



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Preparación y caracterización de
aleaciones amorfas FeNbCoB”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚGICO

P R E S E N T A :

Rafael Landa Mejía



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof.	Guillermo Fausto Salas Banuet
Secretario: Prof.	José Guadalupe Ramírez Vieyra
Vocal: Prof.	José Israel Betancourt Reyes
1 ^{er.} Suplente: Prof.	Maria del Pilar Gutiérrez Amador
2 ^{do.} Suplente:	Prof. Raúl Alejandro Valenzuela Monjaras

Lugar donde se realizó la tesis:
Instituto de Investigaciones en Materiales edificio B, UNAM

Asesor del Tema

Dr. José Israel Betancourt Reyes

Sustentante

Rafael Landa Mejía

DEDICATORIA

Este trabajo esta dedicado a la persona más importante de mi vida: Mi madre Beatriz Mejía S. a la cual le agradezco infinitamente su apoyo y dedicación en mi formación personal y académica.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todos mis profesores por la dedicación y el tiempo invertido en la transmisión de sus conocimientos.

Agradezco a Sergio Franco por compartir su amistad conmigo durante tantos años.

Agradezco a Alejandra Regules por haber compartido conmigo muchos momentos gratos.

Agradezco a toda mi familia por el apoyo brindado.

Agradezco a todos mis amigos y compañeros de la Facultad de Química por haberme brindado su amistad y compañía.

Agradezco a mi asesor el Dr. José Israel Betancourt Reyes por la dirección en este trabajo de Tesis.

Agradezco al Instituto de Investigación en Materiales por la facilitación en el uso de sus instalaciones y al siguiente personal por haberme prestado sus servicios:

Raúl Ortega, a, Francisco Sánchez, Esteban Fragoso, y Beatriz Baños

INDICE

	Pag.
Introducción.....	1
Resumen.....	2
Objetivo.....	3
Hipótesis.....	3
1. Conceptos Básicos. Definición de Material amorfo.	4
1.1.1. Modelos Geométricos para el estudio amorfo.	4
1.1.2. Criterios para la formación de materiales amorfos.	7
1.1.3. La temperatura de transición vítrea (Tg).	8
1.1.4. La habilidad para la formación vítrea.	12
1.2. Preparación de materiales Amorfos.....	13
1.2.1. Solidificación Ultrarrápida (melt spinning).....	13
1.3. Aplicaciones de Materiales Amorfos.....	16
2. Propiedades Magnéticas de Materiales.....	17
2.1 Definiciones y ecuaciones básicas.....	17
Magnetización (M), campo externo (H),	
Permeabilidad magnética (μ),	
Susceptibilidad magnética (x_m)	
Relación $\mu(M,H)$, $\mu(x_m)$.	
Tipos de materiales magnéticos	
2.2 Interacción de intercambio y anisotropía magnética.....	22
2.3 Dominios Magnéticos e Histeresis 106.....	25
2.4 La Temperatura de Curie (Tc).....	29
3. Materiales Amorfos Magnéticos.....	31
4. Técnicas Experimentales.....	36
4.1 Preparación de aleaciones	36
4.2 Solidificación ultrarrápida.....	36
4.3 difracción de rayos-X.....	38
4.4 Análisis térmico DSC y DTA.....	39
4.5 Magnetometria de muestra vibrante.....	43
4.6 Espectroscopia de impedancias.....	45
4.7 Ensayo de tensión.....	48
4.8 Ensayo de dureza.....	48
5. Resultados y discusión.....	49
5.1 Caracterización microestructural.....	49
5.2 Propiedades magnéticas VSM, Tc, EI.....	52
5.3 Propiedades Mecánicas. HV, E.	60
Conclusiones.....	63
Bibliografía.....	64

INTRODUCCIÓN

Un material amorfo o vidrio metálico es aquel que no tiene orden traslacional de largo alcance. Sin embargo, esta ausencia de periodicidad no excluye que las posiciones atómicas guarden cierto orden en el corto alcance, ya que existe un alto grado local de correlación entre las posiciones atómicas: el número de vecinos más próximos a cada átomo tiende a ser el mismo, o bien, los ángulos que forman los enlaces entre los átomos vecinos próximos es el mismo también. Las primeras aleaciones amorfas fueron obtenidas por temple de la fase gaseosa o por electrodeposición en los años 50, mientras que la primera aleación amorfa obtenida por temple de la fase líquida fue reportada por Klement en 1960. En esa misma década, se obtuvo también la primera aleación amorfa ferromagnética: $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$. En general, los materiales amorfos tienen aplicaciones en: electrografía, películas delgadas para electrónicos, celdas solares fotovoltaicas, transformadores, sensores magnéticos y transductores, cabezas magnéticas, blindaje magnético y magnetómetros.

Por su parte, el estudio de las aleaciones amorfas magnéticas es interesante debido a que dichos materiales presentan en general un bajo campo coercitivo H_c , una alta magnetización de saturación M_s y una alta permeabilidad magnética μ , todas ellas propiedades óptimas de materiales magnéticos “suaves”. Estas cualidades se deben en general a la ausencia de defectos típicamente cristalinos, tales como: límite de grano y dislocaciones, ya que estos defectos dificultan el movimiento de las paredes magnéticas. Además, el desorden químico propio de la estructura vítrea (amorfa) incrementa la resistividad hasta en tres veces más que las aleaciones cristalinas convencionales. Por su parte en las aleaciones amorfas en la forma de cinta metálica muy delgada, los espesores reducidos contribuyen a la reducción en disipación por corrientes de Eddy. Además de estas propiedades magnéticas favorables hay que mencionar que en general, las aleaciones amorfas presentan excelentes propiedades mecánicas (altas durezas y módulos de Young grandes), y una gran resistencia a la corrosión, lo que permite su

aplicación como transductores mecánicos-magnéticos en condiciones de desgaste.

En este trabajo de tesis se estudió el efecto en el aumento del contenido de cobalto en las propiedades mecánicas y magnéticas de la serie de aleaciones: $\text{Fe}_{52-x}\text{Co}_{10+x}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ ($x=0,12,24,36$), en la que el alto contenido de boro supone una mejor habilidad para la formación vítrea.

RESUMEN

Bajo la supervisión del Dr. José Israel Betancourt Reyes, en el siguiente trabajo de tesis se estudiaron las propiedades mecánicas y magnéticas de la serie de aleaciones amorfas:

$\text{Fe}_{52-x}\text{Co}_{10+x}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ ($x=0,12,24,36$).

Las aleaciones fueron obtenidas en forma de cintas por la técnica de "melt spinning", las cintas obtenidas tuvieron espesores promedio de 23 μm a 33 μm , y longitudes variables de 1 cm hasta 12 cm.

Para las propiedades mecánicas se determinaron esencialmente la dureza y el módulo de Young (E) con un microdurometro Vickers y ensayos de tensión respectivamente.

En cuanto a las propiedades magnéticas se obtuvo: la magnetización de saturación y el campo coercitivo, mediante los lazos de histéresis obtenidos con la técnica de magnetometría de muestra vibrante, la temperatura de curie mediante el análisis de las curvas de termogravimetría (con un imán acoplado para materiales ferromagnéticos), la permeabilidad real μ_{re} y la permeabilidad imaginaria μ_{im} en función de la frecuencia y la frecuencia de relajación, estos últimos parámetros son obtenidos de las curvas realizadas con la técnica conocida como espectroscopia de impedancias.

OBJETIVO

Estudiar la variación de propiedades mecánicas y magnéticas en función del contenido de cobalto en la serie de aleaciones $\text{Fe}_{52-x}\text{Co}_{10+x}\text{Nb}_8\text{B}_{30}$ ($x=0,12,24,36$). Dado que el proceso de difusión atómica influye de manera importante en la solidificación de aleaciones debido a que determina en gran medida la microestructura, y esta a su vez las propiedades magnéticas y mecánicas. Esta difusión se ve afectada en gran medida por la diferencia en radios atómicos de las diferentes especies atómicas en la aleación, de manera tal que al introducir elementos de radios atómicos similares (Fe y Co) se esperan obtener aleaciones amorfas con buenas propiedades mecánicas y magnéticas.

