

## PROCESOS DE MANUFACTURA PARA LA FABRICACIÓN DE ALEACIONES NANO CRISTALINAS DE $Fe_{65}Co_{35}$

Hernández Rubio, Julio Cesar <sup>a</sup>, Meneses Márquez, Tonatiuh Mauricio <sup>a</sup>, Hidalgo-González, José Luis <sup>a</sup>, Palomares-Sánchez, Salvador Antonio <sup>b</sup>, García-Rocha Jorge <sup>c</sup>, Cruz-Rivera, José de Jesús <sup>c</sup>, Sánchez Llamazares, José Luis <sup>d</sup> y Olvera Jiménez, Germán <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto Tecnológico Superior de Huichapan, Departamento de Ingeniería Industrial, Huichapan Hidalgo, México, C.P. 42411.

<sup>b</sup> Instituto de Física “Dr. Manuel Sandoval Vallarta”, Departamento de Física, UASLP, San Luis Potosí, México, C. P. 78000.

<sup>c</sup> Centro de Investigación y Estudios de Posgrado Facultad de Ingeniería, Departamento de Metalurgia e Ingeniería de Materiales, UASLP, San Luis Potosí, México, C. P. 78290.

<sup>d</sup> Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Departamento de Materiales magnéticos, San Luis Potosí, México, C. P. 78216.

Recibido 10 de septiembre 2019; aceptado 10 de diciembre 2019

*Palabras clave:*  
Aleaciones Nanocristalinas,  
 $Fe_{65}Co_{35}$ , Inter difusión.

**RESUMEN.** Las aleaciones nano cristalinas de  $Fe_{65}Co_{35}$  son muy importantes para su aplicación como imanes de alta temperatura en rotores de motores eléctricos de los aviones, aplicaciones biomédicas y han cobrado un especial interés en la síntesis de nanocompuestos acoplados por intercambio. Para realizar la síntesis de las aleaciones de  $Fe_{65}Co_{35}$  se usan procesos de manufactura tales como por ejemplo electrodeposición y deposición de vapor químico. Las aleaciones nanocristalinas ferromagnéticas son una cuestión de intensa investigación ya que ellas poseen propiedades magnéticas únicas, como por ejemplo magneto resistencia gigante, Exchange bias, aumento de la coercitividad y la remanencia. Un mejor entendimiento del proceso de **Inter difusión** del Co/Fe en aleaciones nano cristalinas de  $Fe_{65}Co_{35}$  se ha convertido en un proceso de gran importancia científica y tecnológica en el proceso de molienda mecánica, ya que en un nanocomposito con interacciones de intercambio entre fases, existen varios factores estructurales necesarios a caracterizar en el nanocomposito tales como el tamaño y forma de los granos, así como sus interfaces las cuales pueden afectar las propiedades de estos materiales formando una interface intermedia que origina una anisotropía promedio. En este trabajo se realizó la síntesis de aleaciones nano cristalinas de  $Fe_{65}Co_{35}$  mediante molienda mecánica donde el tamaño de grano fue determinado mediante la medición de patrones de difracción de rayos x que muestran la presencia de una sola fase. Mientras que formas irregulares de los granos de las aleaciones nano cristalinas de  $Fe_{65}Co_{35}$  fueron observadas con el uso de un microscopio electrónico de barrido (MEB). Por otra parte, se usó Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) para estudiar el proceso de Inter difusión del Co/Fe mostrando así una microestructura compuesta de pequeñas bandas ordenadas aleatoriamente.

*Key words:*  
Nanocrystalline alloys,  
 $Fe_{65}Co_{35}$ , interdiffusion.

