

6
29



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“NANOCRISTALIZACION DE ALEACIONES AMORFAS
FERROMAGNETICAS A BASE DE COBALTO”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A:

JOSE ISRAEL BETANCOURT REYES



DIRECTOR: DR. RAUL VALENZUELA MONJARAS

MEXICO, D. F.

1994

TEXIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE

Jefe de la División de Estudios Profesionales
Facultad de Ciencias
Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron el pasante(s) José Israel Betancourt Reyes

con número de cuenta 9052274-7 con el Título:

"Nanocrystalización de Aleaciones Amorfas Ferromagnéticas a base de Cobalto"

Otorgamos nuestro Voto Aprobatorio y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de Físico

GRADO	NOMBRE(S)	APELLIDOS COMPLETOS	FIRMA
DR.	RAUL ALEJANDRO VALENZUELA	MONJARAS	<i>Raul Valenzuela</i>
Director de Tesis	DR.	LUIS FERNANDO MAGANA SOLIS	<i>Luis Magana</i>
DR.	PABLO DE LA MORA Y PALOMAR	ASKINASY	<i>Pablo de la Mora</i>
DR.	MARIO MIKI YOSHIDA		<i>Mario Miki</i>
Suplente	DR.	GERARDO JORGE VAZQUEZ FONSECA	<i>Gerardo Vazquez</i>
Suplente			

DEDICATORIA

A mis padres, por su invaluable apoyo moral y económico durante estos años de carrera

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Raúl Valenzuela, por la oportunidad y la atención que me brindó para la realización de este trabajo.

Al Doctor Mario Miki, cuyo apoyo y asesoría en la parte de MET me permitió terminar esta investigación.

A la señora Quím. Carmen Vázquez, por las facilidades que me brindó en los experimentos de CDB.

Al Sr. Eduardo Caballero, por su disposición y amabilidad para imprimir las fotografías que aparecen en esta tesis.

A Bety Cuellar, que amablemente me permitió el uso de su computadora en la elaboración de este escrito.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, por la beca de apoyo otorgada a través del proyecto IN 101093

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por las facilidades para el uso de sus instalaciones

RESUMEN.

Las aleaciones amorfas ferromagnéticas presentan en general propiedades que las caracterizan como materiales magnéticos "suaves": alta permeabilidad magnética, bajo campo coercitivo, alta inducción a saturación, bajas pérdidas magnéticas. Estas propiedades pueden mejorarse al someter el material a tratamientos térmicos. En particular, el sistema $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ presenta un notable aumento en la permeabilidad inicial al pasar de 20 000 a 110 000 después de tratarlo térmicamente a 716 K y 693 K (temperaturas por debajo de la temperatura de cristalización a 831 K) durante intervalos de 15 a 20 minutos (1). También como resultado de este recocido, el material cristaliza en granos cuyo tamaño no rebasa los 20nm de longitud (nanocristales). EL objetivo de este trabajo es hacer un seguimiento del proceso de nanocristalización y relacionar los efectos de la presencia de los nanocristales con las propiedades magnéticas típicas del material: anisotropía magnética, magnetostricción, y temperatura de Curie para de este forma explicar la alta permeabilidad inicial observada.

La herramienta más útil para el seguimiento del proceso de nanocristalización es la microscopía electrónica de transmisión (MET). Con esta técnica se obtuvieron microfografías de muestras de material nanocristalizadas con tiempos de 10, 20, 30 y 60 minutos de tratamiento térmico. También es posible difractar los electrones a través de los nanocristales presentes y obtener patrones de difracción de los que es posible identificar las fases cristalinas presentes y que resultaron ser Co_2B , Co_3B , $\text{Co-}\alpha$, $\text{Co-}\beta$.

Por otra parte, se realizaron experimentos de calorimetría diferencial de barrido (CDB) para registrar cambios en la temperatura de Curie (T_C) del sistema amorfo estudiado que permiten caracterizar el comportamiento estructural del material a lo largo del recocido. Los experimentos se realizaron a las siguientes temperaturas: 250°C, 300°C, 350°C, 400°C y 440°C durante tiempos de entre 10 minutos y 60 minutos. Para las tres primeras temperaturas se observaron aumentos en el punto de Curie de entre 1°C y 3°C. Para las restantes temperaturas, el aumento es más notorio: entre 7°C y 8°C respecto al estado inicial amorfo.

Estos incrementos en la temperatura de Curie (ΔT_C) se explican en base a dos fenómenos que ocurren en el material como consecuencia del tratamiento térmico: relajación estructural y nanocristalización. El ΔT_C debido a la nanocristalización sugiere la forma en que cristaliza la matriz inicial amorfa del material: durante el recocido se forman cristales a base de cobalto rodeados por una matriz residual amorfa rica en hierro. Esta forma de cristalizar del material explica también las

variaciones en la magnetostricción de la misma aleación reportadas en otro trabajo (2).

Finalmente, el notable aumento en la permeabilidad inicial se explica como resultado de la disminución de la anisotropía magnética provocada por la presencia de los nanocristales. El tamaño de éstos a su vez no afecta la longitud de intercambio entre espines, lo que facilita el movimiento de las paredes magnéticas (mayor permeabilidad magnética).

INDICE

	Pag
Lista de figuras.....	1
Lista de tablas.....	7
INTRODUCCION.....	8
Materiales amorfos. Descripciones geométricas. Técnicas de fabricación.	
CONCEPTOS MAGNETICOS BASICOS.....	15
Ferromagnetos en general. Relación entre la magnetización (M), la inducción (B), y el campo aplicado (H). Histéresis. Ferromagnetos suaves y duros. Pérdidas magnéticas. Corrientes parásitas. Anisotropía magnética. Magnetostricción.	
LOS AMORFOS FERROMAGNETICOS.....	24
Antecedentes. Composiciones más importantes. Ventajas.	
TRATAMIENTOS TERMICOS Y PROPIEDADES MAGNETICAS.....	26
Relajación estructural. Definición, caracterización y efectos en las propiedades magnéticas. Beneficios de los tratamientos térmicos en las propiedades magnéticas. Cristalización: proceso catastrófico.	
NANOCRISTALIZACION.....	30
Antecedentes. Mejoras en las propiedades magnéticas. Amorfos a base de hierro y de cobalto.	

	Pag
CALORIMETRIA Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.....	35
Teoría. Utilidad en el estudio de los materiales.	
TECNICAS EXPERIMENTALES.....	53
RESULTADOS.....	57
INTERPRETACION.....	83
CONCLUSIONES.....	93
REFERENCIAS.....	94
BIBLIOGRAFIA.....	95

Lista de figuras.

	Pag.
Figura 1.....	8
Los sólidos cristalinos y amorfos tienen densidades parecidas y similar número de átomos por unidad de volumen. En el cristal la estructura es periódica a largas distancias. En el amorfo aunque no hay estructura periódica, las posiciones atómicas no están totalmente al azar; hay orden en el corto alcance.	
Figura 2.....	9
El modelo microcristalino supone que el amorfo está hecho de muchos racimos de pequeñísimos cristales.	
Figura 3.....	10
El modelo de empaquetamiento denso aleatorio se construye ensamblando esferas duras en una configuración compacta.	
Figura 4.....	11
El modelo polidérmico conjunta átomos en racimos que configuran un arreglo regular pero no periódico.	
Figura 5.....	13
Enfriamiento ultrarrápido. La velocidad tangencial es de 30m/s en la rueda de enfriamiento y la rapidez de enfriamiento del orden de 10^6 °C/s	
Figura 6.....	16
Ciclo representativo B-H (histéresis).	

Figura 7.....	19
Pérdidas por movimiento de paredes magnéticas.	
Figura 8.....	20
Separación de las pérdidas magnéticas en función de la frecuencia.	
Figura 9.....	31
Propiedades magnéticas del sistema $Fe_{74.5-x}Cu_xNb_3Si_{13.5}B_9$ como función del contenido de Cu y luego de recocer durante 1 h a 763K(x=0), 843 K(x=0.5), 853K (x=1.0), y 833K(x=1.5)	
Figura 10.....	33
Aumento de la permeabilidad en función del tiempo de tratamiento térmico.	
Figura 11.....	35
La capacidad calorífica como función de la temperatura en una transición de primer orden.	
Figura 12.....	37
La capacidad calorífica como función de la temperatura en una transición de segundo orden	
Figura 13	39
Termograma correspondiente a una transición de primer orden. El área sombreada indica el calor latente necesario para fundir la muestra.	

Figura 14.....	40
Termograma correspondiente a una transición de segundo orden. En el recuadro se indica la temperatura de Curie.	
Figura 15.....	43
Difracción de electrones por una hoja policristalina. La orientación del cristal en el interior de la hoja es al azar, por lo que el efecto conjunto de todo el policristal es la aparición de anillos de difracción.	
Figura 16.....	44
Reflexión por una red cristalina	
Figura 17.....	45
Patrón de difracción de un amorfo	
Figura 18.....	47
Función de la lente objetivo	
Figura 19	48
Camino de los electrones en el microscopio electrónico. (a) imagen. (b) difracción	
Figura 20.....	50
Relación entre la longitud de cámara y la separación de planos difractores.	
Figura 21.....	58
Micrografía correspondiente una muestra sin tratamiento térmico	

Figura 22.....	59
Patrón de difracción para una muestra amorfa.	
Figura 23.....	61
Micrografía de una muestra a 10 minutos de tratamiento térmico.	
Figura 24.....	62
Patrón de difracción para 10 minutos de recocido.	
Figura 25.....	64
Micrografía para muestra con 20 min. de recocido.	
Figura 26.....	65
Patrón de difracción para 20 minutos de tratamiento térmico.	
Figura 27.....	67
Micrografía de una muestra con 30 min. de tratamiento térmico	
Figura 28.....	68
Patrón de difracción para 30 minutos de recocido.	
Figura 29.....	70
Micrografía de una muestra con 60 minutos de recocido.	

Figura 30.....	71
Patrón de difracción para 60 minutos de recocido.	
Figura 31.....	73
El tamaño de grano como función del tiempo de recocido	
Figura 32.....	75
Micrografia a los 10 minutos de calentamiento <i>in situ</i> .	
Figura 33.....	76
Micrografia a los 17 minutos de calentamiento <i>in situ</i> .	
Figura 34.....	77
Micrografia a los 43 minutos de calentamiento <i>in situ</i>	
Figura 35.....	78
Micrografia a los 60 minutos de calentamiento <i>in situ</i>	
Figura 36.....	79
El tamaño de grano en función del tiempo de calentamiento <i>in situ</i>	
Figura 37.....	81
La temperatura de Curie en función del tiempo de recocido	

	Pag
Figura 38.....	85
T _c como función ln t hasta 350°C	
Figura 39.....	86
T _c como función de ln t hasta 440°C	
Figura 40.....	88
Comportamiento de la temperatura de Curie con el contenido de Fe-Co en aleaciones (FeCo) _x BSi	
Figura 41.....	90
Evolución de la dos componentes de λs con el tiempo de tratamiento térmico	

Lista de tablas

	Pag
Tabla 1.....	27
Propiedades magnéticas importantes afectadas por el relajamiento estructural	
Tabla 2.....	63
Probables fases cristalinas presentes a 10 min. de tratamiento térmico.	
Tabla 3.....	66
Probables fases cristalinas presentes a 20 min. de recocido.	
Tabla 4.....	69
Probables fases cristalinas a 30 min de recocido.	
Tabla 5.....	72
Probables fases cristalinas a 60 min. de recocido.	

INTRODUCCION

Los materiales metálicos amorfos o vidrios metálicos son aquellos sólidos que carecen de un orden atómico de largo alcance. Guardan sin embargo cierto arreglo pero en el corto alcance. Los amorfos son fases metaestables (fuera del equilibrio termodinámico), lo que lleva en muchos casos a propiedades (mecánicas, térmicas, magnéticas) significativamente diferentes a las del cristalino. En la figura 1 se ilustran las diferencias en el acomodo atómico entre cristalinos y amorfos:

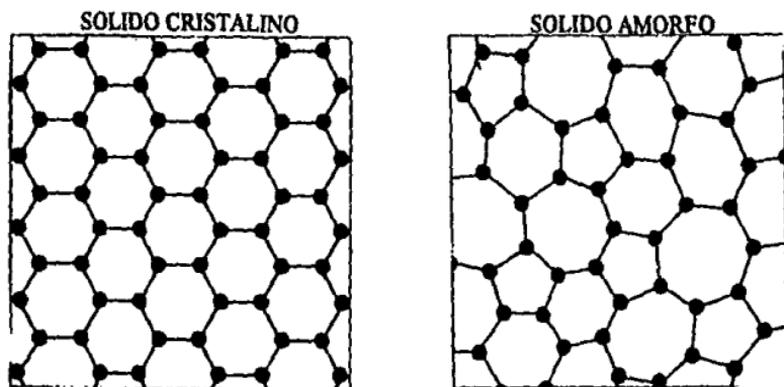


Fig. 1. Los sólidos cristalinos y amorfos tienen densidades parecidas y similar número de átomos por unidad de volumen. En el cristal la estructura es periódica a largas distancias. En el amorfo aunque no hay estructura periódica, las posiciones atómicas no están totalmente al azar; hay orden en el corto alcance.

Para describir geoméricamente la estructura amorfa hay tres modelos principales:

1. Modelo microcristalino. Propone que los metales amorfos consisten de incontables regiones pequeñas con orden cristalino de corto alcance, las cuales están inmersas en una matriz de átomos unidos entre sí en forma aleatoria, sin orden. Cada uno de estos microcristales incluyen alrededor de 100 átomos solamente. Cada cristal miniatura está disperso y orientado totalmente al azar, sin que pueda de esa forma, discernirse orden de largo alcance alguno.

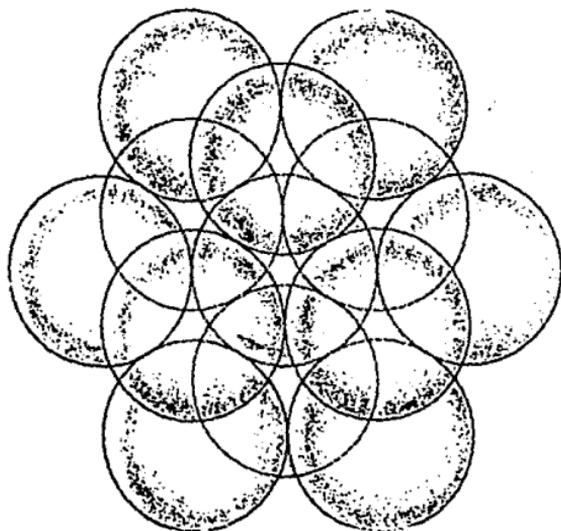


Fig 2. El modelo microcristalino supone que el amorfo está hecho de muchos racimos de pequeñísimos cristales.

2. Modelo de empaquetamiento denso aleatorio. Considerando los átomos como esferas duras y asumiendo el orden de corto alcance en amorfos, se trata de pegar

esferas unas con otras para ir formando racimos compactos. Los primeros cuatro forman un tetraedro regular. Así se logra la mayor densidad posible. Aunque no es posible llenar el espacio con tetraedros regulares, no interesa mucho, ya que de hacerlo habría orden de largo alcance y no habría amorfo. En realidad este modelo nos dice que la estructura amorfa resultante está hecha de unidades tetraédricas pegadas al azar.

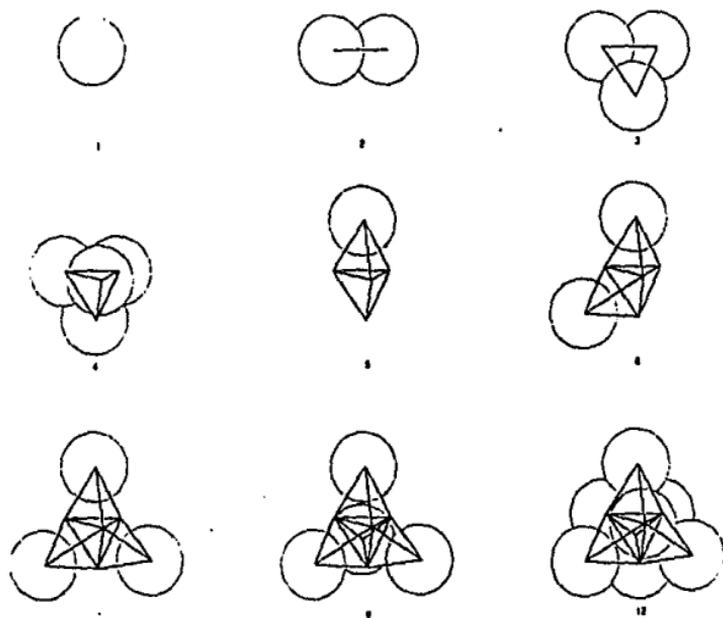


Fig 3. El modelo de empaquetamiento denso aleatorio se construye ensamblando esferas duras en una configuración compacta.

3. Modelo poliédrico. Se trata ahora de pegar átomos juntos en arreglo regular pero no periódico (vea figura 4). Para racimos de hasta 50 átomos, es posible

mostrar que tal configuración tiene energía libre mas baja que cualquier configuración cristalina equivalente (3). Sin embargo, al interconectar los racimos para originar el sólido, la estructura al considerarse como un todo, suma una energía libre mayor que su contraparte cristalina (Por esta razón, el estado amorfo es metaestable).

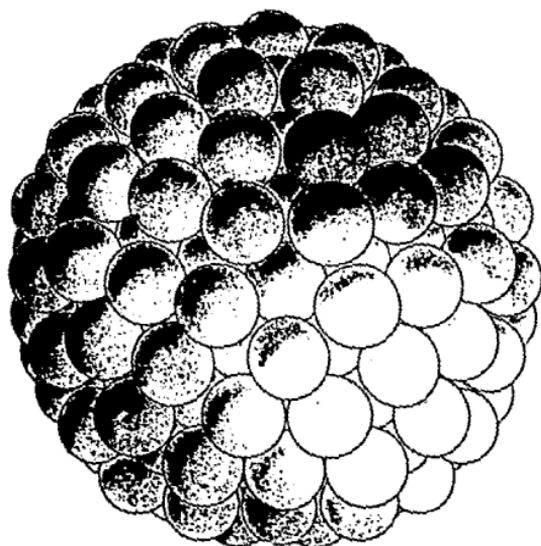


Fig 4. El modelo polidédrico conjunta átomos en racimos que configuran un arreglo regular pero no periódico.

Estos modelos tienen una importante limitación: Describen materiales de un sólo componente (puros). En la práctica, el estudio de la estructura microscópica de los vidrios metálicos se realiza por medio de: difracción de rayos X y difracción de

electrones producida por los átomos del material, y de experimentos de calorimetría diferencial de barrido. Estos modelos son la base para el desarrollo de un marco teórico que explique la estructura amorfa.