HIPOTESIS

La elaboración de aleaciones amorfas da como resultado una estructura sumamente metaestable además de no presentar los defectos de sus contrapartes cristalinas como lo son los límites de grano y dislocaciones. Como consecuencia de estas características, las propiedades mecánicas deben ser elevadas. Por otro lado se sabe que el elemento Co desestabiliza térmicamente a las aleaciones amorfas, entonces al aumentar el contenido de Co se espera ver una disminución en la temperatura de cristalización T_x y la temperatura de Curie T_c . En cuanto a la magnetización de saturación, las aleaciones base hierro son las que presentan una mayor magnetización de saturación M_s (ya que $M_s^{\text{Fe}} = 2.2$ T) mientras que $M_s^{\text{Co}} = 1.79$ T y en consecuencia, la M_s debe disminuir conforme aumenta la proporción de Co-Fe en las aleaciones. Como se ha podido observar en otros estudios el campo coercitivo H_c , no presenta una dependencia marcada a la composición química, entonces no se espera ver gran variación y dependencia alguna del H_c en las diferentes aleaciones amorfas elaboradas.

1. MATERIALES AMORFOS

Un material amorfo o vidrio metálico es aquel que no tiene orden traslacional de largo alcance, aunque puede presentar cierto arreglo a corto alcance. Los materiales amorfos son fases metaestables, lo que genera en muchos casos propiedades (mecánicas, térmicas y magnéticas entre otras) significativamente diferentes a las de un material cristalino. Sin embargo, esta ausencia de periodicidad no excluye que las posiciones atómicas guarden cierto orden en el corto alcance, ya que existe un alto grado local de correlación entre las posiciones atómicas: el número de vecinos próximos a cada átomo es el mismo, o bien, los ángulos que forman los enlaces entre los átomos vecinos próximos es el mismo también [1]. Para la formación del material amorfo se necesita una gran velocidad de enfriamiento de al menos 10^6 °C/s para varios casos, pero estudios recientes muestran que a velocidades de enfriamiento del orden de 10^2 °C/s también producen aleaciones amorfas [2].

1.1.1 Modelos Geométricos para el estudio amorfo

El estudio del amorfo puede describirse en base a modelos geométricos, los cuales pueden ser: aglomerados de microcristales y amorfos, o modelos de empaquetamiento denso aleatorio. Los modelos microcristalinos para sólidos amorfos han sido propuestos como sistemas poliatómicos por Valenkov y Porai Koshits [3] y los sistemas monoatómicos por Mott y Gurney [3]. La mayor desventaja de estos modelos es que no describen las configuraciones en los enlaces cristalinos ni la correlación entre las orientaciones cristalinas. Las funciones de distribuciones calculadas por los modelos microcristalinos comparadas con datos experimentales son menos satisfactorias que aquellas obtenidas por los modelos de empaquetamiento denso aleatorio [3].

El 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 si en forma aleatoria, sin orden. Cada uno de estos microcristales incluyen alrededor de 100 átomos solamente. Cada cristal miniatura (como el que se muestra en la figura 1.1)

está disperso y orientado totalmente al azar, sin que pueda discernirse orden de largo alcance alguno.

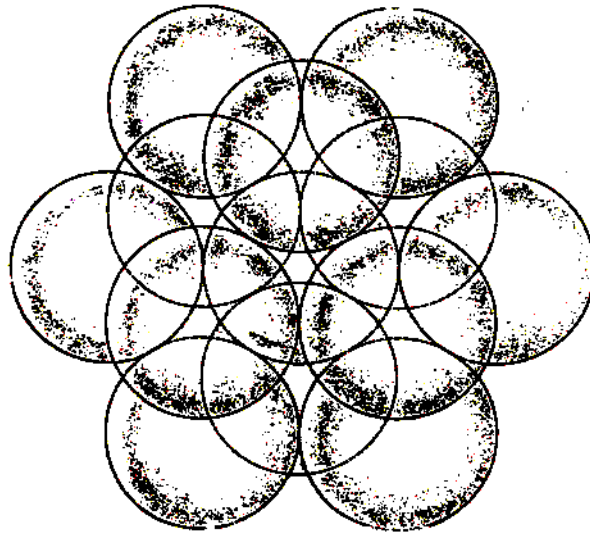


Fig 1.1 El modelo microcristalino supone que el amorfo está hecho de muchos racimos de pequeñísimos cristales.

Por su parte, el modelo de empaquetamiento denso aleatorio considerando los átomos como esferas duras y asume un orden de corto alcance. En este modelo se trata de pegar esferas unas con otras para ir formando racimos compactos. Los primeros cuatro forman un tetraedro regular (como se muestra en la figura 1.2 luego a ese tetraedro se le une con otro tetraedro y sucesivamente hasta conformar la unión de 5 tetraedros con esferas duras en cada punta de los tetraedros). 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 estructura amorfa resultante está hecha de unidades tetraédricas pegadas al azar.

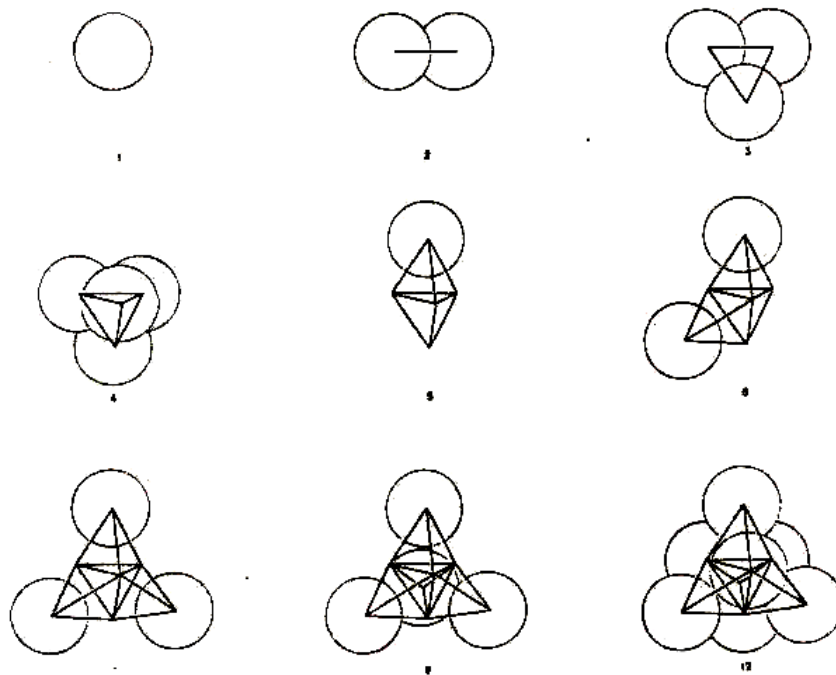


Fig. 1.2 El modelo de empaquetamiento denso aleatorio se construye ensamblando esferas duras en una configuración compacta.

Otro tipo de modelo geométrico para la formación de estructuras amorfas es el modelo poliédrico. Se trata ahora de pegar átomos juntos en arreglo regular pero no periódico (ver figura 1.3). Para racimos de hasta 50 átomos, es posible mostrar que tal configuración tiene energía libre mas baja que cualquier configuración cristalina equivalente. Sin embargo, al interconectar los racimos para originar el sólido, la estructura al considerarse como un todo, suma una energía libre mayor que la de su contraparte cristalina (por esta razón, el estado amorfo es metaestable). Estos modelos tienen una importante limitación: Describen materiales de un solo componente (puros).

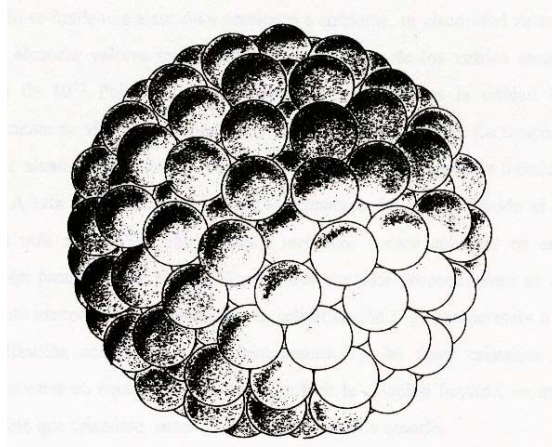


Fig. 1.3 El modelo poliédrico conjunta átomos en racimos que configuran un arreglo regular pero no periódico.

También se han reportado simulaciones de estructuras amorfas mediante técnicas de dinámica-molecular (DM). En este método, los átomos constituyentes son distribuidos en una caja con una condición de frontera periódica, y las ecuaciones de Newton para el momento atómico se resuelven asumiendo apropiadamente pares potenciales interatómicos de corto alcance. El enfriamiento rápido es simulado por reducción de la energía cinética, la cual es proporcional a la temperatura, a intervalos constantes de tiempo, bajo la condición de que la presión o el volumen son constantes. El método simula la formación de la estructura amorfa de acuerdo con estos principios físicos [4].