**ABSTRACT.** Nanocrystalline  $Fe_{65}Co_{35}$  alloys are actual importance for their applications as magnets of high temperature in rotors of electric motors for the flying's, for applications bio-medics and has been special attention in the synthesis of nanocomposites exchange coupling. The synthesis of the nanocrystalline  $Fe_{65}Co_{35}$  alloys are use manufacturing process such as for example electrodeposition and Chemical Vapor depositions (CVD). Ferromagnetic nanocrystalline alloys are a question of intense research such they have unusual magnetic properties, as for example giant magnetic resistance, exchange bias, and an increase of the coercivity and remanence. A better understanding of the process of interdiffusion of Co/Fe in  $Fe_{65}Co_{35}$  nanocrystalline alloys has become a process of great scientific and technological importance in the process of mechanical milling, because in a nanocomposite with exchange interactions between phases, several structural factors are necessary to characterize the nanocomposite such as the size and shape of the grains and their interfaces which can affect the properties of these materials to form an intermediate interface that originates an average anisotropy. In this paper the synthesis nanocrystalline  $Fe_{65}Co_{35}$  alloys obtained by mechanical milling was shown, the grain size was determined by measuring diffraction patterns that shows the presence of a single phase. While irregular shaped grains of nanocrystalline alloys were seen of  $Fe_{65}Co_{35}$  using a scanning electron microscopy. On the other hand, a Transmission Electron Microscope was used to study the process of interdiffusion Co/Fe thus showing a microstructure composed of small arranged bands randomly.

## INTRODUCCIÓN

Las aleaciones nanocrystalinas ferromagnéticas son una cuestión de intensa investigación ya que ellas poseen propiedades magnéticas únicas, como por ejemplo magneto resistencia gigante, Exchange bias, aumento de la coercitividad y la remanencia <sup>1,2,3</sup>. Mientras que la magnetización de saturación más alta encontrada (2.5T) es para las aleaciones de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> y debido a esto estas aleaciones han atraído grandemente el interés de la comunidad científica. Estas aleaciones tienen una baja coercitividad, alta temperatura de Curie y alta permeabilidad magnética y son usadas en aplicaciones como imanes de alta temperatura en rotores de motores eléctricos de los aviones, aplicaciones biomédicas y han cobrado un especial interés en la síntesis de nanocompósitos acoplados por intercambio <sup>4,5</sup>. En estos nanocompositos se usan dos tipos de materiales uno con una fase magnéticamente dura y una fase magnéticamente blanda, donde normalmente se usan aleaciones de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> como la fase magnéticamente blanda, donde es importante mencionar que al momento de los granos de la fase magnéticamente dura interactúan con los otros granos de la fase magnéticamente blanda es difícil comprender este tipo de interacciones ya que estas interacciones dependen de varios factores tales como el tamaño, forma de las partículas y de las condiciones de la interface <sup>6</sup>. Por lo cual es importante mencionar la importancia de este último factor, Ce Yang menciona que el origen de las buenas propiedades magnéticas en la síntesis de aleaciones de SmCo/Fe se debe a la difusión de la interface Fe/Co <sup>7</sup>. De la misma manera otros autores mencionan que la interface intermedia origina una anisotropía promedio que guía a un aumento en las propiedades magnéticas de aleaciones obtenidas por medio de molienda mecánica<sup>8</sup>. Por otra parte, en la síntesis de aleaciones de SmCo/Fe pero obtenidas por anelling reductivo Yanglong Hou menciona que cuando estas aleaciones son dopadas con Fe, este se difunde en la fase de SmCo<sub>5</sub> mostrando esto por medio de un aumento en los parámetros de red mostrando un aumento en el radio de remanencia <sup>9</sup>. Otros autores realizan la síntesis de aleaciones de SmCo<sub>5</sub> agregando como fase magnéticamente blanda el FeNi donde se muestra la formación de la fase de FeCo debido a la Inter difusión del Fe en la fase de Sm(Co-Fe) y debido a esto es observado un mejor acoplamiento estructural y de esta manera el acoplamiento de intercambio es fortalecido sin