La obtención de los vidrios metálicos puede describirse de la siguiente manera: cuando se funde una aleación y comienza a enfriarse, su viscosidad va en aumento, hasta alcanzar valores muy grandes característicos de los vidrios metálicos: del orden de 10^{12} Poises. (En el sistema c.g.s el Poise es la unidad básica del coeficiente de viscosidad dinámica. $1 \text{ Poise} = 1 \text{ dina}\cdot\text{seg}/\text{cm}^2$). La temperatura a la que se alcanza este valor de viscosidad se llama temperatura de transición vítrea (T_g). A esta temperatura se da pues la transición del estado líquido al vítreo. La forma más sencilla de hacer vidrios metálicos parece consistir en enfriar una aleación fundida hasta su T_g . El problema con este procedimiento es que T_g es bastante menor que la temperatura de solidificación (T_s), temperatura a la cual la cristalización comienza. A esta temperatura T_s , las fases cristalina y líquida pueden estar en equilibrio. Así que al enfriar la aleación fundida, es mucho más probable que cristalice antes que se forme el estado amorfo.

Sin embargo, esta cristalización no comienza en todas partes del material al mismo tiempo. Conglomerados de unos cuantos átomos, llamados centros de nucleación, comienzan a ensamblarse primero en la configuración cristalina. Estos centros son los que al ir creciendo, llevan a la solidificación del material. La formación y crecimiento de estos centros de nucleación requieren un cierto tiempo. La

estrategia a seguir es por tanto, enfriar rápidamente la aleación de su estado líquido a su T_g para no dar tiempo a la formación de cristales.

Esta técnica de preparación de amorfos conocida como enfriamiento ultrarrápido tuvo sus antecedentes en los trabajos de Pol Duwez y Ronald H. Willens del Tecnológico de California, llevados a cabo en 1960 (4). Se trata de fundir la aleación dentro de un tubo de cuarzo para luego inyectarla a través de un orificio en la punta del tubo sobre la superficie de una rueda de cobre girando con una velocidad tangencial del orden de 30 m/s. Se producen de esta forma cintas de aleación amorfa con espesores de aproximadamente 30μ . La rapidez de enfriamiento es del orden de $10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$ (figura 5).

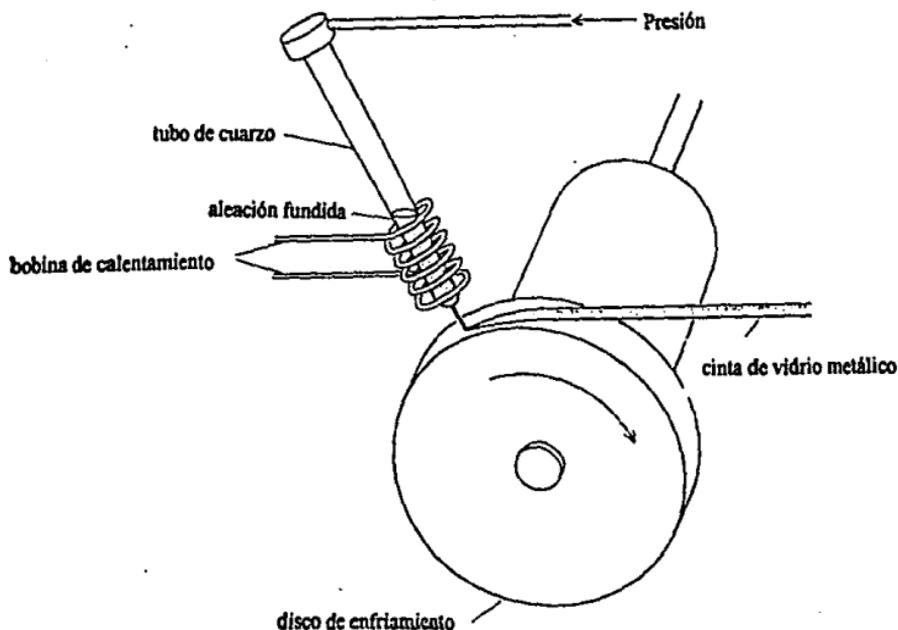


Fig 5. Enfriamiento ultrarrápido.

Otras formas de producir vidrios metálicos son: depositar películas amorfas sobre una superficie de enfriamiento, mediante una solución de iones metálicos o el metal en su estado de vapor. O bien, irradiar un metal cristalino con partículas de alta energía para así destruir el arreglo en la red de los átomos.

CONCEPTOS MAGNETICOS BASICOS.

Un material ferromagnético en general, se caracteriza por el ordenamiento de largo alcance de los momentos magnéticos de sus átomos constituyentes. El acoplamiento cuántico de intercambio que alinea estos momentos compite con el desorden de origen térmico. Conforme aumenta la temperatura, la agitación térmica empieza a afectar el orden de largo alcance de los momentos magnéticos hasta que a una temperatura T_c llamada temperatura de Curie ocurre una transición de fase termodinámica de segundo orden que marca el paso del estado ferromagnético al estado paramagnético, en el que si bien hay cierto orden de los momentos magnéticos, la magnetización a la que dan origen es mucho menor que la magnetización producida por el estado ferromagnético. Esta magnetización M es resultado del orden que guardan los momentos magnéticos y se define como la suma de los momentos individuales de cada átomo dividida entre el volumen. M se relaciona con el campo externo aplicado H y la inducción magnética B mediante la ecuación siguiente:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (1)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío.

Las propiedades macroscópicas tecnológicamente importantes de cualquier material ferromagnético se representan adecuadamente en el ciclo $B-H$ (Fig 6)

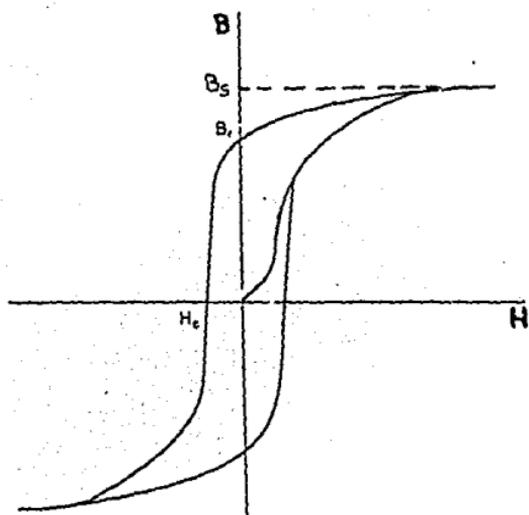


Fig 6. Ciclo representativo B-H (histéresis).

En la figura 6 se pueden ver: la inducción de saturación B_s , que es el valor de $B(H)$ a valores grandes de H . Al invertir la dirección de H e ir disminuyendo su valor hasta $H=0$, B no se anula sino que queda un valor de inducción B_r llamado inducción remanente. El campo coercitivo H_c es el valor de H necesario (aplicado en la dirección contraria a la inicial) para que $B=0$. Al aplicar un campo magnético H pequeño a un material con magnetización nula (o $B=0$), hay una región lineal en la que la relación $B=\mu H$ define la permeabilidad inicial μ_i como $\mu_i=B/H$. Es claro que μ así definida para otros H , B muestra un espectro amplio de valores. La permeabilidad máxima ocurre en el "codo" del ciclo de histéresis. La razón de que se presente el codo en la curva es que la inducción B se aproxima a un valor

máximo en el material (la inducción de saturación B_s). La permeabilidad relativa se define como μ/μ_0 y es adimensional.

Los materiales ferromagnéticos suaves y duros se distinguen entre sí fundamentalmente en la forma en que un cambio de H afecta a B y M . En un material suave M sigue fácilmente a H , lo que se traduce en altas permeabilidades. En un material duro, M es independiente de H , resultando en permeabilidades muy bajas. Para los materiales ferromagnéticos suaves en general, lo más útil es considerar sus características alrededor del origen, esto es, $M=0$ para $H=0$. Se les considera suaves porque presentan grandes variaciones de flujo magnético (esto es grandes variaciones en M) al cambiar un poco H . Por otro lado, los ferromagnetos duros presentan un flujo magnético externo a la muestra intenso y constante, proporcional a la magnetización remanente M_r y difícil de variar con cambios en el H aplicado.

En los materiales ferromagnéticos, existe una estructura de dominios. Estas regiones microscópicas llamadas dominios magnéticos que caracterizan la estructura magnética del material, consisten en zonas donde la magnetización es uniforme en magnitud y dirección. La transición entre regiones se da de forma gradual a través de las paredes de dominio o paredes de Bloch. Al aplicar un campo H creciente, la densidad de energía dipolar (E_d)

$$E_d = - \int \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} dV \quad (3)$$

disminuye debido al crecimiento de dominios en los cuales \mathbf{M} se alinea con \mathbf{H} y a expensas de los dominios con magnetizaciones orientadas en diferente dirección.

Al tomar la magnetización total \mathbf{M}_t :

$$\mathbf{M}_t = (1/V) \int \mathbf{M} dV \quad (4)$$

Se observa que \mathbf{M}_t aumenta. El efecto de la magnetización en una dirección dada se traduce en el desplazamiento de las paredes de Bloch. Este movimiento de paredes es el responsable de la histéresis y de parte de las disipaciones de energía.

Una aplicación típica de un material ferromagnético suave es la fabricación de núcleos de transformadores de potencia con este material. En dichos dispositivos, se aplican campos \mathbf{H} variables cíclicamente, en los que en cada ciclo se disipa inevitablemente energía en forma de calor en el núcleo. La magnitud por unidad de volumen de esta disipación, llamada pérdida magnética es proporcional al área encerrada por el ciclo de histéresis \mathbf{B} - \mathbf{H} . En este tipo de aplicaciones, es muy importante escoger materiales que minimicen estas pérdidas.

Las pérdidas magnéticas se dividen en tres tipos:

1. Pérdidas por histéresis (P_{hys}). Son proporcionales al área encerrada por el ciclo \mathbf{B} - \mathbf{H} y no dependen de la frecuencia.
2. Pérdidas por corrientes parásitas (P_C). De orden macroscópico, se deben a la disipación de energía producida por corrientes óhmicas inducidas en el material

debido a cambios en el flujo magnético ocasionados por el campo alterno $\mathbf{H}(t)$ que se aplica sobre el material. Dependen de la frecuencia y tienen la forma siguiente:

$$P_c = (\pi B_{\max} f h)^2 / 6\rho \quad (2)$$

donde B_{\max} es la inducción máxima, f la frecuencia, ρ la resistividad eléctrica y h el grosor del material.

3. Pérdidas por movimiento de dominios magnéticos. Cuando se aplica un campo \mathbf{H} sobre el material las paredes magnéticas se desplazan de la posición 1 a la 2 indicada en la figura 7

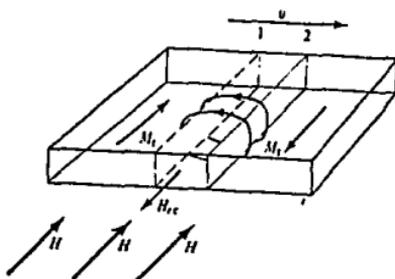


Fig. 7 Pérdidas por movimiento de paredes magnéticas.

El cambio de flujo en la región barrida por la pared en su movimiento, induce una corriente parásita en la dirección mostrada, la cual a su vez da origen a un campo \mathbf{H}_{ec} opuesto al campo aplicado \mathbf{H} . El campo resultante $\mathbf{H}_r = \mathbf{H} - \mathbf{H}_{ec}$ es menor que \mathbf{H} y por tanto, como este campo mueve a las paredes de Bloch, la velocidad (v) con la que la pared se desplaza es menor a la que tenía sin el efecto de la

corriente parásita, por lo que el movimiento de la pared se amortigua. Además estas corrientes parásitas producen calentamiento por unidad de tiempo (pérdidas magnéticas). Estas pérdidas dependen fuertemente de la geometría de los dominios. En efecto, dónde están y cómo se mueven las paredes magnéticas, son problemas muy difíciles de modelar, por lo que hasta ahora este mecanismo no está del todo entendido.

En realidad las pérdidas de los tipos 2 y 3 son consecuencia del mismo fenómeno: las corrientes parásitas debidas a aspectos macroscópicos 2) y las de orden microscópico 3).

Una forma útil de visualizar las diferentes pérdidas magnéticas es en una gráfica Pérdidas-frecuencia, como la mostrada en la figura 8, en la que se muestran los tipos de pérdidas magnéticas.

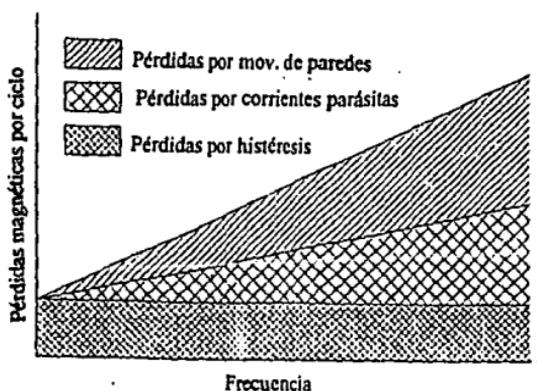


Fig. 8. Separación de las pérdidas magnéticas en función de la frecuencia.

Así pues, un material magnético suave ideal, es aquel que puede magnetizarse fácilmente, esto es, alcanzar alta M con un pequeño campo aplicado H , disipando poca energía. Deben tener alta inducción de saturación (del orden de 0.2-2.5 T), alta permeabilidad (10^5 ó más), bajo campo coercitivo (0.2-100 A/m en los materiales más recientes) , alto punto de Curie, y bajas pérdidas magnéticas. Para dar una idea de la importancia que tiene el desarrollar cada vez mejores materiales ferromagnéticos suaves, baste mencionar que tan solo en los Estados Unidos las pérdidas magnéticas se calcularon en alrededor de 100TW(1 TW= 10^{12} Watts) en 1977(5). Estas pérdidas se originaron en dispositivos tales como: generadores, transformadores, distribuidores, etc. La mejora en dichos materiales representará un importante ahorro de energía.

Un aspecto importante a considerar en el mejoramiento de las propiedades de los materiales ferromagnéticos es la anisotropía magnética y cómo controlar su influencia, mediante los componentes de la aleación y tratamientos termomecánicos posteriores a la preparación del vidrio metálico. La anisotropía magnética es la tendencia del vector de magnetización a alinearse en una dirección particular, llamada eje de fácil magnetización. La magnitud neta de la magnetización está determinada por el balance de energías entre la energía dipolar E_d y las diversas fuentes de anisotropía: anisotropía magnetocristalina, anisotropía de tensión, anisotropía inducida uniaxial y anisotropía de forma. La anisotropía magnetocristalina en materiales cristalinos generalmente domina sobre las otras

fuentes de anisotropía, al menos por un orden de magnitud. Cuando un material suave se magnetiza a lo largo del eje de fácil magnetización, la permeabilidad es alta y la inducción de saturación en consecuencia, se alcanza fácilmente.

La magnitud de la energía de anisotropía varía ampliamente. Puede escribirse en términos de una constante de anisotropía K y los cosenos directores α_i del vector de magnetización de la siguiente forma:

$$E = K(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) \quad (5)$$

Para sistemas cúbicos como el Fe es del orden de $4.8 \times 10^4 \text{ J/m}^3$. Para cobalto hexagonal se tiene $4.1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$.

Para sistemas amorfos, la anisotropía magnetocristalina es muy pequeña o cero, debido a la ausencia de orden cristalográfico mas allá de dos o tres distancias atómicas, por lo que la anisotropía de tensión y la inducida uniaxial determinan el eje de fácil magnetización.

En sistemas cristalinos con red cúbica es posible establecer una relación entre el ancho de la pared de Bloch (L) y la constante de anisotropía (K) de la siguiente forma:

$$L = (\pi^2 JS^2 / Ka^3)^{1/2} \quad (6)$$

donde J es la integral de intercambio, S el espín, y a el parámetro de red.

La existencia de anisotropía magnética también se refleja en interacciones de tipo magnetoelástico. Entre las más importantes se cuenta a la magnetostricción lineal (λ_s), la cual consiste en un incremento (o disminución) en la longitud original a lo largo de una dirección en una muestra al magnetizarse en la misma dirección. La manera de cuantificar λ_s es mediante la ecuación:

$$\lambda_s = \Delta L / L \quad (7)$$

De esta ecuación se deduce que λ_s es positiva si el material se estira bajo efecto de la magnetización (como el Fe). λ_s es negativa si la longitud original se contrae bajo la magnetización (como el Co). Para sistemas cristalinos cúbicos como el Fe- α , $\lambda_s = 21 \times 10^{-6}$ en la dirección (100). Para sistemas cristalinos hexagonales como el Co- α , $\lambda_s = 0$ si el campo aplicado H es paralelo al eje de fácil magnetización. Si H y el eje de fácil magnetización forman un ángulo de 90° , $\lambda_s = -40 \times 10^{-6}$

Para materiales magnéticos suaves, λ_s contribuye a la energía de anisotropía de tensión (K_s) en la forma:

$$K_s = -(3/2)\lambda_s \sigma \cos^2 \phi \quad (8)$$

donde ϕ es el ángulo entre M y el eje de tensión σ . Esta propiedad de la magnetostricción hace posible el diseño y construcción de diversos detectores y dispositivos de medición basados en vidrios metálicos, como magnetómetros.

LOS MATERIALES AMORFOS FERROMAGNETICOS.

Debido a la ausencia de orden atómico de largo alcance en los amorfos, no se pensaba que pudiera existir el ferromagnetismo en vidrios metálicos. Sin embargo, en 1960 Gubanov (6) predijo que el estado amorfo si puede ser ferromagnético, predicción confirmada por Mader y Nowick apenas cinco años después en que trabajaron con aleaciones Co-Au (7). En 1967, Duwez y Lin (8) reportaron la aleación $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ con un alto valor para la inducción de saturación $B_s=0.7$ T y con campo coercitivo relativamente bajo $H_c=240$ A/m.

Actualmente, son dos clases de amorfos magnéticos los que destacan por sus aplicaciones tecnológicas: aleaciones metal de transición-metaloide (MT-M) y aleaciones tierra rara-metal de transición (TR-MT). Los vidrios MT-M tienen contenidos típicos de 80% de Fe, Co o Ni, con el resto de cualquiera de los siguientes elementos: B, C, Si, P o Al. La presencia de los metaloides es necesaria para disminuir el punto de fusión de la aleación, haciendo posible la fabricación del amorfo al bajar a su T_g rápidamente. Esto da por resultado un amorfo más estable.