1.1.2 Criterios para la formación de materiales amorfos

Para la formación de materiales amorfos se han propuesto dos criterios: el estructural y el cinético. El estructural se refiere al arreglo geométrico atómico, enlaces y el efecto del tamaño del átomo. El criterio cinético considera la velocidad de enfriamiento relativa a la cinética de cristalización. Este criterio fue propuesto por Turnbull y Coehen [3]. En cualquier caso la pregunta que se debe hacer para la formación de un material amorfo es: ¿que tan rápido debemos enfriar el líquido para prevenir la cristalización?. La respuesta está basada en el enlace químico y la estructura química, la cual implica indirectamente las características estructurales que inhiben la nucleación o el crecimiento de la fase cristalina.

Criterio Cinético

Turnbull adopto la teoría de nucleación homogénea estimando cuantitativamente las condiciones para la formación del material amorfo. La frecuencia I ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) de nucleación homogénea para metales normales se puede expresar como [3]:

$$I \approx \frac{10^{30}}{\eta} \exp\left(-b\alpha^3\beta / T_r\Delta T_r^2\right) \quad (1.1)$$

Donde η es la viscosidad, b es un factor de forma ($16\pi/3$ para núcleos esféricos), T_r es la temperatura reducida ($T_r = T_g/T_m$ donde T_m es la temperatura de fusión y T_g es la temperatura de transición vítrea); y ΔT_r es igual a

$$\Delta T_r = 1 - T_r \quad (1.2)$$

α y β son parámetros adimensionales relacionados con la tensión interfacial líquido-cristal σ y la entropía de fusión ΔS_f de la siguiente manera:

$$\alpha = (N_0 V)^{1/3} \sigma / \Delta H_f \quad \text{y} \quad (1.3)$$

$$\beta = \Delta S_f / R \quad (1.4)$$

Donde N_0 es el número de Avogadro, V es el volumen molar en el cristal ΔH_f es el calor de fusión molar y R la constante de los gases.

Turnbull concluyó que para $\alpha\beta^{1/3} = 0.9$ el líquido tendrá la capacidad de formar un material amorfo, mientras que para $\alpha\beta^{1/3} < 0.25$ sería imposible impedir la cristalización. Conforme aumenta β la tendencia a formar materiales amorfos aumenta. β es cercana a 1 mientras que α tiene valores típicos de 0.4 a 0.5 para materiales metálicos. Experimentalmente las velocidades de enfriamiento para obtener materiales amorfos se ha estimado hasta 10^{10} K/s para elementos metálicos puros, y del orden de 10^6 K/s para varias aleaciones [3].

1.1.3 Temperatura de transición vítrea

Considérese ahora un experimento en el que se efectúe el enfriamiento de la fase vapor de un material, su condensación en el estado líquido y finalmente su solidificación (todo el proceso a presión constante). Un seguimiento adecuado

de este experimento puede hacerse en una grafica volumen vs temperatura como la que se muestra en la figura 1.4.

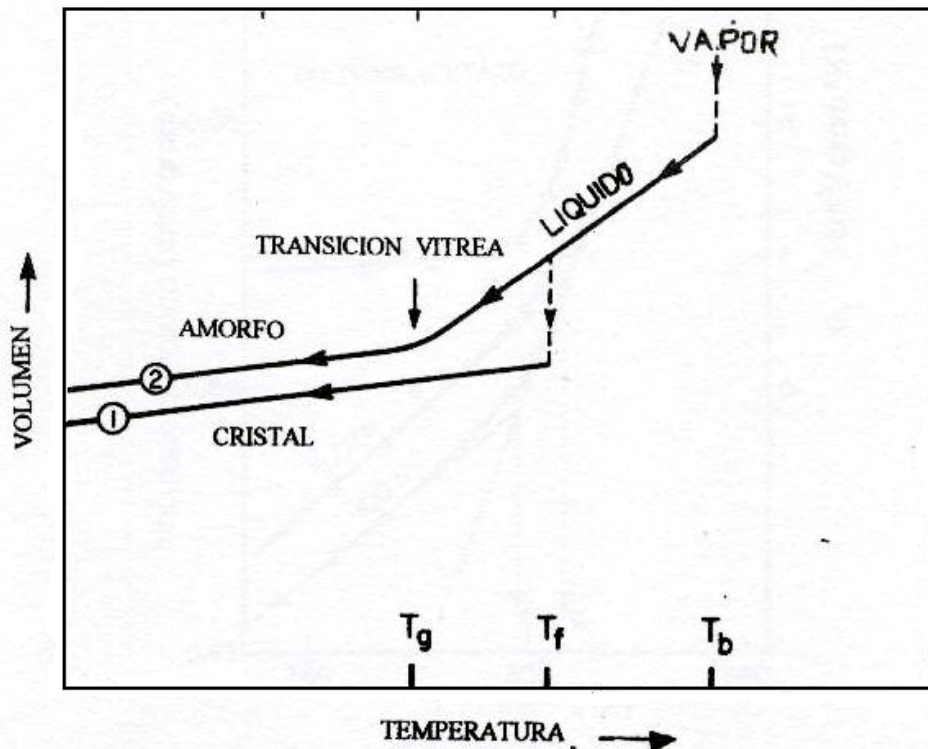


Fig. 1.4 Diagrama volumen-temperatura mostrando las rutas de cristalización y transición vítrea.

Un primer cambio drástico en la gráfica nos indica el cambio de fase vapor-líquido a la temperatura de ebullición T_b . Al continuar el enfriamiento tendrá lugar la transición líquido-sólido en dos formas posibles:

1. De manera discontinua, para dar como resultado un sólido cristalino.
2. De manera continua, lo que permite la formación de un sólido amorfo.

Estas dos formas de solidificar están indicadas en la figura anterior con los números 1 y 2 respectivamente. El primer caso ocurre a la temperatura de solidificación T_s y está caracterizado por una disminución abrupta de volumen al efectuarse la transición líquido-sólido cristalino. Cuando el enfriamiento tiene lugar lo suficientemente rápido, la ruta 2 es la que se sigue para la solidificación al alcanzarse la temperatura de transición vítrea T_g . en este caso, no hay una discontinuidad en el volumen, ya que se observa una expansión térmica lenta característica de la formación de un sólido amorfo.

La temperatura de transición vítrea depende de la rapidez de enfriamiento, como se puede observar en la siguiente figura, donde la gráfica $V(T)$ corresponde al amorfo orgánico polivinilacetano ($\text{CH}_2\text{CHOOCCH}_3$):

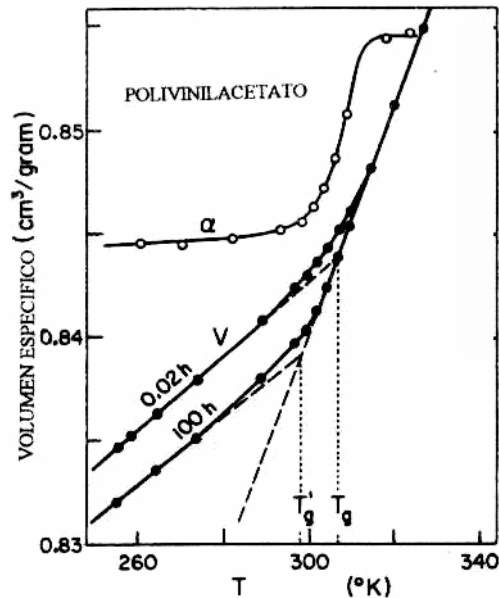


Fig 1.5 Curva volumen-temperatura de un material orgánico en la vecindad de la transición vítrea.

El tiempo indicado en cada curva se refiere al tiempo transcurrido desde que el material estaba a una temperatura inicial muy superior a T_g , hasta alcanzar cada temperatura T señalada. Se tiene también el cambio en el coeficiente de expansión térmica (para la muestra de mayor rapidez de enfriamiento 0.02 h) que para el caso de la transición vítrea, no presenta una forma abrupta.

