0H_i = \mu_0H_a - DJ$  permanece próximo al campo aplicado  $\mu_0H_a$ .

**Tabla 6.4** Valores de la polarización remanente  $J_r$ , campo coercitivo  $\mu_0H_C$  (para  $J = 0$ ), campos críticos  $\mu_0H_c$  asociados a máximos locales de la susceptibilidad, polarización máxima  $J_{max}$  a un campo de 1,5 T, producto energético  $(BH)_{max}$  y valores del cociente  $J_r / J_{max}$  para las aleaciones estudiadas.

Muestras	d5	d4	d3	d2	d1	V10	V20	V25
$J_r$ (T)*	0,1086	0,1300	0,1191	0,1028	0,1316	0,0976	0,1199	0,0746
$\mu_0H_C$ (T)*	-0,3320	-0,3615	-0,3705	-0,3615	-0,3705	-0,2235	-0,1695	-0,1785
$\mu_0H_c$ (T)	-0,3424	-0,3737	-0,3681	0,3668	-0,3729	-0,3223	-0,2492	-0,1697
$J_{max}$ (T) a 1,5 (T)	0,1732	0,1982	0,1664	0,1485	0,1868	0,1787	0,2133	0,1464
$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )*	2,04	2,92	2,68	2,97	3,23	1,49	1,81	0,78
$J_r / J_{max}$	0,63	0,66	0,72	0,69	0,70	0,55	0,56	0,51

\*  $\delta J = \pm 0,0005$  (0,0008) T para cilindros (cintas) y  $\delta \mu_0H_i = \pm 0,0015$  T para cilindros y cintas

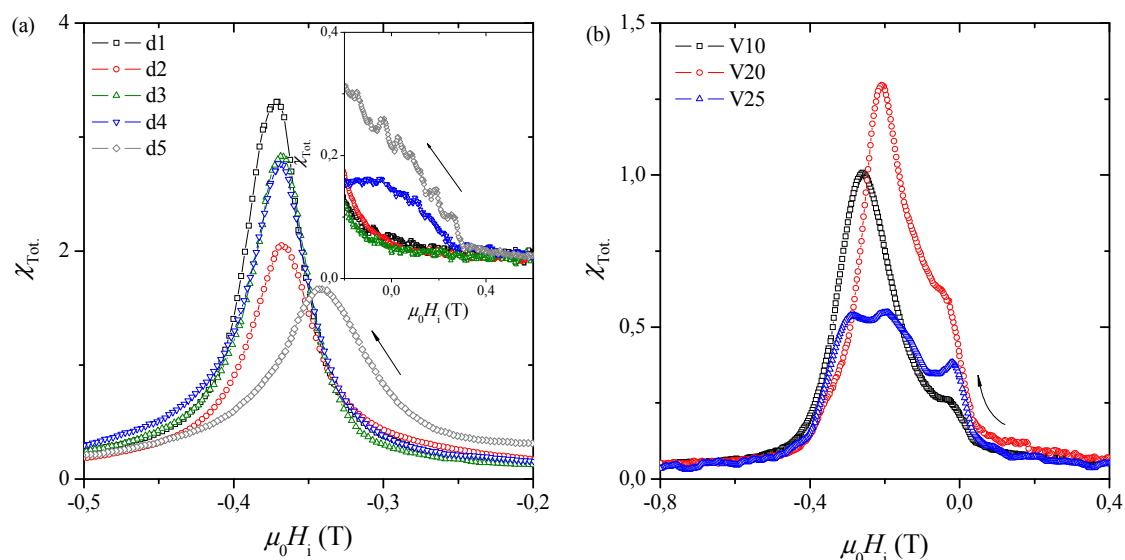
\*  $\delta (BH)_{max} = \pm 0,02$  kJ/m<sup>3</sup>. En términos comparativos las aleaciones base NdFeB y AlNiCo presentan un valor de  $(BH)_{max} \sim 515$  y  $80$  kJ/m<sup>3</sup> respectivamente.

La tabla 6.4 resume los valores de los parámetros de interés de los lazos de histéresis

<sup>2</sup> En el apéndice A se discute en detalle el cálculo de los factores desmagnetizantes.

medidos en cilindros de 6 mm de largo, provenientes de los cilindros *as cast* al realizarles un corte con dicha longitud, y en cintas individuales que representan el comportamiento de toda la colada; estas muestras se seleccionan después de medir numerosas cintas para cada condición de enfriamiento, de manera que las propiedades indicadas tienen significado estadístico.

Se observa que tanto la coercitividad como la remanencia, en los *composites* elaborados por *chill-casting*, poseen un valor similar para d1 – d4 y disminuyen para d5, el mismo fenómeno se puede apreciar para el campo crítico  $\mu_0\chi H_c$  asociado al máximo local de la susceptibilidad y para el producto de energía  $(BH)_{\max}$ . En las cintas tanto la coercitividad como la remanencia aumentan cuando disminuye la velocidad de enfriamiento y el campo crítico  $\mu_0\chi H_c$  se mueve hacia un valor de campo inverso mayor. El producto energético  $(BH)_{\max}$  para V10 duplica los valores correspondientes a V20 y V25. En términos generales los *composites* elaborados por *chill-casting* presentan mayor dureza ferromagnética y producto energético  $(BH)_{\max}$  que los realizados por *twin roller melt-spinning*.



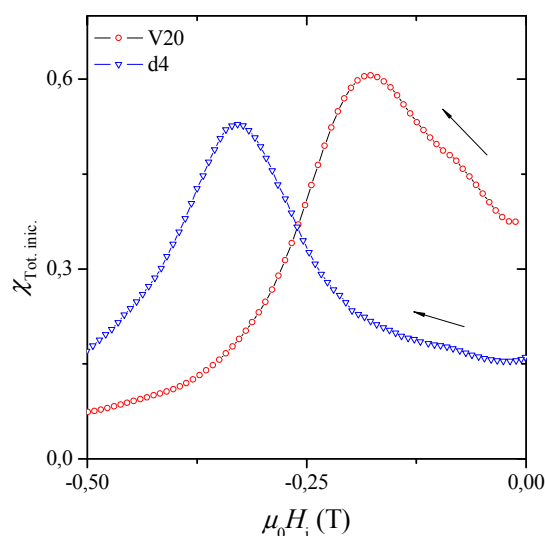
**Figura 6.10** (a) Susceptibilidad total  $\chi_{\text{Tot}}$  en función del campo interno para la curva de desmagnetización del lazo de histéresis de los especímenes elaborados por *chill-casting* para diferentes diámetros, y (b) por *twin roller melt-spinning* para diferentes velocidades de enfriamiento, luego de aplicar un campo máximo de 1,5 T. El *inset* en (a) muestra en detalle la zona correspondiente al campo interno para valores próximos al cero;  $T = 293$  K, campo máximo de 1,5 T y  $R = 0,75$  T/min.

Las figuras 6.10 (a) y (b) muestran la susceptibilidad total  $\chi_{\text{Tot}}$  en función del campo interno para la curva de desmagnetización del lazo de histéresis para cilindros y cintas enfriados a distintas velocidades, respectivamente. Se observa que, en el caso de cilindros, los campos críticos  $\mu_0\chi H_c$  (campos que corresponden a los máximos locales de  $\chi_{\text{Tot}}$ ) para la reversión de la polarización son similares, apreciándose una leve disminución, corrimiento hacia campos inversos menores y ensanchamiento de la curva para velocidades de enfriamiento menores, indicando que el proceso de reversión de la magnetización es menos localizado en este régimen. El perfil también revela un comportamiento de tipo “monofásico”, en el sentido de que la inversión de la magnetización se lleva a cabo en una sola etapa. En las cintas se distingue claramente la separación de la fase ferromagnética blanda, correspondiente al máximo local situado para un valor de campo inverso próximo a cero, y la dura, relativa al pico de la susceptibilidad situado a mayor campo inverso. Para V25 se aprecia un comportamiento similar al de los cilindros, *i. e.* una disminución y

ensanchamiento de la curva, pero también para velocidades de enfriamiento mayores, esto indica que el proceso de reversión de la magnetización es menos localizado en este régimen. El máximo de la fase dura presenta a su vez dos máximos locales; al pico local izquierdo (de mayor valor de campo inverso) le corresponde un valor de campo  $\mu_0\chi H_c = -0,3025$  T, y al derecho de  $-0,1697$  T.

En la figura 6.11 se muestra la susceptibilidad total  $\chi_{\text{Tot. inic.}}$  para la curva inicial de magnetización en función del campo interno para los *composites* d4 y V20. Como se puede apreciar los valores de los campos críticos para la reversión de la polarización son similares a los exhibidos en las figuras 6.10 (a) y (b). Este hecho es frecuentemente considerado como evidencia de una reversión de la magnetización controlada por anclaje de paredes [Kronmüller 03a]. Sin embargo, en sistemas nanocristalinos con tamaños de grano en el rango de la longitud de intercambio de la fase dura también se observan campos críticos similares en ambas condiciones, siendo que en estos sistemas la reversión está controlada por un mecanismo de nucleación y expansión de dominios inversos.

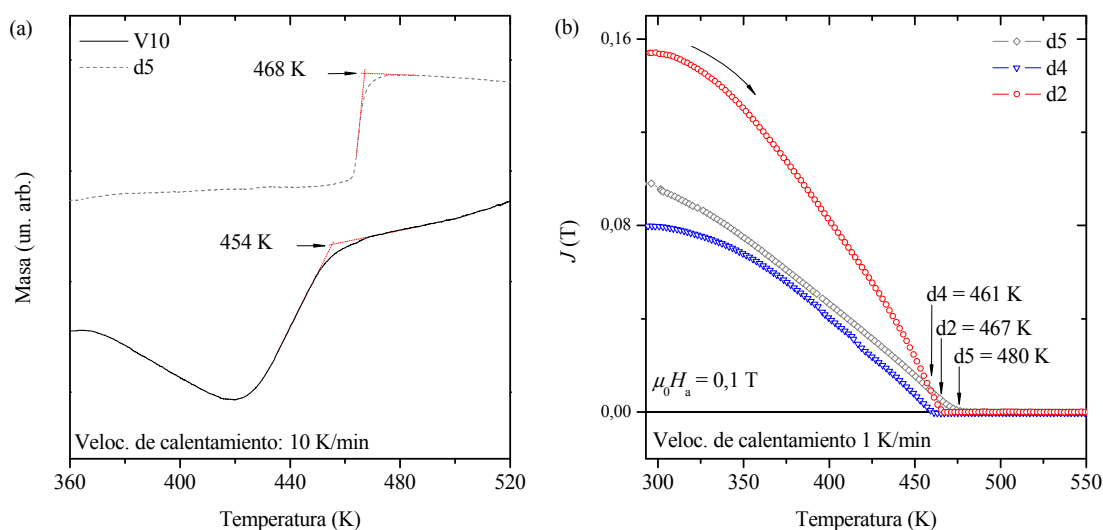
La distribución bimodal de campos críticos observada en los especímenes elaborados por *twin roller melt-spinning* para diferentes velocidades de templado indica la coexistencia de fases ferromagnéticas con distintas propiedades coercitivas, hecho corroborado con *Espectroscopía de Efecto Mössbauer* (EM) por Billoni para cintas de Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> producidas por *melt-spinning* mono rodillo a 20 m/s, que corresponden a una fase ferromagnética amorfa y *clusters* de fase  $\mu$  [Billoni 03]. El comportamiento monofásico de las muestras elaboradas por *chill-casting*, por otra parte, es similar al reportado por Billoni en cintas realizadas por *melt-spinning* mono rodillo a 5 m/s [Billoni 03], donde él le atribuye este tipo de conducta a la presencia de una única fase ferromagnética (la fase tipo  $\mu$ ).



**Figura 6.11** Susceptibilidad total  $\chi_{\text{Tot. inic.}}$  para la curva inicial de magnetización en función del campo interno para los *composites* d4 y V20;  $T = 293$  K y  $R = 0,75$  T/min.

### 6.3.2 Propiedades magnéticas en función de la temperatura

El análisis de las propiedades magnéticas en función de la temperatura se lleva a cabo en todas las muestras producidas e involucra solamente la detección de temperaturas críticas de ordenamiento magnético (temperatura de Curie  $T_c$ ) mediante análisis termogravimétrico. La figura 6.12 (a) especifica la masa de las muestras d5 y V10 en función de la tem-



**Figura 6.12** (a) Temperatura de Curie ( $T_c$ ) adquirida mediante análisis termogravimétrico (TGA) y (b) polarización magnética en función de la temperatura.

peratura. El análisis termogravimétrico (TGA) o termogravimetría (TG) es una técnica donde la masa de una muestra se mide en función de la temperatura o tiempo mientras que la muestra es sometida a un programa de temperatura regulado en una atmósfera controlada. En nuestro caso, el experimento termogravimétrico consiste en detectar, a través de una balanza de alta precisión y un imán exterior, la variación en el peso de un material con propiedades ferromagnéticas, pues al alcanzar la temperatura donde el ordenamiento ferromagnético en la muestra se destruye, la interacción entre ésta y el imán exterior cesa.

En el caso de los cilindros se realizó, complementariamente, el estudio de la polarización magnética en función de la temperatura con un campo aplicado  $\mu_0 H_a = 0,1$  T y una rampa de 1 K/min en el rango 293 – 550 K<sup>3</sup> detallado en la figura 6.12 (b), el cual indica la presencia de mecanismos de polarización activados térmicamente en las temperaturas 480, 461 y 467 K para los especímenes d5, d4 y d2 respectivamente. Las temperaturas de Curie  $T_c$  correspondientes a todos los *composites* obtenidas por ambos métodos se detallan en la tabla 6.5. Como se puede apreciar el valor de  $T_c$  obtenido por TGA para d1 – d5 es de  $\sim 471$  K, sólo se observa una discrepancia de 12, 11 y 4 K entre el valor magnético y el conseguido por TGA para d5, d4 y d2, respectivamente. De esta manera los datos adquiridos por TGA presentan un error relativo de  $\sim 1 - 2$  %, por lo que las  $T_c$  obtenidas por TGA son bastante confiables.

**Tabla 6.5** Temperaturas de Curie  $T_c$  correspondientes a todas las aleaciones estudiadas obtenidas por análisis termogravimétrico (TGA) y magnético (magnet.).

Muestras	d5	d4	d3	d2	d1	V10	V20	V25
$T_c$ (K) (TGA)	468	472	474	471	471	455	455	448
$T_c$ (K) (magnet.)	480	461		467				

<sup>3</sup> Esta experiencia, cuyo resultado se reporta en esta sección, fue realizada por R. Valente, investigador del grupo dirigido por los Prof. H. R. Salva y A. A. Ghilarducci en el Centro Atómico Bariloche - CNEA, Instituto Balseiro - Universidad Nacional de Cuyo.

En las cintas se percibe una disminución de  $T_c$  de 455 K en V10 y V20 hacia 448 K en V25, *i.e.* a medida que la velocidad de templado es mayor. Este hecho es similar al reportado por otros autores [Weitzer 94, Allemand 90, Hu 92, Rechenberg 92, Zhao 96, Le Breton 95, Jonen 97, Nagata 00, Dan 01, Kong 02, Sun 03, McCallum 01], exployado en detalle en la sección 1.4.2 y 1.4.3. La temperatura de Curie de la fase estable  $\mu$  es de alrededor de 500 K y se observa que ésta decrece con el aumento del contenido de aluminio [Kumar 03a]. Dado que la fase tipo  $\mu$  detectada con EM en cintas de Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> producidas por *melt-spinning* mono rodillo a 20 y 5 m/s aparece enriquecida en aluminio [Billoni 03], está presente en forma de pequeños *clusters* que conforman la matriz amorfa y que la fase ferromagnética Nd<sub>5</sub>Fe<sub>17</sub> detectada por DRX posee una  $T_c = 503$  K, pero presente en una fracción pequeña; se concluye entonces que la  $T_c$  de  $\sim 471$  K en cilindros y  $\sim 455$  K en la cintas corresponde al ordenamiento de la fase tipo  $\mu$  de la matriz; ya que para poder tener una buena señal TGA, la fracción de masa involucrada en el evento térmico de Curie debe ser considerable.

## 6.4 Propiedades magnéticas dependientes del tiempo

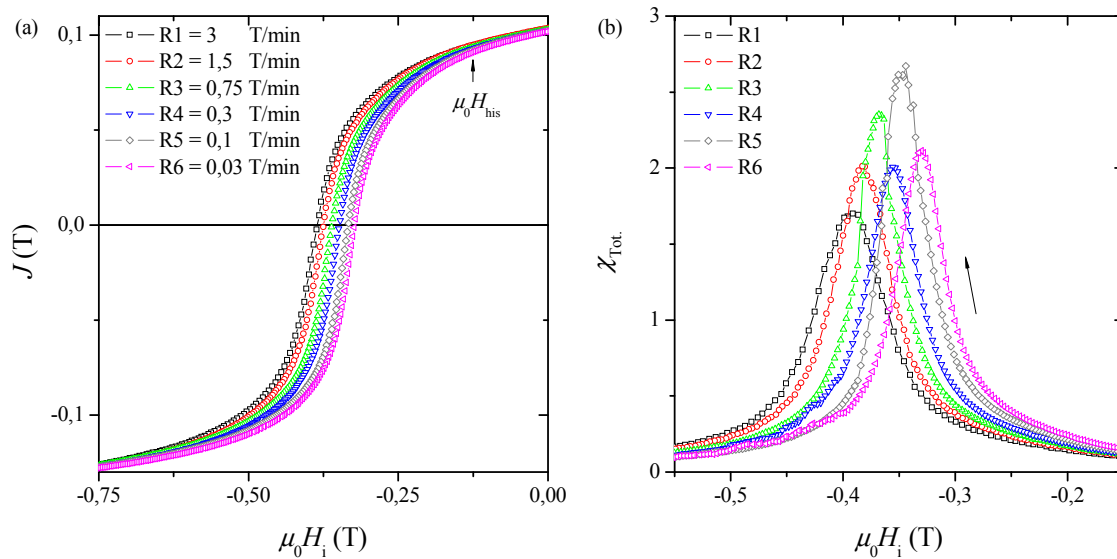
### 6.4.1 Campo medio de fluctuaciones. Volumen de activación

Las figuras 6.13 (a) y (b) y 6.14 (a) y (b) muestran, a modo representativo de cada método de elaboración, la variación de la rama superior del lazo de histéresis y del perfil de la susceptibilidad total  $\chi_{Tot}$  con la tasa de variación del campo aplicado, en las muestras d2 (6.13) y V20 (6.14) respectivamente. Se detectan efectos similares en el todas las muestras estudiadas. En todas las muestras se observa que en el rango de la zona reversible del lazo de histéresis todas las curvas, que representan las diferentes velocidades de campo, están superpuestas, indicando que la zona reversible del lazo de histéresis es independiente de la tasa de variación del campo aplicado; a partir de un determinado campo crítico,  $\mu_0 H_{his}$ , cuyo valor es de  $\sim -0,1$  T en cilindros y de  $\sim 0,005$  T en cintas, comienza el fenómeno de histéresis dinámica.