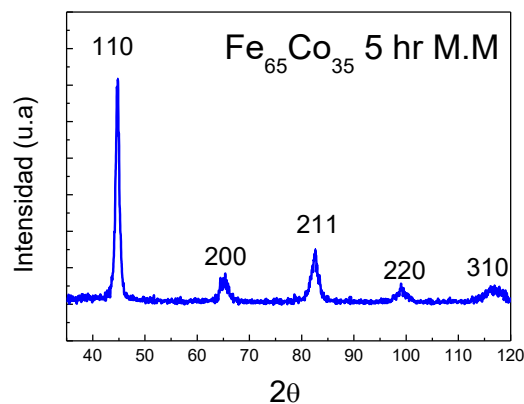
embargo aún no se tiene bien claro el proceso de Inter difusión del Fe en el Co en la fase SmCo<sub>5</sub> <sup>10,11</sup>. Por otra parte, también es importante clarificar si la Inter difusión de Fe/Co se presenta solo en nanocompositos o también en aleaciones binarias. Las aleaciones nanocrystalinas ferromagnéticas de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> son realizada por diferentes técnicas de procesamiento como por ejemplo electrodeposición, deposición de vapor químico y aleado mecánico. También el estudio de la microestructura y la morfología de las aleaciones de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> son de gran importancia ya que las propiedades magnéticas tales como la magnetización de saturación y la coercitividad son muy sensibles a la formación de la aleación <sup>12</sup>. Es por tal motivo que en este trabajo se presenta la caracterización de la morfología y la microestructura de aleaciones ferromagnéticas de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> obtenidas mediante molienda mecánica de alta energía durante 5 horas de molienda.

## METODOLOGÍA

Aleaciones de composición nominal Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> fueron preparadas por aleado mecánico en un molino de alta energía de tipo SPEX Sample Prep 8000D Mixer/Mill en un contenedor cilíndrico y bolas de acero. La relación peso-muestra-bolas fue 1/8 y el tiempo de molienda fue de 5 horas. Se usaron polvos como materiales de partida, hierro (99.9%) con un tamaño de partícula de 1-9 micras y polvos de Cobalto con un tamaño de partícula de 400 micras (99.8 %). La molienda mecánica fue realizada en atmosfera de argón para evitar la oxidación. Los patrones de difracción fueron realizados en un difractor Rigaku modelo D-MAX 2200, se usó una velocidad de barrido de 2°/min y un tiempo de colección de 0.02 grados con una radiación Cuk ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) el análisis de los espectros obtenidos se realizó con la base de datos del ICDD (centro internacional de difracción de rayos X). Se uso un microscopio electrónico de barrido (MEB) FEI modelo XL-30-PW6630/01 con 20 kV con un detector electrónico de electrones retro dispersado para el microanálisis para realizar la caracterización microestructural y análisis químico elemental (EDS). Se uso un microscopio electrónico de transmisión (MET) marca JEOL modelo JEM-1230 para obtener imágenes de campo claro, imágenes de campo oscuro y patrones de difracción de electrones de área selecta, se usó una longitud de cámara de 80 cm con un voltaje de aceleración de 100 kV.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