Para clasificar esta transición vítrea, es útil observar los cambios en el calor específico a presión constante (C_p), el cual da la medida del calor absorbido por la muestra a un aumento en la temperatura, y está dado por la siguiente expresión:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (1.5)$$

Con dQ como el calor absorbido por unidad de masa de material debido al cambio de temperatura dT y S la entropía del material. En la siguiente figura, se muestra $C_p(T)$ para el amorfo As_2S_3 :

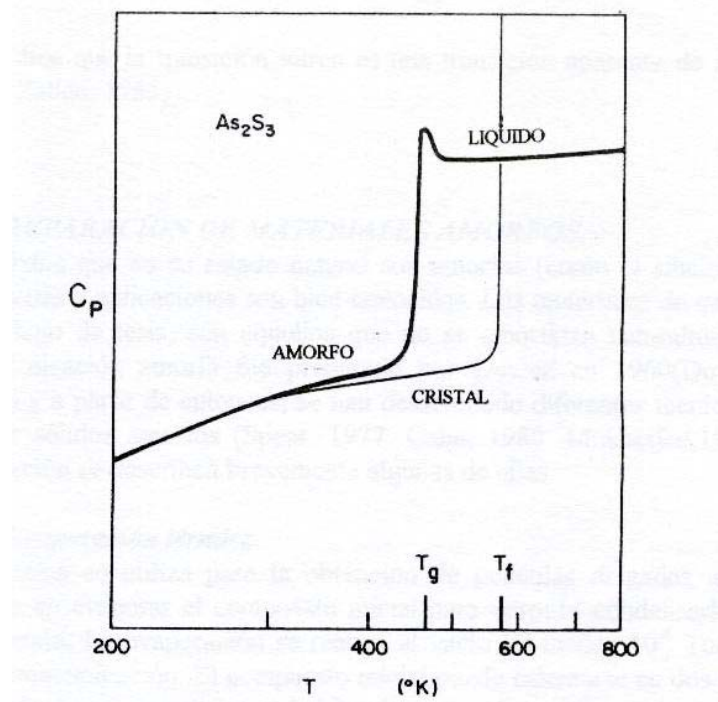


Fig 1.6 Calor específico para las formas cristalina, amorfa y líquida de As_2S_3 .

En ella observamos con claridad el escalón que ocurre en T_g . A diferencia de lo que sucede con el material cristalino, donde a la temperatura de fusión T_f , C_p diverge debido al calor de fusión necesario para completar el cambio de fase (en efecto, dQ es finito pero $dT = 0$ durante la transición) cristal líquido. En la transición vítrea no hay calor latente que acompañe el paso amorfo-líquido, por lo que se podría considerar a la transición vítrea como transición de segundo orden.

Sin embargo, en una transición de segundo orden se involucran discontinuidades en las gráficas $V(T)$, $S(T)$, $\alpha(T)$, ó $C_p(T)$ en forma de picos agudos o escalones a una temperatura claramente definida, lo que no ocurre en la transición vítrea, ya que ésta se da en un pequeño intervalo de temperaturas más que un valor bien establecido de la misma. En la figura 1.5 para $\alpha(T)$ por ejemplo, no se tiene bien definido un escalón, de manera que se dice que la transición vítrea es una transición aparente de segundo orden.

1.1.4 La habilidad para la formación vítrea

La Habilidad para la formación vítrea (GFA por sus siglas en ingles) de un material puede definirse como la capacidad que tiene dicho material para alcanzar el estado vítreo o amorfo. La GFA puede cuantificarse de varias maneras. Por ejemplo, a través de la región de liquido superenfriado ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$) o a través de T_g/T_m , donde T_m es la temperatura de fusión de la aleación. La importancia de estos parámetros se ilustran en las fig. 1.7 y 1.8 los cuales muestran que la GFA es proporcional a ΔT_x o T_g/T_m , y a la rapidez critica de enfriamiento (R_c) y el espesor máximo t_{max} para la formación vítrea.

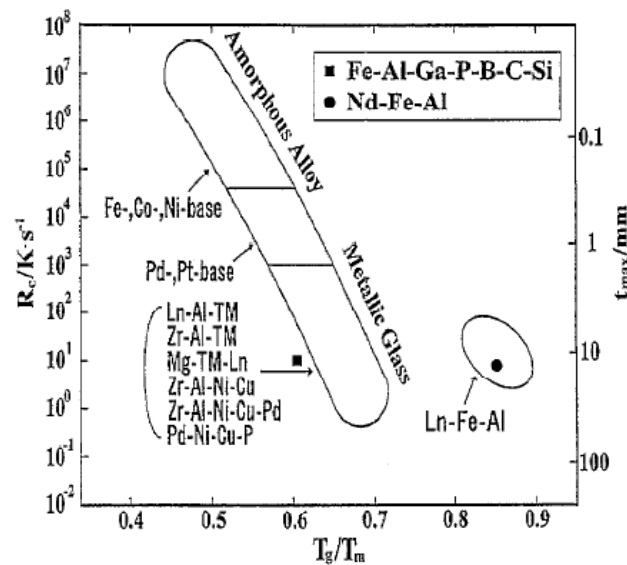


Fig 1.7 Relaciones entre la velocidad de enfriamiento critica (R_c), T_g/T_m y el espesor máximo para la formación vítrea (t_{max}) para aleaciones amorfas Fe-Al-Ga-P-B-C-Si y Nd-Fe-Al [5].

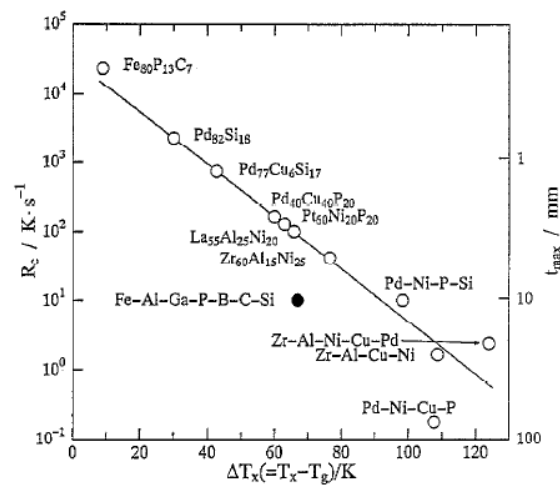


Fig. 1.8 Relación entre R_c y el intervalo de temperaturas de la región de líquido súper enfriado ΔT_x para aleaciones amorfas [5].

De acuerdo con la nucleación homogénea y las teorías de crecimiento de fases cristalinas esféricas desde el líquido súper enfriado [5], los factores dominantes en la GFA son: la viscosidad (η), α y β (ecuaciones 1.3 y 1.4 respectivamente). La dependencia de la GFA es de incrementar conforme incrementa η , α y β . Por su parte el valor de η está relacionado con T_g/T_m , mientras que los valores de α y β influyen en el valor de ΔT_x de aquí se nota la importancia de evaluar T_g/T_m . Los valores altos de T_g/T_m , y los valores altos de ΔT_x , resultan en una GFA alta. Grandes valores de T_g/T_m , también implican que la viscosidad del líquido súper enfriado incrementa drásticamente desde 10^1 a 10^{13} P en un rango entre T_m y T_x . Se cree que la razón para el incremento anormal de la viscosidad se debe a la formación de un alto grado de estructuras densamente empacadas aleatoriamente como resultado de una diferencia significativa en los radios atómicos y la alta negatividad de la naturaleza del enlace entre los elementos constituyentes [5].

1.2 Preparación de materiales Amorfos

Los materiales amorfos pueden obtenerse mediante diversas técnicas, entre las cuales se describen las siguientes

Solidificación ultrarrápida

El proceso conocido como “melt-spinning” se usa frecuentemente para producir aleaciones amorfas. Esta técnica permite un mejor control de las condiciones de preparación en comparación con otros métodos, y provee una mayor producción a gran escala. El esquema del método “melt-spinning” se muestra en la figura 1.9. La muestra se funde dentro de un tubo de cuarzo o un contenedor de alumina. Una vez fundida se inyecta a través de un orificio pequeño en la parte inferior hacia la superficie de una rueda la cual está girando a gran velocidad (típicamente a 3000 rpm). Esta rueda está hecha de cobre lo cual permite extraer una gran cantidad de calor. Adicionalmente la rueda se puede preenfriar con agua. La eyección de velocidad de la muestra fundida es controlada por presión de un gas inerte como argón o helio. Al contacto con la rueda giratoria el material fundido se solidifica a razón de 10^5 - 10^6 K/s, formando cintas metálicas muy delgadas de entre 10 y 60 μm de espesor, a velocidades tangenciales de 10 a 50 m/s.

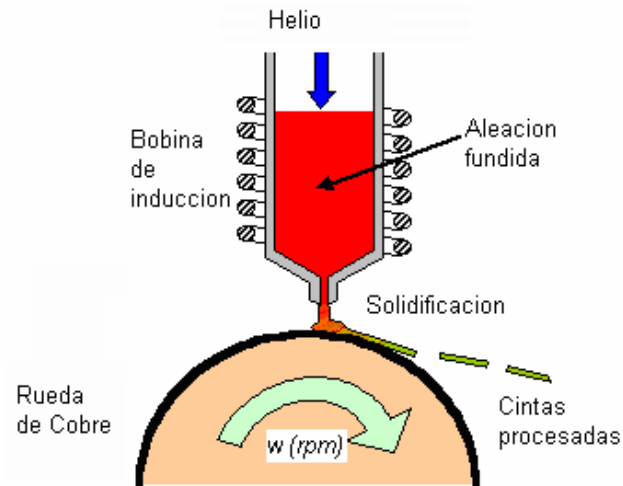


Fig. 1.9 Esquema del proceso "melt-spinning"

Método de templado de fase vapor.