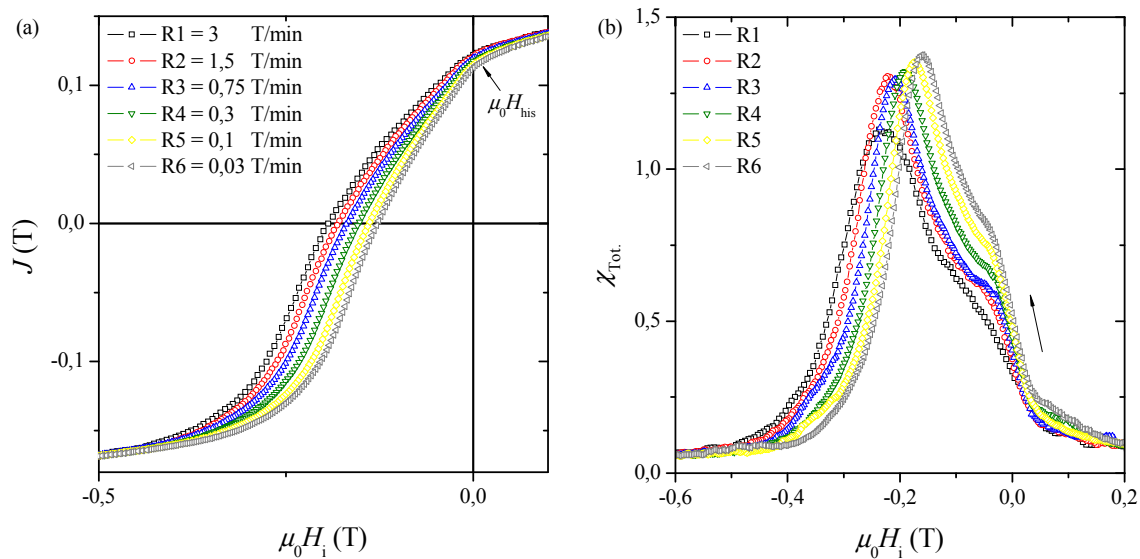
El pico de susceptibilidad correspondiente a la fase ferromagnética dura se ensancha ligeramente y se corre hacia campos inversos mayores, a medida que la tasa de variación del campo aplicado  $R$  se incrementa. En todas las muestras se encuentra que tanto la polarización remanente  $J_r$  como el campo coercitivo  $\mu_0 H_C$  son funciones lineales de  $\ln R$ . Se observa también una relación lineal entre los campos internos,  $\mu_0 H_i$ , que corresponden a valores constantes de la polarización total y el logaritmo de la velocidad de campo  $\ln R$ , y esta ley se cumple a lo largo de toda la curva de desmagnetización. Esto permite utilizar un valor  $\mu_0 H_R$  para cada  $J$  definido como [Billoni 03]:

$$\mu_0 H_R = \left. \frac{\partial \mu_0 H_i}{\partial \ln R} \right|_J. \quad (6.2)$$

Este campo magnético efectivo  $\mu_0 H_R$  mide principalmente el efecto de la activación térmica sobre los procesos de desmagnetización [Lyberatos 99] y se asemeja al campo medio de fluctuaciones  $\mu_0 H_f$  en tanto  $\delta J \sim \delta J_{irr}$  esto es, en el rango de campos donde  $\chi_{rev}$  permanece pequeña.

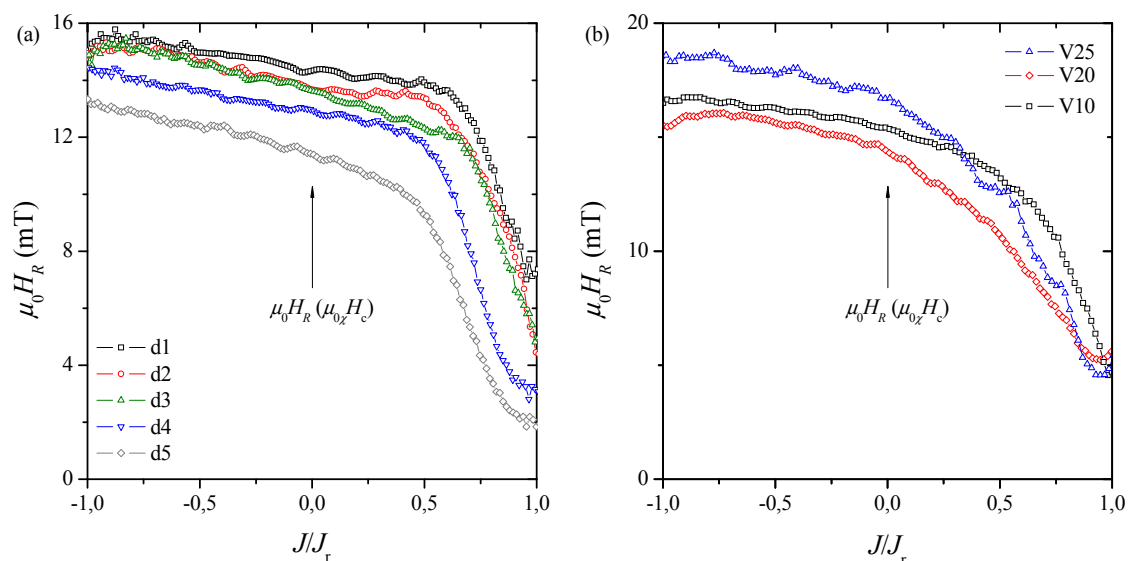


**Figura 6.13** (a) Lazos de histéresis trazados a distintas velocidades de campo y (b) variación del perfil de la susceptibilidad total  $\chi_{Tot}(\mu_0 H_i)$  con la velocidad de campo correspondientes a la muestra d2;  $R_1 = 3$  T/min  $> R_6 = 0,03$  T/min. En el resto de los *composites* elaborados por *chill-casting* se observa un comportamiento similar. El campo crítico  $\mu_0 H_{his}$  corresponde al comienzo del fenómeno de histéresis dinámica.

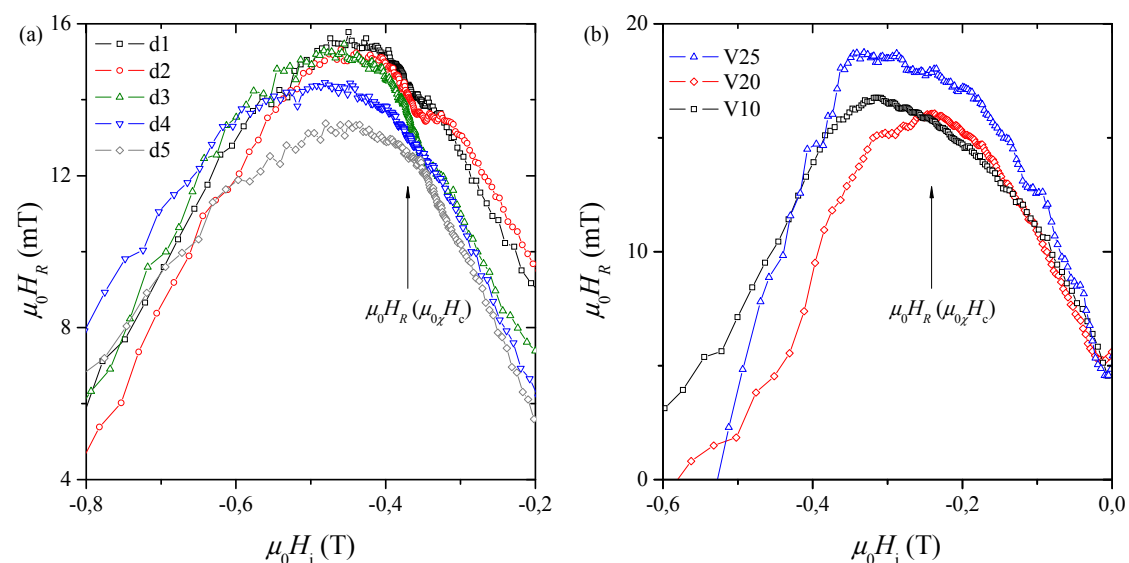


**Figura 6.14** (a) Lazos de histéresis trazados a distintas velocidades de campo y (b) variación del perfil de la susceptibilidad total  $\chi_{Tot}(\mu_0 H_i)$  con la velocidad de campo correspondientes a la muestra V20;  $R_1 = 3$  T/min  $> R_6 = 0,03$  T/min. En el resto de los *composites* elaborados por *twin roller melt-spinning* se observa un comportamiento similar. El campo crítico  $\mu_0 H_{his}$  corresponde al comienzo del fenómeno de histéresis dinámica.

Las figuras 6.15 (a) y (b) muestran  $\mu_0 H_R$  en función de la polarización total normalizada  $J/J_r$  para los especímenes elaborados por *chill-casting* y por *twin roller melt-spinning*, respectivamente. Los valores resultantes en el rango de campos correspondiente al pico duro de susceptibilidad son elevados y comprenden el rango de 12 – 14 mT para cilindros y 16 – 17 mT para cintas. Tanto en las muestras confeccionadas por *chill-casting*



**Figura 6.15** (a)  $\mu_0 H_R$  en función de la polarización total normalizada  $J/J_r$  para los especímenes elaborados por *chill-casting* y (b) por *twin roller melt-spinning*.



**Figura 6.16** (a)  $\mu_0 H_R$  en función del campo interno inverso  $\mu_0 H_i$  para los especímenes elaborados por *chill-casting* y (b) por *twin roller melt-spinning*.

como en el *composite* V10, casi todo el proceso de desmagnetización tiene asociado un campo de fluctuaciones constante de  $\sim 12 - 14$  mT para d1 – d5 y de 16,6 mT para V10, mientras que en las muestras V20 y V25 estos valores se alcanzan en el rango del pico duro de la susceptibilidad. En todas las muestras se observa que el valor de  $\mu_0 H_R$  continua incrementándose lentamente para valores de campo inverso mayores que el correspondiente al máximo del pico duro de la susceptibilidad.

Las figuras 6.16 (a) y (b) muestran  $\mu_0 H_R$  en función del campo interno inverso para los especímenes elaborados por *chill-casting* y por *twin roller melt-spinning*, respectivamente. Los valores de  $\mu_0 H_R$  tienen un máximo en función del campo interno, con características que varían según la muestra de que se trate, para el caso de cilindros el máximo



en  $\mu_0 H_R$  se logra para campos inversos mayores que el correspondiente al pico duro de la susceptibilidad  $\mu_0 \chi H_c$ , mientras que en las cintas  $\mu_0 H_R (\mu_0 H_i)_{\max} \cong \mu_0 H_R (\mu_0 \chi H_c)$ . La dependencia con el campo es menos pronunciada en las muestras producidas por *chill-casting* y más marcada en los especímenes enfriados por *twin roller melt-spinning*, y no son consistentes con un mecanismo de anclaje fuerte, ya que el campo de fluctuaciones se incrementa para valores de campo inverso mayores.

Wang *et al.* [Wang 99] reportaron, para muestras *bulk* de la misma aleación realizadas por *chill-casting*, valores de viscosidad magnética a temperatura ambiente relativamente elevados y dependientes del tiempo. Por otro lado Billoni [Billoni 03] reporta un comportamiento similar en cintas de  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  producidas por *melt-spinning* mono rodillo a 20, 10 y 5 m/s, donde observa que la dependencia temporal de  $\mu_0 S$  es particularmente importante para campos inversos aplicados en el rango del pico duro de la susceptibilidad irreversible, indicando variaciones en la curvatura de  $J(H_a, t)$  vs.  $\ln t$  que dan lugar a picos en la viscosidad magnética  $\mu_0 S$ . Según O'Grady *et al.* [O'Grady 94] estos cambios en la curvatura pueden tener diversos orígenes: diferentes mecanismos operando en sucesivos estadios del proceso de decaimiento, un único mecanismo actuando en diferentes condiciones, o bien un único mecanismo con una distribución de energías de activación estrecha.

Estos efectos de la distribución de barreras de energía en la muestra sobre los parámetros que caracterizan la dinámica del proceso de relajación pueden evitarse considerando el campo medio de fluctuaciones  $\mu_0 H_f(H_i, t)$ . En nuestro caso no es posible realizar una determinación rigurosa de esta magnitud debido que no se realizaron estudios de la viscosidad magnética realizando medidas de relajación de la polarización para diversos valores de campo inverso constante. Con el fin de estimar el valor del campo medio de fluctuaciones  $\mu_0 H_f(H_i, t)$  Billoni *et al.* [Billoni 03] emplearon un método de aproximación diferente. Le atribuyen el decaimiento de la polarización observado a campo aplicado constante  $J(H_a, t)$ , a la acción de un campo ficticio dependiente del tiempo  $\mu_0 H_i^*$  dado por:

$$\mu_0 H_i^*(H_a, t) = \mu_0 H_i(J(H_a, t)), \quad (6.3)$$

donde  $J(H_a, t)$  es la polarización magnética alcanzada al tiempo  $t$  durante el proceso de decaimiento a un campo  $H_a$  y  $\mu_0 H_i(J)$  es el campo interno de un lazo mayor de histéresis correspondiente a la polarización  $J(H_a, t)$ . El campo interno  $\mu_0 H_i^*$  es considerado como la superposición del campo inverso aplicado  $\mu_0 H_a$  y un campo térmico ficticio  $\mu_0 H_T$ , que representa el efecto de la activación térmica en el proceso irreversible de desmagnetización, esto es:

$$\mu_0 H_i^*(H_a, t) = -\mu_0 H_a + \mu_0 H_T(H_a, t). \quad (6.4)$$

Entonces el campo de fluctuaciones aparente es

$$\mu_0 H_f(H_a, t) = \frac{\partial \mu_0 H_T(H_a, t)}{\partial \ln t}. \quad (6.5)$$

La componente térmica que calcularon usando las ecuaciones (6.3) y (6.4) resulta una función lineal de  $\ln t$  en una muy buena aproximación. Luego,

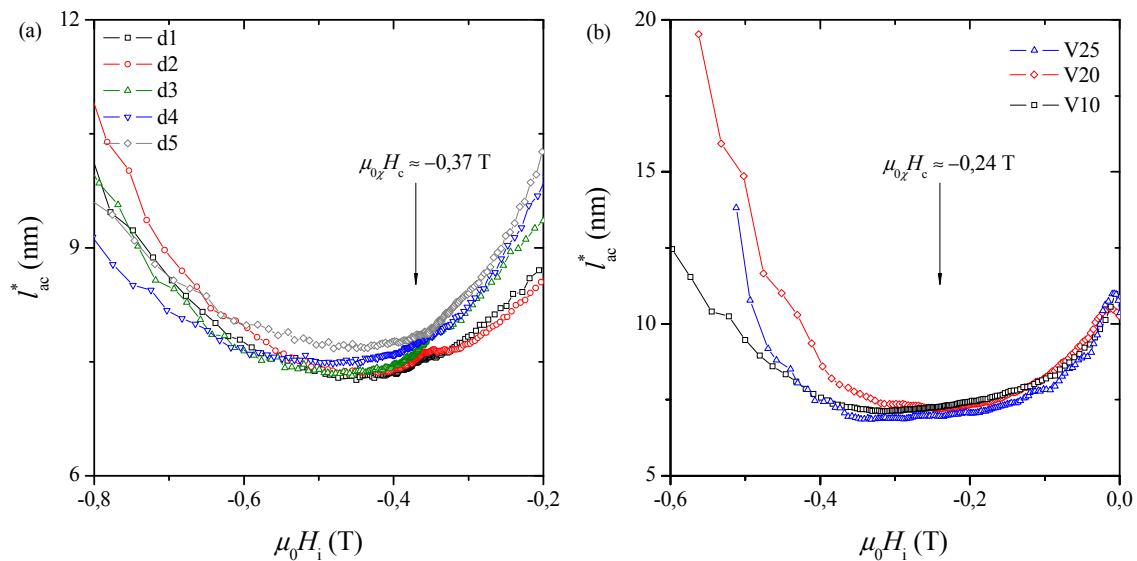


$$\mu_0 H_i^*(H_a, t) = -\mu_0 H_a - \mu_0 H_f^*(H_a) \ln\left(1 + \frac{t}{\tau_0}\right) \quad (6.6)$$

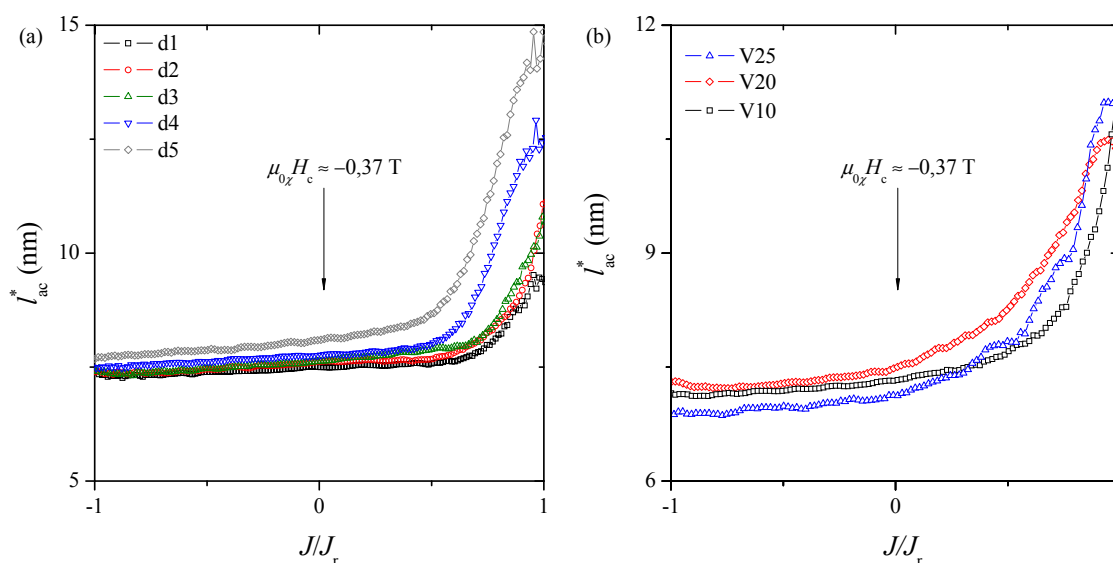
concluyendo que el campo aparente se aproxima el campo medio de fluctuaciones  $\mu_0 H_f^*(H_a) \approx \mu_0 H_f$  cuando se satisface la condición  $\delta J \sim \delta J_{\text{irr}}$ , *i.e.*  $\delta J_{\text{rev}}$  pequeña. En el trabajo antes mencionado muestran que los campos térmicos  $\mu_0 H_f^*$  y  $\mu_0 H_R$  exhiben comportamientos similares y en el rango de los campos altos (cerca del pico de  $\chi_{\text{irr}}$ ) los dos pueden identificarse como el campo medio de fluctuaciones [Lyberatos 99]. Los volúmenes medios de activación  $v^*$ , correspondientes a los campos de fluctuaciones mostrados en las figuras 6.15 y 6.16, se estiman a partir de la definición [Wohlfarth 84]:

$$v^* = \frac{k_B T}{\mu_0 H_f^* M_{\text{sat}}} = \frac{k_B T}{\mu_0 H_R M_{\text{sat}}}, \quad (6.7)$$

considerando  $\mu_0 M_{\text{sat}} = 0,85$  T ( $J_{\text{sat}}$  de la fase  $\mu$ ) para todos los especímenes. En la figuras 6.17 y 6.18 se grafica la dimensión lineal  $l_{\text{ac}}^*$  ( $= v^{*1/3}$ ) del volumen de activación en función del campo inverso y de la polarización total normalizada  $J/J_r$  respectivamente, para las muestras elaboradas por *chill-casting* (a) y por *twin roller melt-spinning* (b). Los valores obtenidos para la dimensión lineal del volumen de activación  $l_{\text{ac}}^*(\mu_0 \chi H_c)$ , medidos en el pico duro de la susceptibilidad, son de  $\sim 8$  nm en cilindros y  $\sim 7$  nm en cintas. Estos datos son más pequeños que los reportados por Wang [Wang 99], 15 – 40 nm, para muestras obtenidas por *chill-casting* y aun menores que el tamaño medio de dominio ( $\sim 34$  nm) obtenido por Bracchi *et al.* [Bracchi 03] a partir de técnicas de difracción de neutrones. Esto sugiere, en acuerdo con Billoni [Billoni 03], que la reversión de la polarización se activa en un volumen menor que el volumen de un dominio magnético, pero claramente mayor que el correspondiente a un *cluster* de fase  $\mu$ , que según Kong *et al.* [Kong 02], adquiere valores de  $\approx 8$  nm<sup>3</sup>.



**Figura 6.17** (a) Dimensión lineal  $l_{\text{ac}}^*$  ( $= v^{*1/3}$ ) del volumen de activación en función del campo inverso, para las muestras elaboradas por *chill-casting* y (b) por *twin roller melt-spinning*.



**Figura 6.18** (a) Dimensión lineal  $l_{ac}^*$  ( $= v^{*1/3}$ ) del volumen de activación en función de la polarización total normalizada  $J/J_r$ , para las muestras elaboradas por *chill-casting* y (b) por *twin roller melt-spinning*.

Los valores del campo crítico  $\mu_0 H_{his}$ , donde comienza el fenómeno de histéresis, el campo de fluctuaciones medido en el pico duro de la susceptibilidad  $\mu_0 H_R(\mu_0 \chi H_c)$  y la dimensión lineal del volumen de activación  $l_{ac}^*(\mu_0 \chi H_c)$  relativos a las muestras estudiadas se detallan en la tabla 6.6.