Los amorfos MT-M se caracterizan por su carácter isotrópico, por lo que se espera tengan bajo campo coercitivo H_C , y en consecuencia, pocas pérdidas magnéticas, además de alta permeabilidad. Propiedades como ya se dijo, de gran importancia tecnológica en la aplicación de materiales magnéticos suaves. Varios de estos amorfos compiten ya con las aleaciones típicas Fe-Ni (Permalloy) ya que no sólo igualan o superan sus propiedades magnéticas: su costo de producción es menor.

Basados en estos criterios, los vidrios metálicos comerciales más importantes para aplicaciones magnéticas suaves se basan en la composición esquemática

$MT_{100-x}M_x$, donde $x = 15-25$. Con $MT=Fe, Ni$ o Co ; $M=B, Si,$ o C y con posibles agregados de Cr, Mo o Nb . Para dispositivos de baja frecuencia, se usa Fe como metal predominante, abatiendo costos y logrando alta inducción de saturación B_s . Aleaciones amorfas a base de cobalto, con magnetostricción cercana a cero, exhiben las mejores propiedades para dispositivos de alta frecuencia, además de tolerar mucho mejor la degradación de sus propiedades durante el proceso de fabricación.

Para dar una idea de las ventajas de usar amorfos magnéticos suaves en dispositivos como los mencionados transformadores, baste mencionar que las pérdidas magnéticas calculadas en E.U. para los transformadores únicamente, alcanzan los 31TW (1TW=10¹² Watt) (9). Un transformador a base de estas aleaciones amorfas magnéticas, ahorra entre 60% y 80% de estas pérdidas.

TRATAMIENTOS TERMICOS Y PROPIEDADES MAGNETICAS.

Las propiedades magnéticas de los vidrios metálicos son muy sensibles a los tratamientos térmicos posteriores a su preparación. Un fenómeno típico producto de estos tratamientos, es la relajación estructural, que consiste en un reacomodo de la estructura interna del material. Cuando se prepara un material amorfo, se crean en su interior zonas de tensión y compresión que pueden inducir algún tipo de anisotropía que afecta las propiedades magnéticas. La relajación estructural ayuda a eliminar estos defectos, ya que propicia una disminución de: la energía libre, los esfuerzos internos y del volumen libre atrapado durante la solidificación ultrarrápida. Esta relajación estructural actúa a nivel atómico de las siguientes dos formas:

- a) Afecta el orden topológico a corta distancia, ya que propicia un rearrreglo geométrico en los átomos.

- b) Altera el orden químico a corta distancia, cambiando el entorno de un átomo.

En la tabla 1 se muestran las propiedades magnéticas principales beneficiadas por la relajación estructural, indicando el sentido del cambio (+ si aumenta,- si disminuye) y señalando el tipo de cambio: reversible o irreversible

	Cambio	Irreversible	Reversible.
Temperatura de Curie	+	X	
Permeabilidad magnética	+	X	
Campo coercitivo	-	X	
Pérdidas magnéticas	-	X	

Tabla 1. Propiedades magnéticas importantes afectadas por el relajamiento estructural

G.E. Fish ha sugerido (10) que la relajación estructural está gobernada por una ley logarítmica en función del tiempo de tratamiento térmico. Así, un cambio ΔP en alguna propiedad P del sistema (a temperatura constante), depende del tiempo de tratamiento térmico de la siguiente forma:

$$\Delta P = A \ln t \quad (9)$$

Este criterio permite discernir un cambio ΔP producido por relajamiento estructural y ΔP debido a otro fenómeno que no se ajuste a esta dependencia logarítmica.

Mejorías en las propiedades magnéticas, resultado de tratamientos térmicos, han sido reportadas por R. Valenzuela y J.T.S. Irvine(11). En su trabajo, señalan un significativo incremento en la permeabilidad magnética inicial del sistema amorfo CoFeMoSiB al tratarlo con temperaturas mayores al punto de Curie (pasan de 13,760 en el estado inicial a 39,600 después del tratamiento).

Entendiendo la permeabilidad inicial como la facilidad de las paredes de dominio para deformarse bajo la acción de un campo externo H , el que dicha permeabilidad inicial aumente se debe a que disminuyen los puntos de anclaje (puntos donde es posible que la pared en su movimiento se atore), disminución resultado de una redistribución a de las configuraciones de orden de corto alcance entre los átomos, a su vez producto de la relajación estructural.

Como ya se dijo, las fases amorfas son metaestables, esto es, termodinámicamente están fuera de equilibrio, por lo que no todos los tratamientos térmicos son útiles para mejorar las propiedades magnéticas: un aumento excesivo en la temperatura puede conducir a la cristalización irreversible (estado termodinámicamente estable), produciéndose así una fuerte degradación de las cualidades magnéticas. El principal efecto de la cristalización en los amorfos es el incremento de los puntos de anclaje de las paredes de dominio, que resultan a su vez en un considerable aumento del campo coercitivo H_c y una caída en la permeabilidad inicial.

P. Quintana, E. Amano y R. Valenzuela han reportado (12) una fuerte disminución en la permeabilidad inicial del amorfo $Co_{66}Fe_4Si_{16}Mo_2B_{12}$ al cristalizar el material en intervalos de temperaturas de 573 K a 716 K en intervalos de tiempo que van de 1 hora a 18 horas. A 696 K por ejemplo, la permeabilidad inicial pasa de 60 000 a 2000. A 573 K, la permeabilidad inicial permanece aproximadamente constante en 20 000 a lo largo de todo el intervalo de tiempo mencionado. A

716 K y 18 horas de recocido, la permeabilidad inicial cae hasta 750 (cuando el material esta ya completamente cristalizado).

La cristalización en el amorfo incrementa los puntos de anclaje en el material. Al aumentar estos, el área de las paredes susceptible a deformarse al aplicar H_{ext} disminuye, y por tanto, la permeabilidad inicial disminuye fuertemente. Debido a este acentuado deterioro de las propiedades magnéticas en los vidrios metálicos, la cristalización en ellos se conoce como un proceso catastrófico.

NANOCRISTALIZACION.

En 1988, Yoshizawa reportó importantes mejoras en las propiedades magnéticas de amorfos a base de fierro ($\text{Fe}_{74.5-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ con $x=0, 1, 1.5$) luego de someter el material a cuidadosos tratamientos térmicos (13)(Fig 9) que dieron como resultado la aparición de "nanocristales", esto es, cristales con tamaño promedio de 10 nm y cuya estructura corresponde a la fase Fe- α .

La nanocrystalización, resultado del recocido, tuvo lugar de la siguiente forma: primero se formaron regiones ricas en fierro, cobre y niobio por separado, ya que el cobre y el fierro tienden a segregarse. En las regiones ricas en fierro se precipitó la fase Fe- α , en tanto que en las regiones con alto contenido de cobre y niobio se dificultó la cristalización del fierro debido a las altas temperaturas de cristalización del cobre y del niobio.

En este sistema FeCuNbSiB (conocido como FINEMET), las excelentes mejoras en sus propiedades magnéticas se atribuyen a una disminución de la anisotropía magnética y de la magnetostricción, debidas a la aparición de los nanocristales a base de fierro.

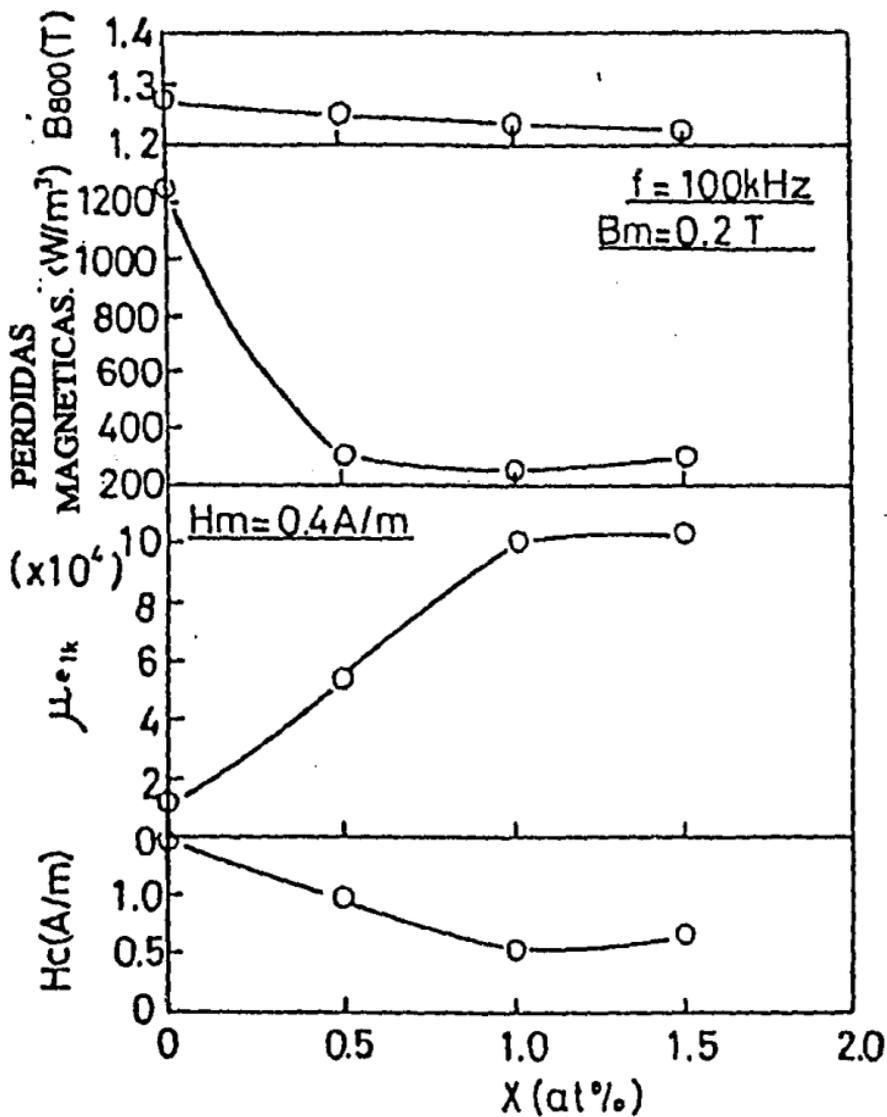


Fig 9. Propiedades magnéticas del sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbSi}_{13}\text{B}$, como función del contenido de Cu y luego de recocer durante 1 h a 763K ($x=0$), 843 K ($x=0.5$), 853K ($x=1.0$), y 833K ($x=1.5$)

Más recientemente, P.Quintana, E. Amano, R. Valenzuela y J.T.S. Irvine reportaron resultados similares pero para amorfos a base de cobalto (1), en los que luego de nanocristalizar el material (con tratamientos térmicos cortos a temperaturas 150 K debajo de la temperatura de cristalización reportada por calorimetría diferencial de barrido a 831 K), la permeabilidad alcanza un máximo de 109,000 (contra 20,000 del amorfo original) para 15 min. de recocido(Fig.10)

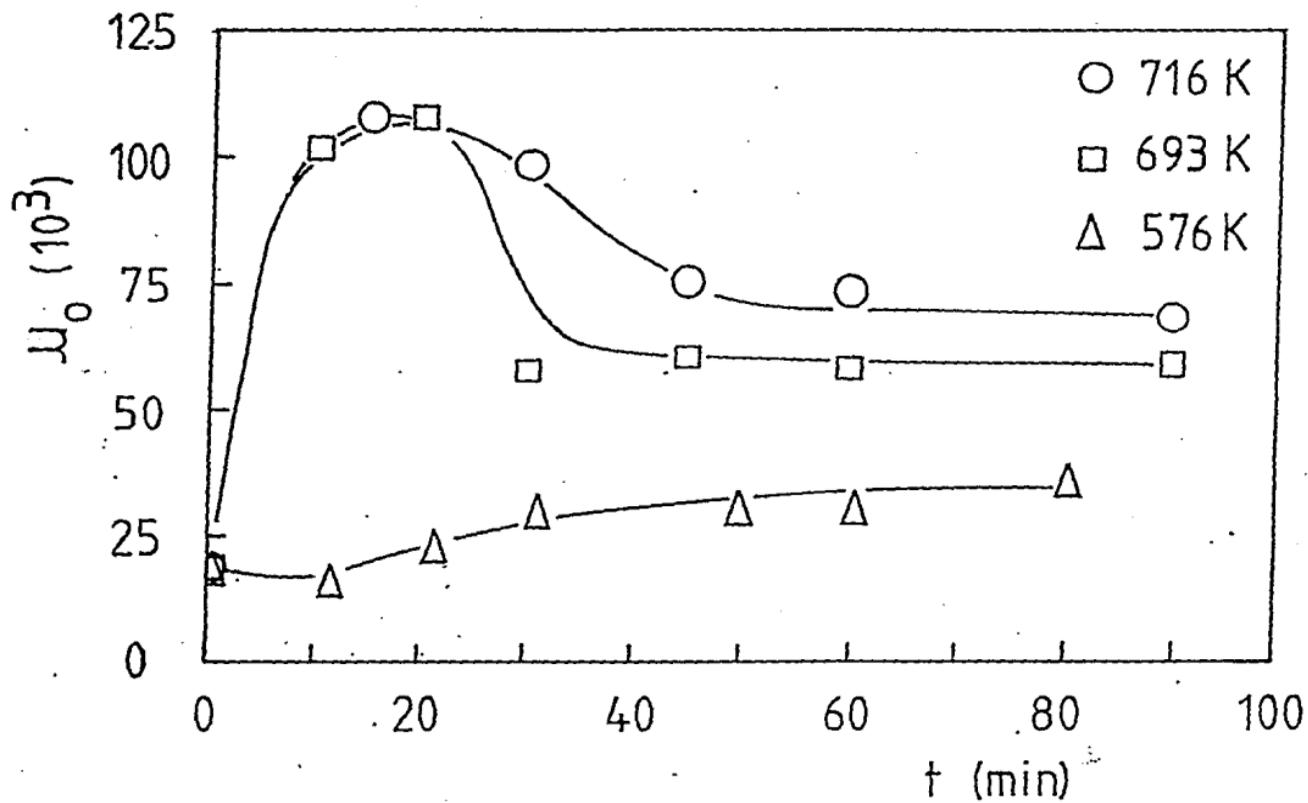


Fig 10. Aumento de la permeabilidad en función del tiempo de tratamiento térmico.

En el desarrollo histórico y tecnológico de los materiales amorfos ferromagnéticos es posible distinguir tres etapas: La primera de ellas referida a la preparación de amorfos en general, mediante el diseño de diferentes técnicas, y aunado a esto, la confirmación de la existencia del ferromagnetismo en el estado vítreo. Una segunda etapa comienza con los esfuerzos para establecer modelos teóricos que permitan explicar las propiedades físicas de los amorfos en general para así poder dictar lineamientos a fin de mejorar las capacidades de estos materiales. En paralelo a este proceso, y en el ámbito de los materiales magnéticos, las pruebas con diferentes composiciones de Fe, Co y metaloides marcaron la pauta en el desarrollo de propiedades magnéticas superiores. Finalmente, la nanocristalización como forma de obtener excelentes mejoras en el comportamiento magnético de vidrios metálicos, ha marcado una nueva etapa en el estudio de materiales amorfos ferromagnéticos.

El presente trabajo es parte de estos esfuerzos por entender cómo afectan los nanocristales las propiedades magnéticas de amorfos a base de cobalto, empleando para ello calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de transmisión, dos técnicas muy útiles en el estudio de la microestructura de los materiales, y de las cuales se da una somera revisión en los siguientes párrafos.

CALORIMETRIA.

Los cambios de fase en un sistema termodinámico pueden ser de primer y de segundo orden. Los de primer orden se caracterizan por las variaciones finitas que experimentan las derivadas de primer orden de la función de Gibbs ($G=H-TS$) durante el cambio, como son: la entropía $S=-(\partial G/\partial T)_P$ y el volumen $V=(\partial G/\partial P)_T$.

Una característica importante de este tipo de cambio de fase se muestra en el comportamiento de la capacidad calorífica a presión constante C_p con la temperatura:

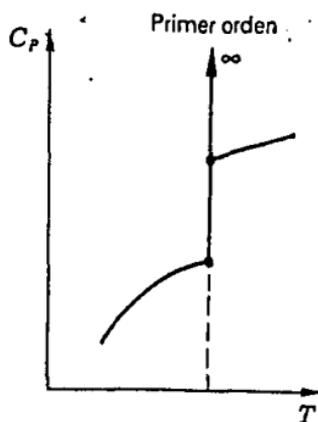


Fig 11. La capacidad calorífica como función de la temperatura en una transición de primer orden.

En la figura 11 se puede ver que cuando una sustancia en una fase cualquiera se aproxima a la temperatura a la cual va a suceder un cambio de fase de primer orden, su C_p permanece finito hasta la temperatura del cambio, haciéndose infinito cuando aparece una pequeña cantidad de la otra fase. El comportamiento de C_p no anticipa señal alguna del fenómeno de transición que ocurrirá.

En este tipo de cambios de fase hay una discontinuidad en $(\partial H/\partial T)_V$ que da origen al calor latente λ , que es la cantidad de calor necesaria para cambiar de una fase a otra. Ejemplos de cambio de fase de primer orden son: sublimación, vaporización, fusión.

Los cambios de fase de segundo orden son aquellos en que se producen variaciones finitas en las derivadas de segundo orden de la función de Gibbs (como $(C_p/T) = (\partial S/\partial T)_P = \frac{\partial}{\partial T} (-\partial G/\partial T) = -\partial^2 G/\partial T^2$), además de que la entropía, el volumen y la energía interna permanecen constantes.

El comportamiento de C_p con la temperatura para este tipo de cambio de fase se ilustra en la figura 12

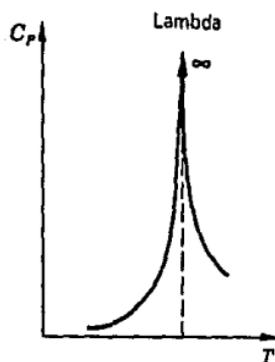


Fig 12. La capacidad calorífica como función de la temperatura en una transición de segundo orden

De la forma de la curva, se conoce a este cambio también como cambio lambda. En la figura se observa que C_p comienza a aumentar antes de alcanzar la temperatura donde se producirá el cambio aunque la sustancia sólo se encuentra en una de las fases, anticipándose así a la transición que se va a producir

Ejemplos de estos cambios de fase de orden superior son: las transformaciones orden-desorden en las aleaciones, la producción de ferroelectricidad en ciertos cristales (sal de Rochelle), el paso de ferromagnetismo a paramagnetismo en el punto de Curie.