Este método convierte directamente al material de forma gaseosa a sólida. Varias aleaciones amorfas que no pueden ser obtenidas por el enfriamiento rápido del material fundido son obtenidas por esta técnica. La deposición del vapor tiene que ser realizada en una atmósfera protectora para prevenir reacciones con oxígeno o nitrógeno. Este método está restringido a la producción de películas amorfas.

En este proceso el material es calentado por una resistencia, un haz de electrones o por un láser. Del material fundido se empiezan a liberar átomos en una cámara de vacío donde la presión de vapor tiene que ser lo suficientemente alta para obtener una velocidad razonable de deposición sobre un substrato frío. La mayoría de las aleaciones no evaporan congruentemente; esta desventaja hace que se tengan que usar varios sistemas que permitan calentar cada componente de la aleación por separado y controlar las presiones parciales de vapor independientemente. Esto se puede hacer en un sistema múltiple de evaporación por haz de electrones. El haz de electrones se puede producir mediante una pistola de electrones. El camino de haz de electrones es controlado por campos magnéticos y eléctricos. La presión de vapor de cada constituyente es controlada por un oscilador de cuarzo a través de la retroalimentación de la pistola de electrones. Generalmente el substrato

gira a fin de evitar heterogeneidades laterales de la película amorfa. Las velocidades de deposición son del orden de 10 a 50 nm/s. El espesor de una película de buena calidad esta por debajo de 0.3 μm . Películas mas gruesas tienden a variar en composición con el espesor debido a la dificultad de mantener constante las condiciones de deposición sobre periodos de tiempos largos.

Implantación Iónica

En este método se introducen átomos dentro de una superficie para modificar las propiedades del material. El uso de la implantación iónica provee la flexibilidad de introducir un amplio intervalo de especies atómicas y obtener concentraciones de impurezas y distribuciones de interés particular, las cuales no podrían obtenerse de otra forma. El mayor trabajo en la implantación iónica se hace en semiconductores y en algunos casos a metales.

La implantación iónica produce velocidades de enfriamiento grandes del orden de 10^{14} °C/s. Las capas amorfas se producen cuando la implantación iónica alcanza concentraciones del orden de 15%. Todos los sistemas de aleaciones formadoras de amorfo exhiben una solubilidad solididad limitada en el estado de equilibrio.

Técnica por "sputtering"

La técnica por "sputtering" también es conocida como técnica de implantación. En esta técnica un blanco es bombardeado con iones de un gas noble. Un plasma es generado por la diferencia de potencial la cual también acelera los iones del gas noble. Estos iones transfieren energía cinética a la superficie del blanco, liberando átomos de los diferentes constituyentes los cuales se depositan sobre un substrato formando así una película amorfa. Como gas noble se usa típicamente argón y sujeto a un voltaje de cientos de volts para generar un plasma. El campo magnético inducido por un magneto fijo por debajo del blanco confina el plasma, produciendo mayores velocidades de implantación. El substrato sirve como ánodo y en consecuencia, el plasma se esparce sobre todo el volumen entre el blanco y el substrato. Esta

configuración ánodo-cátodo para implantación de corriente directa y de radiofrecuencias se asocia con un alto bombardeo electrónico del sustrato.

Por “magnetron sputtering” a bajas presiones de argón se pueden producir películas a altas velocidades de deposición. La presión de gas, el gas usado y la distancia entre el objetivo y el sustrato son los factores dominantes para la calidad de la película producida mediante esta técnica. Las ventajas que presenta la técnica de “magnetron sputtering” son considerables para la producción de películas delgadas amorfas tales como películas de tierras raras-metal de transición, las cuales tienen aplicaciones en grabación óptica. Una desventaja de esta técnica es la presencia del gas usado para la producción del plasma, el cual es parcialmente incorporado en la película, Además los blancos de aleación son muy caros, y hay poca variedad para la variación de la concentración. Aunque esta última desventaja puede evitarse con el uso de sistemas de blancos múltiples.

1.3 Aplicaciones de Materiales Amorfos.

Los materiales amorfos tienen aplicaciones en: electrografía, películas delgadas para electrónicos, celdas solares fotovoltaicas y como materiales magnéticos. En electrografía se usan materiales amorfos tal como As_2Se_3 debido a que son materiales fotoconductivos los cuales pueden ser preparados en pequeñas hojas. Algunas películas delgadas de material amorfo se usan en transistores para circuitos electrónicos. El uso de materiales amorfos en celdas solares fotovoltaicas incrementa el tamaño de área activa permitiendo un menor uso de material y por consiguiente el reducir los costos. En estos dispositivos se suele usar Si amorfo.

Por su parte, las aplicaciones magnéticas incluyen: transformadores, sensores magnéticos y transductores, cabezas magnéticas, blindaje magnético y magnetómetros [6]. Generalmente en estas aplicaciones se aprovecha el hecho de que las aleaciones amorfas poseen alta resistividad eléctrica, alta resistencia mecánica, y buena resistencia a la corrosión.

2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE MATERIALES

2.1 Momento magnético y Magnetización

Las cantidades que definen la respuesta de un material a un campo magnético son el momento magnético (m) y la magnetización (M).

En general, el momento magnético de los átomos resulta del movimiento orbital del electrón en torno al núcleo y del movimiento de giro del electrón (o también conocido como espín) en torno a su propio eje [7]. En ambos movimientos circula una carga que produce un campo magnético equivalente al de un dipolo magnético.

El momento magnético está cuantizado y la unidad mínima de momento magnético posible se conoce como magnetón de Bohr, el cual está dado por:

$$m = -\frac{e\mu_0\hbar}{2m_e} = 1.165 \times 10^{-29} \text{ Wb/m} \quad (2.1)$$

donde e es la carga del electrón, m_e la masa del electrón, \hbar denota la constante de Planck dividida entre 2π y μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío.

La cantidad conocida como magnetización M , se define como el momento magnético por unidad de volumen de un sólido.

De la relación entre momento magnético y flujo magnético se puede conocer una relación simple entre la magnetización M y la inducción magnética B . En un magneto en forma de barra con un flujo magnético Φ en el centro, una longitud de dipolo l y con una sección transversal A se tiene un momento magnético dado por $m = \Phi l / \mu_0$. Entonces la magnetización está dada por [8]:

$$M = \frac{m}{Al} = \frac{\Phi}{\mu_0 A} = \frac{B}{\mu_0} \left[\frac{A}{m} \right] \quad (2.2)$$

En este caso, como no hay presentes corrientes eléctricas externas para generar un campo magnético externo, entonces la inducción magnética $B = \mu_0 M$. Podemos observar así que la magnetización M y el campo magnético H contribuyen a la inducción magnética en forma similar. Si la magnetización y el campo magnético están presentes las contribuciones se suman. Si los dipolos

m_i tienen orientaciones variables, cada componente de la magnetización M_j esta dada por la siguiente expresión:

$$M_j = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \cdot e_j}{V} \text{ Para } j = x, y, z \quad (2.3)$$

Donde e_j es el vector unitario y N el numero de dipolos en el volumen.

Magnetización de saturación

La magnetización de saturación M_0 de un material con n número de dipolos magnéticos atómicos, se obtiene cuando todos los momentos magnéticos atómicos presentes por unidad de volumen se alinean en forma paralela entre si de manera que:

$$M_0 = n \cdot m \quad (2.4)$$

Campo magnético

Un campo magnético se genera siempre que haya cargas eléctricas en movimiento, las cuales se deben a una corriente eléctrica circulando en un conductor. Un campo magnético también se genera por imanes permanentes. En este caso no hay corrientes eléctricas pero si hay momentos orbitales y de espín de electrones dentro del imán, llamados “corrientes Amperianas”, lo que provocan la magnetización dentro del material y un campo magnético exterior fijo. La unidad de campo magnético H es ampere por metro, en términos de corrientes eléctricas. El ampere por metro es la intensidad de campo producido por un bobina infinitamente larga conteniendo n vueltas y llevando una corriente de $1/n$ amperes, esta es una definición práctica que determina la intensidad de campo magnético en términos del paso de la corriente a través de una unidad de longitud de un conductor. Una corriente, I , pasando a través de un conductor recto de longitud infinita genera un campo magnético tangencial a una circunferencia rodeando al conductor y de magnitud:

$$H = \frac{I}{2\pi r} \quad (2.5)$$

donde r es el radio del circulo alrededor del conductor.