**Tabla 6.6** Campo crítico  $\mu_0 H_{his}$ , donde comienza el fenómeno de histéresis, campo de fluctuaciones medido en el pico duro de la susceptibilidad  $\mu_0 H_R(\mu_0 \chi H_c)$  y dimensión lineal del volumen de activación medido en el pico duro de la susceptibilidad  $l_{ac}^*(\mu_0 \chi H_c)$  correspondientes a las muestras estudiadas.

Muestras	d5	d4	d3	d2	d1	V10	V20	V25
$\mu_0 H_{his}$ (T)	-0,1030	-0,1055	-0,1015	-0,0522	-0,0874	-0,0015	0,0074	0,0105
$\mu_0 H_R(\mu_0 \chi H_c)$ (mT)	11,8	13,1	12,8	14	14,4	16,6	16	16,2
$l_{ac}^*(\mu_0 \chi H_c)$	8	8	8	8	8	7	7	7

## 6.5 Mecanismos de la coercitividad

La coercitividad de un dado sistema magnético es una propiedad muy sensible a la microestructura ya que ésta determina cuál de los posibles mecanismos de reversión de la polarización controla efectivamente el proceso de magnetización. En una estructura como la descrita para la fase  $A_1$ , en la cual están presentes una fase ferromagnética y una fase paramagnética, ambas de pequeñas dimensiones (2 – 4 nm) e íntimamente interconectadas, no es fácil determinar *a priori* el o los mecanismos operativos. A su vez porque la magnitud de esta coercitividad, hasta 0,4 T a temperatura ambiente reportada por algunos autores, es una contradicción aparente a la comprensión convencional de la relación entre nanoestructura y coercitividad en materiales amorfos. Tanto un elevado campo de anisotropía como un importante mecanismo de anclaje de paredes de dominio deben ser tenidos en cuenta para la coercitividad observada que excede los 10 T a temperaturas inferiores a 10 K. Si bien el modelo de anisotropía aleatoria [Callen 77] puede explicar el campo

de anisotropía, la naturaleza de los sitios anclaje en un material amorfo no está del todo claro. Entre otras explicaciones, autores previos han especulado que los vidrios metálicos macizos (*Bulk Metallic Glasses*) RE-Fe-Al poseen un ordenamiento de corto alcance el cual confiere la coercitividad [Inoue 98b]. Otros investigadores [Chiriac 01, Kong 01, 02] han postulado la idea de que *clusters* ferromagnéticos monodominio son los responsables de la coercitividad de gran tamaño, mientras que Sato Turtelli *et al.* [Sato Turtelli 02, 03, 04a, 04b], Ortega [Ortega 09, 10] y Collocott [Collocott 10] proponen un mecanismo de la coercitividad basado en el modelo de anclaje fuerte de las paredes de dominio de la matriz amorfa.

Según McCallum [McCallum 06] la magnitud de la histéresis observada en la fracción magnéticamente dura en cintas, elaboradas por *melt-spinning* mono rodillo de composición nominal Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>, requiere de una gran anisotropía uniaxial para evitar la rotación coherente del momento magnético. Al mismo tiempo, la dependencia de la temperatura del campo coercitivo en estos materiales es muy diferente a la de un material homogéneo con anisotropía uniaxial aleatoria. Por lo que le atribuye el *onset* de la coercitividad observado en las cintas a un acoplamiento magnético de tipo *exchange-bias* donde una fase ferromagnética blanda (en este caso, la fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>) es acoplada unidireccionalmente a una fase antiferromagnética (la fase  $\delta$ ). De hecho, lazos histéresis asimétricos (“*exchange-bias*”) resultantes de curvas FC a través de la temperatura de ordenamiento antiferromagnético a baja temperatura son reportados en muestras de composición similar [Wang 01c].

Por último para distintos autores [Billoni 03, 04, Brachi 03, 04, Sun 03, 04, Urreta 04] un posible mecanismo de magnetización es el crecimiento de dominios orientados favorablemente en la fase A<sub>1 $\alpha$</sub> , por desplazamiento de paredes restringido por los cristales paramagnéticos de la fase A<sub>1 $\beta$</sub> , que actuarían en este caso como anclajes fuertes para  $T < T_{amb}$  o bien por la reversión de la polarización en pequeños volúmenes en el interior de la pared para  $T \geq T_{amb}$ .

### 6.5.1 Modelo de anisotropía aleatoria

A fin de estimar si las microestructuras con propiedades óptimas favorecerían mecanismos de reversión de tipo granular, con tamaño medio mayor que el correspondiente a un *cluster* de fase  $\mu$ , Billoni estima el volumen  $V_{gm}$  de estos granos magnéticos considerando una matriz de tipo A<sub>1</sub> con regiones que contienen *clusters* ricos en Fe (c) y cristallitos de una fase rica en Nd (s) [Kong 02], a partir de la siguiente expresión [Billoni 03]:

$$l_{gm} = V_{gm}^{1/3} = \left( \frac{A_{gm}}{K_{gm}} \right)^{1/2} \cong \frac{e^{-2\frac{\lambda}{L_s}}}{f_c v_c} \left( \frac{A_c}{K_{lc}} \right)^2, \quad (6.8)$$

donde  $A_c \approx 10^{-11}$  J/m que es el valor típico para densidad de energía de intercambio de un amorfo RE-Fe [Alben 78],  $K_{lc} = 27 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup> (anisotropía de la fase  $\mu$ ),  $v_c \approx 8$  nm<sup>3</sup> [Kong 02],  $f_c = 0,7$  que es el valor de una fracción de volumen de *clusters* ricos en Fe que contiene la fase A<sub>1</sub> para la muestra V10 y  $\lambda \sim L_s = \sqrt{A_s A_c / K_s}$  que es una longitud de intercambio efectiva de la fase que rodea a los *clusters*, entonces la longitud de intercambio resulta  $l_{gm} \sim 4,3$  nm, por lo tanto el ancho de una pared es  $\delta_B = \pi l_{gm} \sim 13,3$  nm para la muestra V10; por lo que la dimensión lineal del volumen de activación medida  $l_{ac} \sim 7$  nm para cintas, está comprendida entre la longitud de intercambio y el ancho de una pared;

estos valores son a su vez menores que el tamaño medio de dominio magnético medido por Bracchi [Bracchi 03].

Estos granos magnéticos de dimensión  $l_{gm}$  pueden ser considerados como las unidades biestables consideradas por Basso *et al.* [Basso 00], quienes junto con Bertotti *et al.* [Bertotti 01] proponen un modelo para describir estos sistemas, el cual considera un ensamble de unidades biestables, distribuidas en niveles de energía y barreras de energía.

La barrera de energía asociada a un mecanismo de rotación coherente en un volumen  $V_{gm}$  es  $E_b \cong K_{gm}V_{gm}$ . Despreciando efectos desmagnetizantes locales, el modelo micro-magnético predice un campo coercitivo dado por  $\mu_0 H_c \cong 2K_{gm}/J_{sat}$  [Kronmüller 96]. Por lo que utilizando la ecuación (6.8) se obtiene la expresión

$$\mu_0 H_c = \mu_0 \frac{2A_{gm}}{J_s l_{gm}^2} = \mu_0 \frac{2e^{-2\frac{\lambda}{L_s}} A_c}{J_s l_{gm}^2}. \quad (6.9)$$

De esta manera el mecanismo de anisotropía aleatoria predice para la muestra V10 un valor de  $\mu_0 H_c \cong 0,2164$  T, el cual concuerda en buena medida con el valor de  $\mu_0 H_c = 0,2235$  T medido experimentalmente y detallado en la tabla (6.4).

Considerando que la barrera de energía media activada durante la relajación es  $E_b \cong 25k_B T$ , el campo coercitivo correspondiente a este mecanismo resulta  $\mu_0 H_c \cong 25\mu_0 H_f = 0,3304$  T en cilindros y 0,405 T en cintas. Este resultado concuerda de buena manera con los valores obtenidos para las muestras con grandes fracciones de fase  $\mu$  cristalina *i. e. composites* elaborados por *chill-casting*, y es aproximadamente el doble del obtenido en cintas.

## 6.5.2 Modelo de anclaje fuerte y la microestructura

Debido a que en este trabajo no se realizaron mediciones de la coercitividad en función de la temperatura es que no podemos analizar el mecanismo de anclaje fuerte (SP) (*strong pinning*) de paredes de dominio propuesto por Gaunt [Gaunt 83], que predice, para valores constantes de los parámetros intrínsecos de las fases, una relación entre el campo coercitivo y la temperatura dada por la ecuación:

$$\left(\frac{H_c}{H_0}\right)^{1/2} = 1 - \left(\frac{75k_B}{4bf}\right)^{2/3} T^{2/3} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{2/3}, \quad (6.10)$$

con  $H_0$  el campo coercitivo a  $T = 0$  K y  $T_0 = 4bf/75k_B$  una temperatura límite, a partir de la cual la energía térmica disponible excede la energía de la barrera que generan los centros de *pinning*,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $f$  es la máxima fuerza restauradora por anclaje y  $4b$  es el rango de interacción de un anclaje cercano a una pared de dominio de anchura  $\delta_B$ . De acuerdo al modelo, la energía de activación necesaria para desanclar la pared a campo aplicado  $H_a = 0$  es:

$$E_{ac} = \frac{4}{3}bf = 25k_B T_0. \quad (6.11)$$

A su vez a través del mecanismo de anclaje fuerte es posible estimar, a partir de los valores de  $H_0$  y  $T_0$  resultantes, el tamaño medio de los anclajes. Un requisito importante para que se produzca el anclaje de la pared es que el ancho de la misma ( $\delta_B$ ) sea menor que el rango de interacción ( $4b$ ) de los sitios de anclaje, *i.e.*  $\delta_B = \pi\sqrt{A/K} \leq 4b$  o equivalentemente que se cumpla la relación

$$\frac{3f}{2\pi\gamma\delta_B} > 1. \quad (6.12)$$

La ecuación (6.9) puede ser reescrita como

$$H_c^{1/2} = \alpha + \beta T^{2/3}, \quad (6.13)$$

donde  $\alpha = H_0^{1/2}$  y  $\beta = H_0^{1/2}[75k_B/(4bf)]^{2/3}$ . Varios autores [Ding 99b, Sato Turtelli 02, Kumar 03c, Bracchi 03, Billoni 04, Ortega 09 y Collocott 10] obtienen estos valores al realizar un ajuste lineal estándar de  $H_c(T)$  en muestras elaboradas por diversas técnicas y velocidades de solidificación rápida.

A partir de las ecuaciones (6.9) y (6.12), las constantes de ajuste  $\alpha$  y  $\beta$  y considerando que se cumple la condición límite  $\delta_B = 4b$  para el mecanismo de SP, se obtiene la siguiente relación:

$$4b = \frac{75k_B H_0^{3/4}}{f\beta^{3/2}}, \quad (6.14)$$

con el objeto de obtener una expresión que permita conocer los principales parámetros magnéticos. Ortega-Zempoalteca *et al.* [Ortega 09] y Collocott [Collocott 10] utilizan una aproximación basada en la fuerza restauradora por anclaje  $f = E_m/\delta_B$  (ver también [Bertotti 98, pág. 361]), donde  $E_m$  es la energía de interacción entre la pared de dominio y un obstáculo simple, y realizan ciertas consideraciones acerca de la naturaleza del defecto (magnéticas y geométricas) para obtener la expresión:

$$f = \frac{\pi J_{\text{sat}}^2 r^2}{9\mu_0^3}, \quad (6.15)$$

donde  $J_{\text{sat}}$  es la polarización de saturación y  $r$  es el radio del defecto esférico. Para una pared de dominio de 180° las constantes de intercambio  $A$  y de anisotropía  $K$  pueden ser deducidas a partir de las relaciones  $\delta_B = \pi\sqrt{A/K}$ ,  $\gamma = 4\sqrt{AK}$  y de las ecuaciones (6.11), (6.13) y (6.14).

Las ecuaciones (6.13) y (6.14) permiten estimar  $\delta_B$ , pero requieren que se hagan algunas suposiciones con respecto a los valores de  $J_{\text{sat}}$  y  $r$ . En general en la literatura hay muy pocos datos sobre el comportamiento de la polarización de la aleación Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> en campos magnéticos elevados. Estos datos son necesarios para la determinación precisa de  $J_{\text{sat}}$  (comúnmente determinada mediante la ley de aproximación a la saturación [McCallum 05]). Probablemente la mejor estimación de  $J_{\text{sat}} = 0,3$  T, es la propuesta por Sato Turtelli *et al.* [Sato Turtelli 02] a partir un trabajo llevado a cabo a muy bajas temperaturas y con un elevado campo magnético aplicado de 22 T; por lo que asumiendo que dicho valor es ajustable a la polarización magnética para un campo magnético aplicado de 1,5

T, pero conservando adecuadamente la escala, se obtiene un valor estimado de  $J_{\text{sat}} = 0,77$  T para  $\mu_0 H_a = 1,5$  T. Este valor es próximo al correspondiente a la fase  $\mu$  ( $J_{\text{sat}} = 0,85$  T) utilizado en el cálculo del campo medio de fluctuaciones y de la dimensión lineal  $l_{\text{ac}}^*$  ( $= v^{*1/3}$ ) del volumen de activación desarrollado en la sección 6.4.1.

Contrariamente, en la literatura se han reportado diversos tamaños de partículas en un rango que comprende desde los 0,6 hasta los 80 nm, de manera que para ser consistentes con el sistema estudiado en el presente trabajo es que el valor asignado a  $r$ , utilizado en los cálculos siguientes, corresponde al máximo tamaño que pueden tener dichos obstáculos<sup>4</sup> y está dado por  $r \cong 15$  nm, valor que fue estimado realizando una media sobre el tamaño de las partículas observadas en la muestra d5 a través de un análisis TEM de alta resolución (HRTEM) [Levingston 11a].

Ahora bien, con objeto de realizar una evaluación cuantitativa de  $\delta_B$  y por consiguiente de  $\gamma$ ,  $A$  y  $K$ , es que se realiza el cálculo para la muestra d1, utilizando los valores  $T_0 = 503,7$  K y  $\mu_0 H_0 = 4,56$  T [Levingston 11b]. Los resultados de estas estimaciones se detallan en la tabla 6.7.

**Tabla 6.7** Espesor de una pared de dominio de  $180^\circ$   $\delta_B$ , energía de la pared de dominio por unidad de área  $\gamma$ , constantes de intercambio  $A$  y de anisotropía  $K$ , correspondientes a la muestras d1 para dos valores distintos de  $J_{\text{sat}}$ .

Parámetros magnéticos	Muestra d1	
	$J_{\text{sat}}(0,77 \text{ T})^*$	$J_{\text{sat}}(0,85 \text{ T})^*$
$\delta_B$ (nm)	13,2	10,7
$\gamma \times 10^{-3}$ (J/m <sup>2</sup> )	1,294	2,015
$A \times 10^{-12}$ (J/m)	1,408	1,716
$K \times 10^5$ (J/m <sup>3</sup> )	0,744	1,479

\* Valor de  $J_{\text{sat}}$  estimado para  $\mu_0 H_a = 1,5$  T a partir de Sato Turtelli *et al.* [Sato Turtelli 02].

\*  $J_{\text{sat}}$  correspondiente a la fase  $\mu$  [Grieb 91].

El valor de  $\delta_B$  que se obtiene utilizando  $J_{\text{sat}}$  de la fase  $\mu$  es 10,7 nm para la muestra d1. Este dato es menor a los 13,3 nm obtenidos en la sección 6.5.1 empleando un mecanismo de reversión de tipo granular que considera regiones que contienen *clusters* ricos en Fe y cristalitas de una fase rica en Nd, pero, se encuentra dentro del rango 6 – 20 nm reportado en la literatura y es similar al obtenido por Ortega-Zempoalteca *et al.* [Ortega 09] a partir de mediciones de microscopía de fuerza magnética (MFM), donde  $\delta_B \approx 10$  nm. Se puede ver entonces, a partir de estos datos estimativos, que no puede ser descartada la aplicabilidad de un mecanismo de anclaje fuerte en los *composites* elaborados por *chill-casting*, debido a que se cumple el requisito  $\delta_B = \pi\sqrt{A/K} \leq 4b$ . El modelo otorga, sobre todo cuando este trabajo es visto conjuntamente con los demás, una visión coherente de la escala de las longitudes magnéticas que están involucradas en el proceso de anclaje. Las escalas de longitud magnética relacionadas con el ancho de la pared de dominio son del orden de 10 nm, que son del mismo orden que las escalas de las longitudes estructurales asociadas a defectos nanoestructurales o *clusters*.

Para culminar, los resultados obtenidos hasta aquí también concuerdan, en cierta medida, con el modelo propuesto por Wang *et al.* [Wang 01a] de *superferromagnetismo de clusters*, donde los “granos magnéticos” son grupos de *clusters* duros acoplados magnéticamente por interacciones de intercambio mediados por la fase paramagnética que los

<sup>4</sup> La muestra d5 es el *composite* elaborado con la menor velocidad de enfriamiento en el presente trabajo, es por ello que se la considera como cota superior al máximo tamaño que pueden tener los obstáculos.

rodea. Por lo que el posible mecanismo de reversión a temperatura ambiente, sugerido por Urreta *et al.* [Urreta 04], involucra la rotación coherente de la polarización en pequeños volúmenes formados por un conjunto de *clusters* en el interior de las paredes de dominio. En este caso la movilidad de las paredes en la muestras producidas por *twin roller melt-spinning* estaría controlada por un proceso relativo a su propia estructura interna (*pinning intrínseco*).

Por otro lado, la evidencia obtenida a través del análisis microestructural concuerda con el modelo propuesto por McCallum *et al.* [McCallum 06] que explica la formación de los *bulk metallic glasses*, donde la primera fase que se espera que cristalice a partir del líquido de Nd-Fe-Al es la fase  $\delta$  (observable en la región del borde de los cilindros), y a medida que la fase  $\delta$  solidifica, la composición del líquido restante se mueve en la región bifásica Nd+ $\delta$  donde la capacidad de conformar estructura vítrea es mayor y la precipitación de la fase metaestable  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$  es esperable. De este modo el acoplamiento magnético de tipo *exchange-bias* donde la fase ferromagnética blanda (fase 2-17) está acoplada unidireccionalmente a una fase antiferromagnética (fase  $\delta$ ), propuesto por McCallum, no puede ser descartada a pesar de no haberse obtenido evidencia clara sobre la presencia de la fase metaestable  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Al}_x$  en los *composites* estudiados en el presente trabajo.

## 6.6 Resumen de los resultados

Las aleación  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  elaborada por los métodos de solidificación rápida de *chill-casting* y *twin roller melt-spinning* presentan una microestructura multifásica parcialmente amorfa.

En ambos métodos para distintas velocidades de templado se obtiene principalmente una microestructura compuesta por pequeñas partículas dendríticas características de este sistema (de composición media  $\text{Nd}_{85}\text{Fe}_7\text{Al}_8$ ) y por un sólido cristalino con forma de aguja (de composición media  $\text{Nd}_{28}\text{Fe}_{44}\text{Al}_{28}$ ) correspondiente a la fase tetragonal  $\delta$ , embebidas, en dos matrices diferentes en contraste pero similares en composición, una “amorfa” uniforme (de composición media  $\text{Nd}_{56}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{19}$ ) que luego se convierte en una estructura muy fina tipo eutéctica topológicamente difusa, cuya composición media es  $\text{Nd}_{52}\text{Fe}_{29}\text{Al}_{19}$  y que envuelve a la matriz uniforme.

Por DRX no se detecta la fase  $\delta$  debido a que la fracción presente es muy pequeña. En todas las muestras se advierten, por DRX, pequeñas partículas cristalinas (10 – 100 nm) de Nd puro sobre un fondo característico de los materiales amorfos.

En los *composites* cilíndricos el matiz microestructural de la solidificación se reduce a medida que la velocidad de templado aumenta; la fracción cristalina (amorfa) disminuye (aumenta) con el incremento de la tasa de enfriado.

Las propiedades magnéticas duras de estas aleaciones tienen origen en la fase  $A_1$  de la matriz, cuando la componente  $A_{1\alpha}$  presenta una gran densidad de *clusters* de fase  $\mu$  (ferromagnética y de anisotropía elevada) y la fase  $A_{1\beta}$ , permanece en estado paramagnético. El acoplamiento magnético unidireccional de tipo *exchange-bias* entre la fase ferromagnética blanda  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  y la fase antiferromagnética  $\delta$  puede ser considerado también como un posible mecanismo responsable de conferir la dureza magnética a los *composites* preparados.