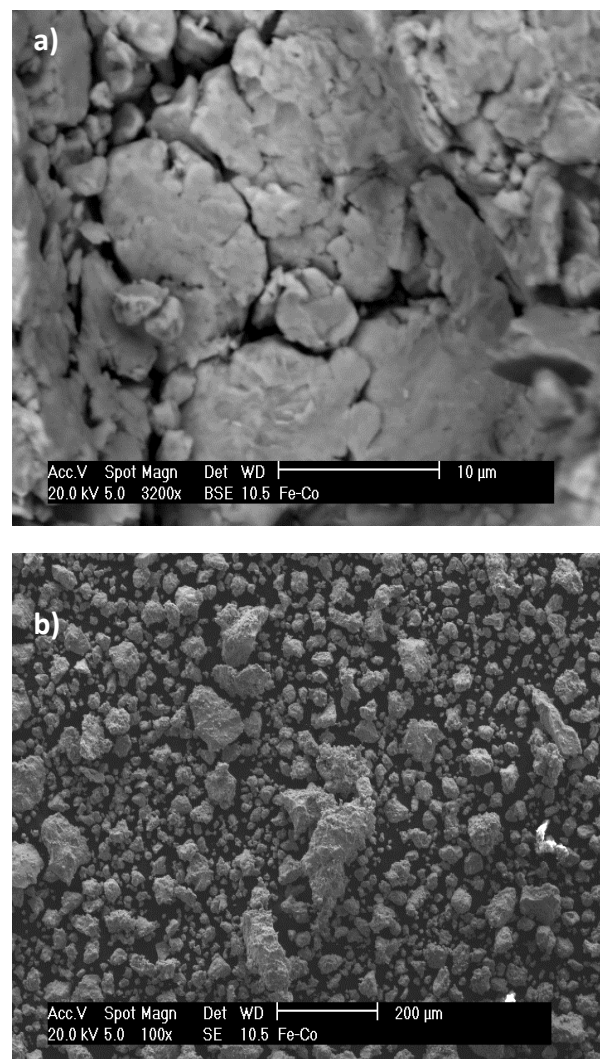
La figura 1 muestra el patrón de difracción de las aleaciones nanocristalinas de  $Fe_{65}Co_{35}$  obtenida por aleado mecánico durante 5 horas de molienda. El patrón de difracción es indexado con la ficha cristalografía (44-1433) con una sola fase, la aleación de Fe-Co presenta una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo. Para realizar la estimación del tamaño de grano  $\langle D \rangle$  de las aleaciones nanocristalinas de  $Fe_{65}Co_{35}$  se tomó el ancho máximo de las líneas de difracción a la mitad de la línea de difracción (FWHM). Los FWHMs fueron obtenidos por ajustar las líneas de difracción por la combinación de funciones Gaussianas y Lorentzianas utilizando el programa X-Powder el cual emplea la fórmula de Scherrer y lo gráficos Williamson-Hall para la obtención del tamaño de grano promedio (20nm) sin la contribución debido a las deformaciones introducidas por medio de la molienda mecánica.



**Figura 1.** Patrón de difracción de rayos x de la aleación de  $Fe_{65}Co_{35}$  obtenida por aleado mecánico durante 5 horas de molienda.

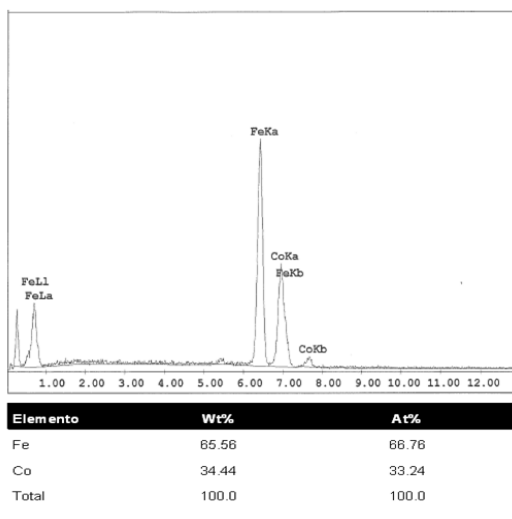
Con el propósito de caracterizar de una mejor manera la microestructura de estas aleaciones fueron tomadas micrografías por medio de Microscopia Electrónica de Barrido las cuales son mostradas en la figura 2<sup>a</sup>. Esta figura muestra una micrografía obtenida mediante electrones retro dispersados de las aleaciones nanocristalinas de  $Fe_{65}Co_{35}$  obtenida por aleado mecánico durante 5 horas de molienda, mientras que la figura 2<sup>b</sup> muestra la morfología de estas aleaciones obtenida por medio de electrones secundarios.

En la figura 2<sup>a</sup> se observa que toda la micrografía tiene un color uniforme, lo cual es asociado con la presencia de una sola fase en la aleación con lo cual se corrobora el análisis realizado por medio de difracción de rayos x. En la figura 2<sup>b</sup> se observa que la morfología de los polvos recién molidos de  $Fe_{65}Co_{35}$  está compuesta de partículas con forma irregulares con un tamaño promedio entre 15-30  $\mu m$ , observando también la aglomeración de estas partículas.