Para distinguir transiciones de fase de primer y de segundo orden se emplea la técnica de medición calorimétrica conocida como calorimetría diferencial de barrido (CDB) que nos permite registrar estas transiciones de fase. Consiste en lo

siguiente: Dos termopares se utilizan para medir el calentamiento simultáneo de la muestra en que ocurrirá la transición y una referencia. El equipo al registrar un cambio en la muestra (que absorba o libere calor) trata de compensarlo con una diferencia de calor en la referencia (de aquí lo de "diferencial"). Esta diferencia de calor correspondiente a la transición de fase es la que se registra en forma de pico en una gráfica ΔQ -Temperatura, o termograma. Dependiendo de cada equipo, un cambio endotérmico es señalado con un pico hacia abajo, en tanto que uno exotérmico se muestra con un pico hacia arriba (o viceversa). Se llama de barrido porque podemos "barrer" todo un intervalo de temperaturas. En la figura 13 y 14 se ejemplifican los termogramas correspondientes a transiciones de fase de primer orden y de segundo orden respectivamente.

En el caso de la transición de primer orden, el área sombreada corresponde al calor latente necesario para fundir la muestra. El cambio de fase de segundo orden, señalado en el recuadro, indica la temperatura de Curie del sistema analizado, la cual marca el paso del estado ferromagnético al paramagnético. Esta transición puede entenderse de la siguiente forma: en el estado ferromagnético, los espines electrónicos están alineados en una dirección preferencial. Conforme el material se calienta, la agitación térmica comienza a desarreglar este ordenamiento hasta llegar a un punto en el que todo orden ha desaparecido (el punto de Curie) y los espines están orientados al azar completamente: el sistema pasa al estado paramagnético.

Sample: INDIO CALIBRACION
Size: 10.6000 mg
Method: INDIOINTEST
Comment: ATM DE NR VEL DE CAL 10°/MIN

DSC

File: C:INDIO-CAL.385
Operator: C, VAZQUEZ-HAMOS
Run Date: 8-Jun-84 10:22

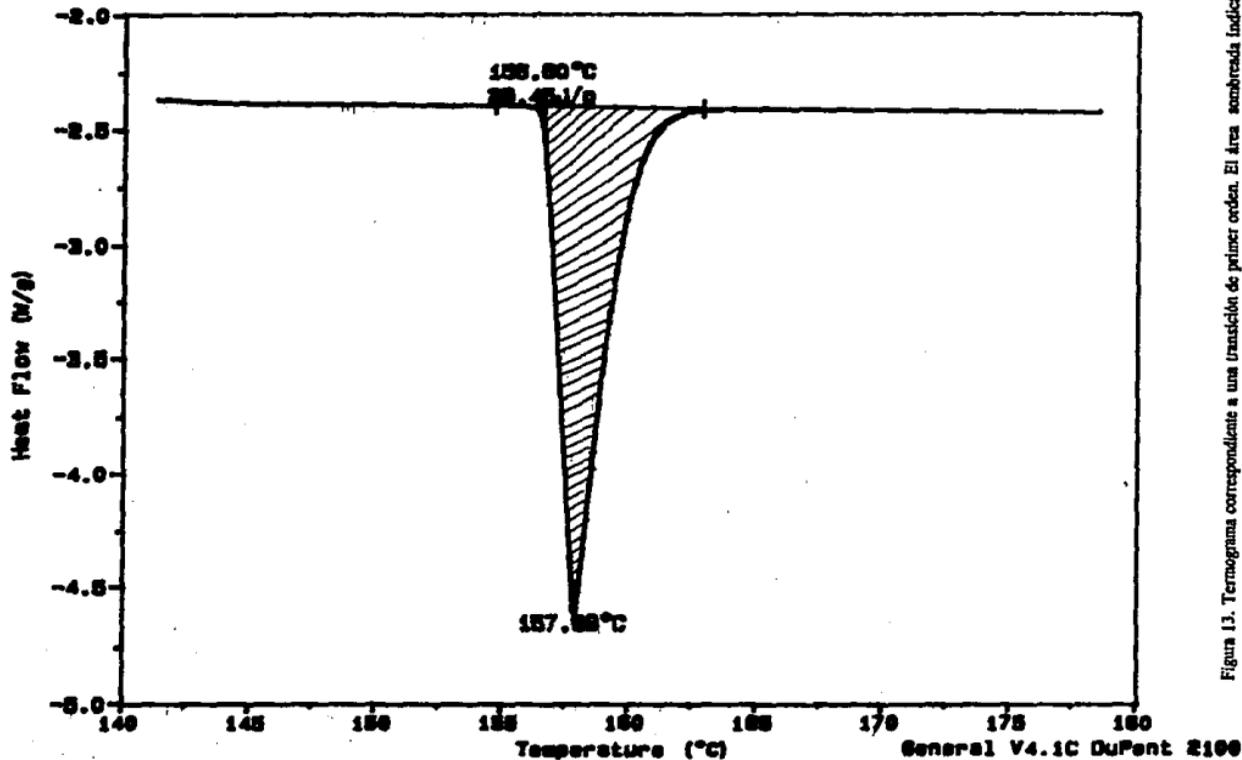


Figura 13. Termograma correspondiente a una transición de primer orden. El área sombreada indica el calor latente necesario para fundir la muestra.

Sample: VITROSAC IB R VALENZUELA 0202
Size: 6.5000 mg
Method: R. VALENZUELA
Comment: ATM DE NE VEL DE CAL 40°/MIN

DSC

File: VITROVACRV.208
Operator: C. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 28-Nov-93 13:02

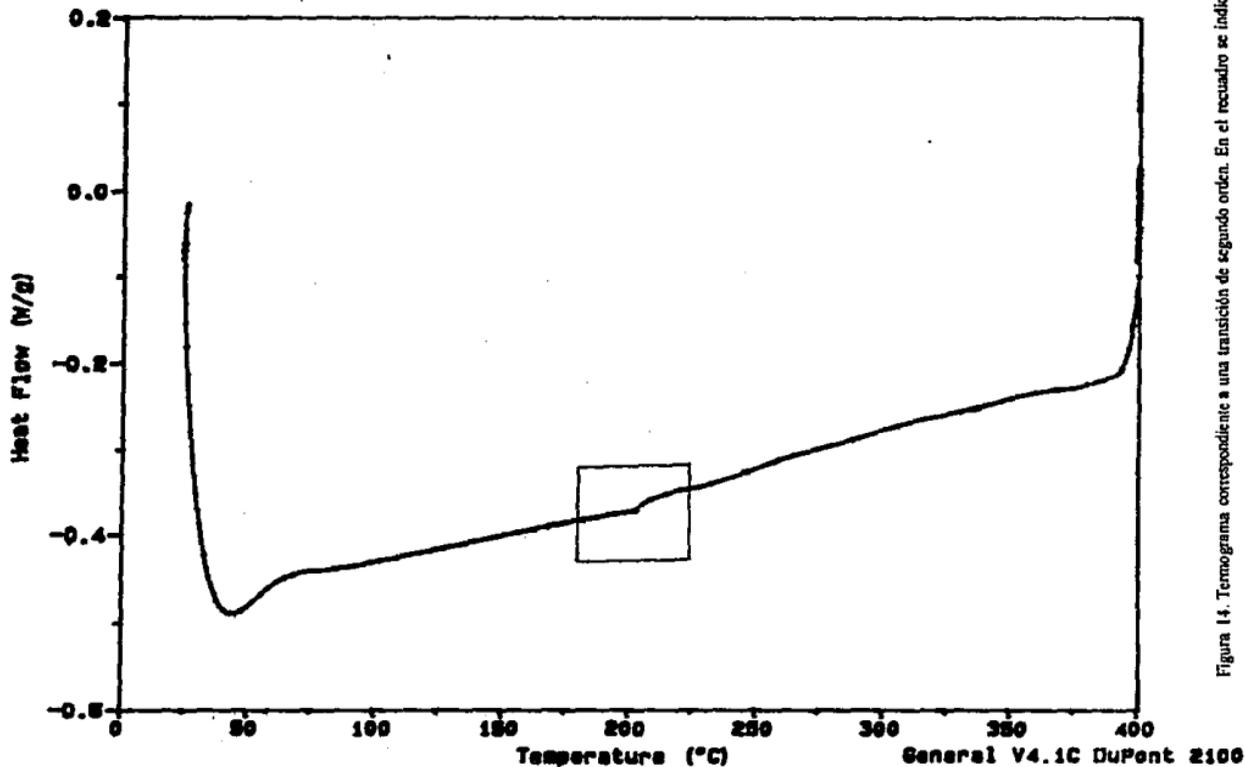


Figura 14. Termograma correspondiente a una transición de segundo orden. En el recuadro se indica la temperatura de Curie.

La CDB permite también: determinar temperaturas de cristalización de materiales amorfos, así como estudios de la cinética de cristalización mediante métodos no isotérmicos o de calentamiento constante(14).

En el caso de la aleación estudiada, esta técnica fue de mucha utilidad ya que permitió someter muestras del material a tratamientos térmicos controlados que consistieron en calentar dichas muestras a una rapidez constante de 80°C/s hasta temperaturas que fueron desde 250°C hasta 440°C . Debido a que los materiales amorfos son fases metaestables, estos cambios de temperatura controlados provocan el reacomodo de los átomos hacia configuraciones de energía más baja. Esto es, al calentar el material se le proporciona la energía de activación necesaria para pasar de un estado metaestable a otro estado más estable. Este cambio de estado en el material se refleja en las propiedades magnéticas de la aleación. En particular, aumentan la temperatura de Curie y la permeabilidad magnética.

El aumento en el punto de Curie, cuantificado por CDB, permite distinguir a que temperatura ocurre la relajación estructural y a que temperatura hay ya propiamente cristalización. Esto debido a que ambos fenómenos presentan comportamientos diferentes en la gráfica $\Delta T_C - \ln t$: la relajación estructural se comporta en forma lineal con $\ln t$.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

La microscopía electrónica de transmisión (MET) es una poderosa herramienta de observación y análisis que permite escudriñar la microestructura de los materiales con aumentos hasta de millones de veces en microscopios de alta resolución y con sistemas de video, lo que hace posible en muchos casos, resoluciones del orden de las distancias interatómicas y/o distancias interplanares. Además de enormes ampliaciones, su funcionamiento basado en la difracción de electrones puede registrar patrones de difracción de la sustancia en estudio, lo cual proporciona mucha información sobre su estructura cristalina. Puede citarse como ejemplo el caso de los sólidos cristalinos, del que se pueden calcular los parámetros de red y la orientación espacial de la red. Un microscopio electrónico se puede convertir además en una poderosa herramienta de análisis elemental, si cuenta con ciertos equipos periféricos adicionales tales como:

- Espectrómetros de dispersión de energía de rayos X (EDX), que en base a los rayos X emitidos por la muestra, debido a la excitación por el haz electrónico, hace posible una identificación de los elementos presentes en ella, muy fácilmente para elementos igual o más pesados que el sodio.

- Espectrómetros de pérdida de energía de electrones (EELS). Midiendo la pérdida de energía de los electrones transmitidos por la muestra es posible también determinar los elementos presentes. Posibilita la identificación de elementos ligeros

El desarrollo práctico del microscopio electrónico lo marcaron los experimentos de Davison y Germer (15) quienes en 1927 observaron que un cristal de níquel produce dispersión de electrones similar a la que se obtendría con rayos X dispersados por el mismo cristal. Para poner de manifiesto las propiedades ondulatorias de los electrones, se requiere que su longitud de onda de De Broglie sea del orden de la constante de la red cristalina, es decir 10^{-8} cm, que es del orden de las longitudes de onda de rayos X suaves.

Consideremos la difracción de electrones por un policristal: Para esto, se hace pasar un haz de electrones de alta energía a través de una película policristalina muy delgada, cuyos cristales se encuentran orientados aleatoriamente, como se muestra en la fig 15.

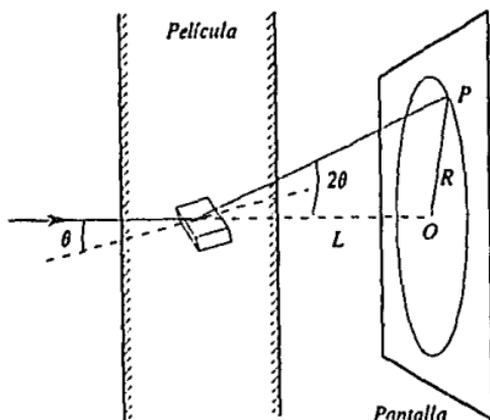


Fig 15. Difracción de electrones por una hoja policristalina. La orientación del cristal en el interior de la hoja es al azar, por lo que el efecto conjunto de todo el policristal es la aparición de anillos de difracción.

Para estudiar la reflexión del haz incidente, se considera que éste es dispersado por capas de átomos. De acuerdo con esto, se producirá interferencia constructiva cuando la diferencia de los caminos entre rayos adyacentes sea múltiplo entero de la longitud de onda (figura 16):

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad n=0,1,.. \quad (10)$$

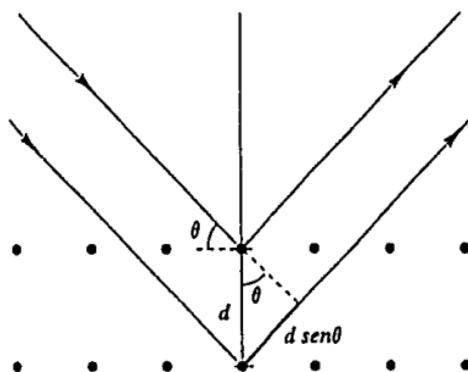


Fig16. Reflexión por una red cristalina.

en donde θ es el complemento del ángulo de reflexión, que queda determinado por la orientación del cristal dentro del material. Esta es la llamada ley de Bragg.

Es claro que de entre la multitud de cristales que componen la hoja, habrá algunos que están orientados precisamente en la dirección que satisface la ley de Bragg, produciendo un punto luminoso en la pantalla. (Como en la figura 15). Pero como la orientación de los cristales es al azar, habrá también algunos cuya orientación difiere de la de los anteriores sólo por una rotación alrededor del eje de la

dirección del haz. Estos cristales forman así un anillo de difracción, cuyo radio R puede determinarse con la fórmula:

$$(R/L)=\tan 2\theta \quad (11)$$

según se ve de la figura 15.

En materiales amorfos, los átomos están colocados al azar, sin orden alguno. Por consiguiente, al no haber orden de largo alcance no hay distancia interatómica única (d) y la difracción de electrones resultado de la condición de Bragg se debe no a una, sino a varias d . En consecuencia, el patrón de difracción no se forma con anillos definidos (una misma d), sino con un anillo grueso y difuso (diferentes d) (fig 17)



Fig 17. Patrón de difracción de un amorfo

Para formar imágenes, en el microscopio electrónico se hace incidir un haz de electrones de alta energía sobre una muestra del material en estudio (en un alto vacío). La muestra del material debe ser lo suficientemente delgada para permitir que el haz electrónico pase a través de ella, lo que requiere espesores del orden de 100 nm a 300nm como máximo, dependiendo del material. En analogía con la luz, este haz electrónico debe "enfocarse" para poder formar imágenes. Se requiere pues, de lentes especiales que permitan deflectar electrones. Aprovechando el hecho de que una partícula cargada (caso de los electrones) viajando en un campo magnético experimenta una fuerza perpendicular a su velocidad y a la dirección del campo (la fuerza de Lorentz), pueden construirse lentes con un campo magnético no uniforme, dando origen así a las "lentes magnéticas".

Así, una vez que se emiten los electrones por el calentamiento del filamento en el cañón del microscopio, estos son acelerados mediante una diferencia de potencial del orden de 100kV a 400kV (en microscopios modernos). Luego se enfocan mediante lentes condensadoras sobre la muestra. Suponiendo que es un material cristalino (lo que producirá difracción de los electrones), el microscopio puede ser operado de modo que se produzca un patrón de difracción o una imagen del área iluminada por los electrones, dependiendo de las condiciones de operación de las distintas lentes, en particular de la lente objetivo y las intermedias

En la figura 18 se muestra un haz de electrones que incide en forma paralela al eje perpendicular al plano de la muestra:

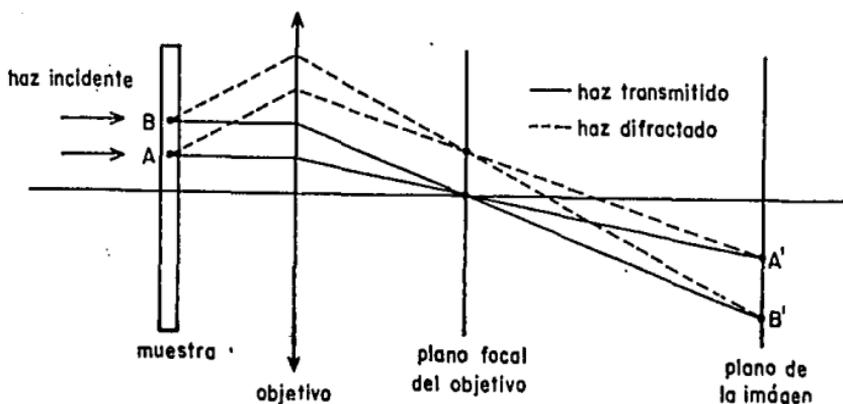


Fig 18. Función de la lente objetivo.

Como resultado, tanto el haz transmitido (electrones que no se difractaron) como los haces difractados se reunirán en distintos puntos sobre el plano focal, atrás de la lente, formando así un patrón de difracción. En un plano posterior, se reunirán todos los haces que provienen de un punto, creándose así una imagen real. Para amplificar estos resultados en los dos modos de operación, se usan lentes intermedias amplificadoras, como se observa en la fig 19.