A temperatura ambiente la estabilidad térmica de la polarización es reducida y exhibe valores de viscosidad magnética elevados.

Los valores de los parámetros del campo medio de fluctuaciones obtenidos para los campos correspondientes al pico duro de la susceptibilidad en las aleaciones resultan:  $\sim 13,5$  mT (*chill-casting*) y  $\sim 16,5$  mT (*twin roller melt-spinning*). Las longitudes de activación  $l_{ac}^*$  resultantes en estos casos son de 8 y 7 nm respectivamente.

La reversión de la polarización de la fase compuesta  $A_1$  a temperatura ambiente se considera que se produce por la rotación coherente de la polarización en pequeños volúmenes formados por un conjunto de *clusters* en el interior de las paredes de dominio en los *composites* producidos por *twin roller melt-spinning*. En los cilindros se estima que la movilidad de las paredes estaría controlada por un mecanismo de anclaje fuerte.



Parte IV

Conclusiones



## Capítulo 7

# Síntesis y Conclusiones Primarias

---

En este capítulo se efectúa una síntesis de los desarrollos experimentales realizados, se puntualizan los principales resultados obtenidos y se presentan las conclusiones primarias para cada uno de los sistemas.

- Se colaboró en el perfeccionamiento de dos dispositivos para la solidificación ultra rápida de aleaciones: los métodos de *chill-casting* por succión y de *twin roller melt-spinning*; ambos se emplearon, con excelentes resultados, para la producción de los materiales nanoestructurados.
- Se optimizaron los procesos de obtención de *nanocomposites*  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  con microestructura controlada (tamaño, composición y distribución de fases).
- Para ambas técnicas de elaboración, se lograron las propiedades magnéticas duras óptimas y se identificaron las microestructuras que las generan.
- Se obtuvo una correspondencia entre las propiedades magnéticas duras de esta aleación parcialmente amorfa con la velocidad de enfriamiento desde el líquido para cada método.
- Se identificaron por DRX, SEM y EDS, para cada técnica de síntesis y velocidad de enfriamiento, las fases cristalinas presentes y su composición química media; la mayoría de estas fases resultan paramagnéticas a temperatura ambiente, por lo que se confirma que las propiedades magnéticas duras observadas se originan en una matriz amorfa para DRX, con cristales embebidos cuyo tamaño es inferior a 10 nm (límite de resolución de DRX).
- A través del análisis térmico se constata la alta capacidad de amorfización de las aleaciones resultantes por ambas técnicas y se concluye que la presencia de una pequeña fracción cristalina durante el proceso de solidificación puede generar un cambio en la composición de la fracción vítrea restante, observándose en algunas muestras la presencia de arreglos cristalinos cuya estructura no corresponde a ninguna fase de equilibrio para la composición  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ .

- A partir de las características de la relajación magnética y los valores de los parámetros de activación, se corrobora en estos *nanocomposites* que en el rango de temperaturas próximas a la temperatura ambiente operan dos mecanismos según la muestra de que se trate. Uno de tipo granular que involucra longitudes menores al ancho de la pared de dominio, de modo que la reversión de la polarización se produce por la rotación coherente de la magnetización en estos pequeños volúmenes en el interior de las paredes de dominio para el caso de cintas; y no puede ser excluido un mecanismo de anclaje fuerte a través de un arreglo aleatorio de inhomogeneidades que controlarían la movilidad de las paredes en el caso de cilindros.

## Capítulo 8

# Conclusión Final

---

Se sintetizó, caracterizó y describió la microestructura y los mecanismos que controlan la coercitividad en un *composite* RE-TM policristalino basado en el sistema NdFeAl de fácil amorfización, para la composición Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>, con una matriz nominalmente amorfa para la radiación X, ferromagnética y con anisotropía magnética uniaxial elevada. Las aleaciones con propiedades magnéticas duras a temperatura ambiente, se produjeron por dos técnicas de solidificación rápida.

El volumen (y por lo tanto la longitud lineal) de activación obtenido en la aleación colada por las técnicas de *twin roller melt-spinning* y *chill-casting* por succión es el mismo, no presentando variación alguna con la velocidad de enfriamiento en el rango investigado. Esto sugiere que la nanoestructura y el mecanismo responsables de las propiedades magnéticas duras son similares en todos los casos estudiados.

En el rango de temperaturas próximas a la temperatura ambiente los datos experimentales en los *composites* elaborados por *chill-casting* no excluyen la posibilidad de que opere un mecanismo de *strong pinning*; mientras que en las muestras elaboradas por *twin roller melt-spinning* la coercitividad puede describirse sobre la base de un mecanismo de *anisotropía aleatoria*. El valor óptimo para la coercitividad se logra en cilindros con diámetros comprendidos entre 1 y 4 mm, lo que permite obtener directamente *as cast* ferromagnetos *bulk* monolíticos.



Parte V

Apéndices





## Apéndice A

# El factor desmagnetizante

---

Los factores de desmagnetización (o desmagnetizantes) se utilizan para corregir los datos de muestras magnéticas en particular para dar resultados intrínsecos del material magnético. La corrección de desmagnetización ajusta el campo aplicado  $H_a$  por el campo desmagnetizante  $H_d$  para obtener la intensidad del campo magnético interno

$$H_i = H_a + H_d \quad (\text{A.1})$$

La susceptibilidad magnética, la permeabilidad y la forma de la curva de magnetización en función del campo se ven afectados por la corrección de desmagnetización. El campo de desmagnetización  $H_d$  está relacionado con la magnetización  $M$  de la muestra por el factor de desmagnetización geométrico  $N$ :

$$\mu_0 H_d = -N \mu_0 M = -NJ \quad (\text{A.2})$$

A veces el símbolo  $D$  se utiliza por  $N$ . En unidades SI,  $0 \leq N \leq 1$ , en unidades cgs,  $0 \leq N \leq 4\pi$ . La corrección de desmagnetización es importante en los materiales con gran susceptibilidad magnética (o permeabilidad) o en muestras cuya dimensión paralela relativa al campo aplicado es pequeña.

En este apéndice se dará una descripción de los factores desmagnetizantes teóricos de elipsoides en revolución y de cilindros circulares rectos. El campo aplicado se supone que es uniforme y a lo largo de un eje principal. Empíricamente, un factor de desmagnetización “efectivo” de una muestra de geometría arbitraria en un estado de magnetización dado se puede deducir de la medición de la susceptibilidad externa  $\chi_{\text{ext}} = dJ/dH_a$  siempre que la susceptibilidad interna  $\chi_i = dJ/dH_i$  del material sea conocida:

$$N = \chi_{\text{ext}}^{-1} - \chi_i^{-1} \quad (\text{A.3})$$

Los factores de desmagnetización no deben ser confundidos con el proceso de reducción de la magnetización remanente de la muestra, similarmente conocido como desmagnetización.

### Elipsoides

La fuente los campos de desmagnetización es generalmente estimado como debido a polos magnéticos ficticios (denominados algunas veces como polos libres) en la superficie de un espécimen magnetizado. En los elipsoides, los polos se distribuyen de tal manera que los campos  $H_a$ ,  $H_d$  y  $H_i$ , y la magnetización  $M$ , son uniformes. Por elipsoides en revolución (esferoides),  $N_x$  para el eje de simetría (eje longitudinal o polar) es una función de la relación de aspecto  $\gamma$  del elipsoide e independiente de la susceptibilidad  $\chi$  [Osborn 45, Stoner 45]:

$$\begin{aligned} N_z &= (1-\gamma^2)^{-1} \left[ 1-\gamma(1-\gamma^2)^{-1/2} \cos^{-1}(\gamma) \right] && \text{para } \gamma < 1 \text{ (achatado)} \\ N_z &= 1/3 && \text{para } \gamma = 1 \text{ (esfera)} \\ N_z &= (\gamma^2-1)^{-1} \left[ \gamma(\gamma^2-1)^{-1/2} \cosh^{-1}(\gamma-1) \right] && \text{para } \gamma > 1 \text{ (alargado)} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

en este caso,  $\gamma$  es la razón entre el eje longitudinal (polar) y el eje transversal (ecuatorial). Para el elipsoide en general,

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (\text{A.5})$$

donde los subíndices  $x$ ,  $y$  y  $z$  se refieren a los tres semiejes. Para elipsoides de revolución, con el eje  $z$  igual al eje de simetría,

$$N_x = N_y = \frac{1}{2}(1 - N_z) \quad (\text{A.6})$$

En el límite de  $\gamma$  pequeño un esferoide achatado se aproxima a una película (o film) circular con  $N_x = N_y \approx \frac{1}{4}\pi\gamma - \gamma^2$  y  $N_z \approx 1 - \frac{1}{2}\pi\gamma + 2\gamma^2$ .

## Cilindros

Hay dos tipos de factores de desmagnetización frecuentemente utilizados para los cilindros. El factor de desmagnetización magnetométrico  $N_m$  es la relación  $-\langle H_d \rangle_V / \langle M \rangle_V$ , donde  $\langle \rangle_V$  indica un promedio sobre el volumen del cilindro. El factor de desmagnetización flujométrico (o balístico)  $N_f$  es la relación  $-\langle H \rangle_s / \langle M \rangle_s$ , donde  $\langle \rangle_s$  indica un promedio sobre el plano central del cilindro. Los factores magnetométricos se utilizan con magnetómetros que perciben el volumen de la muestra entera, tales como magnetómetros de muestra vibrante (VSM), magnetómetros SQUID y susceptómetros ac. Los factores flujométricos se utilizan cuando la magnetización se mide balísticamente, con una bobina corta envuelta estrechamente alrededor del centro de una muestra larga.

Los factores de desmagnetización  $N_m$  y  $N_f$  dependen de  $\gamma$  y  $\chi$ . La susceptibilidad  $\chi$  se supone que es constante, independiente de ambos  $H$  y de la posición en la muestra. Para los materiales no lineales o histeréticos,  $N$  puede ser tomado como una función de  $H_i$ , con la correspondiente susceptibilidad aproximada por  $\chi(H_i) = dM/dH_i$ . Con  $H_a$  a lo largo del eje del cilindro,  $M$  y  $H_d$  son ambos no uniformes, excepto en dos casos. Cuando  $\chi = 0$ ,  $M$  es uniforme. La aproximación  $\chi = 0$  se utiliza en ferromagnetos saturados, diamagnetos y paramagnetos. Cuando  $\chi \rightarrow \infty$ ,  $H_d$  es uniforme e igual a  $-H_a$ . La condición  $\chi \rightarrow \infty$  se aplica a los materiales ferromagnéticos blandos. Cuando  $\chi = -1$ ,  $(M + H_d)$  es uniforme e

igual a  $-H_a$ . Es decir la densidad de flujo  $B = \mu_0(H_a + H_d + M) = 0$ , como en los superconductores en el estado blindado (*shielding state*).

En particular nos interesa el factor de desmagnetización magnetométrico con la condición  $\chi = 0$ , *i. e.* para un cilindro magnetizado uniformemente con una relación  $\gamma$  entre la longitud y el diámetro. Este factor está dado por [Joseph 66]:

$$N_{mx} = 1 - \frac{4}{3} \pi \gamma \left\{ (1 + \gamma^2)^{1/2} \left[ \gamma^2 F(\kappa) + (1 - \gamma^2) E(\kappa) \right] - 1 \right\} \quad (\text{A.7})$$

donde  $F(\kappa)$  y  $E(\kappa)$  son las integrales elípticas completas de primera y la segunda clase de módulo  $\kappa$ , definido como  $\kappa = (1 + \gamma^2)^{-1/2}$ , que es cierto para el caso de elipsoides [Brown 62],  $N_{mx} + N_{my} + N_{mz} = 1$  y  $N_{mx} = N_{my} = \frac{1}{2}(1 - N_{mz})$ . Varios valores de  $N_{mz}(\chi = 0)$  y  $N_{mx}(\chi = 0)$  se enumeran en la tabla A.1.

**Tabla A.1** Factores desmagnetizantes magnetométricos radiales  $N_{mz}$  y axiales  $N_{mx}$  como funciones de  $\gamma$  para cilindros con  $\chi = 0$ .

$\gamma$	$N_{mz}$	$N_{mx}$
0	1	0
0,25	0,6346	0,1827
0,5	0,4745	0,2628
1	0,3116	0,3442
2	0,1819	0,4091
4	0,0983	0,4508
$\infty$	0	0,5



## Apéndice B

# Producto de energía

---

El producto de energía es un parámetro de singular importancia en materiales magnéticos utilizados como imanes permanentes pues da una idea de la energía de que dispone un imán para realizar un trabajo externo.

Suponiendo que se conoce la relación  $B(H_d)$  que determina las propiedades de histéresis de un ferromagneto y que éste conserva una magnetización remanente en ausencia de un campo magnético aplicado, entonces, en esa situación, el estado del imán está determinado por un punto  $B(H_d)$  de su lazo de saturación, donde  $H_d$  es el campo desmagnetizante generado por la magnetización remanente. Como  $B$  y  $H_d$  obedecen las siguientes ecuaciones:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{B.1})$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_d = 0 \quad (\text{B.2})$$

luego la integral del producto  $\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}_d$  en todo el espacio es nula<sup>1</sup>. Dividiendo esta integral en las contribuciones del volumen del cuerpo y del espacio exterior al mismo se obtiene,

$$-\int_{\text{Cuerpo}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}_d dV = \int_{\text{Esp. ext}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}_d dV = \mu_0 \int_{\text{Cuerpo}} H_d^2 dV \quad (\text{B.3})$$

El último término es dos veces la energía magnetostática almacenada en el espacio exterior al cuerpo; en las aplicaciones prácticas interesa que esta energía sea tan grande como sea posible.

Se puede apreciar de la ecuación (B.1) que esto se logra maximizando el producto  $\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}_d$  en el interior del cuerpo. Este producto está fuertemente influenciado por factores geométricos del cuerpo. En un ferromagneto con forma de aguja  $\mathbf{H}_d \sim 0$  y en un disco chato  $\mu_0 \mathbf{H}_d \sim -J$  i.e.  $\mathbf{B} \sim 0$ . El máximo producto se alcanzará entonces en una geometría intermedia a esos dos extremos. En este sentido resulta ideal tener un lazo  $J(H)$  perfectamente rectangular con una altura igual la magnetización de saturación del material. En tal caso se obtiene un producto de energía máximo:

$$(BH)_{\max} = \frac{J_{\text{sat}}^2}{4\mu_0} \quad (\text{B.4})$$

---

<sup>1</sup> Este es un resultado general que vale para campos solenoidales e irrotacionales.

que resulta cuando el campo alcanza el valor  $\mu_0 H_d = -J_{\text{sat}}/2$ . Este valor representa un límite teórico que no puede ser superado; se debe que notar que el producto de energía se torna independiente de la coercitividad cuando  $\mu_0 H_C \geq J_{\text{sat}}/2$ . Por ejemplo, en el caso del Fe,  $(BH)_{\text{max}} = 919 \text{ kJ/m}^3$  y para  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $(BH)_{\text{max}} = 515 \text{ kJ/m}^3$ .

## Apéndice C

# Factores de conversión y relaciones útiles

Cantidad	Símbolo	Gaussiano y cgs emu <sup>a</sup>	Factor de conversión, C <sup>b</sup>	SI y MKSC racionalizado <sup>c</sup>
Densidad de flujo magnético, inducción magnética	$B$	gauss (G) <sup>d</sup>	$10^{-4}$	tesla (T), Wb/m <sup>2</sup>
Flujo magnético	$\Phi$	maxwell (Mx), G·cm <sup>2</sup>	$10^{-8}$	weber (Wb), voltio segundo (V·s)
Diferencia de potencial magnético, fuerza magnetomotriz	$U, F$	gilbert (Gb)	$10/4\pi$	ampere (A)
Intensidad de campo magnético	$H$	oersted (Oe), <sup>e</sup> Gb/cm	$10^3/4\pi$	A/m <sup>f*</sup>
Magnetización <sup>g</sup> (Volumen)	$M$	emu/cm <sup>3h</sup>	$10^3$	A/m
Magnetización (Volumen)	$4\pi M$	G	$10^3/4\pi$	A/m
Polarización magnética, intensidad de la magnetización	$J, I$	emu/cm <sup>3</sup>	$4\pi \times 10^{-4}$	T, Wb/m <sup>2i</sup>
Magnetización (Masa)	$\sigma, M$	emu/g	1	A·m <sup>2</sup> /kg
Momento magnético	$m$	emu, erg/G	$4\pi \times 10^{-7}$ $10^{-3}$	Wb·m/kg A·m <sup>2</sup> , joule por tesla (J/T)
Momento magnético dipolar	$j$	emu, erg/G	$4\pi \times 10^{-10}$	Wb·m <sup>i</sup>
Susceptibilidad (Volumen)	$\chi, \kappa$	adimensional, emu/cm <sup>3</sup>	$4\pi$ $(4\pi)^2 \times 10^{-7}$	adimensional henry por metro (H/m), Wb/(A·m)
Susceptibilidad (Masa)	$\chi_\rho, \kappa_\rho$	cm <sup>3</sup> /g, emu/g	$4\pi \times 10^{-3}$ $(4\pi)^2 \times 10^{-10}$	m <sup>3</sup> /kg H·m <sup>2</sup> /kg
Susceptibilidad (Molar)	$\chi_{\text{mol}}, \kappa_{\text{mol}}$	cm <sup>3</sup> /mol, emu/mol	$4\pi \times 10^{-6}$ $(4\pi)^2 \times 10^{-13}$	m <sup>3</sup> /mol H·m <sup>2</sup> /mol
Permeabilidad	$\mu$	adimensional	$4\pi \times 10^{-7}$	H/m, Wb/(A·m)
Permeabilidad relativa <sup>j</sup>	$\mu_r$	no definido	—	adimensional
Densidad de energía (Volumen), producto de energía <sup>k</sup>	$W$	erg/cm <sup>3</sup>	$10^{-1}$	J/m <sup>3</sup>
Factor desmagnetizante	$D, N$	adimensional	$1/4\pi$	adimensional

\* 1 A/m = 1,26 × 10<sup>-2</sup> Oe = 1,26 × 10<sup>-6</sup> T

- a. Unidades Gaussianas y cgs emu son las mismas para las propiedades magnéticas. La relación por definición es  $B = H + 4\pi M$ .
- b. Multiplicar un número en unidades Gaussianas por C para convertirlo a SI (e.g.,  $1 \text{ G} \times 10^{-4} \text{ T/G} = 10^{-4} \text{ T}$ ).
- c. El SI (*Système International d'Unités*) ha sido adoptado por la *National Bureau of Standards*. Donde dos factores de conversión son dados, el superior, que es reconocido por, o consistente con, el SI y está basado en la definición  $B = \mu_0(H + M)$ , donde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ . El inferior no está reconocido por el SI y está basado en la definición  $B = \mu_0 H + J$ , donde el símbolo  $I$  es usado generalmente en lugar de  $J$ .
- d.  $1 \text{ gauss} = 10^5 \text{ gamma } (\gamma)$ .
- e. Ambas unidades oersted y gauss están expresadas como  $\text{cm}^{-1/2} \cdot \text{g}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$  en términos de las unidades base.
- f.  $\text{A/m}$  fue expresado regularmente como “ampere-vuelta por metro” cuando es utilizado para la intensidad de campo magnético.
- g. Momento magnético por unidad de volumen.
- h. La designación “emu” no es una unidad.
- i. Reconocido por el SI, inclusive basado en la definición  $B = \mu_0 H + J$ . Vea la nota al pie c.
- j.  $\mu_r = \mu/\mu_0 = 1 + \chi$ , todo en SI.  $\mu_r$  es igual al  $\mu$  Gaussiano.
- k.  $B \cdot H$  y  $\mu_0 M \cdot H$  tienen unidades en SI de  $\text{J/m}^3$ ;  $M \cdot H$  y  $B \cdot H/4\pi$  tienen unidades Gaussianas de  $\text{erg/cm}^3$ .



## Apéndice D

# Análisis térmico y calorimetría diferencial

---

### Introducción

El análisis térmico (TA, por sus siglas en inglés) comprende una familia de técnicas de medición que poseen una característica en común, miden la respuesta de un material al ser calentado o enfriado (o, en algunos casos, mantenidos en forma isotérmica). El objetivo es establecer una conexión entre la temperatura y las propiedades físicas específicas de los materiales. Algunas de las técnicas más populares son, a saber, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), análisis termomecánico (TMA), análisis mecánico dinámico (DMA), el análisis dieléctrico (DEA), y micro/nano-análisis térmico ( $\mu/n$ -TA).

El análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) son las técnicas de análisis térmico de mayor utilización. El concepto subyacente de las técnicas es bastante simple: obtener información sobre los cambios térmicos en una muestra mediante su calentamiento o enfriamiento junto a una referencia inerte. El término “diferencial”, hace hincapié en una característica importante de las técnicas: dos sensores de medición idénticos son empleados, uno para la muestra y otro para la referencia y la señal del instrumento depende de la diferencia entre la respuesta de los dos sensores. De esta manera la señal representa el cambio térmico a estudiar, libre de los diversos efectos térmicos que influyen en los dos sensores por igual. Esto tiene el mérito considerable de permitir que se diseñen instrumentos de alta sensibilidad. La naturaleza y la forma de la señal del instrumento se describen más adelante en este apéndice.

El presente apéndice se centra en las características básicas de las técnicas para las diversas mediciones y las consideraciones teóricas se han limitado a exponer las ideas esenciales. No es posible derivar las ecuaciones de trabajo de forma explícita de modo tal que permitan la interpretación de los datos experimentales por algo que se aproxime a los primeros principios. Sin embargo, la calibración se puede utilizar para burlar las limitaciones en la teoría y constituye la base de todas las mediciones cuantitativas. En este contexto, es importante recordar que la determinación no puede ser más precisa que la calibración y esto sigue siendo cierto incluso con el uso de potentes paquetes de software que permiten que los resultados se obtengan con sólo apretar una tecla.

## D.1 Elementos termodinámicos en DSC y DTA

La termodinámica estudia dos formas de transferencia de energía: el calor y el trabajo. El *Calor* puede ser definido como la transferencia de energía causada por la diferencia de temperaturas entre dos sistemas. El calor se transfiere de manera espontánea desde sistemas calientes a fríos. Ello es una cantidad termodinámica extensiva, lo que significa que su valor es proporcional a la masa del sistema. La unidad de calor en el SI (Système International de Unités) es el joule (J). La unidad anterior de “calorías” no está más en uso.

El objetivo de la termodinámica es el de establecer las funciones básicas de estado, las de mayor relevancia (para la calorimetría diferencial de barrido) son: la energía interna  $U$ , la entalpía  $H$ , la presión  $p$ , el volumen  $V$ , la entropía  $S$ , y la capacidad de calorífica a presión constante  $C_p$ .

En termodinámica, la descripción de procesos reversibles es la que principalmente se utiliza. Se conoce como *termodinámica de equilibrio*, porque se ocupa de los sistemas en equilibrio. La *termodinámica de no equilibrio*, se ocupa de procesos irreversibles, por lo que tiene al tiempo como una variable adicional a los parámetros básicos de estado, existe, pero rara vez es utilizado. No haremos una descripción de la termodinámica de no equilibrio en este capítulo, sino simplemente mencionar que el sistema general de no equilibrio puede ser subdividido en subsistemas pequeños que se encuentran en equilibrio, y el sistema en conjunto se describe como una suma de estos subsistemas.

Como se mencionó anteriormente, la termodinámica de equilibrio se ocupa procesos reversibles, y se basa en las siguientes cuatro leyes de la termodinámica, que son leyes empíricas en lugar de leyes deducidas en forma teórica:

a. La *ley cero de la termodinámica* introduce el concepto de la temperatura.

b. La *primera ley de la termodinámica*, también conocida como *el principio de la conservación de la energía*, establece que el cambio de energía interna de un sistema termodinámico es igual a la diferencia del calor añadido al sistema y todo el trabajo realizado por el sistema. La energía interna de un sistema termodinámico es una función de estado, y su valor depende sólo del estado del sistema, y no en el camino, *i.e.* cómo el sistema llegó a ese estado. Por lo tanto, en un proceso cíclico  $\Delta U = 0$ . Así, la energía no puede crearse o destruirse. La primera ley puede expresarse como

$$\Delta U = Q + W \quad (\text{D.1})$$

donde  $\Delta U$  es el cambio de energía interna,  $Q$  es el calor, y  $W$  es el trabajo.

c. Existen varias formulaciones de la *segunda ley de la termodinámica*. El conocido como *enunciado de Clausius* que expresa que en procesos espontáneos el calor no puede fluir desde un cuerpo a menor temperatura hacia uno de mayor temperatura. El enunciado de Thompson (Lord Kelvin) afirma que el calor no puede ser convertido completamente en el trabajo.

d. La *tercera ley de la termodinámica* (ley de Nernst) afirma que la entropía de los materiales perfectamente cristalinos a 0 K es cero.

Las funciones de estado más importantes utilizadas en DSC y DTA se describen en las siguientes subsecciones.

### D.1.1 Temperatura

La *temperatura* es la cantidad más importante en DSC y DTA, en esencia, la temperatura es la *única cantidad medida*. Cualquier otro ente es calculado a partir de los cambios de temperatura, de la diferencia entre la muestra y la temperatura de referencia. Podemos definir a la temperatura como un parámetro termodinámico principal de un sistema, que es una medida de la energía cinética media de los átomos o moléculas del sistema. La temperatura se puede definir solamente para sistemas en equilibrio, en el que la velocidad de las partículas es descrita por la distribución de Boltzmann. La temperatura controla el flujo de calor entre dos sistemas termodinámicos.

Hay dos leyes de la termodinámica que ayudan a definir “temperatura”, como un parámetro del sistema. La ley cero de la termodinámica establece que si los sistemas A y B están cada uno por separado en equilibrio térmico con el sistema C, entonces también están en equilibrio térmico entre sí. Dado que todos estos sistemas están en equilibrio térmico entre sí, deben de existir algunos parámetros termodinámicos que tienen el mismo valor en todos ellos. Este parámetro se llama *temperatura*. En otras palabras, en el estado de equilibrio, todos los sistemas termodinámicos tienen una variable intensiva de estado que se llama *temperatura*.

La segunda ley de la termodinámica ayuda a definir matemáticamente a la temperatura como

$$T \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (\text{D.2})$$

en otras palabras, la temperatura es la tasa de incremento de la energía interna del sistema con el aumento de la entropía.

Existen tres escalas de temperatura de uso:

- La escala Fahrenheit, donde el del punto de fusión del hielo es de 32 °F, mientras que el punto de ebullición del agua es de 212 °F.
- La escala de temperatura Celsius, la que el punto de fusión del hielo se toma como 0 °C, mientras que el punto de ebullición del agua es de 100 °C.
- La escala de temperatura termodinámica (anteriormente llamada “escala absoluta de temperatura”), el punto base, que es el punto triple del agua, es 273,16 K, mientras que el punto de ebullición del agua es de 373,15 K.

El primer dispositivo de medición de temperatura fue un tipo especial de termómetro de líquido, el termoscopio (descubierto por Galileo en el siglo XVI). Actualmente existen diversos tipos, termómetros de gas, termómetros de líquido, termómetros infrarrojos, termómetros de cristal líquido, termocuplas, y termómetros de resistencia (estos últimos son los más importantes en el análisis térmico).

### D.1.2 Calor

El calor es una forma de energía, que en procesos espontáneos fluye desde un cuerpo a mayor temperatura hacia uno de menor temperatura (la segunda ley de la termodinámica). Por lo tanto, el *flujo de calor* puede definirse como un proceso en el que dos sistemas termodinámicos intercambian energía. El flujo de calor continúa hasta que la temperatura de los dos sistemas o cuerpos es la misma. Este estado se llama *equilibrio térmico*.

Para procesos infinitesimales la ecuación (4.1) puede ser reescrita como

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{D.3})$$

(las cantidades de  $\delta Q$  y  $\delta W$  no son diferenciales, porque  $Q$  y  $W$  no son funciones de estado en general, el calor ( $Q$ ), se convierte en una función de estado sólo para procesos reversibles).

En el caso de que el trabajo sea sólo de volumen, se obtiene

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV \quad (\text{D.4})$$

entonces

$$\Delta U = Q + W = Q - \int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (\text{D.5})$$

y

$$\delta Q = dU + pdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (\text{D.6})$$

que puede ser reescrita como

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (\text{D.7})$$

Esta ecuación establece que si un proceso tiene lugar a volumen constante, y ningún otro trabajo se tiene en cuenta, entonces

$$dU = \delta Q \quad (\text{D.8})$$

Por lo tanto, en estas condiciones, el cambio en la energía interna es igual a la cantidad de calor añadido o extraído del sistema, y el calor ( $Q$ ) se convierte en una función de estado.

### Flujo de calor

Es necesario mencionar el flujo de calor, que es especialmente importante en la calorimetría. Existen tres formas principales de flujo de calor: conducción, convección y radiación térmica:

**a.** En el caso de la *conducción*, el calor viaja de la parte más caliente de un cuerpo hacia la parte más fría, o si la conducción de calor tiene lugar entre dos cuerpos, estos tienen que estar en contacto físico entre sí. La conducción del calor tiene lugar por difusión, a medida que los átomos o moléculas entregan una parte de su energía de vibración a sus vecinos.

**b.** En el calor por *convección*, el calor se transfiere desde una superficie sólida a un material que fluya (como un gas o un líquido), y viceversa.

c. En la *radiación térmica*, la energía se irradia desde la superficie de los sistemas en forma de energía electromagnética. Para este tipo de transferencia de calor, no es necesario un medio, sino que generalmente tiene lugar entre superficies sólidas. La intensidad y la frecuencia de la radiación dependen sólo de la temperatura de la superficie del cuerpo (ambas aumentan al aumentar la temperatura).

### Calor latente

El calor (“oculto”) *latente* es la cantidad de calor absorbida o emitida por un material durante una transición de fase (se le llama “latente” debido a que la temperatura del material no cambia durante la transición de fase a pesar de la absorción o la liberación de calor). Esta expresión se encuentra en desuso, actualmente el término que se emplea es el de *calor de la transición*.

### D.1.3 Entalpía

La ecuación (4.8) indica que en termodinámica, se utiliza la energía interna como una función de estado para caracterizar el sistema a volumen constante, y también cuando no se está realizando trabajo en o por el sistema. Pero la mayoría de los procesos reales, tienen lugar a presión constante, porque los sólidos y líquidos (estados en los que generalmente se encuentran los metales) son prácticamente incompresibles. Para estos procesos (los que tienen lugar a presión constante), Gibbs introdujo una nueva función de Estado, la entalpía  $H$

$$H \equiv U + pV \quad (\text{D.9})$$

donde  $p$  es la presión y  $V$  es el volumen.

Por lo tanto, la entalpía como una función de estado es similar a la energía interna, pero contiene una corrección para el trabajo volumétrico. Sin embargo, el cambio de volumen con la temperatura de los sólidos y líquidos es pequeño, por lo tanto la diferencia entre la energía interna y la entalpía también es pequeña. La entalpía es especialmente útil para los procesos que tienen lugar a presión constante. Para tales procesos

$$dH \equiv dU + pdV \quad (\text{D.10})$$

y

$$\Delta H = Q \quad (\text{D.11})$$

Por lo tanto, el incremento de la entalpía del sistema en procesos de equilibrio es idéntico al calor añadido al sistema.

En la práctica, diferencias de entalpía son generalmente utilizadas. El total absoluto de entalpía de la muestra no puede medirse directamente, pero se puede calcular si la capacidad calorífica en el rango de temperatura (desde el cero absoluto) es conocido. En el DSC (DTA), el cambio de entalpía se calcula de la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. En los procesos endotérmicos (procesos de absorción de energía, como la fusión o la evaporación), la entalpía del sistema aumenta, mientras que en los procesos

exotérmicos (condensación, cristalización) la entalpía (y la energía interna) del sistema disminuye. La unidad en el SI para la entalpía es el joule (J), la Caloría ya no se utiliza.

### D.1.4 Entropía

La entropía es probablemente la función de estado más importante. Cada aspecto de nuestra vida está gobernada por la entropía, es la función de estado que caracteriza el desorden del sistema.

La entropía fue introducida por Clausius en 1865 [Clausius 65]:

$$\Delta S = S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{D.12})$$

entonces

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{D.13})$$

donde la parte *mayor que* ( $>$ ) del signo se refiere a procesos irreversibles, mientras que el *igual* del signo se refiere a procesos reversibles. Por lo tanto, en un proceso reversible que el realiza a temperatura constante desde el estado A al B, tenemos

$$S_B - S_A = \Delta S = \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q = \frac{Q}{T} \quad (\text{D.14})$$

Para procesos cíclicos, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (\text{D.15})$$

donde la parte *igual* del signo se refiere a procesos reversibles, y la parte *menor que* del signo se refiere a procesos irreversibles. De la ecuación. (4.14) se deduce que en un sistema aislado procesos irreversibles pueden proceder de forma espontánea, si la entropía del sistema aumenta:

$$\Delta S > 0 \quad (\text{D.16})$$

### D.1.5 Energía libre de Helmholtz y Gibbs

Otras dos funciones de estado desempeñan un papel muy importante en la termodinámica: la *energía libre de Helmholtz* ( $F$ ) y la *energía libre de Gibbs*, o *entalpía libre* ( $G$ ). Estas funciones indican qué parte de la energía interna o entalpía se puede convertir en trabajo a temperatura y volumen o presión constante, respectivamente:

$$F \equiv U - TS \quad (\text{D.17})$$

$$G \equiv U - TS + pV = H - TS \quad (\text{D.18})$$

Como puede verse, la parte utilizable de la energía interna y la entalpía disminuye al aumentar la temperatura y la entropía.

### D.1.6 Capacidad calorífica

Una función muy importante de estado en calorimetría diferencial de barrido es la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) y a volumen constante ( $C_V$ ), porque en ausencia de reacciones químicas o de transiciones de fase, la amplitud de la curva de DSC es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra a presión constante.

La capacidad calorífica indica cuánto calor es necesario para aumentar la temperatura de la muestra en 1 °K. La capacidad calorífica de una unidad de masa de un material se denomina *capacidad de calor específico*. Las unidades para la capacidad calorífica en el SI son J/(K·mol) o J/(kg·K).

Hay dos capacidades caloríficas principales:

a. *Capacidad calorífica a volumen constante:*

$$C_V \equiv \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{D.19})$$

b. *Capacidad calorífica a presión constante:*

$$C_p \equiv \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{D.20})$$

La calorimetría diferencial de barrido siempre determina  $C_p$ , porque es imposible mantener las muestras a volumen constante cuando la temperatura cambia. Cuando es necesario,  $C_V$  puede calcularse a partir de  $C_p$  utilizando una de las siguientes relaciones:

$$C_p - C_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{D.21})$$

La ecuación (4.21) puede ser modificada a la siguiente ecuación

$$C_V = C_p - V\gamma^2 T\beta_T \quad (\text{D.22})$$

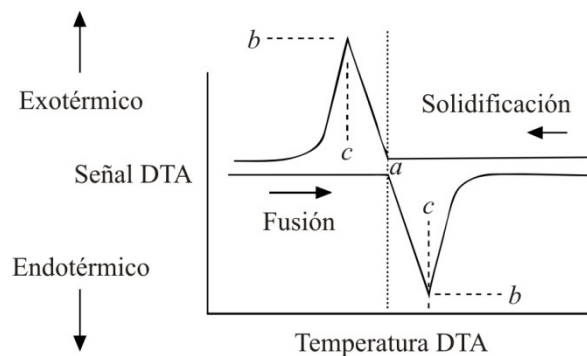
donde  $V$  es el volumen,  $\gamma$  es el coeficiente de expansión térmico volumétrico, y  $\beta_T$  es el coeficiente de compresibilidad isotérmica (el recíproco del módulo de volumen) [Wunderlich 97].

## D.2 Presentación e interpretación de los datos

Los instrumentos de medición térmica DTA/HF-DSC (*Heat Flux DSC*, por sus siglas en inglés) miden, como mencionamos en la introducción, la diferencia de temperatura entre

una muestra y un estándar o referencia inerte durante calentamientos o enfriamientos programados. Como tal, las medidas son sensibles a la diferencia entre la relación *entalpía vs. temperatura* de la muestra y la relación *entalpía vs. temperatura* de la referencia o estándar. Las relaciones *entalpía vs. temperatura* de los metales puros son muy conocidas y la información obtenida de dichos metales puros de un DTA/HF-DSC se utiliza principalmente para la calibración.

La figura D.1 muestra la forma general de los datos obtenidos por DTA para la fusión y la solidificación de un metal puro en condiciones ideales. En el calentamiento, la fusión requiere una entrada de calor y el pico hacia abajo es endotérmico. En el enfriamiento, la solidificación libera calor y el pico hacia arriba es exotérmico. La forma de los picos tiene una parte lineal hasta la deflexión máxima de la horizontal seguida de un retorno exponencial a la horizontal. La detección inicial de fusión o solidificación está indicada por el comienzo de la parte lineal del pico y se utiliza para la calibración de la temperatura. El área del pico se utiliza para la calibración del flujo de calor.



**Figura D.1** Respuestas DTA a la fusión y a la solidificación de un metal puro bajo condiciones ideales. *a* corresponde a la temperatura de *onset* (tomada aquí como igual al punto de fusión  $T_f$ , *b* señal del pico, *c* temperatura de pico).

Las mediciones más comunes implican la determinación de la temperatura *liquidus* y *solidus*. Emplearemos estos términos para referirnos a las cantidades termodinámicas que dependen sólo de la composición de la aleación (a presión fija). Para la investigación de diagramas de fase también se querría determinar otras temperaturas termodinámicas asociadas con la fusión y la solidificación, por ejemplo, en aleaciones binarias, las temperaturas de reacción *invariante* y su carácter, *i.e.* *eutéctica* y *peritética*. En sistemas ternarios y de orden superior, la información es considerada teniendo en cuenta transiciones termodinámicas adicionales con uno o más grados de libertad.

Otras mediciones relacionadas de interés pueden incluir la cantidad de sobre enfriamiento posible antes de la solidificación y las tasas de difusión microestructural y sólida sensibles a la temperatura de solidificación final / punto de fusión incipiente. Se podría querer saber la tendencia de sobre enfriamiento de una aleación especial en contacto con un cierto tipo de crisol o en la presencia de un refinador de grano. Estas temperaturas no son puramente termodinámicas en origen, pero son necesarias para el modelado de piezas de fundición, para la determinación de la temperatura máxima del tratamiento térmico, etc.

DTA/HF-DSC puede ser utilizado a veces para la identificación de las aleaciones dentro de una pequeña clase de aleaciones como un método de control de calidad, es decir, el gráfico DTA podría ser utilizado como la "huella digital" de la aleación. Una medición más difícil es la determinación de la relación *entalpía vs. temperatura* de la muestra.



Tanto DTA como DSC se utiliza a veces en un tercer modo de exploración donde la temperatura se mantiene constante y la evidencia de la transformación isotérmica es detectada. Este enfoque se utiliza a veces para estudios de solidificación que incluyen la medición de la cinética de nucleación y la unión por difusión.

### D.2.1 Transiciones de fase

Cuando un sistema termodinámico cambia de una fase a otra como consecuencia de un cambio de temperatura y/o presión, llamamos a esto una transición de fase. Ehrenfest (1933) fue el primer físico que clasificó las *transiciones de fase* termodinámicas. En su esquema, una transición es llamada de *primer orden* cuando la primera derivada parcial de la energía libre con respecto a una variable termodinámica (por ejemplo, temperatura, presión) presenta discontinuidad. Las primeras derivadas son el volumen, la entropía y la entalpía. Por lo tanto, la fusión, evaporación, sublimación, las transiciones cristal-cristal, la cristalización, condensación y la deposición (también llamada desublimación) son transiciones de primer orden. Del mismo modo, la transición se le llama de *segundo orden* cuando las primeras derivadas mencionadas son continuas, pero una segunda derivada parcial de la energía libre exhibe discontinuidad. Como  $C_p/T$  es una de estas segundas derivadas, un quiebre (salto) en la curva  $C_p = f(T)$  de DSC indica una transición de segundo orden. Ejemplos de transiciones de fase de segundo orden reales son la transición magnética en el punto de Curie, la transición superfluidica del helio líquido, y varias transiciones sub- $T_g$  en materiales vítreos (amorfos) o cristalino.