Permeabilidad y susceptibilidad magnética

La respuesta de un material magnético a un campo magnético aplicado puede ser medida por la permeabilidad μ y la susceptibilidad magnética χ . La permeabilidad se define como:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (2.6)$$

Mientras que la susceptibilidad magnética se define como:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.7)$$

μ y χ son cantidades adimensionales y están relacionadas con propiedades de los átomos y moléculas del medio. Es una propiedad muy útil para caracterizar materiales magnéticos.

Algunas veces se utiliza el término de permeabilidad relativa usada por las unidades del sistema internacional. La permeabilidad relativa de un medio, denotada como μ_r esta dada por la expresión siguiente

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = \chi + 1 \quad (2.8)$$

Otras propiedades usualmente usadas son la permeabilidad inicial μ_{in} y la susceptibilidad inicial χ_{in} las cuales se calculan en la parte inicial de la curva de magnetización.

Los diferentes tipos de materiales magnéticos se clasifican de acuerdo a la susceptibilidad del material.

Diamagnetismo

En los materiales diamagnéticos no existe un momento magnético resultante por átomo, por lo que la aplicación de un campo externo induce un momento magnético atómico de sentido opuesto, lo que resulta en una susceptibilidad χ muy reducida y negativa en un orden de $\chi \approx -10^{-6}$ a -10^{-3} . Los superconductores

forman otro grupo de materiales diamagnéticos los cuales tienen una susceptibilidad del orden de -1 .

En la figura 2.1 se muestra la respuesta a la magnetización con la aplicación de un campo magnético en una curva de magnetización para un material diamagnético.

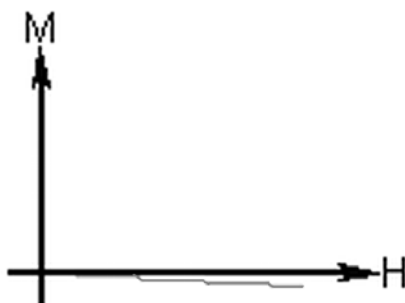


Fig. 2.1 Curva de magnetización para un material diamagnético

Algunos ejemplos de materiales diamagnéticos se muestran en la siguiente tabla

Material	χ	μ_r
Bi	-1.31×10^{-6}	0.99983
Be	-1.85×10^{-6}	0.99998
Ag	-2.02×10^{-6}	0.99997
Au	-2.74×10^{-6}	0.99996
Ge	-0.56×10^{-6}	0.99999
Cu	-0.77×10^{-6}	0.99999

Tabla 2.1: Susceptibilidad χ y permeabilidad relativa μ_r de algunos materiales diamagnéticos.

Paramagnetismo

Los materiales paramagnéticos tienen una débil magnetización y por tanto presentan valores pequeños de susceptibilidad en un orden de $\chi \approx 10^{-3}$ a 10^{-5} . En los materiales paramagnéticos si existen momentos magnéticos resultantes por átomo pero dichos momentos están orientados aleatoriamente debido a la agitación térmica, como se ilustra en la figura 2.2. La aplicación de un campo magnético tiende a alinear ligeramente los momentos y en consecuencia se observa una magnetización pequeña en la dirección del campo aplicado. Conforme la temperatura se incrementa, la agitación térmica aumenta y se hace cada vez más difícil alinear los momentos magnéticos y por tanto la susceptibilidad disminuye. Este comportamiento se modela con la llamada ley de Curie.

$$X = CT \quad (2.9)$$

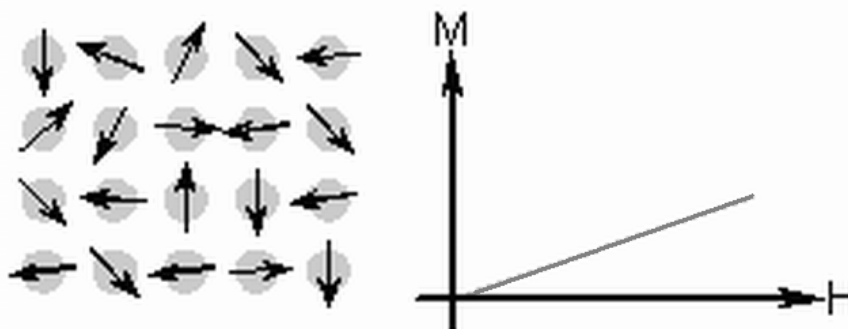


Fig. 2.2 Ordenamiento paramagnético y curva de magnetización para un material paramagnético.

Ejemplos de materiales paramagnéticos se muestran en la siguiente tabla.

Material	χ	μ_r
B-Sn	0.19×10^{-6}	1.00000
W	6.18×10^{-6}	1.00008
Al	1.65×10^{-6}	1.00002
Pt	21.04×10^{-6}	1.00026
Mn	66.10×10^{-6}	1.00083

Tabla 2.2 Susceptibilidad χ y permeabilidad relativa μ_r de algunos materiales paramagnéticos.

Ferromagnetismo

Los materiales magnéticos por excelencia son los materiales ferromagnéticos, para los cuales la susceptibilidad es positiva y mucho mayor a 1, con valores típicos de $\chi \approx 50$ a 10000.

El origen de este comportamiento es la interacción cooperativa entre los momentos magnéticos de los átomos individuales. El ferromagnetismo solo es posible cuando los momentos atómicos individuales pueden interactuar para alinearse paralelamente unos con otros (Fig.2.3). Este efecto se explica por la presencia de un campo molecular dentro del material, el cual es suficiente para magnetizarlo hasta la saturación. Weiss [6] postuló por primera vez la existencia de dominios dentro del material, los cuales son pequeñas regiones dentro de las cuales los momentos magnéticos se alinean. El movimiento de esos dominios determina como se comporta un material ante la presencia de un campo magnético, y como consecuencia la susceptibilidad depende del campo aplicado.

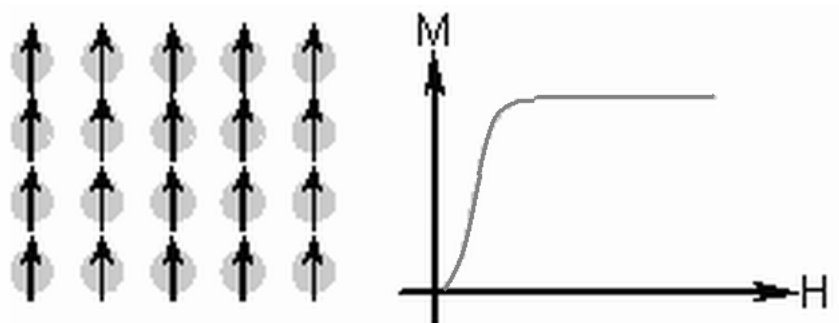


Fig. 2.3 Curva de magnetización para un material ferromagnético.

2.2 Interacciones de Intercambio

Algunos elementos de transición como lo son el Fe, Co, Ni, Gd, algunos óxidos y varias aleaciones exhiben un ordenamiento magnético espontáneo. Las interacciones responsables para este fenómeno son fuertes, considerando que se pueden alcanzar temperaturas del orden de 1404 K (para el caso de Co) para destruir dicho orden magnético por agitación térmica. El origen físico de estas interacciones es electrostático y mecánico-cuántico [6].

Para comprender el origen del ordenamiento magnético, consideremos un sistema simple, compuesto por dos átomos a y b con un electrón cada uno, lo suficientemente cercanos como para tener interacción entre ellos. Las funciones de onda de electrón para la interacción del sistema pueden ser expresadas como combinaciones lineales de las funciones de ondas atómicas originales. La energía total puede ser expresada como:

$$E = E_a + E_b + Q \pm J_{ex} \quad (2.10)$$

Donde E_a y E_b son las energías de los electrones alrededor de sus átomos a y b, Q es la energía de interacción electrostática, y el término J_{ex} se refiere a una energía de intercambio o la integral de intercambio. J_{ex} surge de la posibilidad de intercambio entre electrones, cuando el electrón "a" se mueve alrededor del núcleo "b" y el electrón "b" alrededor del núcleo "a". Su orientación relativa es el factor más importante: espines paralelos dan J_{ex} positivas, y orientaciones antiparalelas resultan en J_{ex} negativas

(Fig 2.4).

Bethe aplicó estas aproximaciones a metales de transición y calculó las integrales de intercambio para Fe, Co, Ni, Cr y Mn, en función de la distancia interatómica y el radio de los orbitales 3d. El gráfico obtenido a partir de estos cálculos se conoce como la curva Bethe-Slater (Fig 2.4). En ella se observa que para Fe, Ni y Co, la J_{ex} es positiva y en consecuencia son ferromagnéticos; mientras que para Mn y Cr la J_{ex} es negativa lo cual indica que son materiales antiferromagnéticos.