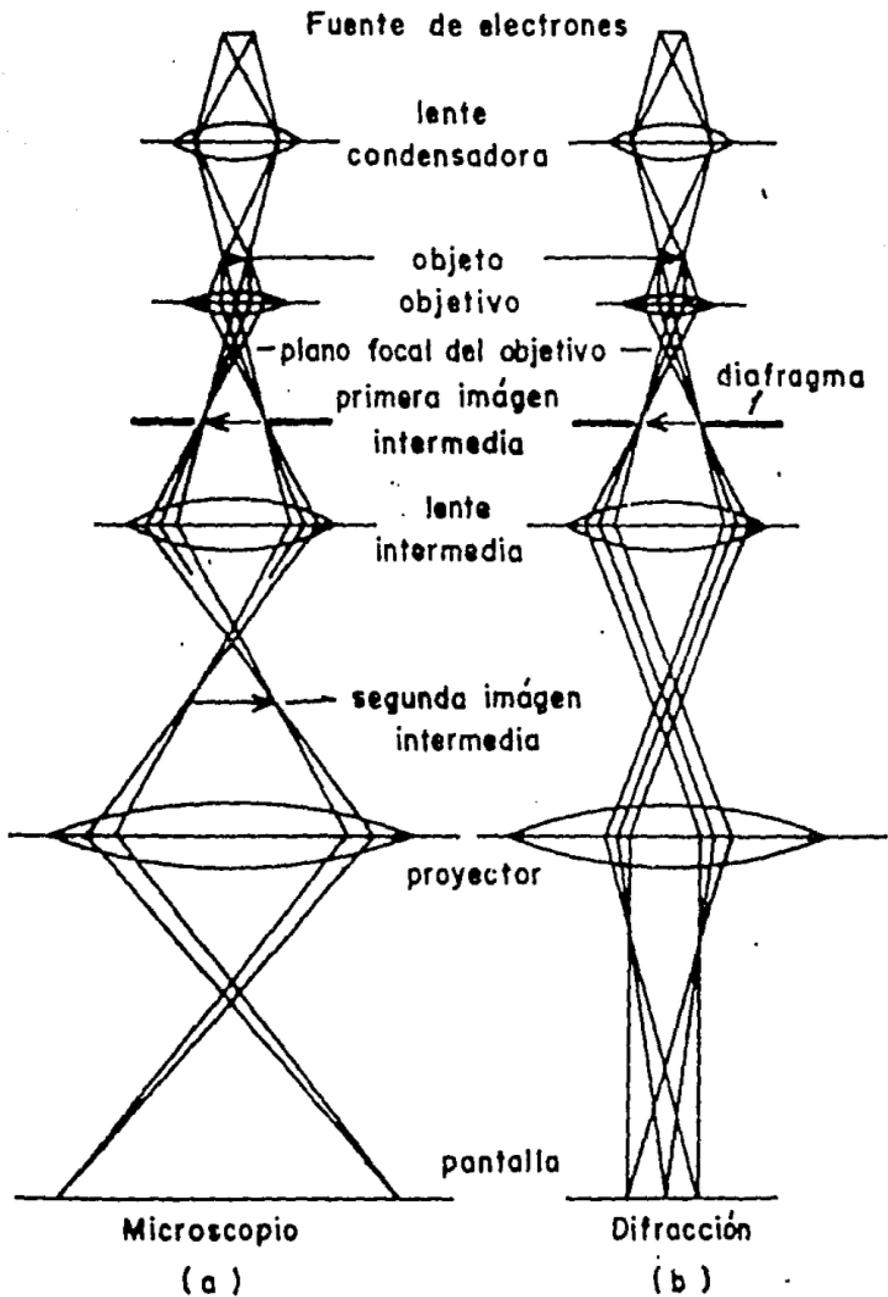


Fig 19. Camino de los electrones en el microscopio electrónico. (a) Imagen. (b) difracción.

Ya que los electrones han dejado la lente objetivo, se pone un diafragma en el plano focal con el fin de permitir el paso a sólo uno de los haces enfocados ahí. Si se deja pasar el haz transmitido, se hace microscopía de campo claro, y si se forma la imagen con haces difractados, se denomina campo oscuro.

La amplificación de la imagen real (primera imagen intermedia) se realiza con las lentes intermedia y proyectora (fig19). Se coloca una pantalla fluorescente en el plano imagen de la lente proyectora para así registrar la imagen amplificada.

Al enfocar la lente intermedia en el plano focal del objetivo y quitando la abertura del objetivo, se obtiene una imagen del patrón de difracción formado ahí. El área de la que se obtiene el patrón de difracción es la misma que se observa en modo imagen. Si se quiere localizar dicha área con precisión, se coloca un diafragma en el plano de la imagen y se da origen así al modo de operación llamado de área selecta(figura 19b).

Es posible establecer una relación, a partir del patrón de difracción, que permita conocer la distancia interplanar de una familia de planos difractores a través de la medición de la distancia que separa el haz transmitido del difractado. Esta distancia de separación depende de la amplificación del patrón producto de la acción de todos los lentes. Se discute normalmente en términos de la longitud de cámara (L). En la figura 20 observamos lo siguiente:

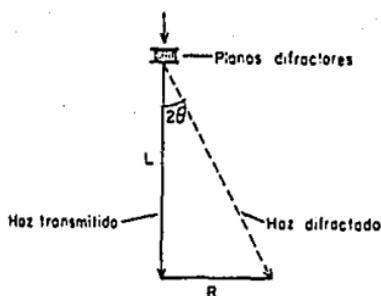


Fig. 20. Relación entre la longitud de cámara y la separación de planos difractivos.

$$(R/L) = \tan 2\theta \quad (12)$$

Pero si $\theta \approx 0$

$$(R/L) = \text{sen} 2\theta \quad (13)$$

Por tanto:

$$\theta = R/(2L) \quad (14)$$

(para ángulos pequeños.)

De la ley de Bragg obtenemos:

$$(\text{con } n = 1) \quad 2d \text{sen} \theta = \lambda \quad (15)$$

$$\theta = \lambda/(2d) \quad (16)$$

$$\text{Por tanto: } d = (\lambda L)/R \quad (17)$$

Calibrando el microscopio con un cristal de d conocida, se encuentra un valor para la constante de cámara (λL) y con este dato, se pueden calcular ya las distancias interplanares de otro cristal, considerando que ambos patrones se obtuvieron bajo las mismas condiciones.

La importancia de la microscopía electrónica en el estudio de la aleación considerada esta en la utilidad de la información que proporciona: permite verificar el estado inicial amorfo del sistema, ya que al difractar electrones a través de una muestra sin recocido alguno, el patrón de difracción resulta en un anillo grueso y difuso, que confirma el hecho de que no hay una distancia interatómica única, sino una distribución de distancias interatómicas consecuencia de la ausencia de orden de largo alcance que caracteriza a los amorfos.

Una vez que aparecen los nanocristales (resultado del tratamiento térmico), éstos difractan a los electrones en forma equivalente a como lo hace una película policristalina: el patrón correspondiente resulta en anillos formados por puntos luminosos que permiten identificar no solo que fase cristalina produce la difracción, sino en que planos ocurre dicha difracción. La orientación de los cristales también se observa en el patrón de difracción: anillos formados por puntos luminosos indican que no hay una dirección preferencial de orientación de los cristales, sino que estos están distribuidos al azar. Si bien las fases cristalinas que aparecen tienen un cierto valor de anisotropía magnética, el que estén distribuidos en forma aleatoria hace que desaparezca cualquier posible dirección preferencial de magnetización en el material, esto es, la anisotropía magnética de la aleación disminuye. Al disminuir la anisotropía magnética el movimiento de las paredes de Bloch se facilita ya que se pueden desplazar en cualquier dirección (al no haber una dirección privilegiada de la magnetización no se obliga a las paredes magnéticas a seguir una dirección particular en su movimiento) esto se traduce en

el gran aumento de la permeabilidad magnética registrada para 15 y 20 minutos de tratamiento térmico.

TECNICAS EXPERIMENTALES.

Las observaciones del proceso de nanocrystalización se realizaron en un microscopio electrónico JEOL-JEM 1200 bajo un voltaje de aceleración de 120 KV, con distintas amplificaciones para cada micrografía. Las muestras para microscopía se prepararon de dos formas diferentes: mediante electropulido y usando bombardeo iónico.

El electropulido se llevo a cabo en un Tenupol-3 Struers con un voltaje de 20V y 120 mA de corriente, usando una solución con 60% de metanol, 20% de ácido nítrico, y 20% de glicerina. Esta técnica consiste en rebajar el grueso de la muestra mediante ataque químico, para dar el espesor mínimo que se requiere al paso del haz de electrones en el microscopio. El proceso termina en el momento que la muestra se perfora debido al ataque químico. Las regiones útiles para las observaciones son las que rodean el agujero en la muestra.

Una vez rebajadas, las muestras se sometieron a los siguientes tratamientos térmicos o recocidos: Subiendo la temperatura a una rapidez constante de 80°C/min hasta 400°C, se mantuvieron isotérmicas a 10, 20, 30 y 60 minutos, para luego enfriar rápidamente usando nitrógeno líquido. Estos tratamientos se efectuaron en un sistema de análisis térmico 2100 en una celda para calorimetría diferencial de barrido (CDB).

Cabe mencionar que se ensayó preparar muestras con el proceso inverso, esto es, recociendo primero para luego electropulir, pero no se obtuvo buen

resultado ya que el ataque químico era más rápido por las fronteras de grano, desmoronando la muestra.

El bombardeo iónico se realizó en un sistema Edwards E306A de alto vacío usando un voltaje de aceleración de 5KV y una corriente sobre la muestra de 0.04mA. Esta técnica también rebaja el espesor de la muestra pero mediante un haz de iones y átomos de Ar que al incidir sobre el material, arranca los átomos de su superficie hasta perforar la muestra. En este caso, el desbaste es mucho más homogéneo que el obtenido por electropulido y proporciona áreas de observación mucho más amplias. El bombardeo iónico se realiza en condiciones de alto vacío inicial (10^{-5} mbar) y tiene la ventaja de que no contamina la muestra ya que no utiliza ningún tipo de solución.

Ya adelgazada, la muestra se colocó en el porta-muestra de calentamiento (JEOL EM-SHH) que consta de un pequeño horno cilíndrico que permite calentar muestras hasta 1000°C. Este está acoplado a su unidad de control (EM-SHU2) que por medio de un termopar de platino/ platino-(13%) rhodio permite controlar la temperatura de la muestra con una precisión de ± 1.5 °C. Luego de que la muestra alcanzó los 400°C se tomó una secuencia de micrografías y patrones de difracción a los 10, 17, 43 y 60 minutos de calentamiento.

Una vez obtenidas las micrografías, se procedió a determinar el tamaño de grano promedio y las fases cristalinas presentes en cada tiempo de recocido. En el primer caso, la micrografía se analizó en un sistema digitalizador de imágenes Quantimet

500 que permite la amplificación de la imagen en un monitor de computadora. Una vez amplificada, la cuantificación del tamaño de grano se realiza en forma sencilla midiendo al menos 50 granos, determinando su longitud característica y promediando su tamaño. Todo realizado por el sistema computarizado.

El análisis de las fases cristalinas presentes se realizó de la forma siguiente: midiendo sobre cada patrón de difracción el diámetro de los anillos presentes (D), se divide la constante de cámara (C) entre cada D para así obtener la distancia interplanar (d) correspondiente a cada anillo, según la ecuación:

$$d=C/D$$

(Véase introducción Ec.17. Hay sólo un factor 2 respecto a la expresión encontrada anteriormente debido a que se usa el radio de los anillos)

La constante de cámara C es un dato que si bien aparece en la micrografías, es necesario calibrar. Para ello, se tomaron fotografías del patrón de difracción de una muestra patrón de oro, del cual se conocen las distancias interplanares correspondientes a cada anillo. Así, se multiplica cada diámetro (D) medido en el patrón, por la distancia (d) conocida. El promedio de las C obtenidas en cada caso, da como resultado la constante de cámara real.

Una vez conocidas las distancias interplanares, se compararon con las diferentes fichas correspondientes a los compuestos a base de Co, Co-B, Co-Mo, Co-Mo-B,

Co-Si, Co-Mo-Si, Fe, Fe-B, Fe-Mo, Fe-Mo-B, Fe-Si, Fe-Mo-Si, Fe-B-Si, las cuales forman parte del sistema de tarjetas de difracción PDF-ICDD (Powder Diffraction File-International Center Diffraction Data) para difracción de rayos X, en el que aparecen: La composición nominal, el sistema cristalino, las distancias d , las intensidades de cada pico, y los índices hkl que corresponden a cada d .

Los experimentos de calorimetría se llevaron a cabo también en un sistema de análisis térmico 2100 con la celda para calorimetría diferencial de barrido. Calentando a razón de $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 250°C , 300°C , 350°C , 400°C , 420°C y dejando la muestra isotérmicamente durante 5, 10, 20 y 60 minutos, se enfrió luego rápidamente vertiendo nitrógeno líquido en una campana especial de enfriamiento de la misma celda.

Una vez a la temperatura ambiente, se vuelve a calentar a razón de $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta las mismas temperaturas citadas, registrando en esta segunda subida los datos que conforman el correspondiente termograma, para en él poder determinar la temperatura de Curie del material tratado térmicamente. El punto de Curie del sistema amorfo se registra como es de esperarse, en la primera subida a $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 400°C . Como es una transición de segundo orden, la temperatura de Curie aparece señalada por un pequeño pico en una gráfica ΔQ -Temperatura (caso de los termogramas obtenidos en este sistema de análisis térmico).

RESULTADOS.

Se examinaron muestras sin tratamiento térmico alguno en el microscopio electrónico, a fin de verificar el estado inicial amorfo. En las figura 21 y 22 aparecen las micrografías correspondientes.

Tanto la imagen (figura 21) como el patrón de difracción (figura 22) confirman el estado amorfo. En la fig. 21 no se observa cristalización alguna y el anillo grueso en la fig. 22 corresponde precisamente a un material amorfo.



Fig. 21. Micrografía correspondiente una muestra sin tratamiento térmico

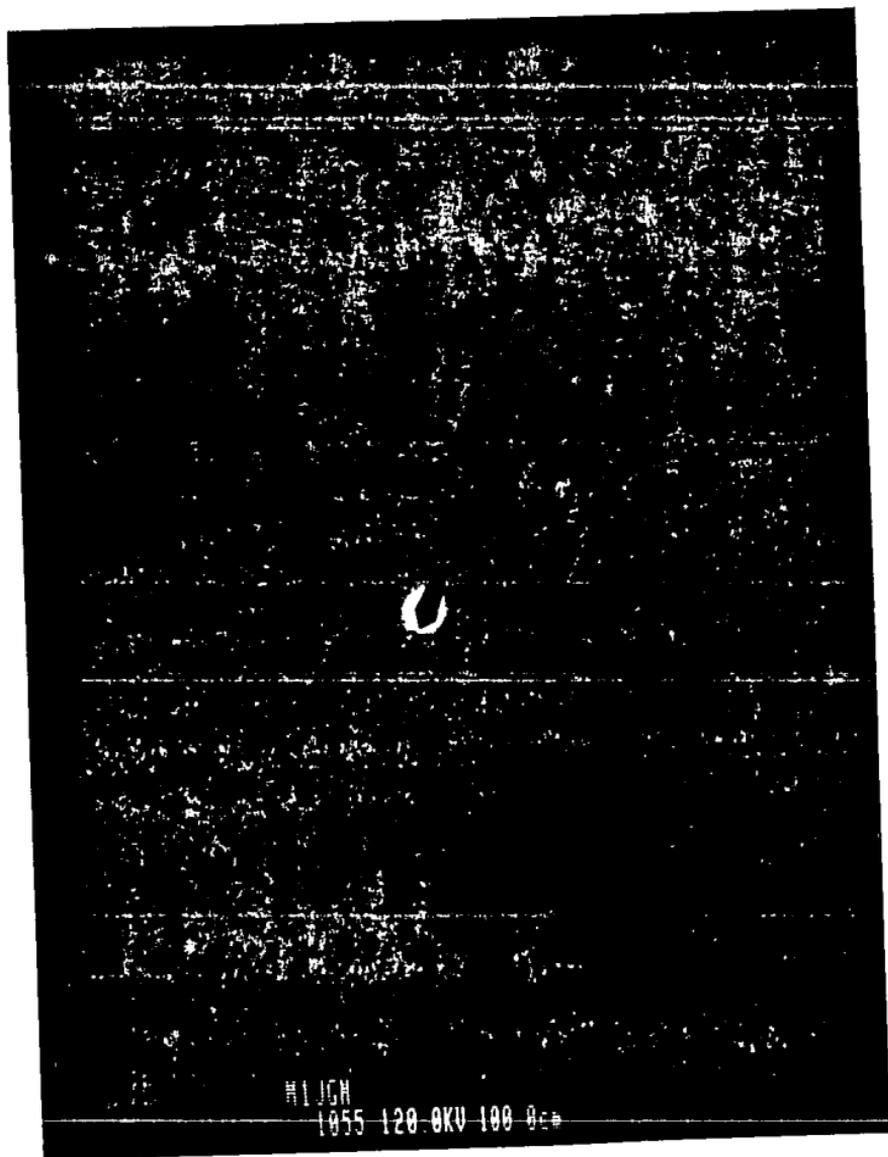


Fig. 22. Patrón de difracción para una muestra amorfa.

Una vez asegurado el estado inicial del sistema, se procedió a recoger muestras preparadas para MET. Para 10 minutos a 400°C se muestran en las figuras 23 y 24 los resultados:



Fig. 23. Micrografía de una muestra a 10 minutos de tratamiento térmico.