En el análisis DTA/HF-DSC de metales y aleaciones metálicas, las transiciones de fase de primer orden detectables son la fusión (solidificación), la cristalización y las transiciones cristal-cristal. La evaporación y sublimación son transiciones poco comunes en el rango de temperaturas en el cual un equipo DTA/HF-DSC opera.

#### Punto de fusión y calor de fusión

El punto de fusión  $T_f$  es la temperatura en la cual un sólido cristalino cambia a un líquido isotrópico, es una de las transiciones que más comúnmente se mide, y aparece como un pico en la traza DTA y de flujo de calor (véase la figura D.1 y la figura D.4 para el conjunto de fusión de un material en general). Como dijimos con anterioridad, corresponde a una transición de primer orden que presenta un salto discontinuo en la derivada de primer orden de la energía libre de Gibbs (ecuación D.18), donde las discontinuidades (escalones)  $S = -(dG/dT)_p$  y  $V = (dG/dP)_T$  se observan en la entropía, entalpía o el volumen. La primera derivada de un escalón es un pico, por lo que la curva de flujo de calor, que es la primera derivada de la curva de la entalpía respecto de  $T$  (ecuación D.20 y secciones D.2.2 y D.2.3), muestra un pico para una transición de fusión. La fusión es un proceso endotérmico ya que la muestra absorbe la energía con el fin de fundir.

La integración del área del pico da el calor de fusión  $\Delta H_m$ , definida como la cantidad de calor que debe de ser entregado a 1 g de una sustancia para cambiarla de un estado cristalino a un líquido isotrópico. Es importante señalar que a pesar de que la transformación de fusión se completa en el pico del proceso endotérmico, es toda el área bajo el proceso la que representa el calor latente de la transformación. Esto puede ser un proceso sencillo, pero en el caso general requiere una cuidadosa selección de las líneas base sobre las cuales se realiza la integración.

### Temperatura de cristalización

La cristalización de los líquidos es una transición de fase importante. Por la determinación del punto de fusión  $T_f$  y el calor latente  $Q$ , la entropía de fusión  $S_f$ , y la diferencia en la entalpía libre de Gibbs de la transición se obtienen. Cuando  $T < T_f$ , el líquido cristaliza. Si la diferencia de volumen de la entalpía libre de Gibbs entre el líquido y el cristal es  $\Delta G_v$ , los núcleos son esferas con un radio  $r$  y la energía de interfaz entre el líquido y los cristales es  $\sigma$ , la diferencia en la entalpía libre de Gibbs  $\Delta G$  durante la nucleación se expresa como [Lu 96]

$$\Delta G = (4/3)\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (\text{D.23})$$

si  $\partial \Delta G / \partial r = 0$ ,

$$r_c = -2\sigma / S_f \Delta T \quad (\text{D.24})$$

donde  $\Delta T = T_f - T$  es el grado de subenfriamiento. Cuando  $\Delta T$  es pequeño, el efecto de la diferencia en los calores específicos entre el líquido y los cristales  $\Delta C_p$ , en  $\Delta G_v$  es insignificante.  $\Delta G$  muestra un máximo en  $r_c$ . Este  $\Delta G$  positivo es obtenido por las fluctuaciones de energía del sistema. Sólo cuando  $r > r_c$  los núcleos pueden crecer con la disminución de  $\Delta G$ . Cuando las composiciones de los cristales y el líquido son diferentes, la difusión y las fluctuaciones en la composición son necesarias para formar y hacer crecer los núcleos. Así, un tiempo de inducción  $\tau_s$  es necesario en la cristalización.

Debido a la existencia de  $\Delta T$ ,  $T_f$  y  $S_f = H_f/T_f$  no pueden ser medidos por la cristalización del líquido ( $H_f$  es el calor latente o entalpía de la transición de fase, que es igual a  $Q$  en este caso). Durante la fusión de los metales y aleaciones a través de su calentamiento, el líquido se forma en la superficie de la muestra cristalina. Existen interfaces entre el líquido y el gas, y también entre el líquido y los cristales, sin embargo, la interfaz entre los cristales y el gas desaparece. La combinación de la interfaz anterior disminuye  $\Delta G$ . Por lo tanto, la formación del líquido no causa sobrecalentamiento.

### Transición vítrea de aleaciones amorfas

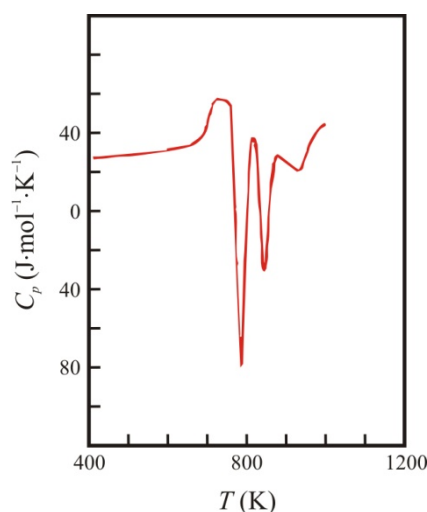
Cuando se puede prevenir la cristalización de las aleaciones líquidas durante el enfriamiento, se forman las aleaciones vítreas o amorfas. Una transición vítrea es una transición de fase entre un líquido y un vidrio metálico, que puede ser obtenido por un enfriamiento muy rápido (templado) del líquido o por una amorfización sólida a través de la difusión de los diferentes elementos a baja temperatura o por medio de aleación mecánica. La amorfización sólida primero conduce a la formación de una solución sobresaturada con un estado energético superior en comparación con el vidrio. Si la difusión de larga distancia de los elementos es imposible, esta solución sobresaturada se transforma en estado vítreo para disminuir el estado energético del sistema. Mediante el análisis térmico, la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , la entalpía de cristalización del líquido  $H_x$  y la energía de activación de la transición vítrea  $E_g$  pueden ser medidas.

Una curva típica que mide la transición vítrea se muestra en la figura D.2. En un sistema binario, la cristalización por difusión es más fácil. Por lo tanto, el vidrio cristaliza antes de que la transición vítrea se produzca, y  $T_g$  no puede ser observado. En este caso se utiliza  $T_x$  (temperatura de cristalización del vidrio). Mientras mayor sea  $T_g/T_f$  o  $T_x/T_f$ , y

menor sea  $H_x$ , mayor es la capacidad de formación de vidrio GFA (*glass-forming ability*) de las aleaciones. La relación entre  $H_x$  y  $H_f$  es la siguiente [Jiang 97a, 97b]

$$H_x = H_f + \int_{T_f}^{T_x} C_p^{l-n} dt \quad (\text{D.25})$$

donde  $\Delta C^{l-n} = C_p^l - C_p^n$  ( $C_p^l$  y  $C_p^n$  son las capacidades caloríficas específicas del líquido y de los cristales nanoestructurados respectivamente). Utilizamos  $C_p^n$  en lugar de la capacidad calorífica específica cristalina  $C_p^c$  debido a que el vidrio cristalizado es nanoestructurado [Jiang 95, 97a, 97b].

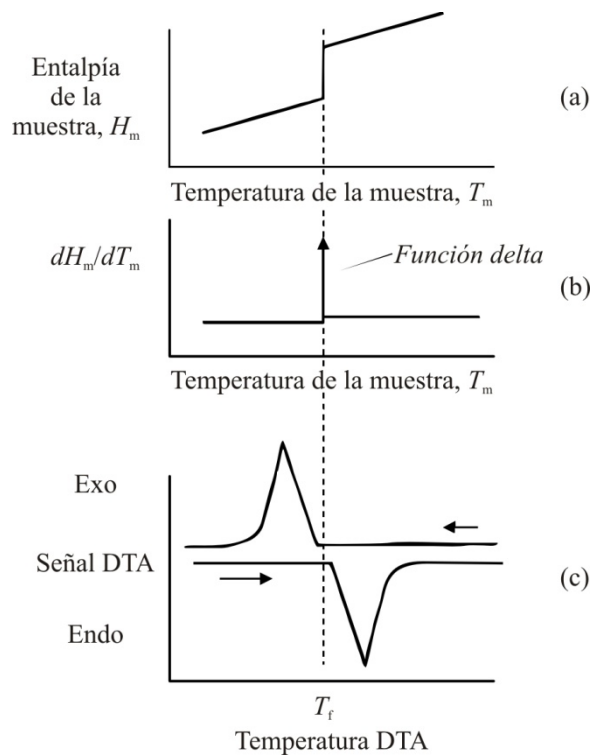


**Figura D.2** Transición vítrea de aleaciones Zr-Al-Ni-Cu-Co. [Jiang 97b]

## D.2.2 Curva DTA y la relación $H$ vs. $T$ de metales puros

Un metal puro exhibe una relación entalpía vs. temperatura  $H_m(T_m)$  particularmente simple, como se muestra en la figura D.3 (a). El subíndice  $m$  se utiliza para denotar la entalpía de la muestra y de la temperatura de la muestra a diferencia de, por ejemplo, la entalpía del material de referencia, la temperatura de la termocupla de la muestra. Por debajo del punto de fusión,  $T_f$ , la pendiente,  $dH_m(T_m)/dT_m$ , de la curva es la capacidad calorífica sólida. En el punto de fusión, la curva experimenta un salto en la entalpía,  $L$ , igual al calor latente de fusión. Por encima del punto de fusión la pendiente es la capacidad calorífica líquida. La figura D.3 (b) muestra la curva derivada,  $dH_m(T_m)/dT_m$ , donde empleamos la función delta  $L\delta(T_m - T_f)$  de intensidad  $L$  situada en  $T_m = T_f$  para representar el salto de la curva  $H_m(T_m)$  en  $T_f$ . En la figura D.3 (c) se observa un esquema de fusión y de enfriamiento de una curva DTA.

Una manera útil de pensar en la respuesta de un DTA a la fusión y la solidificación es considerar una respuesta del instrumento o de la función de transferencia que convierte a la función delta de la figura D.3 (b) en la forma casi triangular de los picos para la fusión y la solidificación vistos en la figura D.3 (c). A esta derivada suele referírsele como la capacidad de calor, sin embargo el término es a veces ambiguo, especialmente para las aleaciones, en la que puede o no incluir el calor de fusión. En este trabajo, la derivada  $dH_m(T_m)/dT_m$  incluye el calor de fusión.



**Figura D.3** Esquemáticamente: (a) entalpía vs. temperatura para un metal puro; (b) curva derivada  $dH_m(T_m)/dT_m$  correspondiente; (c) señal DTA para la fusión (abajo) y la solidificación (arriba). La pequeña diferencia en la capacidad calorífica del líquido y sólido conduce a un pequeño desplazamiento de la línea base antes y después de la fusión. Los *onsets* en las curvas DTA se muestran con una pequeña desviación del punto de fusión,  $T_f$ , debido a la limitación del flujo de calor en el DTA. Ésta diferencia se ajusta a cero mediante la calibración.

### D.2.3 Estimación cuantitativa de $H$ y $C_p$

Con el fin de determinar el flujo de calor cuantitativo, la señal de diferencia ( $\Delta T$ ) debe convertirse en una señal en unidades de energía a través de un proceso de calibración (esto es para el caso de un HF-DSC). El método utiliza el calor de una transformación específica por unidad de masa en una muestra estándar, como el calor de fusión. El coeficiente de sensibilidad del instrumento  $\alpha$ , se determina a diversas temperaturas a partir de la relación

$$\alpha = \frac{m_s \Delta H_s}{\int_{t_1}^{t_2} \Delta T(t) dt} \quad (\text{D.26})$$

obtenida a partir de la fusión de una serie de estándares (por lo general metales puros). La integral es el área de la desviación máxima de la línea de base determinada a partir del gráfico  $\Delta T$  vs. tiempo. Alternativamente, la diferencia de voltaje original de las termocuplas puede utilizarse en lugar de la temperatura. La cantidad  $m_s \Delta H_s$  es el producto de la masa de la muestra estándar y el calor de fusión por unidad de masa.

Para una muestra desconocida tenemos entonces,

$$m_m \Delta H_m = \alpha \int_{t_1}^{t_2} \Delta T(t) dt \quad (\text{D.27})$$

donde  $\alpha$  puede ser interpolada entre dos estándares que abarquen la temperatura en la zona de interés. La calibración se realiza a menudo por el software del instrumento y convierte el área de la señal DTA en unidades de milivolt segundo o Kelvin segundo a Joule. Después de la conversión de la señal DTA a energía, algunos instrumentos proporcionan una segunda calibración para proporcionar directamente la medición de la capacidad de calor. En general los HF-DSC hacen la calibración de la capacidad de calor por software con los datos obtenidos mediante la realización de un calentamiento con un par de tazas vacías para obtener la línea de base, y realizando una segunda exploración de calentamiento con el material de referencia elegido en una taza y la segunda taza vacía.

## D.3 Curva DTA general

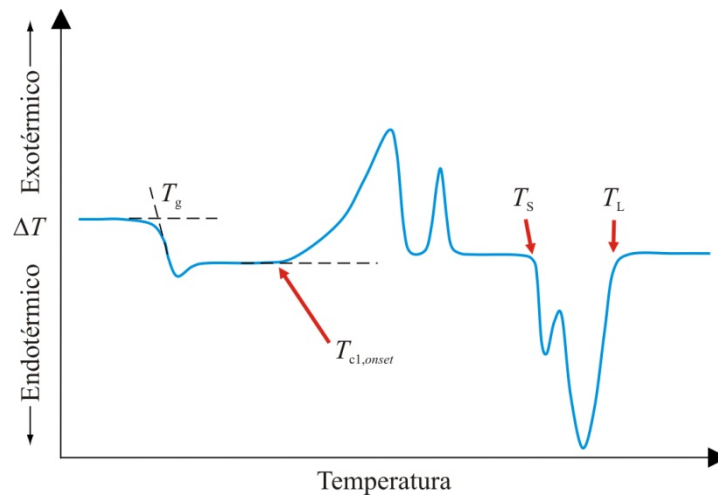
### D.3.1 Metales y aleaciones enfriados de forma ultra rápida

El enfriamiento rápido de un metal fundido en un (vidrio) amorfo de estructura nanocristalina o microcristalina permite la incorporación de grandes cantidades de fases intermetálicas, con una gran influencia benefactora en las propiedades finales de la aleación. Estas fases de lo contrario, precipitarían en el procesamiento convencional y relativamente lento de solidificación. El proceso de templado permite la producción de aleaciones con propiedades superiores y de características deseables (para aplicaciones específicas), como ser las propiedades magnéticas, mecánicas y químicas extraordinarias en aleaciones nano y microcristalinas, las cuales son atribuibles al comportamiento magnético blando y duro, al tamaño de grano fino, al módulo elástico incrementado, a la alta dureza, súper elasticidad, y reactividad catalítica.

Por definición, este campo de investigación implica, en su mayor parte, sistemas metaestables en situaciones de no equilibrio con una gran diferencia de energía libre que puede ser liberada por la sustancia durante su transición a un estado más estable. Además, los cambios drásticos en las propiedades de los metales y aleaciones amorfas suelen tener lugar cuando el material se calienta hasta o por encima de la temperatura de cristalización. Una comprensión clara del proceso de cristalización es, por tanto, imperativo para la interpretación de la influencia de la cristalización en las propiedades del material.

Las técnicas de análisis térmico en general, y la calorimetría diferencial de barrido en lo particular, son sumamente valiosas, y a veces indispensables en el estudio de estos sistemas mediante la detección y cuantificación de transiciones metaestables/estables, transiciones magnéticas, energías de activación, capacidad de calor, etc., contribuyendo significativamente a la comprensión de la estructura, comportamientos y propiedades de los metales y las aleaciones enfriadas rápidamente.

La figura D.4 muestra una curva DTA típica obtenida para el calentamiento de una aleación metálica (o vidrio) amorfa nanoestructurada. Muestra a su vez las construcciones geométricas necesarias para especificar las temperaturas características respectivas a la curva DTA o DSC, las cuales son.  $T_g$ ,  $T_{cl,onset}$  (temperatura del comienzo de la primera cristalización en el calentamiento por encima de  $T_g$ ),  $T_S$  y  $T_L$  (solidus y liquidus). Es evidente, de la figura D.4, que a temperaturas inferiores a  $T_g$  la línea base DTA es plana y no hay eventos térmicos que no sean el aumento de temperatura controlada de la muestra y de la referencia en función de sus calores difusivos (que dependen de la conductividad térmica individual, densidad y capacidad calorífica). En  $T_g$ , el vidrio se transforma en lí-



**Figura D.4** Curva esquemática DTA típica de una aleación o metal amorfo (vítreo), en la que se muestran las construcciones geométricas requeridas para especificar las temperaturas características, ellas son: la temperatura de transformación vítrea ( $T_g$ ), la temperatura del comienzo de la primera cristalización por encima de  $T_g$  ( $T_{c1,onset}$ ), la solidus ( $T_s$ ) y liquidus ( $T_L$ ).

quido sobre enfriado acompañado por un cambio endotérmico en la línea base DTA a medida que la difusividad de la muestra cambia. Por encima de  $T_g$ , la línea base vuelve a ser plana y el aumento controlado de la temperatura del líquido sobre enfriado y del material de referencia se lleva a cabo nuevamente. Entonces se produce la cristalización gradual del líquido sobre enfriado, y en general la temperatura más baja de cristalización se efectúa a través de fases metaestables. La entalpía desarrollada en la cristalización se manifiesta como picos exotérmicos en la curva de DTA. El proceso de cristalización puede implicar transformaciones de estado sólido que pueden ser endotérmicos y superponerse a los cambios de fase exotérmicos.  $T_s$  y  $T_L$  marcan el inicio y final, respectivamente, de los eventos de fusión (transformaciones de cristal a líquido). Estos eventos se manifiestan como picos DTA endotérmicos. Por encima de la liquidus  $T_L$ , el líquido en equilibrio (o líquidos, si se produce inmiscibilidad) reposa en el crisol del DTA. Así, la curva DTA o DSC es un registro fotográfico, por decirlo de alguna manera, de los hechos encontrados a medida que uno calienta o enfría la aleación de manera isocrónica (*i.e.*, con cambio constante en la temperatura por cambio constante de tiempo) o isotérmica.

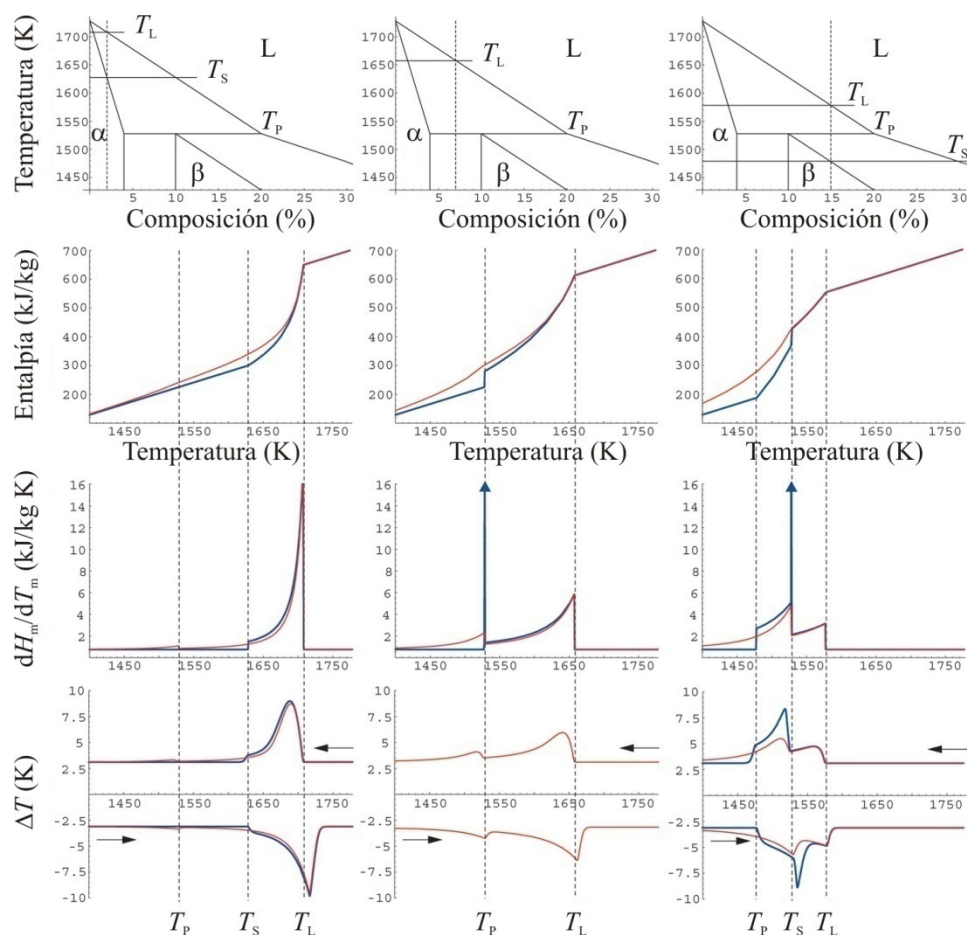
### D.3.2 Diagrama de fase

Un diagrama de fase es una representación gráfica de la relación entre un determinado conjunto de parámetros experimentales y los cambios de fase que ocurren en un material. El volumen de la muestra, la temperatura de transición y la entalpía, presión y composición de los materiales son parámetros que comúnmente se utilizan en los diagramas de fase. Las temperaturas de transición medidas por TA no son valores de equilibrio y varían con las condiciones experimentales, en particular la velocidad de calentamiento/enfriamiento.