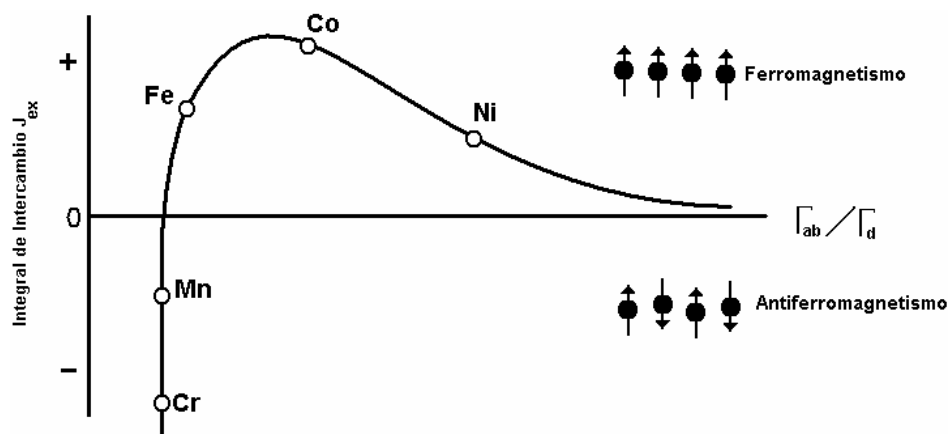


Fig. 2.4. Curva de Bethe –Slater, en la que se indica el tipo de orden magnético, según el signo de la Integral de intercambio, J_{ex} .

Anisotropía Magnética

La anisotropía magnética es la dependencia de las propiedades magnéticas sobre la dirección en la cual se miden dichas propiedades. La anisotropía depende de la forma y estado de esfuerzos del material y de la estructura cristalina. La anisotropía cristalina es una propiedad intrínseca del material. Cuando se aplica un campo magnético a un material con estructura cristalina, los momentos magnéticos originalmente están orientados en una dirección específica o dirección de fácil magnetización (anisotropía magnetocristalina), y la energía asociada con esa configuración es la necesaria para desviar el momento magnético de la dirección fácil a otra dirección. Estas direcciones están presentes debido a la interacción del momento magnético de los espines con la red cristalina (acoplamiento espin-orbita).

Para el caso de sistemas cúbicos, la energía de anisotropía (E_a) se definen usando los cósenos directores de la magnetización M con respecto a los ejes cúbicos:

$$E_a = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.12)$$

Donde K_0 , K_1 y K_2 son las constantes de anisotropía, α_i son los cósenos directores del ángulo entre el vector de magnetización y los ejes cristalinos.

En el caso de sistemas hexagonales como el cobalto, la energía de anisotropía esta definida por:

$$E_a = K_0 + K_1\text{sen}^2\beta + K_2\text{sen}^4\beta + K_3\text{sen}^6\beta + K_4\text{sen}^6\beta \cos 6\gamma \quad (2.13)$$

Donde β es el ángulo entre el vector de magnetización y el eje c , γ es el ángulo entre la proyección de la magnetización en el plano basal y uno de los ejes

Para el caso de un sistema uniaxial, que presenta una dirección preferencial de magnetización, la anisotropía esta dada por:

$$E_a = K_{u0} + K_{u1}\text{sen}^2\theta + K_{u2}\text{sen}^4\theta + \dots \quad (2.14)$$

θ es el ángulo entre el eje fácil y el vector de magnetización, y K_{u0} , K_{u1} y K_{u2} son las constantes de anisotropía uniaxial

La anisotropía magnética afecta la forma del ciclo de histéresis, además de la coercividad y la remanencia. En la figura 2.4 se ilustran las curvas de magnetización para cristales de hierro, níquel y cobalto. Para el Fe- α (BCC) la dirección [100] corresponde a la dirección de fácil magnetización, las direcciones [110] y [111] corresponden a las direcciones medias y difíciles respectivamente. Para el cristal de Ni (FCC) la dirección [111] corresponde a la dirección fácil, mientras que los ejes [110] y [100] son las direcciones media y difícil de magnetizar. A temperatura ambiente, el cobalto es un cristal

hexagonal, y el eje paralelo [0001] corresponde a la dirección fácil, mientras que el eje [1000] es la dirección difícil.

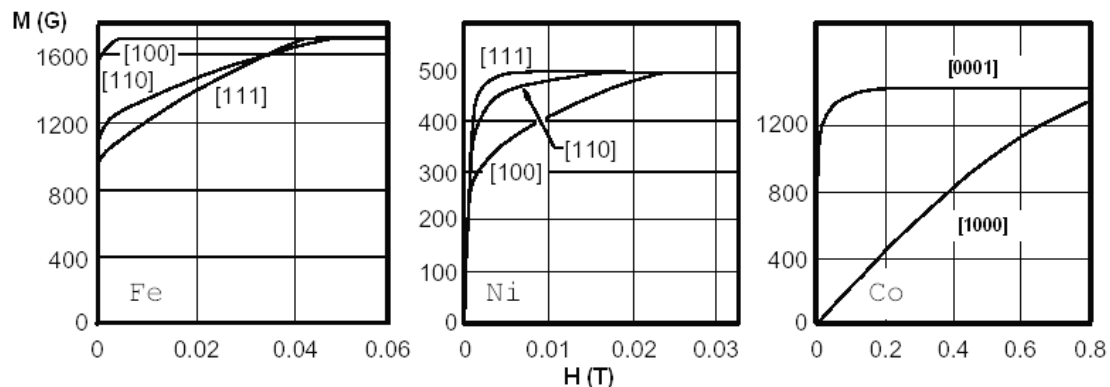


Fig. 2.4 Curva de magnetización para cristales de Fe, Ni y Co en donde se muestran las direcciones fáciles y difíciles de magnetizar [7].

2.3 Dominios Magnéticos

Consideremos un cristal hecho de algún material ferromagnético. Debido al acoplamiento entre espines provocado por la interacción de intercambio y su alineamiento a lo largo de la dirección preferencial de magnetización facilitado por la anisotropía, se esperaría que tuviese un flujo magnético intenso superficial a lo largo de la dirección de fácil magnetización. Se tendría entonces un cristal en su estado de mínima energía. Sin embargo, en la práctica, un pedazo de fierro no muestra interacciones magnéticas con otros cuerpos.

Una explicación a esta contradicción fue dada primero por Weiss en 1906 [8]. Asumió que el material magnético estaba dividido en regiones, llamadas dominios, las cuales están magnetizadas a lo largo de la dirección fácil pero orientadas en sentido opuesto, dando como resultado una magnetización total cero. Al aplicar un campo externo al material en la dirección preferencial se tiene como efecto el crecimiento de uno de los dominios a expensas del otro, teniendo así un valor de magnetización resultante distinto de cero. Esta estructura de dominios constituye la base de los procesos de magnetización.

La estructura de dominios de un material ferromagnético involucra diferentes clases de energía. En una configuración de saturación (esto es, todos los espines paralelos y orientados a lo largo de la dirección de fácil

magnetización), se tiene el mínimo de la energía de intercambio y de anisotropía, pero el flujo magnético externo contribuye a la energía total en forma de energía magnetostática. Para reducir al mínimo esta energía magnetostática, se necesita confinar el flujo magnético dentro de la muestra, como se ilustra en la figura 2.5.

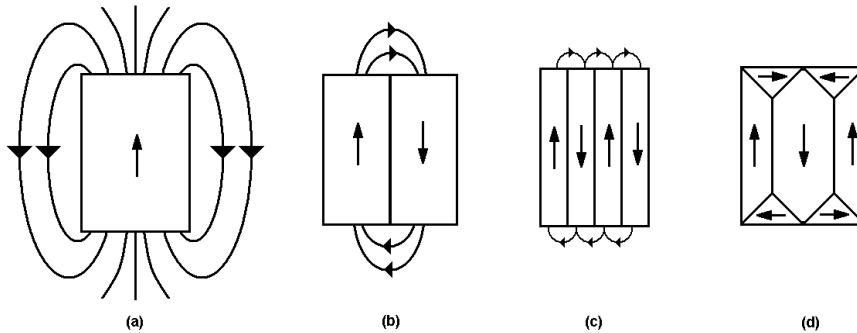


Fig. 2.5 Reducción de la energía magnetostática debido a la división en dominios magnéticos: a)-c) y debido a: eliminación de la energía magnetostática por dominios de cierre: d)

A pesar de los dominios de cierre, prevalece una pequeña contribución a la energía total en las fronteras de dominio, las llamadas paredes magnéticas ó paredes de Bloch. Este se debe a que los momentos magnéticos deben rotar 180° en estas paredes para pasar a la dirección del dominio vecino. Este modelo de pared de Bloch se representa en la figura 2.6:

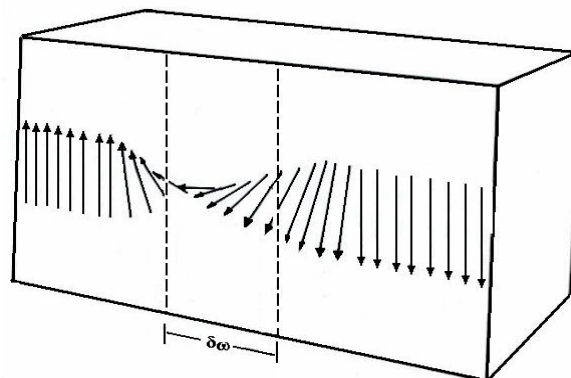


Fig 2.6 Modelo de una pared de Bloch de ancho δ_w .