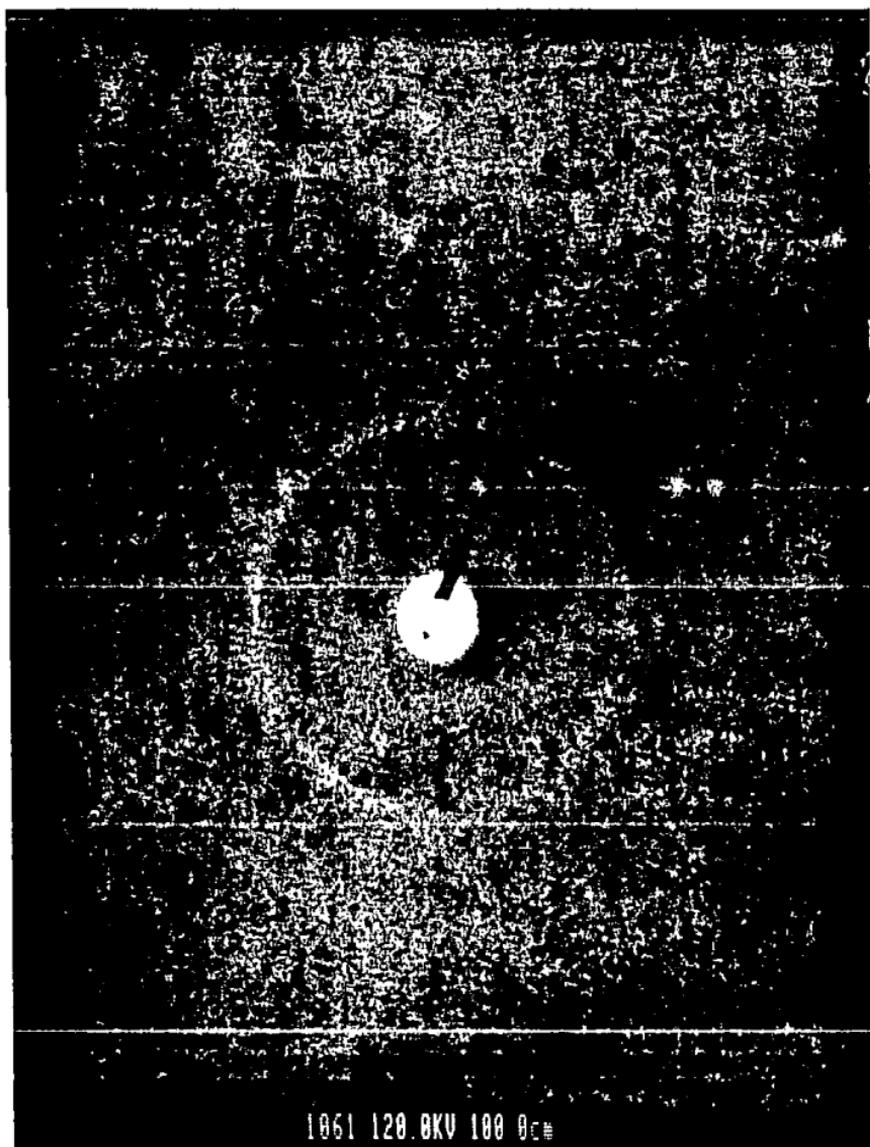


Fig 24 Patrón de difracción para 10 minutos de recocido

En la fig. 23 se observa ya el inicio de la cristalización, estimándose el tamaño de grano promedio en 11.3 ± 2.2 nm. En la fig. 24 hay ya algunos puntos que empiezan a conformar un patrón de difracción, y a los cuales es probable asociar las siguientes fases cristalinas:

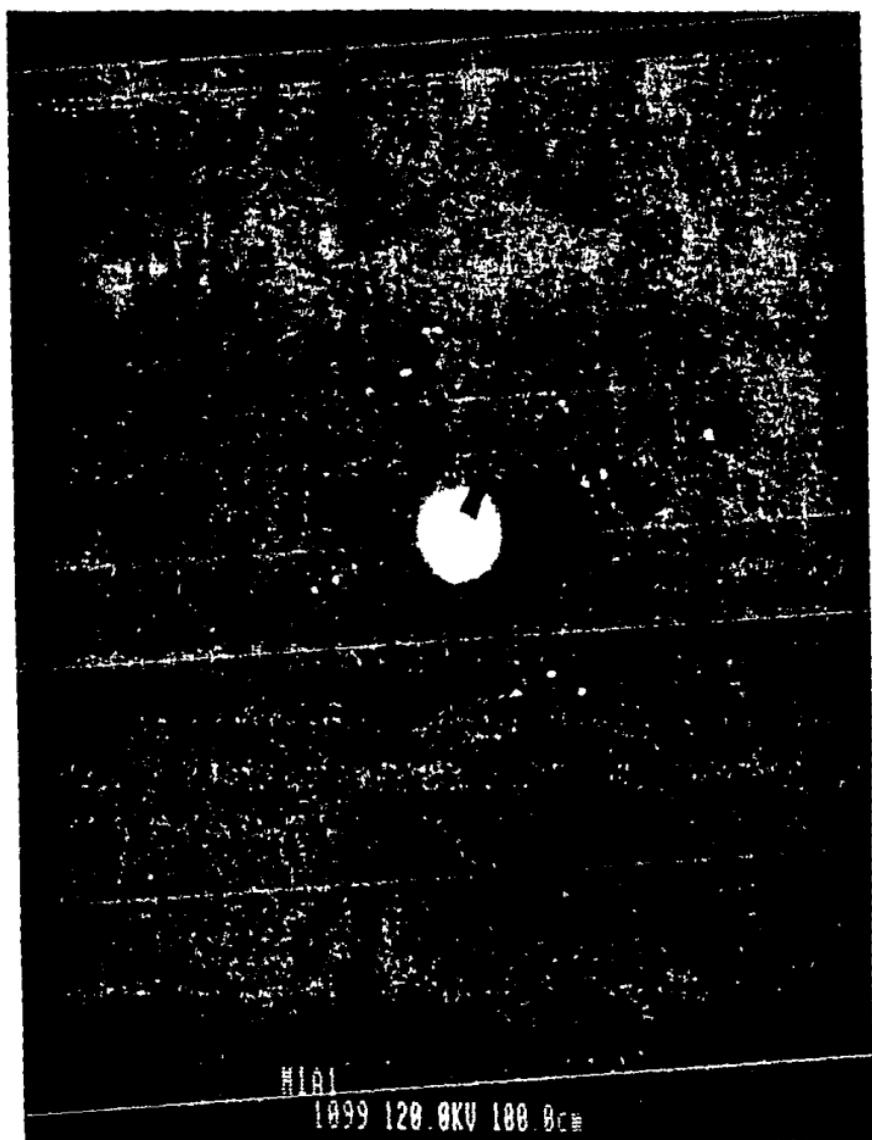
d(A)	hkl	fase cristalina	d(A) según el fichero.
2.33	112	Co ₃ B	2.36
2.07	022	Co ₃ B	2.05
1.35	112	CoB	1.37
	222	Co ₂ B	1.35
1.94	211	Co ₃ B	1.94
1.83	202	Co ₃ B	1.83

Tabla 2. Probables fases cristalinas presentes a 10 min. de tratamiento térmico.

En la figuras 25 y 26 aparece una muestra con 20 minutos a 400°C:



Fig.25. Micrografía para muestra con 20 min. de recocido.



Pag 26. Patrón de difracción para 20 minutos de tratamiento térmico.

La cristalización continúa y en la fig 25 es posible estimar el tamaño de grano promedio en 15.6 ± 3.5 nm. Al aumento en tamaño de cristales se añade el que ha cristalizado gran parte de la matriz amorfa inicial. En la fig 26 se registran ya anillos bien definidos correspondientes a las diferentes fases cristalinas presentes. De este patrón es posible asociar los anillos presentes a las siguientes fases cristalinas:

d(A)	hkl	fase cristalina	d(A) según el fichero.
3.25	101	Co ₂ B	3.23
1.95	211	Co ₃ B	1.94
1.67	004	Co ₃ B	1.66
1.46	102	Co- α	1.48
1.38	112	CoB	1.37
1.28	312	Co ₃ B	1.30
1.05	311	Co- β	1.06

Tabla 3. Probables fases cristalinas presentes a 20 min. se recocado.

Siguiendo el proceso de cristalización, en las figuras 27 y 28 se registra una muestra con 30 min. a 400°C.



Fig.27. Micrografía de una muestra con 30 min. de tratamiento térmico.



Fig 28. Patrón de difracción para 30 minutos de recocido.

En la fig.27 se encuentra que el tamaño de cristal ha alcanzado ya 19.8 ± 2.9 nm y los anillos en la fig. 28 es probable que correspondan a las siguientes fases cristalinas:

d(A)	hkl	fase cristalina	d(A) según el file
2.04	022	Co ₃ B	2.05
	111	Co-β	2.05
	002	Co-α	2.02
1.87	122	Co ₃ B	1.86
1.24	110	Co-α	1.25
	400	Co ₂ B	1.25
	321	Co ₃ B	1.25
	220	Co-β	1.25
1.13	240	Co ₃ B	1.12
1.05	311	Co-β	1.06
	201	Co-α	1.04

Tabla 4. Probables fases cristalinas a 30 min de recocido.

Para finalizar el seguimiento de la cristalización, se observó al microscopio una muestra con 60 minutos de recocido, obteniéndose los resultados mostrados en las figuras 29 y 30.

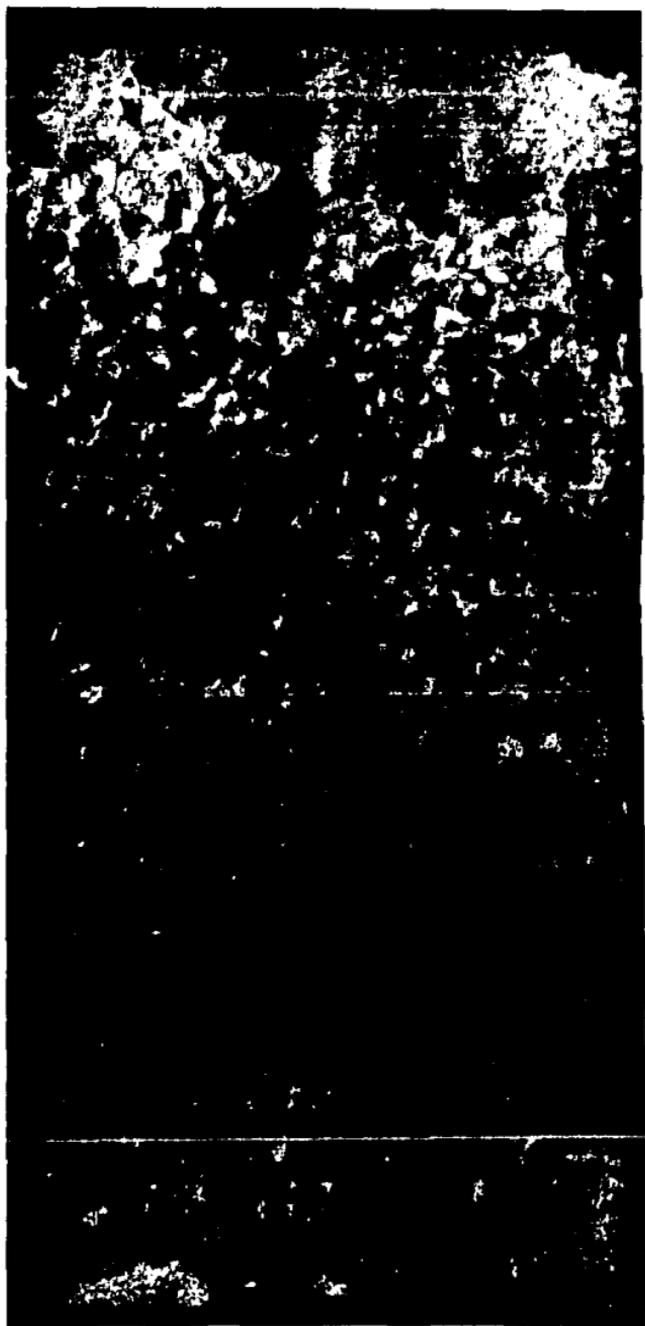


Fig 29. Micrografía de una muestra con 60 minutos de recocido.

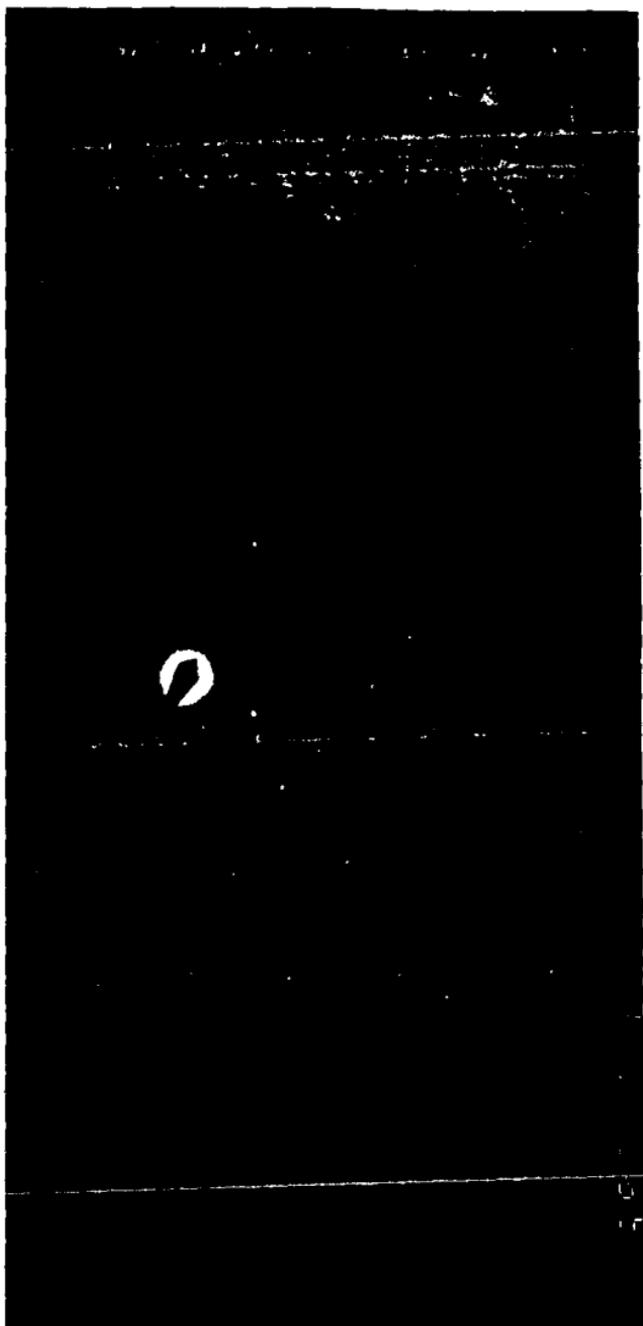


Fig. 30. Patrón de difracción para 60 minutos de recocido.

Como se observa en la fig.29, la cristalización ha tenido lugar en toda la región observable de la muestra, con un tamaño de grano promedio de 15.5 ± 3.1 nm y del cálculo de las distancias interplanares a partir de la fig. 30, la tabla 3 nos refiere las probables fases cristalinas presentes:

d(A)	hkl	fase cristalina	d(A) según el file.
4.70	021	FeB ₄₄	4.67
2.84	125	FeB ₄₄	2.86
2.42	021	Co ₃ B	2.43
2.00	111	Co-β	2.04
	002	Co-α	2.02
1.92	101	Co-α	1.91
	211	Co ₃ B	1.94
1.49	102	Co-α	1.48
1.25	220	Co-β	1.25
	110	Co-α	1.25
1.06	311	Co-β	1.06
	112	Co-α	1.06

Tabla 5. Probables fases cristalinas a 60 min. de recocido.

En la figura 31 se observa el comportamiento del tamaño de grano con el tiempo de tratamiento térmico:

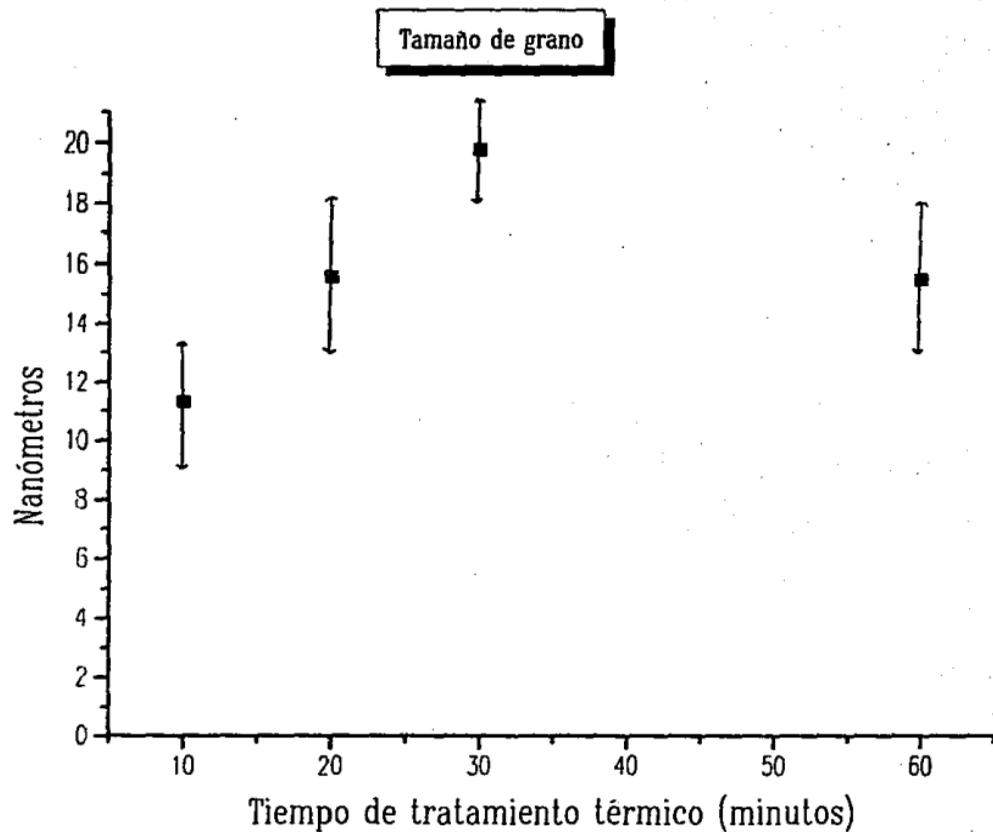


Figura 31. El tamaño de grano como función del tiempo de recocido.

En ella es posible apreciar el crecimiento lineal que tienen los cristales hasta 30 minutos de recocido, para después tener una pequeña disminución a 60 minutos.

Se realizó también un experimento de calentamiento in situ. Las figuras 32, 33, 34 y 35 muestran la secuencia de micrografías a los tiempos señalados.

El comportamiento del tamaño de cristal con el tiempo de recocido se ilustra en la figura 35, en la que se observa la misma tendencia que en los experimentos anteriores: Un comportamiento lineal hasta 45 minutos aproximadamente, para luego tener un ligero descenso.