Como los diagramas de fase pueden ser calculados o determinados experimentalmente, las curvas de enfriamiento son utilizadas preferentemente ya que una mezcla fundida a una temperatura suficientemente alta se enfría lentamente y su temperatura es registrada en función del tiempo. En la temperatura de transformación, la temperatura de la

muestra se mantendrá invariable hasta que la transformación esté completa. En comparación, las huellas del enfriamiento utilizando DTA/HF-DSC proporcionan una mayor sensibilidad al equilibrio de fases, ya que sólo se detectan y amplifican las señales de los eventos de transformación.

Para ilustrar, a modo de ejemplo, la forma general de las curvas de DTA para diferentes casos en un sistemas binario peritético se utiliza [Boettinger 06] un sistema hipotético basado en Ni. Tres composiciones de aleaciones fueron elegidas para el sistema peritético y los resultados se muestran en la figura D.5.



**Figura D.5** Diagrama de fase, entalpía,  $dH_m/dT_m$  y curvas DTA simuladas para tres composiciones diferentes en un sistema binario peritético hipotético. Las curvas azules son para las condiciones de equilibrio (condiciones de Lever) y las curvas rojas son para condiciones de Scheil.





# Bibliografía

---

- [Aharoni 58] A. Aharoni & S. Shtrikman. **Magnetization Curve of the Infinite Cylinder.** Phys. Rev., vol. 109, pags. 1522-1528, 1958.
- [Aharoni 62] A. Aharoni. **Theoretical Search for Domain Nucleation.** Review of Modern Physics, vol. 34, pags. 227-238, 1962.
- [Aharoni 96] Amikam Aharoni. *Introduction to the theory of ferromagnetism.* Clarendon Press. Oxford, 1st edition, 1996.
- [Alben 78] R. Alben, J. J. Becker & N. C. Chi. **Random anisotropy in amorphous Ferromagnets.** J. Appl. Phys., vol. 49, no. 3, pags. 1653-1658, 1978.
- [Allemand 90] J. Allemand, A. Letant, J. M. Moreau, J. P. Nozierres & R. P. De La Bathie. **A new phase in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnets. Crystal structure and magnetic properties of Nd<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>Si.** J. of the Less Common Metals, vol. 166, no. 1, pags. 73-79, 1990.
- [Arcas 98] J. Arcas, A. Hernando, J. M. Barandiaran, C. Prados, M. Vazquez, P. Marin & A. Neuweiler. **Soft to hard magnetic anisotropy in nanostructured magnets.** Phys. Rev. B, vol. 58, pags. 5193-5196, 1998.
- [Aschroft 76] Neil W. Aschroft & N. David Mermin. *Solid state physics.* International Editions; Philadelphia. Saunders College, 1th edition, 1976.
- [Basso 00] Vittorio Basso, C. Beatrice, M. LoBue, P. Tiberto & G. Bertotti. **Connection between hysteresis and thermal relaxation in magnetic materials.** Phys. Rev. B, vol. 61, no. 2, pags. 1278-1285, 2000.
- [Bauer 96] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern & H. Kronmüller. **Nanocrystalline FeNdB permanent magnets with enhanced remanence.** J. Appl. Phys., vol. 80, no. 3, pags. 1667-1673, 1996.
- [Bertotti 98] Giorgio Bertotti. *Hysteresis in magnetism.* Academic Press. Oxford, 1st edition, 1998.
- [Bertotti 01] G. Bertotti, V. Basso, C. Beatrice, M. LoBue, A. Magni & P. Tiberto. **Hysteresis in magnetic materials: the role of structural disorder, thermal relaxation, and dynamic effects.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 226-230, pags. 1206-1212, 2001.
- [Betancourt 02] J. I. Betancourt & H. A. Davies. **Effect of the grain size on the magnetic properties of nanophase REFeB alloys.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 246, pags. 6-9, 2002.
- [Billoni 02] O. V. Billoni, M. Villafuerte, S. Urreta & L.M. Fabietti. **Magnetic viscosity in Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> amorphous alloys.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 320, pags. 288-290, 2002.
- [Billoni 03] O. V. Billoni, S.E. Urreta & L.M. Fabietti. **Magnetization processes in Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> partially amorphous alloys.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 265, pags. 222-233, 2003.
- [Billoni 04] Orlando V. Billoni. *Tesis doctoral.* FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 2004.
- [Boettinger 06] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K. W. Moon & J. H. Perepezko. *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing.* NIST Recommended

- Practice Guide, Special Publication 960-15, 2006.
- 
- [Bracchi 03] A. Bracchi, K. Samwer, Schneider. S. & J. F. Löffler. **Random anisotropy and domain-wall pinning process in the magnetic properties of rapidly quenched Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>**. Appl. Phys. Lett., vol. 82, no. 5, pags. 721-723, 2003.
- 
- [Bracchi 04] Alberto Bracchi. *PhD. Thesis*. Georg August Universität of Göttingen, Germany, 2004.
- 
- [Brown 40] W. F. Jr Brown. **Theory of the approach to ferromagnetic saturation**. Physical Review, vol. 58, pags. 736-743, 1940.
- 
- [Brown 41] W. F. Jr Brown. **The effect of dislocation on magnetization near saturation**. Physical Review, vol. 60, pags. 139-147, 1941.
- 
- [Brown 45] W. F. Jr Brown. **Virtues and weaknesses of the domain wall concept**. Review of Modern Physics, vol. 17, pags. 15-19, 1945.
- 
- [Brown 62] W. F. Jr. Brown. *Magnetostatic principles in ferromagnetism*. North-Holland, Amsterdam, 1962.
- 
- [Brown 63] W. F. Jr. Brown. *Micromagnetism*. Interscience, New York, 1st edition, 1963.
- 
- [Bucher 69] E. Bucher, C. W. Chu, J. P. Maita, K. Andres, A. S. Cooper, E. Buehler, and K. Nassau. **Electronic Properties of Two New Elemental Ferromagnets: fcc Pr and Nd**. Phys. Rev. Lett., vol. 22, no. 23, pags. 1260-1263, 1969.
- 
- [Callen 77] E. Callen, Y. J. Liu & J. R. Cullen. **Initial magnetization, remanence, and coercivity of the random anisotropy amorphous ferromagnet**. Phys. Rev. B, vol.16, pags. 263-270, 1977.
- 
- [Chikazumi 97] Soshin Chikazumi. *Physics of ferromagnetism*. International series of monographs on physics, Oxford Science Publications, 2nd edition, 1997.
- 
- [Chiriac 01] H. Chiriac & N. Lupu. **New bulk amorphous magnetic materials**. Physica B, vol. 299, pags. 293-301, 2001.
- 
- [Chudnovsky 86] E. M. Chudnovsky, W. M. Saslow & R. A. Serota. **Ordering in ferromagnets with random anisotropy**. Phys. Rev. B, vol. 33, no. 1, pags. 251-261, 1986.
- 
- [Clausius 65] R. Clausius. **Ueber verschiedene fuer die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Waermetheorie**. Annal. d. Phys., vol. 125, pag. 353-400, 1865.
- 
- [Coehoorn 88] R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau & K. H. J. Buschow. **Novel permanent magnetic materials made by rapid quenching**. J. Phys. Colloques, vol. 49, no. C8, pag. 669-670, 1988.
- 
- [Cohen 59] M. H. Cohen & D. Turnbull. **Molecular transport in liquids and glasses**. Journal of Chemical Physics, vol. 31, pags. 1164-1169, 1959.
- 
- [Collocott 10] S. J. Collocott. **Temperature dependence of the coercivity in Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>10</sub>, x = 0 or 10, and Pr<sub>58</sub>Fe<sub>24</sub>Al<sub>18</sub> bulk amorphous ferromagnets**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 322, pags. 2281-2286, 2010.
- 
- [Crew 96] D. C. Crew, S. H. Farrant, P. G. McCormick & R. Street. **Measurement of Magnetic Viscosity in a Stoner-Wolffarth Materials**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 163, no. 3, pags. 299-312, 1996.
- 
- [Croat 82] John J. Croat. **Magnetic hardening of Pr-Fe and Nd-Fe alloys by melt-spinning**. J. Appl. Phys., vol. 53, no. 4, pags. 3161-3169, 1982.
- 
- [Dan 01] N.H. Dan, N.X. Phuc, N.M. Hong, J. Ding & D. Givord. **Multimagnetic phase behaviour of the Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> amorphous hard magnetic alloy**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 226-230, pags. 1385-1387, 2001.
- 
- [Davies 93] H. A. Davies, A. Manaf, M. Leonowicz, P. Z. Zhang, S. J. Dobson & R. A. Buckley. **Nanocrystalline estructures and the enhancement of remanence and energy product in melt spun iron-rare earthboron alloys for permanent magnets**. NanoStruct. Mater., vol. 2, pags. 197-203, 1993.
- 
- [de Groot 98] C. H. de Groot, K. H. J. Buschow & F.R. de Boer. **Magnetic properties of R<sub>6</sub>Fe<sub>13-x</sub>M<sub>1+x</sub> compounds and their hydrides**. Phys. Rev. B, vol. 57, no. 18, pags. 11472-11482, 1998.
- 
- [Delamare 95] J. Delamare, D. Lemarchand & P. Vigier. **Structural investigation of the metastable compound A1 in an as-cast Fe-Nd eutectic alloy**. Journal of Alloys and Compounds, vol. 216, pags. 273-280, 1995.
- 
- [Ding 93] J. Ding, P. G. McComick & R. Street. **Remanence enhancement in mechanically alloyed isotropic Sm<sub>7</sub>Fe<sub>93</sub>-nitride**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 124, pags. 1-4, 1993.
-

- 
- [Ding 99a] J. Ding, L. Si, Y. Li & X. Z. Wang. **Magnetoresistivity and metamagnetism in Nd<sub>33</sub>Fe<sub>50</sub>Al<sub>17</sub> alloy**. Appl. Phys. Lett., vol. 75, no. 12, pags. 1763-1765, 1999.
- 
- [Ding 99b] J. Ding, L. Si & X. Z. Wang. **The coercivity of rapidly quenched Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> alloy**. Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 32, pags. 713-716, 1999.
- 
- [Egami 80] T. Egami, K. Maeda & V. Vitek. **Structural defects in amorphous solids – a computer-simulation study**. Philosophical Magazine A, vol. 41, pags. 883-901, 1980.
- 
- [El-Hilo 93] M. El-Hilo, K. O'Grady & R. Chantrell. **Reptation effects in particulate systems. I. Theoretical predictions**. J. Appl. Phys., vol. 73, no. 10, pags. 6653-6655, 1993.
- 
- [Fähnle 80] M. Fähnle & H. Kronmüller. **Micromagnetic theory of phase transitions in inhomogeneous ferromagnets II. Applications**. Physical Status Solidi B, vol. 98, pags. 212-228, 1980.
- 
- [Fähnle 81] M. Fähnle. **Micromagnetic theory of phase transitions in inhomogeneous ferromagnets**. Physical Status Solidi B, vol. 106, pags. 519-528, 1981.
- 
- [Fischer 95] R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmüller & J. Fidler. **Phase distribution and computed magnetic properties of high-remnant composite magnets**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 150, pags. 329-344, 1995.
- 
- [Fischer 98] R. Fischer & H. Kronmüller. **The role of grain boundaries in nanoscaled high-performance permanent magnets**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 184, no. 2, pags. 166-172, 1998.
- 
- [Friedberg 75] R. Friedberg & D. Paul. **New theory of coercive force of ferromagnetic materials**. Physical Review Letters, vol. 34, pags. 1234-1237, 1975.
- 
- [Gaunt 83] P. Gaunt. **Ferromagnetic domain wall pinning by a random array of inhomogeneities**. Philosophical Magazine B, vol. 48, no. 3, pags. 261-276, 1983.
- 
- [Givord 86] D. Givord, P. Tenaud & T. Viadieu. **Analysis of hysteresis loops in Nd-Fe-B sintered magnets**. J. Appl. Phys., vol. 60, no. 9, pags. 3263-3265, 1986.
- 
- [Givord 96] D. Givord & M. F. Rossignol. *Rare earth iron permanent magnets*. Clarendon Press, Oxford, 1996.
- 
- [Givord 98] D. Givord, P. Tenaud & T. Viadieu. **Coercivity mechanisms in ferrites and rare earth transition metal sintered magnets (SmCo<sub>5</sub>, Nd-Fe-B)**. IEEE Transactions on Magnetism, vol. MAG 24, pag. 1923, 1998.
- 
- [Gleiter 00] H. Gleiter. **Nanostructured materials: basic concepts and microstructure**. Acta materialia, vol. 48, pags. 1-29, 2000.
- 
- [Goll 98] D. Goll, M. Seeger & H. Kronmüller. **Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline exchange coupled PrFeB permanent magnets**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 185, pags. 49-60, 1998.
- 
- [Goll 00a] D. Goll & H. Kronmüller. **High-performance permanent magnets**. Naturwissenschaften, vol. 87, pags. 423-438, 2000.
- 
- [Goll 00b] D. Goll, I. Kleinschroth, W. Sigle, & H. Kronmüller. **Melt-spun precipitation-hardened Sm<sub>2</sub>(Co, Cu, Fe, Zr)<sub>17</sub> magnets with abnormal temperature dependence of coercivity**. Applied Physics Letters, vol. 76, pags. 1054-1056, 2000.
- 
- [Goll 04] D. Goll, H. Kronmüller & H. H. Stadelmaier. **Micromagnetism and the microstructure of high-temperature permanent magnets**. Journal of Applied Physics, vol. 96, pags. 6534-6545, 2004.
- 
- [Grieb 90] B. Grieb, E. T. Henig, G. Martinek, H. H. Stadelmaier & G. Petzow. **Phase relations and magnetic properties of new phases in the Fe-Nd-Al and Fe-Nd-C systems and their influence on magnets**. IEEE Transactions on Magnetism, vol. 26, no. 5, pags. 1367-1369, 1990.
- 
- [Grieb 91] B. Grieb & E. T. Henig. **The Ternary Al-Fe-Nd System**. Z. Metallkd., vol. 82, pags. 560-567, 1991.
- 
- [Hadjipanayis 99] George C. Hadjipanayis. **Nanophase hard magnets**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 200, pags. 373-391, 1999.
- 
- [Herbst 84] J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton & W. B. Yelon. **Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B**. Phys. Rev. B, vol. 29, pags. 4176-4178, 1984.
- 
- [Herbst 91] J. F. Herbst. **R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B materials: Intrinsic properties and technological aspects**. Review of Modern Physics, vol. 63, no. 4, pags. 819-898, 1991.
-

- 
- [Herzer 80] G. Herzer, M. Fähnle, T. Egami & H. Kronmüller. **Micromagnetic theory of phase transitions in inhomogeneous ferromagnets III. Non-local Landau-Ginzburg theory.** *Physical Status Solidi B*, vol. 101, pags. 713-721, 1980.
- 
- [Herzer 86] G. Herzer, W. Fernengel & E. Adler. **On the theory of nucleation fields in uniaxial ferromagnets.** *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 58, pags. 48-54, 1986.
- 
- [Hilzinger 75] H. R. Hilzinger & H. Kronmüller. **Investigation of blochwall-pinning by anti-phase boundaries in RCo5-compounds.** *Physics Letters A*, vol. 51, pags. 59-60, 1975.
- 
- [Hilzinger 77] H. R. Hilzinger. **The influence of planar defects on the coercive field of hard magnetic materials.** *Applied Physics*, vol. 12, pags. 253-260, 1977.
- 
- [Hong 02] N. M. Hong, N. H. Dan & N. X. Phuc. **Large unidirectional anisotropy in Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> bulk amorphous alloys.** *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 242-245, pags. 847-849, 2002.
- 
- [Hu 92] Bo-ping Hu, J. M. D. Coey, H. Klesnar & P. Rogl. **Crystal structure, magnetism and <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra of ternary RE<sub>6</sub>Fe<sub>11</sub>Al<sub>3</sub> and RE<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>Ge compounds.** *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 117, pags. 225-231, 1992.
- 
- [Hu 07] Y. Hu, K. C. Chan, L. Liu & Y. Z. Yang. **Cooling rate induced variation in microstructure and magnetic structure of Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> glass forming alloy.** *Materials Letters*, vol. 61, pags. 3909-3912, 2007.
- 
- [Imry 75] Yoseph Imry & Shang-keng Ma. **Random-Field Instability of the Ordered State of Continuous Symmetry.** *Phys. Rev. Lett.*, vol. 35, pags. 1399-1401, 1975.
- 
- [Inoue 95] Akihisa Inoue & Jin Seon Gook. **Multicomponent Fe-Based Glassy Alloys with Wide Supercooled Liquid Region before Crystallization.** *Mater. Trans. JIM*, vol. 36, no. 10, pags. 1282-1285, 1995.
- 
- [Inoue 96] A. Inoue, T. Zhang & A. Takeuchi. **Bulk Nd-Fe-Al Amorphous Alloys with Hard Magnetic Properties.** *Mater. Trans. JIM*, vol. 37, no. 2, pags. 99-108, 1996.
- 
- [Inoue 98a] A. Inoue, H. Koshihara, T. Itoi & A. Makino. **Ferromagnetic Co Fe Zr B amorphous alloys with glass transition and good high-frequency permeability.** *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 6, pags. 744-746, 1998.
- 
- [Inoue 98b] A. Inoue, A. Takeuchi & T. Zhang. **Ferromagnetic Bulk Amorphous Alloys.** *Metallurgical Materials Transaction*, vol. A29, pags. 1779-1793, 1998.
- 
- [Inoue 10] A. Inoue & C. Suryanarayana. *Bulk Metallic Glasses*. CRC Press, USA, 2010.
- 
- [Jackson 75] John David Jackson. *Classical electrodynamics*. New York, NY: John Wiley and Sons, 3th edition, 1975.
- 
- [Jiang 95] Q. Jiang, M. Zhao & J. C Li. **Heat capacities of FeNiB glassy alloy measured by enthalpy method.** *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, vol. 8, no. 1, pags. 23-28, 1995.
- 
- [Jiang 97a] Q. Jiang, M. Zhao & X. Y. Xu. **Kauzmann temperature of alloys approached by different methods.** *Philos. Mag. B*, vol. 76, no. 1, pags. 1-10, 1997.
- 
- [Jiang 97b] Q. Jiang, Z. X. Zui, J. C Li & X. Y. Xu. **Specific heat and interface energy of nanostructured ZrAlNiCuCo alloy.** *J. Mater. Sci. Technol*, vol. 13, pags. 284-288, 1997.
- 
- [Jonen 97] S. Jonen & H.R. Rechenberg. **Metamagnetic transition in Nd<sub>6</sub>Fe<sub>14-x</sub>Al<sub>x</sub> compounds.** *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 8, pags. 4054, 1997.
- 
- [Joseph 66] R. I. Joseph. **Ballistic demagnetizing factor in uniformly magnetized cylinders.** *J. Appl. Phys.*, vol. 37, pags. 4639-4643, 1966.
- 
- [Kaszuwara 08] W. Kaszuwara, B. Michalski, J. Latuch & M. Leonowicz. **Effect of processing parameters on the structure and magnetic properties of Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> alloy.** *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, pags. e51-e54, 2008.
- 
- [Kittel 46] C. Kittel. **Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles.** *Physical Review*, vol. 70, pags. 965-971, 1946.
- 
- [Kneller 62] E. Kneller. *Ferromagnetism*. Springer, Berlin, 1th edition, 1962.
- 
- [Kneller 91] H. E. Kneller & R. Hawig. **The Exchange Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets.** *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 27, no. 4, pags. 3588-3600, 1991.
- 
- [Kong 01] H. Z. Kong, J. Ding, L. Wang & Y. Li. **Amorphous magnetic RE-Fe-Al alloys.** *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 37, no. 4, pags. 2500-2502, 2001.
-