**Figura 2.** Micrografía electrónica de barrido de las aleaciones nanocristalinas de  $Fe_{65}Co_{35}$  obtenida por aleado mecánico durante 5 horas de molienda, a). -Imagen obtenida mediante electrones retro dispersados, b).-Imagen obtenida por medio de electrones secundarios

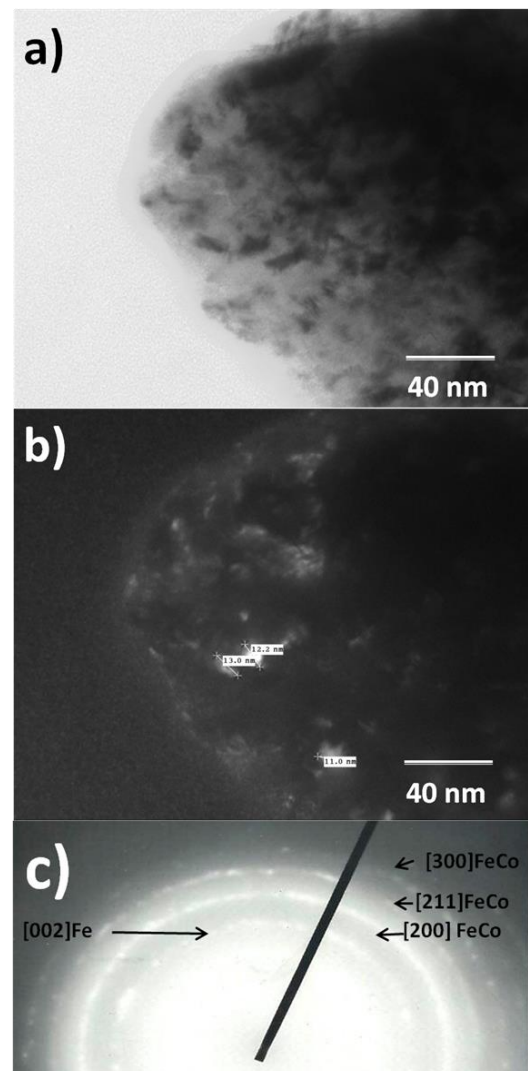
Es bien conocido que cuando se realiza la molienda mecánica si el tiempo de molienda es demasiado puede ocasionar un corrimiento en la composición afectando de esta manera las propiedades del material por tales motivos se realizó un estudio de la composición y en la figura 3 se muestra el análisis químico elemental general para las aleaciones nanocrystalinas de  $Fe_{65}Co_{35}$  obtenidas por aleado mecánico durante 5 horas de molienda. En el análisis mostrado en la figura 3 se observa que la composición de la aleación es muy cercana a la composición nominal del compuesto de  $Fe_{65}Co_{35}$  y que no existe ningún otro tipo de contaminación debido a la molienda confirmando así análisis realizado por medio de MEB y difracción de rayos x.



**Figura 3.** Análisis químico elemental general por EDS para las aleaciones nanocrystalinas de  $Fe_{65}Co_{35}$  obtenidas por aleado mecánico durante 5 horas de molienda mecánica.

La figura 4<sup>a</sup> muestra una micrografía en régimen de campo claro obtenida utilizando el has transmitido, la figura 4<sup>b</sup> muestra una micrografía en régimen de campo oscuro utilizando el has difractado, y la figura 4<sup>c</sup> muestra el patrón de difracción de electrones de área selecta. En la figura 4<sup>a</sup> se observa una microestructura de pequeñas bandas las cuales se encuentran ordenadas aleatoriamente, las cuales disminuyen en tamaño conforme aumenta el tiempo de molienda debido a la introducción de defectos y más energía debido a la molienda. La microestructura obtenida para las aleaciones de  $Fe_{65}Co_{35}$  obtenidas

por aleado mecánico durante 5 horas de molienda es muy similar a la obtenida para las aleaciones de  $Fe_{50}Co_{50}$  obtenidas por aleado mecánico durante 20 horas de molienda a 300 rpm en un Fritsch Pulverisette Germany modelo F5, y la reducción del tamaño de grano está determinado por la introducción de energía durante la molienda ya que el molino Spex proporciona una mayor energía (1200 rpm) dirigiendo esto a una rápida disminución del tamaño de grano (12 nm).



**Figura 4.** Microscopía electrónica de Transmisión de las aleaciones nanocrystalinas de  $Fe_{65}Co_{35}$  obtenidas por aleado mecánico durante 5 horas de molienda, a). -Imagen en régimen de campo claro, b).-Imagen en régimen de campo oscuro, y c).- Patrón de difracción de electrones de área selecta.