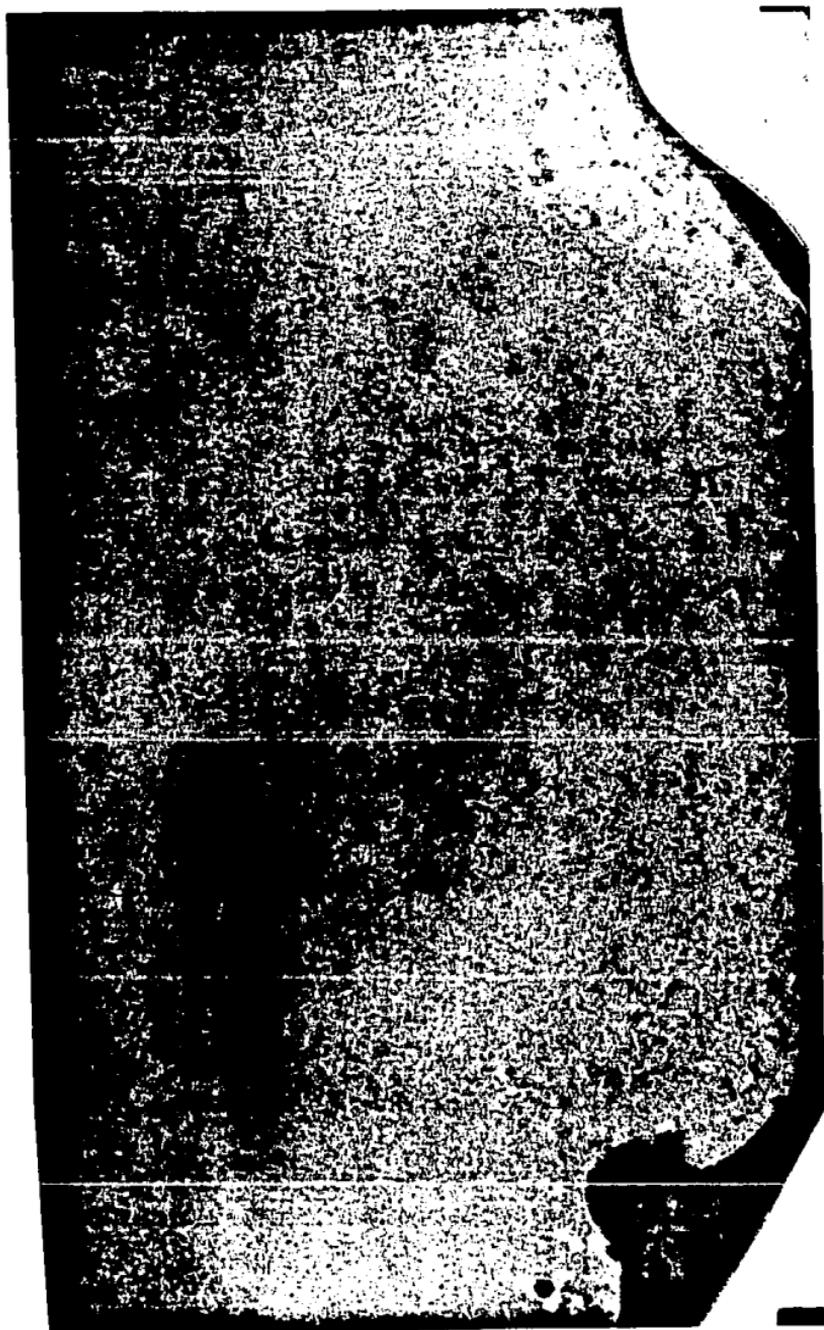


Fig. 32. Micrografía a los 10 minutos de calentamiento *in situ*.



Fig. 33. Micrografía a los 17 minutos de calentamiento *in situ*.

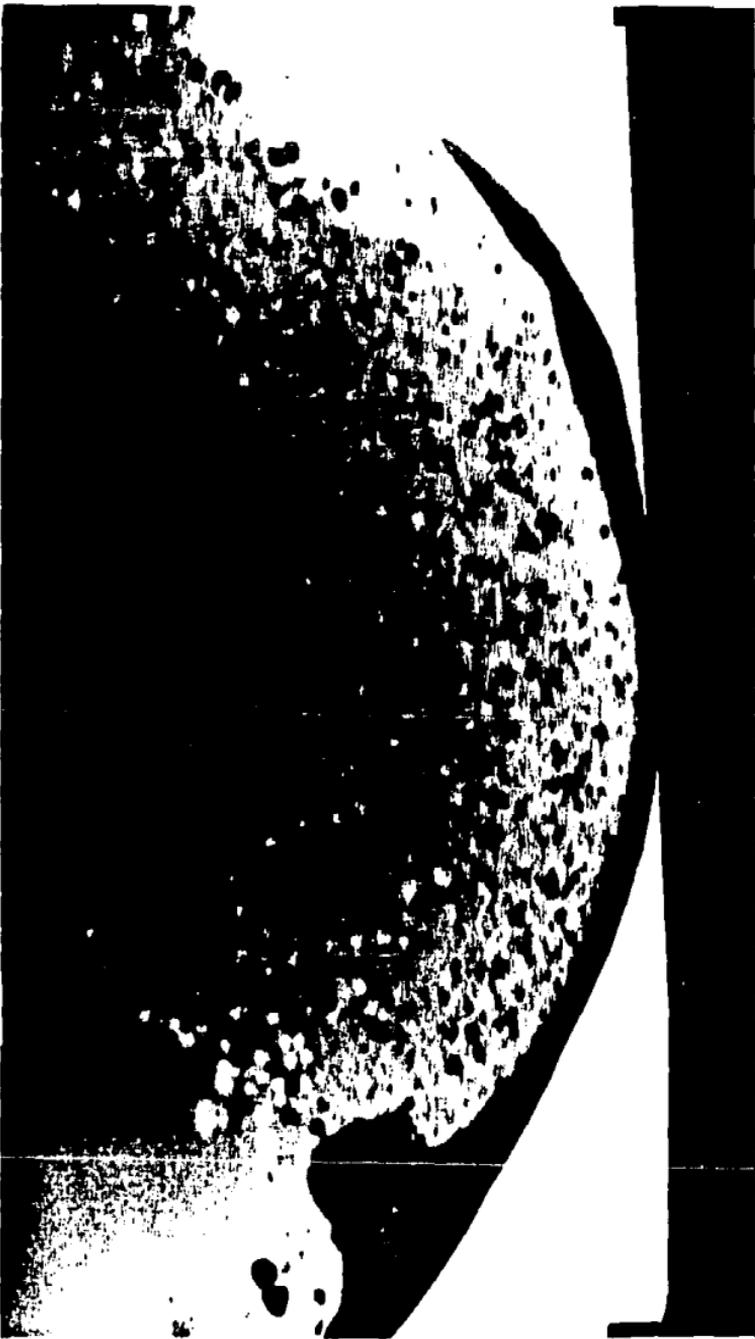
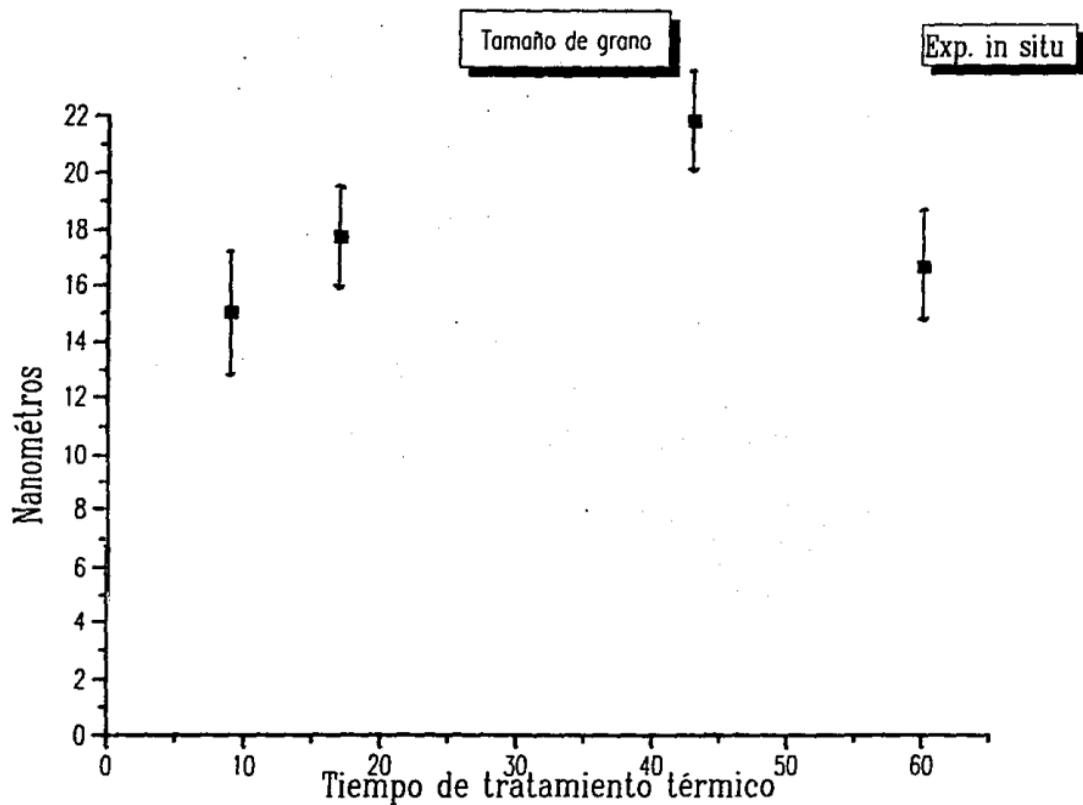


Fig. 34. Micrografía a los 43 minutos de calentamiento *in situ*.



Fig. 35. Micrografía a los 60 minutos de calentamiento *in situ*.



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Figura 36. El tamaño de grano en función del tiempo de calentamiento *in situ*

EXPERIMENTOS DE CALORIMETRIA.

A fin de complementar el estudio del comportamiento estructural del material amorfo considerado en función del tiempo de tratamiento térmico, se determinaron las variaciones de la temperatura de Curie (T_C) con el tiempo de tratamiento térmico a diferentes temperaturas, mediante calorimetría diferencial de barrido, observándose tales cambios en la figura 37.

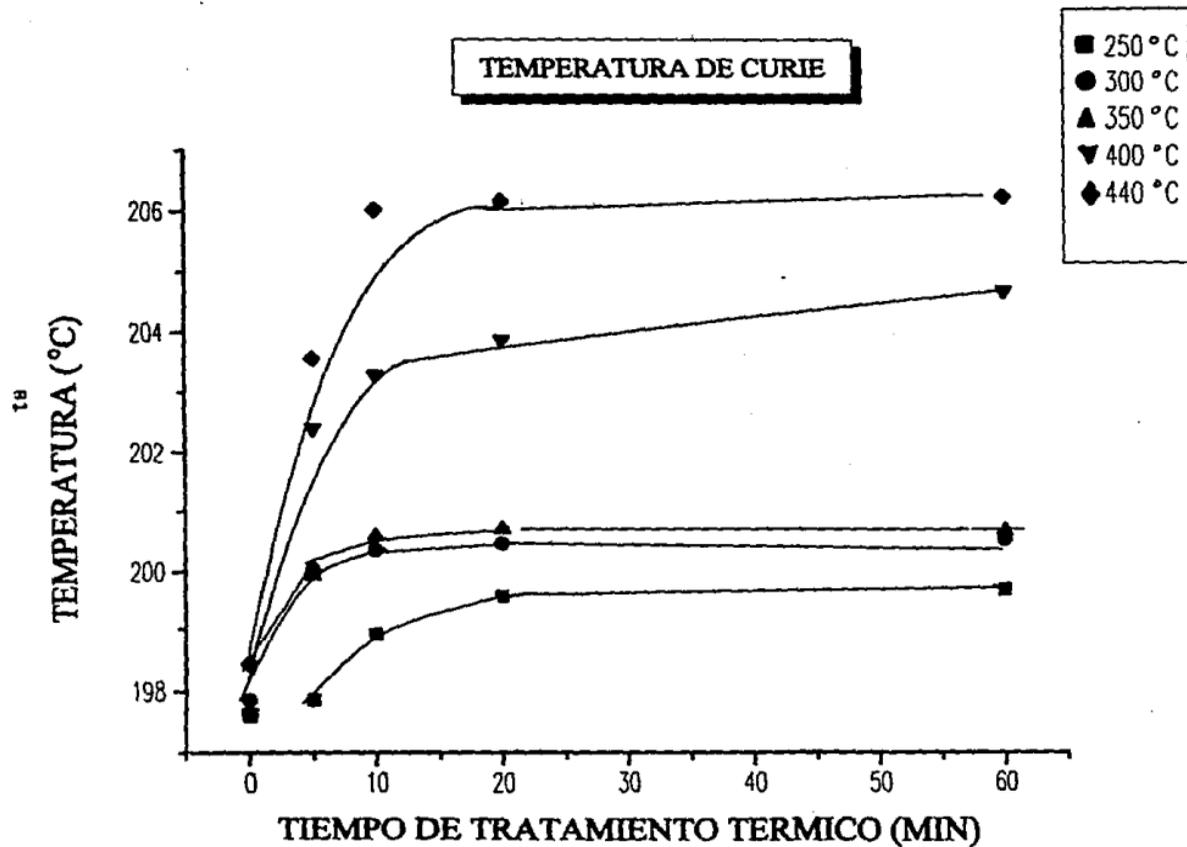


Figura 37. La temperatura de Curie en función del tiempo de recocido

De la gráfica anterior es clara la tendencia de T_C a aumentar de 1 a 2 grados Celsius, entre 250 °C y 350 °C de recocido, en forma regular y muy próxima entre sí. Para 400°C y 440°C hay un salto notorio en el aumento de T_C al pasar de aproximadamente 197°C en el estado inicial a 204°C y 206°C respectivamente, lo que sin duda hace pensar en dos diferentes mecanismos de aumento en la T_C .

INTERPRETACION.

El seguimiento del proceso de nanocristalización del sistema CoFeMoBSi mediante CDB, presenta desde los diez minutos de observación, la aparición de granos de tamaño aproximado de entre 12nm (10 minutos de recocido) y 20nm (60 minutos de recocido). Es muy probable que los nanocristales observados corresponden a las siguientes fases cristalinas a base de cobalto: Co_2B , Co_3B , $\text{Co-}\alpha$ y $\text{Co}\beta$. La gráfica del tamaño de grano promedio como función del tiempo de tratamiento térmico se ajusta a una recta (hasta 30 minutos tratamiento), teniendo una disminución de 4nm a los 60 minutos de recocido, lo que no significa que los granos ricos en cobalto se hicieron pequeños, sino más bien aparecieron granos más pequeños que afectan el promedio, dándole un valor menor. Esto concuerda con la aparición de un compuesto Fe-B con parámetro de red grande que se registra en la tabla 4.

Del experimento *in situ* fué posible verificar la forma lineal de la gráfica tamaño de grano-tiempo de recocido, con el mismo descenso en el promedio a los 60 minutos.

Cabe mencionar que hay una diferencia entre los dos tipos de seguimiento hecho: En la secuencia registrada para muestras tratadas con calorimetría diferencial de barrido, la cristalización se observa más abundante y regular que la registrada *in situ* dentro del microscopio. El origen de esta diferencia puede estar en la distinta forma de preparar las muestras en cada caso: Para calorimetría se usó electropulido, para el experimento *in situ*, bombardeo iónico. El que la forma de

preparación de muestras afecta, es un hecho reportado en un trabajo de D.X.Li (16) en el que señala un desorden mayor en las fronteras de grano cuando se usa bombardeo iónico.

En cuanto a los resultados de los experimentos de calorimetría, es posible explicar el incremento registrado en la temperatura de Curie (T_C) como consecuencia de la relajación estructural, la cual provoca una disminución de los esfuerzos internos y del volumen libre del material. Como ya se mencionó, la relajación estructural se caracteriza por la forma lineal de la gráfica $\Delta P - \ln t$, donde ΔP es el cambio en alguna propiedad P del sistema y t el tiempo de tratamiento térmico. En el caso que nos ocupa, el cambio en la temperatura de Curie (ΔT_C) como función del tiempo de tratamiento térmico t , toma la forma:

$$\Delta T_C = A \ln t \quad (18)$$

En la figura 38 se observa que para $T \leq 350^\circ\text{C}$, la gráfica de la temperatura de Curie - $\ln t$ se ajusta bien a la forma lineal de la ec. (18).

Sin embargo, a 400°C y 420°C , el aumento en T_C (ΔT_C) ya no es una función lineal de $\ln t$, por lo que ya no lo explica por completo la relajación estructural, como se ve en la figura 39:

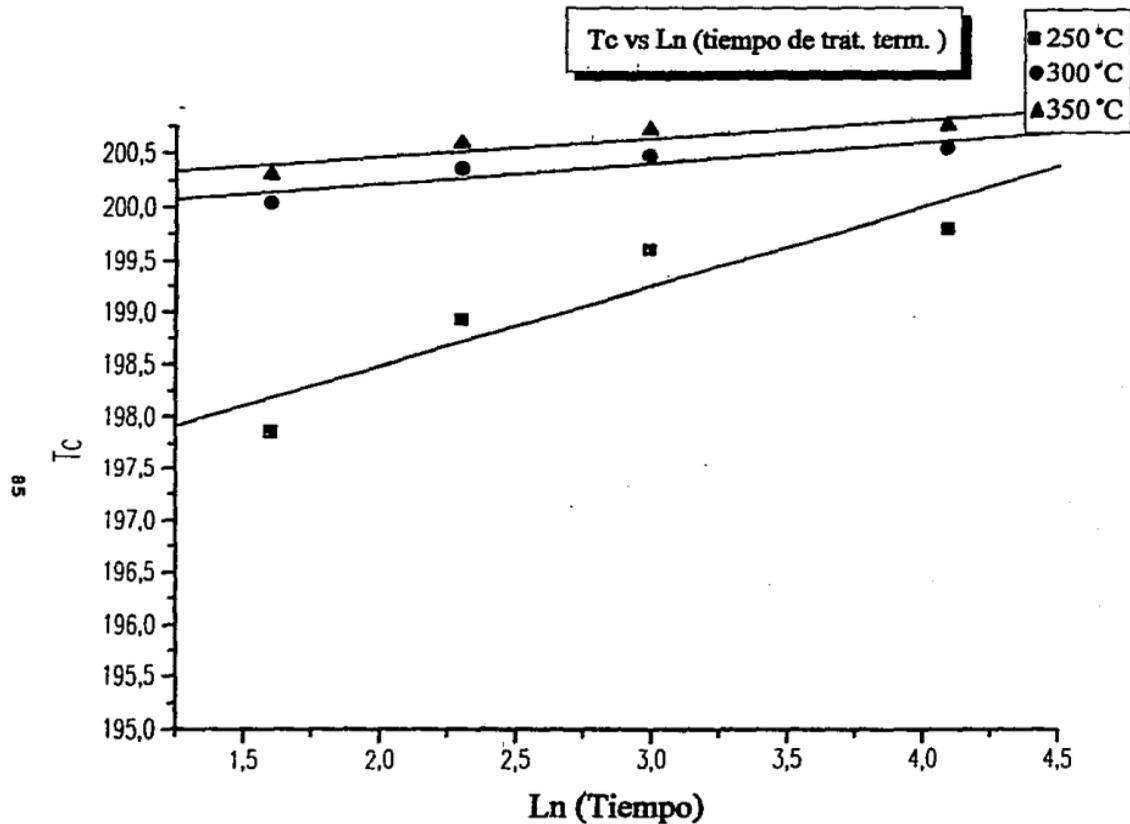


Figura 38. T_c como función de ln t hasta 350°C

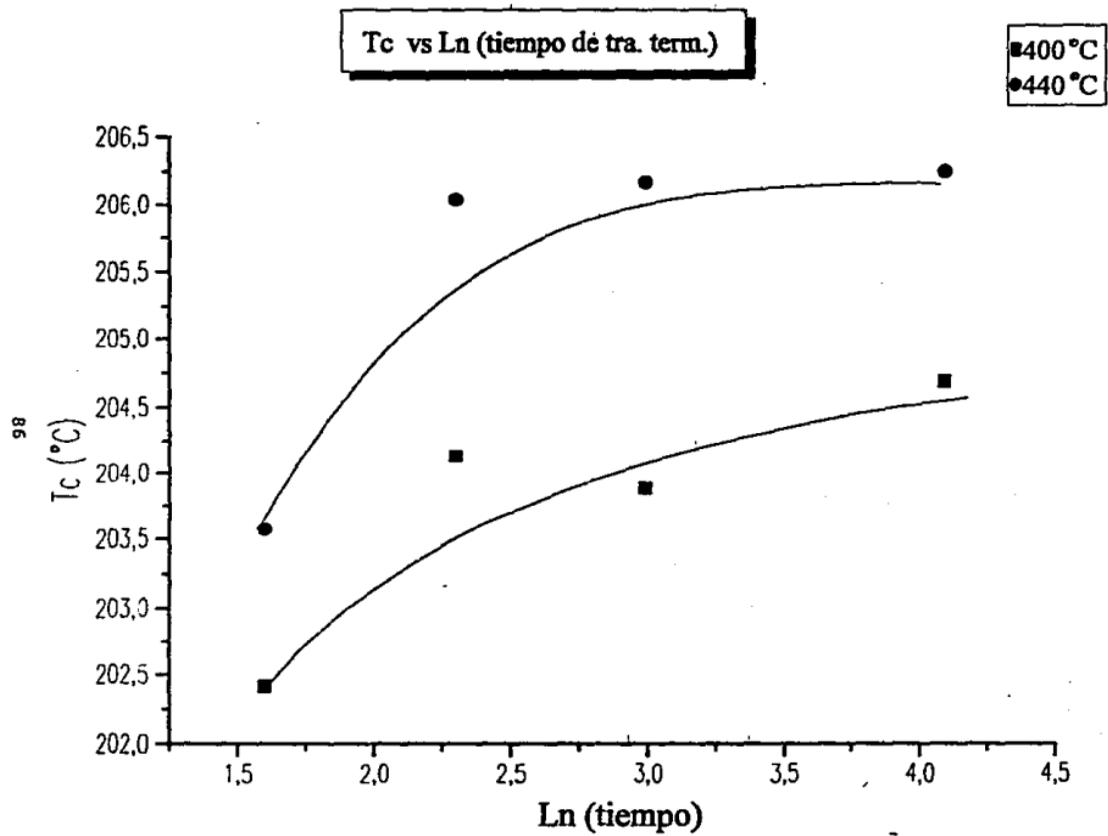


Figura 39. Tc como función de ln t para 400°C y 440°C

Por consiguiente, es otro el mecanismo que explica el incremento de T_C a 400 °C y 440°C.

Otra posible forma de incrementar T_C en sistemas amorfos FeCoBSi es resultado del cambio en la composición Fe-Co del material (Luborsky:"Amorphous Ferromagnets". 1a. ed. ED. North Holland Publishing Company. Netherlands. 1980); al aumentar el contenido de Fe en un amorfo CoFeBSi con contenido de Fe menor a 40% at, como es el caso del sistema amorfo estudiado, la temperatura de Curie incrementa su valor. La figura 40 muestra este comportamiento de T_C en función del contenido (x) Fe-Co del material

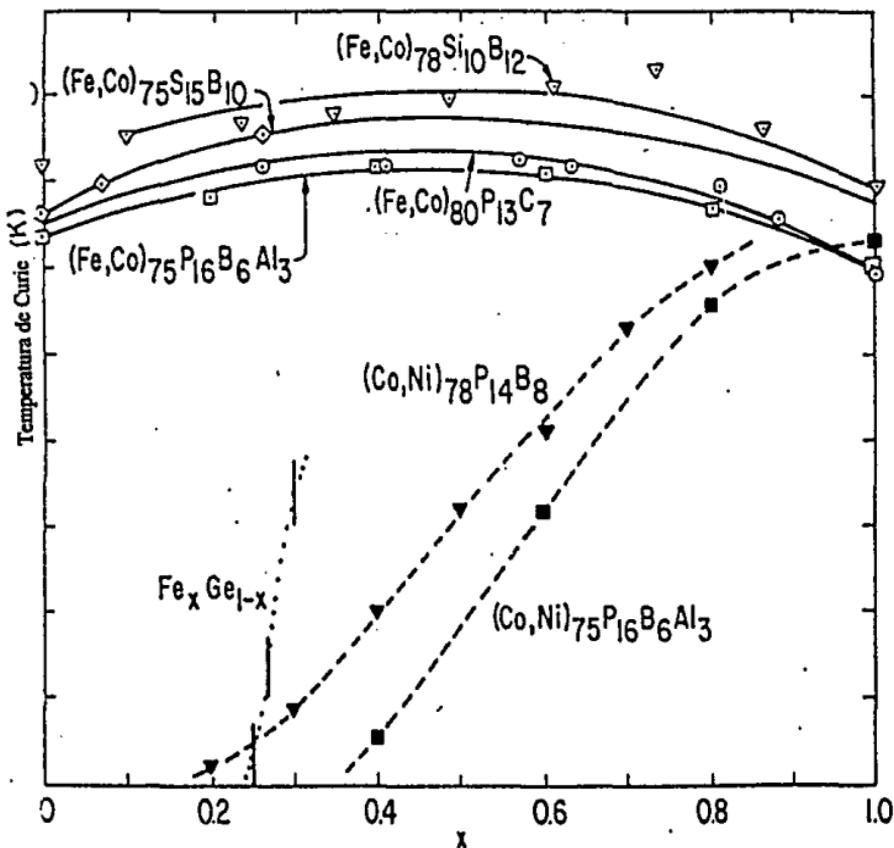


Figura 40. Comportamiento de la temperatura de Curie con el contenido de Fe-Co en aleaciones $(FeCo)_xBSi$

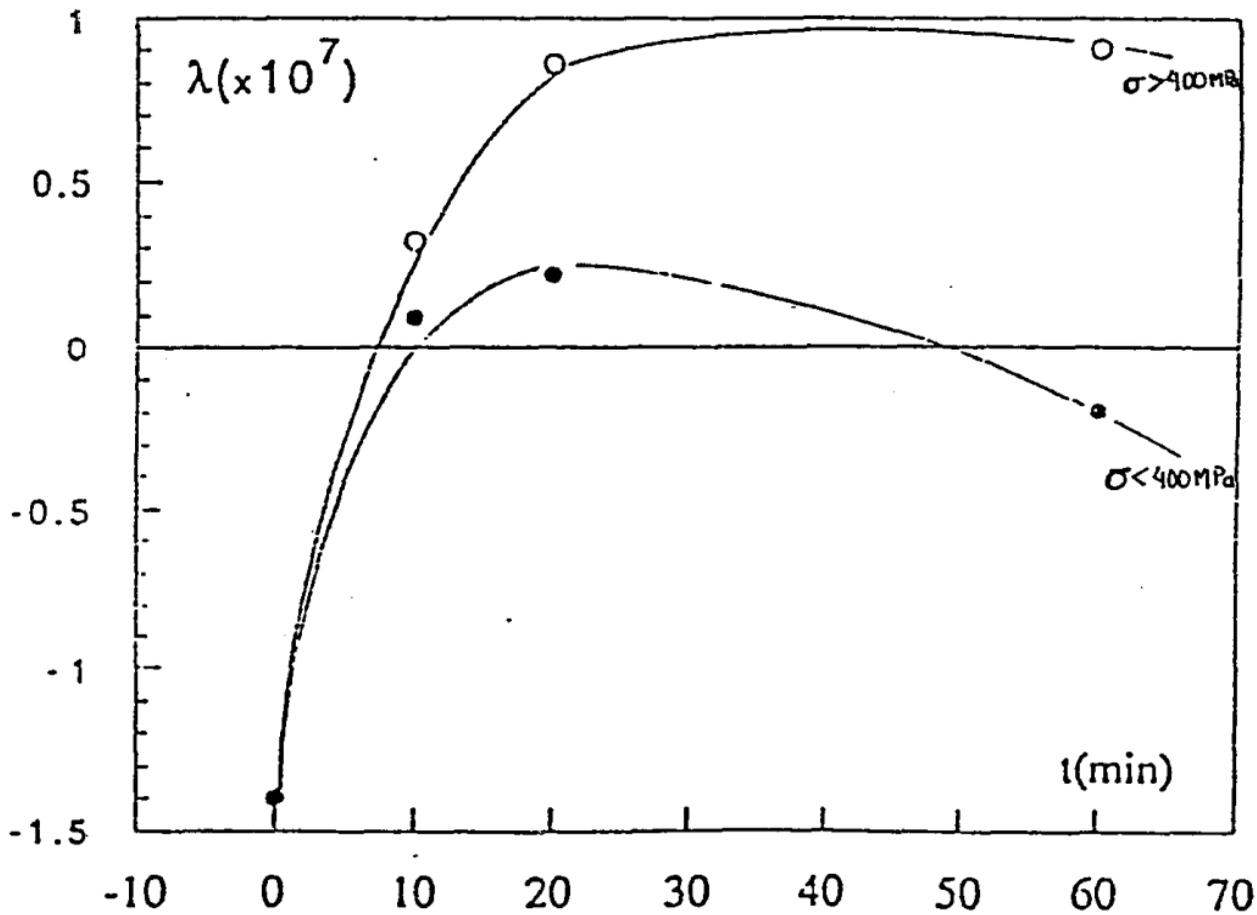
Los resultados de microscopía muestran que durante la cristalización de las fases ricas en cobalto no aparece fase alguna de Fe (hasta 60 minutos), lo que nos indica que como sólo cristaliza cobalto, queda una fase amorfa residual que se

enriquece en Fe, y por tanto, al haber un cambio en la composición Co-Fe en la fase residual amorfa respecto al sistema original CoFeBSi, la temperatura de Curie aumenta como consecuencia de este cambio en composición.

Así pues, el aumento de T_C para 400°C y 440°C es consecuencia del proceso mismo de nanocrystalización, el cual a su vez da como resultado un material compuesto: nanocristales ricos en Co inmersos en una fase residual amorfa con mayor contenido en Fe que el inicial.

Otra evidencia que confirma esta forma de nanocrystalizar del amorfo estudiado, se encuentra en las variaciones de la magnetostricción λ_S reportada por R. Valenzuela y J. González para el mismo sistema amorfo $Co_{66}Fe_4Mo_2Si_{16}B_{12}$ (2). En dicho trabajo se reporta un valor de $\lambda_S = -0.14 \times 10^{-6}$ para el estado inicial amorfo. Sin embargo, λ_S para muestras recocidas a 673 K muestra un comportamiento dividido en dos partes: una para tensiones (σ) aplicadas al material menores a 400 MPa y otra para tensiones mayores a 400 MPa (para medir λ_S se requiere aplicar una tensión σ al material). Estas componentes se muestran como función del tiempo de recocido (t) en la figura 41. Conforme t aumenta, la separación entre las componentes de λ_S aumenta también. La componente de λ_S para $\sigma < 400$ MPa muestra cambios de signo, en tanto que para $\sigma > 400$ MPa, después de subir λ_S permanece aproximadamente constante

Figura 41. Evolución de la dos componentes de λ_s con el tiempo de tratamiento térmico



Estas variaciones de λ_s como resultado del recocido se explican en base a la evolución de la fracción de volumen relativo de la fase cristalina y la matriz residual amorfa, como sigue: λ_s en términos de la fracción de volumen cristalino (U_x), λ_{sc} (λ_s para la fase cristalina), λ_{sa} (λ_s para la fase amorfa) se escribe así:

$$\lambda_s = U_x \lambda_{sc} + (1 - U_x) \lambda_{sa} \quad (19)$$

En esta ecuación, λ_{sc} permanece sin cambios debido a que el tratamiento térmico sólo aumenta la fracción cristalina U_x . λ_{sa} en cambio muestra un valor inicial negativo (fase amorfa del sistema rica en Co que tiene $\lambda_s < 0$) que va disminuyendo hasta cambiar de signo conforme aumenta la cristalización, lo que se entiende al considerar el cambio en composición de la fase amorfa residual que pierde contenido en Co y en el que comienza a aumentar el contenido en Fe (λ_s para aleaciones ricas en Fe es positiva).

Una vez entendido el proceso de nanocristalización a partir de la matriz amorfa original, es posible explicar la permeabilidad inicial tan alta observada entre 5 y 20 minutos de tratamiento térmico(1): La presencia de los nanocristales contribuye a una disminución de la anisotropía magnética del material, ya que si bien las fases cristalinas a base de cobalto poseen un cierto valor de anisotropía magnetocristalina (esto es, presentan un eje de más fácil magnetización), el que aparezcan en forma desordenada y al azar en la matriz amorfa (hecho corroborado por los patrones de difracción, en donde los puntos aparecen esparcidos formando

anillos), destruye toda posibilidad de resultar en un efecto cooperativo que aumente la anisotropía. Esta disminución de la anisotropía hace que no haya dirección privilegiada alguna en el material nanocristalizado, por lo que las paredes magnéticas pueden desplazarse o deformarse sin dificultad, lo que se traduce en permeabilidad inicial alta.

La disminución de la anisotropía afecta también la longitud de intercambio entre espines. Esta interacción de intercambio coincide con el ancho de las paredes de Bloch (L) que como ya se mencionó en la parte de conceptos magnéticos básicos, está relacionado con la anisotropía (K) y la constante de intercambio (G) de la siguiente forma: $L=(G/K)^{1/2}$ (ec. 6). Para sistemas ferrocristalinos como el fierro, este ancho es del orden de entre 40.8nm y 51.6 nm. Para cobalto es del orden de 17nm (17) . Al disminuir K , L aumenta, dando como resultado que la unidad de interacción L rebasa la longitud de los nanocristales y al ser estas fases cristalinas ferromagnéticas (18) la interacción de intercambio entre espines no se altera, sino que ignora la presencia de los nanocristales. Este efecto facilita el movimiento de las paredes de Bloch, lo que contribuye al incremento de permeabilidad inicial .

Para más de 20 minutos, el aumento en el tamaño de grano rebasa la longitud de intercambio entre espines, lo que destruye dicha interacción de intercambio. Además, el incremento en el número de cristales presentes provoca la aparición de fronteras de grano que actúan como puntos de anclaje de las paredes magnéticas. Ambos efectos dificultan el movimiento de las paredes magnéticas, provocando así la disminución de la permeabilidad inicial.

CONCLUSIONES.

-Los nanocristales para tratamientos térmicos a 400°C que se observan desde los 10 minutos de recocido, son fases cristalinas a base de cobalto.(Co₃B, Co-α y Co-β, fundamentalmente).

-El tamaño de grano es del orden de 15 nm para 20 min. de recocido, y no rebasa los 20 nm para los 60 min. de tratamiento térmico.

-Hasta 60 min. no cristaliza fase alguna de Fe.

-La matriz residual amorfa alrededor de los granos de cobalto es más rica en Fe que la fase amorfa inicial.

-Este cambio en el contenido de hierro en la fase amorfa se refleja en el aumento de T_C y en las variaciones de λ₃.

-Al estar orientados aleatoriamente, los nanocristales contribuyen a una disminución de la anisotropía, y al ser tan pequeños son ignorados por la longitud de intercambio entre espines, lo que facilita el movimiento de las paredes de Bloch (Lo que a su vez se traduce en la alta permeabilidad inicial).

REFERENCIAS.

1. P. Quintana, E. Amano, R. Valenzuela, J.T.S. Irvine. J. Appl. Phys. 1994 (En prensa)
2. J. González and R. Valenzuela. I.E.E.E. Trans. Mag. (Submitted)
3. P. Chaudari, C. Giessen and D. Turnbull. Scien. Amer. 45, (1980) 98.
4. P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement. J. Appl. Phys. 31 (1960) 1136.
5. F. E. Werner, and A. R. Marder. TMS-AIME. Metals Park. 1 (1981)
6. A. I. Gubanov. Fiz. Tver. Tel. 2 (1960) 502.
7. S. Mader and A.S. Nowick. Appl. Phys. Lett. 7 (1965) 57
8. P. Duwez and S. C. H. J. Appl. Phys. 38 (1967) 4096
9. G.E. Fish: "Rapidly Solidified Materials".
10. G.E. Fish. I.E.E.E. Trans. Mag. 21 (1985) 1996.
11. R. Valenzuela and J.T.S. Irvine. J. Appl. Phys. 72 (1992) 1486.
12. P. Quintana, E. Amano, R. Valenzuela. Mat. Sci. and Engin. (En prensa).
13. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi. J. Appl. Phys. 64 (10) 1988.
14. P. Altuzar and R. Valenzuela. Mat. Lett. 11 (1991) 101.
15. C. J. Davison and L. H. Germer. Phys. Rev. 30, 705, (1927)
16. D.X. Li. Mat. Lett. 18 (1993) 29-34.
17. Chen C. W. "Magnetism and Metallurgy of soft magnetic materials". 1a. ed. Wohlfarth Editor. Netherlands, 1977
18. W. Koster and W. Mulfinger. Zeits. Metallkunde 30, 9 (1938)

BIBLIOGRAFIA.

Cullity, B.D. "Introduction to Magnetic Materials" 1a. Ed. ED. Addison-Wesley. U. S. A. 1972.

De la Peña, Luis."Introducción a la mecánica cuántica".2a.ed. Fondo de cultura económica.México.1991.

Fish, G.E.. "Rapidly Solidified Magnetic Materials".

Kittel, Charles. "Introducción a la física del estado sólido".4a. ed. ED Reverté. España 1981.

J. R. Reitz, F. J. Milford, R. W. Christy. "Fundamentos de la teoría electromagnética". 3a. ed. ED.Adison-Wesley. México 1986.

Wohlfarth, E.P."Ferromagnetic Materials".1a ed. North Holland Publishing Company. Cap.6:"Amorphous Ferromagnets".F.E. Luborsky. Holanda, 1980.

Wischnitzer, Saul."Introduction to Electron Microscopy".3a. ed. ED.Pergamon Pres.Gran Bretaña, 1988.

Zemansky, M.W. "Calor y Termodinámica".6a. ed. ED. Mc GrawHill.México, 1990.