- [Kong 02] H. Z. Kong, J. Ding, Z. L. Dong, L. Wang, T. White & Y. Li. **Observation of clusters in  $\text{Re}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  alloys and the associated magnetic properties.** Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 35, pags. 423-429, 2002.
- [Kou 95] X. C. Kou, E. H. C. P. Sinnecker, R. Grossinger, G. Wiesinger, W. Rodewald & H. Kronmüller. **Magnetization reversal process of Zn bonded anisotropic Sm-Fe-N permanent magnets.** Phys. Rev. B, vol. 51, no. 22, pags. 16025-16032, 1995.
- [Kramer 01] M.J. Kramer, A.S. O'Connor, K.W. Dennis, R.W. McCallum, L.H. Lewis, L.D. Tung & N.P. Duong. **Origins of coercivity in the amorphous alloy Nd-Fe-Al.** IEEE Transactions on Magnetism, vol. 37, no. 4, pags. 2497-2499, 2001.
- [Kronmüller 68] H. Kronmüller. *Nachwirkung in Ferromagnetika.* Springer-Verlag, Berlin, 1968.
- [Kronmüller 73] H. Kronmüller. **Domain wall behavior - microstructure and micromagnetism.** AIP Conference Proceedings, vol. 10, pags. 1006-1025, 1973.
- [Kronmüller 80] H. Kronmüller & M. Fähnle. **Micromagnetic theory of phase transitions in inhomogeneous ferromagnets.** Physical Status Solidi B, vol. 97, pags. 513-520, 1980.
- [Kronmüller 87a] H. Kronmüller. **Theory of nucleation in inhomogeneous ferromagnets.** Physical Status Solidi B, vol. 144, pags. 385-396, 1987.
- [Kronmüller 87b] H. Kronmüller, K. D. Durst & G. Martinek. **Angular dependence of the coercive field in sintered  $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$  magnets.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 69, pags. 149-157, 1987.
- [Kronmüller 88] H. Kronmüller, K. D. Durst & M. Sagawa. **Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 74, no. 3, pags. 291-302, 1988.
- [Kronmüller 91] H. Kronmüller. *Supermagnets, hard magnetic materials.* G. H. Long, F. Granjeand (Eds.), Kluwer, Netherlands., 1991.
- [Kronmüller 94] H. Kronmüller, T. Schrefl, R. Fischer & J. Fidler. **Micromagnetic analysis of coercivity of rare earth transition metal intermetallics and interstitial compounds.** Proc. 8th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity en RE-TM Alloys, Birmingham, 1994.
- [Kronmüller 96] H. Kronmüller, M. Becher, M. Seeger & A. Zern. **Micromagnetism and the microstructure of nanocrystalline permanent magnets.** Proc. 9th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercitivity in RE-TM Alloys, World Scientific Publishing, Sao Pablo, Brazil, Vol 2, 1996.
- [Kronmüller 97] H. Kronmüller, R. Fischer, R. Hertel & T. Leineweber. **Micromagnetism and the microstructure in nanocrystalline materials.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 175, no. 1-2, pags. 177-192, 1997.
- [Kronmüller 02] H. Kronmüller & D. Goll. **Micromagnetic theory of the pinning of domain walls at phase boundaries.** Physica B, vol. 319, pags. 122-126, 2002.
- [Kronmüller 03a] H. Kronmüller & M. Fähnle. *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids,* Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [Kronmüller 03b] H. Kronmüller & D. Goll. **Analysis of the temperature dependence of the coercive field of  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  based magnets.** Scripta Materialia, vol. 48, pags. 833-838, 2003.
- [Kumar 88] Kaplesh Kumar. **RE-TM<sub>5</sub> and RE<sub>2</sub>-TM<sub>17</sub> permanent magnets development.** J. Appl. Phys., vol. 63, no. 6, pags. R13-R57, 1988.
- [Kumar 03a] G. Kumar, J. Eckert, W. Loser, S. Roth & L. Schultz. **Effect of Al on microstructure and magnetic properties of mold-cast  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{(40-x)}\text{Al}_x$  alloys.** Scripta Metallurgia et Materialia, vol. 48, pags. 321-325, 2003.
- [Kumar 03b] G. Kumar, J. Eckert, S. Roth, W. Loser, L. Schultz & S. Ram. **Effect of microstructure on the magnetic properties of mold-cast and melt-spun Nd-Fe-Co-Al amorphous alloys.** Acta materialia, vol. 51, pags. 229-238, 2003.
- [Kumar 03c] G. Kumar, J. Eckert, S. Roth, K. H. Muller & L. Schultz. **Coercivity mechanism in mold-cast  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{(x)}\text{Co}_{(30-x)}\text{Al}_{10}$  bulk amorphous alloys.** Journal of Alloys and Compounds, vol. 348, pags. 309-313, 2003.
- [Landau 71] L.D. Landau & E.M. Lifshitz. *Elektrodynamik der Kontinua.* Akademie-Verlag: Berlin, pags. 173-196, 1971.
- [Le Breton 95] J. M. Le Breton, J. Teillet, D. Lemarchand & V. De Pauw. **Investigation of the  $\delta$  and  $\mu$  phases in the Nd-Fe-Al system.** Journal of Alloys and Compounds, vol.

- 218, pags. 31-35, 1995.
- 
- [Li 98a] Y. Li, J. Ding, S. C. Ng & X. Z. Wang. **Unusual magnetization anisotropy in amorphous Nd-Fe-Al ribbons**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 187, pags. L273-L277, 1998.
- 
- [Li 98b] Y. Li, S. C. Ng, Z. P. Lu & K. Lu. **Separation of glass transition and crystallization in metallic glasses by temperature-modulated differential scanning calorimetry**. Philos. Mag. Lett., vol. 78, no. 3, pags. 213-220, 1998.
- 
- [Li 99] Xingguo Li. **Magnetic properties of Nd<sub>2</sub>Al and Gd<sub>2</sub>Al**. Journal of Alloys and Compounds, vol. 288, no. 1-2, pags. 76-78, 1999.
- 
- [Liebermann 80] H. Liebermann. **The dependence of the Geometry of glassy alloy ribbons on the chill block melt-spinning process parameters**. Mater. Sci. Eng., vol. 43, pags. 203-210, 1980.
- 
- [Levingston 11a] J. M. Levingston, R. Valente, A. A. Ghilarducci, H. R. Salva, & L. M. Fabietti. **Microstructure and hard magnetic properties in bulk rods of Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> glass forming alloy**. Physica B, publication of the article in the process, 2011.
- 
- [Levingston 11b] J. M. Levingston, L. M. Fabietti & S. E. Urreta. To be published. 2011.
- 
- [Livingston 77] J. D. Livingston & D. L. Martin. **Microstructure of aged (Co,Cu,Fe)<sub>7</sub>Sm magnets**. J. Appl. Phys., vol. 48, no. 3, pags. 1350-1354, 1977.
- 
- [Lu 96] K. Lu. **Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties**. Mater. Sci. Eng. R., vol. 16, no. 4, pags. 161-221, 1996.
- 
- [Lyberatos 99] A. Lyberatos. **Magnetic viscosity and the field rate dependence of the magnetization**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 202, pags. 239-250, 1999.
- 
- [Manaf 93] A. Manaf, M. Al-Khafaji, P. Z. Zhang, H. A. Davies, R. A. Buckley & W. R. Rainforth. **Microstructure analysis of nanocrystalline Fe-Nd-B ribbons with enhanced hard magnetic properties**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 128, pags. 307-312, 1993.
- 
- [McCallum 01] R. W. McCallum, I. R. Fischer, N. E. Anderson, P. C. Canfield, M. J. Kramer & K. W. Dennis. **Reentrant behavior in the temperature dependence of metamagnetic transitions in single crystal Nd<sub>6</sub>Fe<sub>13-x</sub>Al<sub>1+x</sub>**. IEEE Trans. Magn., vol. 37, no. 4, pags. 2147-2149, 2001.
- 
- [McCallum 05] R. W. McCallum. **Determination of the saturation magnetization, anisotropy field, mean field interaction, and switching field distribution for nanocrystalline hard magnets**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 292, pags. 135-142, 2005.
- 
- [McCallum 06] R. W. McCallum, L. H. Lewis, M. J. Kramer, K. W. Dennis. **Magnetic aspects of the ferromagnetic “bulk metallic glass” alloy system Nd-Fe-Al**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 299, pags. 265-280, 2006.
- 
- [Nagata 00] Y. Nagata, M. Kamonji, M. Kurihara, S. Yashiro, H. Samata & S. Abe. **Magnetism and transport properties of Nd<sub>6</sub>Fe<sub>13-x</sub>Al<sub>1+x</sub> crystals**. Journal of Alloys and Compounds, vol. 296, pags. 209-218, 2000.
- 
- [Nèel 51] L. Nèel. **Le traînage magnétique**. J. Phys. Rad., vol. 12, pag. 339, 1951.
- 
- [Neiva 96] A. C. Neiva, F. J. G. Landgraf, R. Politano, H. R. Rechenberg & Missell F. P. **Magnetic Properties of Nd-Fe and Nd-Fe-Al Alloys**. 7th Int. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys, pags. 366-376, 1996.
- 
- [Nieber 89] S. Nieber & H. Kronmüller. **Nucleation Fields in Periodic Multilayers**. Phys. Stat. Sol. (b), vol. 153, no. 1, pags. 367-375, 1989.
- 
- [O'Connor 00] A. S. O'Connor, L. H. Lewis, R. W. McCallum, K. M. Dennis, M. J. Kramer, D. T. Kim Anh, N. H. Luong & N. X. Phuc. **Effect of pre-alloying condition on the bulk amorphous alloy Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>**. Proc 16th Int. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sendai, Japan, Sept. 10-13, 2000.
- 
- [O'Grady 94] K. O'Grady, M. El-Hilo & R. W. Chantrell. **Time dependence effects in disordered systems**. J. Appl. Phys., vol. 76, no. 10, pags. 6368-6370, 1994.
- 
- [Ortega 09] R. Ortega-Zempoalteca, I. Betancourt & R. Valenzuela. **Thermomagnetic transitions and coercivity mechanism in bulk composite Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> alloys**. J. Mag. Mag. Mat., vol. 321, pags. 3159-3163, 2009.
- 
- [Ortega 10] R. Ortega-Zempoalteca, I. Betancourt & R. Valenzuela. **Microstructure variations and their effect on the magnetic properties of a single die-cast Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> alloys rod**. Journal of Alloys and Compounds., vol. 505, pags. 400-403, 2010.
-

- [Osborn 45] J. A. Osborn. **Demagnetizing factors of the general ellipsoid**. Phys. Rev., vol. 67, pags. 351-357, 1945.
- [Patel 93] V. Patel, M. El-Hilo, K. O'Grady & R. W. Chantrell. **Nucleation fields in an exchange spring hard magnet**. Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 26, no. 9, pags. 1453-1458, 1993.
- [Politano 92] R. Politano, Neiva. A. C., H. R. Rechenberg & F. P. Missell. **Magnetic and microstructural properties of Nd-Fe-Al alloys**. Journal of Alloys and Compounds, vol. 184, pags. 121-129, 1992.
- [Rechenberg 92] H. R. Rechenberg, F. J. G. Landgraf, A. C. Neiva, R. Politano, F. P. Missell. **Comparison of metastable Nd-Fe phases and the Nd-Fe-Al  $\mu$  phase**. Materials Letters, vol. 14, no. 1, pags. 21-26, 1992.
- [Rieger 95] G. Rieger, M. Seeger, Li. Sun & H. Kronmüller. **Micromagnetic analysis applied to melt-spun NdFeB magnets with small additions of Ga and Mo**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 151, pags. 193-201, 1995.
- [Rodríguez Torres 03] C. E. Rodríguez Torres, A.F. Cabrera, F.H. Sánchez, O.V. Billoni, S.E. Urreta & L. M. Fabietti. **Mössbauer identification of  $\mu$ -type metastable phase as the main magnetic component in Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> melt spun alloys**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 267, pags. 92-96, 2003.
- [Sagawa 84] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto & Y. Matsuura. **New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited)**. J. Appl. Phys., vol. 55, pags. 2083-2087, 1984.
- [Sagawa 87a] M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura & Y. Matsuura. **Nd-Fe-B Permanent Magnet Materials**. Jpn. J. Appl. Phys, vol. 26, pag. 785-800, 1987
- [Sagawa 87b] M. Sagawa & S. Hirosawa. **Coercivity and microstructure of R-Fe-B sintered permanent magnets**. Journal de physique (Paris), Colloques, vol. 49, pags. 617-622, 1987.
- [Sato Turtelli 02] R. Sato Turtelli, D. Triyono, R. H. Grössinger Michor, J. H. Espina, J. P. Sinnecker, H. Sassik, J. Eckert, G. Kumar, Z. G. Sun & G. J. Fan. **Coercivity mechanism in Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> and Nd<sub>60</sub>Fe<sub>20</sub>Co<sub>10</sub>Al<sub>10</sub> alloys**. Phys. Rev. B, vol. 61, pags. 54441-54448, 2002.
- [Sato Turtelli 03] R. Sato Turtelli, J. P. Sinnecker, W. Steiner, G. Wiesinger, R. Grössinger & D. Triyono. **Non-equilibrium magnetic properties of melt-spun Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> alloys**. Physica B, vol. 327, pags. 198-201, 2003.
- [Sato Turtelli 04a] R. Sato Turtelli, D. Triyono, R. Grössinger, H. Sassik, J. Fidler, T. Matthias, G. Badurek, C. Dewhurst, W. Steiner & G. Wiesinger. **The microstructure of Nd-Fe, Co-Al**. Mat. Sci. Eng. A, vol. 375-377, pags. 1129-1132, 2004.
- [Sato Turtelli 04b] R. Sato Turtelli, D. Triyono, G. Wiesinger, M. Reissner, W. Steiner, J. P. Sinnecker, G. Badurek & R. Grössinger. **Magnetic properties and Mössbauer effect study of Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> ribbons**. J. Alloys & Comp., vol. 369, pags. 162-165, 2004.
- [Schneider 02] S. Schneider, A. Bracchi, K. Samwer, M. Seibt & P. Thiyagarajan. **Microstructurecontrolled magnetic properties of the bulk glassforming alloy Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>**. Appl. Phys. Lett., vol. 80, no. 10, pags. 1749-1751, 2002.
- [Skomski 92] R. Skomski. **Nucleation in inhomogeneous permanent magnets**. Phys. Stat. Sol. (b), vol. 174, no. 2, pags. K77-K80, 1992.
- [Skomski 93] R. Skomski & J. M. D. Coey. **Giant energy product in nanostructured two-phase magnets**. Phys. Rev. B, vol. 48, no. 21, pag. 15812, 1993.
- [Stoner 45] E. C. Stoner. **The demagnetizing factor for ellipsoids**. Philos. Mag. (7th Series), vol. 36, pags. 803-821, 1945.
- [Stoner 48] E. C. Stoner & E. P. Woltharth. **A mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogenous Alloys**. Philos. Trans. Roy. Soc., vol. 240, pags. 599-642, 1948.
- [Stratton 41] Stratton. *Electromagnetic theory*. Mc Graw-Hill Book Company, 1th edition, 1941.
- [Street 49] R. Street & J. C. Wooley. **Study of magnetic viscosity**. Proc. Phys. Soc., vol. A62, pag. 562, 1949.
- [Strnat 91] Karl J. Strnat & Reinhold M. W. Strnat. **Rare earth-cobalt permanent magnets**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 100, no. 1-3, pags. 38-56, 1991.
- [Sun 03] Z. G. Sun, W. Löser, J. Eckert, K. H. Müller & L. Schultz. **Effect of cooling rate on microstructure and magnetic properties of Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> hard magnetic**

- alloys. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 261, pags. 122-130, 2003.
- 
- [Sun 04] Z. G. Sun, G. Kumar, W. Löser, J. Eckert & L. Schultz. **Effect of Y addition on the microstructure and magnetic properties of Nd<sub>60-x</sub>Y<sub>x</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> mould-cast alloys.** *J. Alloys & Compounds*, vol. 366, pags. 248-253, 2004.
- 
- [Taylor 78] R. C. Taylor, T. R. McGuire, J. M. D. Coey & A. Gangulee. **Magnetic properties of amorphous neodymium-transition metal film.** *J. Appl. Phys.*, vol. 59, no. 5, pags. 2885-2893, 1978.
- 
- [Thompson 97] P. J. Thompson & R. Street. **Viscosity, reptation and tilting effects in permanent magnets.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, pags. 1273-1284, 1997.
- 
- [Urreta 04] S. E. Urreta, O. V. Billoni, L. M. Fabiatti, A. F. Cabrera, C. E. Rodríguez Torres & F. H. Sánchez. **Cluster Ferromagnetism in Partially Amorphous Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> Alloys.** *Revista Materia*, vol. 9, no. 2, pags. 158-163, 2004.
- 
- [Villas-Boas 98] D. R. Cornejo, V. Villas-Boas & F. P. Missell. **Reversible processes and magnetic viscosity of nanocrystalline permanent magnets.** *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 11, pags. 6637-6639, 1998.
- 
- [Wang 99] L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y. P. Feng & X. Z. Wang. **Anomalous magnetic viscosity in bulk-amorphous materials.** *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 206, pags. 127-134, 1999.
- 
- [Wang 01a] L. Wang, J. Ding, H. Z. Kong, Y. Li & Y. P. Feng. **Monte Carlo simulation of a cluster system with strong interaction and random anisotropy.** *Phys. Rev. B*, vol. 64, pag. 214410, 2001.
- 
- [Wang 01b] L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y. P. Feng, N. X. Phuc & N. H. Dan. **A model for magnetic ordering in inhomogeneous amorphous RE-Fe-Al alloys.** *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 226-230, pags. 1504-1506, 2001.
- 
- [Wang 01c] L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y. P. Feng, N. X. Phuc & N. H. Dan. **Model of ferromagnetic clusters in amorphous rare earth and transition metal alloys.** *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 12, pags. 8046-8053, 2001.
- 
- [Wang 01d] L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y. P. Feng, X. Z. Wang, N. X. Phuc & N. H. Dan. **A magnetic and Mössbauer study of melt-spun Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>.** *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 224, pags. 143-152, 2001.
- 
- [Weitzer 89] F. Weitzer, K. Hiebl & P. Rogl. **Al,Ga substitution in RE<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (RE=Ce,Pr,Nd): Magnetic behavior of RE<sub>2</sub>Fe<sub>15</sub>(Al,Ga)<sub>2</sub> alloys.** *J. Appl. Phys.*, vol. 65, no. 12, pags. 4963, 1989.
- 
- [Weitzer 94] F. Weitzer, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, K. Hiebl, A. Rainbacher, G. Wiesinger, W. Steiner, J. Friedl & F. E. Wagner. **Magnetism of ternary compounds RE<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>X; RE=Pr, Nd; X=Cu, Ag, Au, Zn, Cd, and Hg.** *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 12, pags. 7745, 1994.
- 
- [Wohlfarth 58] E. P. Wohlfarth. **Relation between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles.** *J. Appl. Phys.*, vol. 29, pags. 595-596, 1958.
- 
- [Wohlfarth 84] E. P. Wohlfarth. **The coefficient of magnetic viscosity.** *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 14, no. 8, pags. L155-L159, 1984.
- 
- [Wunderlich 97] B. Wunderlich. *"The basis of thermal analysis" in Thermal Characterization of Polymeric Materials.* Vol. 1, Turi, E. A., ed., Academic Press, San Diego, 1997.
- 
- [Zhao 96] Z. G. Zhao, F. R. de Boer & K. H. J. Buschow. **Magnetic Properties of R<sub>6</sub>Fe<sub>11</sub>Al<sub>3</sub> and R<sub>6</sub>Fe<sub>12</sub>Al<sub>2</sub> Compounds with R = Pr, Nd.** *J. Alloys Compounds*, vol. 239, no. 2, pags. 147-149, 1996.
-