## DISCUSIÓN

De la sección de DRX fue concluido que el tamaño de grano de las aleaciones de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> fue de 20 nm, sin embargo, es importante remarcar que el patrón de difracción de rayos X muestra picos afilados lo cual normalmente se asocia con materiales con un tamaño de cristal del orden de las micras. Mientras que las micrografías de campo oscuro obtenidas por medio de Microscopia electrónica de Transmisión muestran aleaciones nanocristalinas de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> con un tamaño de grano de 12 nm. Esta pequeña diferencia se debe a que en microscopia electrónica de transmisión los electrones atraviesan toda la muestra y la información obtenida es representativa del volumen del material, mientras que en difracción de rayos x la información obtenida es de unas pocas capas atómicas y esta información es representativa de la superficie del material <sup>13</sup>. Por otra parte, para clarificar esta problemática se tomó un patrón de difracción de área selecta de las aleaciones Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> y en el patrón fue observado un patrón en forma de anillos que es un indicador del carácter policristalino de la aleación de Fe-Co; además, el ancho de cada uno de los anillos indica que se trata de un material nanocristalino. Por otra parte, también es importante mencionar que el patrón de difracción de rayos X fue indexado con la aleación de FeCo, pero es importante mencionar que el pico más intenso para esta aleación se encuentra muy cerca al pico más intenso del Fe y es complicado clarificar esta problemática y poder concluir si se formó la aleación de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> o solo es el Fe y el Cobalto y no se ha producido el proceso de Inter difusión. Para buscar responder a esta problemática se hace uso de los patrones de difracción de electrones de área selecta, los cuales fueron indexados efectivamente con Fe puro, pero también con la aleación de FeCo. Para confirma este análisis por medio del análisis de difracción de rayos X usando el pico más intenso se observó que este pico está compuesto de dos hombros sobre-lapados pero que es difícil separar, para lo cual se usa el valor 2θ de estos dos hombros y se determinó sus distancias Inter planares por medio de la ley de Bragg determinada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta \quad \text{Ec1}$$

Donde, λ es la longitud de onda del haz, d es la distancia inter-planar, n es el Orden de difracción y θ es el Angulo de haz incidente. Así mismo se

determinó sus parámetros de red por medio de la siguiente ecuación:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Ec 2}$$

Donde a es el parámetro de red y h, k, l son los índices de Miller. Estos valores son mostrados en la siguiente tabla, así como los valores teóricos para el Fe puro y para el FeCo para compararlos y determinar si este pico corresponde al FeCo o solamente al Fe o ambos. Debido a los parámetros de red mostrados en la tabla 1 puede entonces concluirse que si se ha formado la aleación nanocristalina de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> y que el proceso de Inter difusión se ha completado y que al mismo tiempo es posible encontrar pequeñas cantidades los elementos puros de Fe posiblemente debido a que una parte de los elementos puros no han sido aleados mecánicamente, como es confirmado por medio de la indexación del patrón de difracción de electrones de área selecta, esto es mostrado en la figura 4c.

**Tabla 1.** Distancias inter-planares y parámetros de Red para las aleaciones nanocristalinas de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>

Elementos	Distancia inter-planar (d) en Å	Parámetro de red (a) Å
Fe (Teórico)	2.0280	2.8680
FeCo (Teórico)	2.0202	2.8570
FeCo (Experimental)	2.0275	2.8577
Fe (Experimental)	2.0282	2.8634

## CONCLUSIONES

Aleaciones ferromagnéticas nanocristalinas de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> fueron obtenidas por aleado mecánico en tiempos de molienda cortos en un molino de bolas de alta energía. El patrón de difracción de las aleaciones de Fe-Co fue indexado con una sola fase y la aleación presenta una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo, fue obtenido un tamaño de grano de 20 nm. Por medio de MEB fue observado la morfología y tamaño de los polvos recién molidos de Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> que está compuesta de partículas con formas irregulares. El análisis EDS confirma que no se presentó ninguna contaminación en las aleaciones de Fe-Co y no se observó un corrimiento en la composición debido a la molienda. Por medio de MET fue observada la formación de pequeñas bandas las

cuales se encuentran ordenadas aleatoriamente, sin embargo, cabe también mencionar que no fue posible realizar un análisis de la composición de las pequeñas bandas formadas debido a su tamaño nanocrystalino. Sin embargo, el patrón de difracción de electrones de área selecta es indexado con la aleación de  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  y con elementos puros de Fe y Co. Por tal motivo es recomendado realizar medidas de magnetización de la aleación  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  y de los elementos puros usando la radiación sincrotrónica para obtener información cuantitativa a cerca de los efectos de la Inter difusión de Co en el Fe. Por otra parte, es importante mencionar que las aleaciones nanocrystalinas de  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  obtenidas por molienda mecánica de alta energía muestran excelentes propiedades magnéticas para su aplicación como materiales magnéticos suaves.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Instituto Tecnológico Superior de Huichapan por el apoyo brindado para la realización y/o presentación de esta investigación en el congreso CONAINTE 2019.

#### REFERENCIAS

- 1 Cornejo, D., Hernandez, E., Azevedo, A., & Rezende, S., (2005). Exchange-bias phenomena and modeling in nanocrystalline powders of MnO/FeCo and NiO/Fe. *Journal of applied physics*. 97. 10K103-10K103.
- 2 Hwang, Y., Subramanian, A., An, K., Hyeon, T., & Park, Je-Geun. (2011). Exchange bias behavior of monodisperse  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  core/shell nanoparticles. *Current Applied Physics*. 12. 808.
- 3 Martínez, B; Obradors, X.; Balcells, Ll.; Rouanet, A.; Monty, C. (1998). Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles. *Physical Review Letters*. 80(1). 181-184.
- 4 MacLaren, J., Schulthess, T., Butler, W., Sutton, R., & McHenry, M., (1999). Electronic structure, exchange interactions, and Curie temperature of FeCo. *Journal of Applied Physics*. 85. 4833-4835.
- 5 Shen, Y., Huang, M., Turgut, Z., Lucas, M., Michel, E., & Horwath, J. C. (2012). Effect of milling time on magnetic properties and structures of bulk Sm-Co/(Fe,Co) nanocomposite magnets. *Journal of Applied Physics*. 111,07B512.
- 6 Liu, J., Gutfleisch, O., Fullerton, E. & Sellmyer, D.J. (2009). Nanoscale Magnetic Materials and Applications. *Springer US*. pp. 315-316.
- 7 Yang, Ce., Jia, L., Wang, Sh., Gao, Ch., Dawei, Sh., Hou, Y., & Gao, S. (2013). Single domain  $\text{SmCo}_5@Co$  Exchange-coupled Magnets Prepared from Core/shell  $\text{Sm}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}@GO$  Particles: A Novel Chemical Approach. *Scientific reports*. 3. 3542. 1-7.
- 8 Rodriguez, L., Jean-Marie L., Adeline Maitre, D., Olivier, I., Viorel, P., & Ionel., Ch. (2013). *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (15), 7801-7810.
- 9 Hou, Y., Sun, Sh., Rong, Ch., & Liu, J. P. (2007).  $\text{SmCo}_5/\text{Fe}$  nanocomposites synthesized from reductive annealing of oxide nanoparticles. *Applied Physics Letters*. 91. 153117.
- 10 Rai, B., Mishra, S., (2013). Magnetically enhanced hard-soft  $\text{SmCo}_5\text{-FeNi}$  composites obtained via high energy ball milling and heat treatment. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 344. 211-216.
- 11 Li, H.F., Ramanujan, R.V. (2004). Mechanical alloying of FeCo Nanocrystalline magnetic powders. *Journal of Elec Materi*. 33(11). 1289-1297.
- 12 Tzitzios, V., Basina, G., Niarchos, D., Li, W., & Hadjipanayis, G. (2011). Synthesis of air stable FeCo nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 109. 07A313-07A313.
- 13 Barry Carter, C., Williams., D. (2004). *Transmission electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. (2004). Plenum Press, New York.