El ancho de pared δ_w , es el resultado de un equilibrio de la energía de intercambio y de anisotropía; la primera tiende a aumentar, mientras que la última tiende a disminuir el espesor.

A partir de la condición de mínima energía de intercambio y de anisotropía, se calcula la energía de pared E_w y el ancho δ_w en una estructura cúbica como sigue [9]:

$$E_w = 2(AK_1)^{1/2} \quad (2.15)$$

$$\delta_w = (A/K_1)^{1/2} \quad (2.16)$$

Donde K_1 es la constante de anisotropía y A es la constante de intercambio y es igual a:

$$A = \frac{\pi J s^2}{a} \quad (2.17)$$

Donde a es el parámetro de red.

Histéresis

La forma más común de representar las propiedades de “bulto” de un material ferromagnético es mediante la curva de inducción magnética vs campo aplicado H (también conocida como ciclo de histéresis). Alternativamente también se usan gráficos de M vs. H , pero estos contienen la información equivalente debido a que $B = \mu_0(H + M)$. La histéresis en hierro fue observada primeramente por Warburg [8]. Un ciclo típico de histéresis se muestra en la figura 2.7. de este ciclo de histéresis se pueden obtener propiedades magnéticas importantes como lo son la remanencia B_r , Magnetización de saturación M_s , Campo coercitivo H_c entre otras.

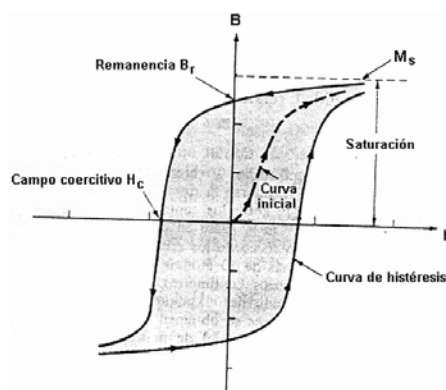


Fig. 2.7 Ciclo de histéresis

Para el campo aplicado H correspondiente a la parte inicial de la curva ($H = 0$) de magnetización, los dominios no giran para orientarse hacia el campo H , sino que los dominios orientados más favorablemente aumentan de volumen al expandirse las paredes de Bloch hacia los dominios que no están orientados

favorablemente. Si quitamos H , las paredes de los dominios retroceden a su posición original por lo que este proceso es de tipo “reversible” [9].

Aumentando lo suficiente el campo H , las paredes de Bloch empiezan a desplazarse, ocasionando un aumento abrupto en la magnetización. Sin embargo durante su movimiento las paredes de Bloch encuentran varias obstrucciones microscópicas, tales como heterogeneidades, imperfecciones, impurezas, fronteras de grano y orificios. Las paredes tienden a anclarse en ellas y con el aumento de campo aplicado H , se zafan y se precipitan hacia delante hasta encontrar otras heterogeneidades. Tal movimiento de las paredes es irreversible y va acompañado de cambios bruscos discontinuos de magnetización llamados “saltos de Barkhausen”, que se ven en la región ampliada de la curva de magnetización (Fig 2.8). Este proceso se completará para un valor de campo H que coincide con el codo de la curva de magnetización (2.8). Después de este punto la mayoría de los dominios han girado en una dirección preferencial muy cerca de la del campo aplicado H , de manera que la muestra actúa como un gran dominio, excepto que la magnetización M del material no está orientado en su totalidad en la dirección del campo aplicado H . Conforme sigue aumentando el campo aplicado H los dominios giran gradualmente hacia la dirección de H hasta llegar a la saturación M_s en la cual la magnetización tiene el mismo valor que los dominios individuales. Estos mecanismos antes descritos, están representados en la figura 2.8.

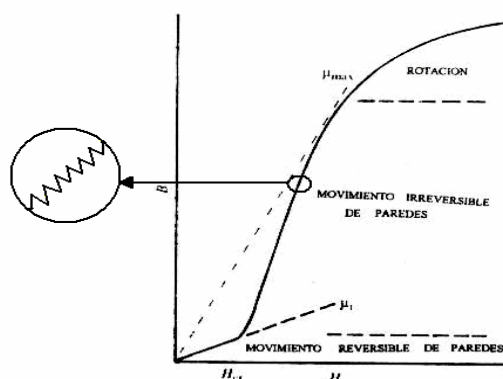


Fig. 2.8 Curva de magnetización donde se indican los mecanismos de magnetización en cada intervalo de H . En la región ampliada se ilustran los saltos de Barkhausen

Después de alcanzar la saturación, si se reduce el campo aplicado H , la curva de magnetización retrocede. Cuando el campo aplicado H se reduce hasta cero ($H = 0$), la inducción B no regresa a cero, sino que se presenta una inducción remanente, B_r (Fig 2.7), como resultado de que al finalizar el desplazamiento de las paredes de dominio, éstas quedan detenidas en puntos diferentes a los iniciales debido a la presencia de heterogeneidades cristalinas que impiden el movimiento de los mismos. Para que exista la inversión de dominios en la dirección de H se requiere ahora de un campo mayor al campo de propagación inicial, este campo se conoce como campo coercitivo H_C . En este punto la pared comienza su desplazamiento orientando a los espines en la dirección de saturación opuesta a la original. Al desaparecer nuevamente el campo aplicado se presenta una inducción remanente de signo contrario, formando así un ciclo de histéresis [10] (Fig 2.8).

2.4 Temperatura de Curie

El Fe, el Ni y el Co son ejemplos de materiales ferromagnéticos a temperatura ambiente. También algunos elementos de tierras raras (como el galiodimio, disprosio) exhiben este comportamiento. Cuando los materiales ferromagnéticos se calientan gradualmente, los átomos se agitan térmicamente y por lo tanto la alineación de los momentos magnéticos disminuye así como la magnetización de saturación. La agitación térmica llega a ser tan grande que el material se vuelve paramagnético, la temperatura a la cual ocurre esta transición es la temperatura de Curie. En esta temperatura la permeabilidad del material decrece sustancialmente y tanto la coercitividad y la remanencia se vuelven cero. Esta propiedad de los materiales ferromagnéticos fue conocida mucho antes del trabajo de Curie. De hecho la existencia de esta temperatura de transición fue primeramente reportada por Gilbert [9].

En algunos casos se ha observado que la adición de átomos de metaloide alteren el momento magnético por átomo de hierro y la temperatura de Curie T_c de las aleaciones amorfas como resultado de la modificación del ambiente atómico local. La adición de un metaloide el cual expande la distancia de interacción Fe-Fe eleva la temperatura de Curie y mientras que para las interacciones Co-Co y Ni-Ni disminuye T_c [3]. En aleaciones amorfas base Co-Ni, T_c cae rápidamente conforme el Ni reemplaza al Co [3].

Remplazando tanto el Fe como el Co con Mn, Cr y Mo reduce drásticamente tanto el momento magnético por átomo de hierro como la T_c [11]. En la siguiente tabla se muestran la temperaturas de Curie para varios materiales ferromagnéticos.

Material	Temperatura de Curie
Hierro	770°C
Niquel	358 °C
Cobalto	1130 °C
Gadolinio	20 °C
Nd ₂ Fe ₁₄ B	312 °C
Alnico	850 °C
SmCo ₅	720 °C
Ferritas Duras	400-700 °C
Ferrita de Bario	450 °C

Tabla 2.3 Temperaturas de Curie para varios materiales.

3. MATERIALES AMORFOS MAGNÉTICOS

A principios de 1960 se consideró la posibilidad de producir una aleación amorfa ferromagnética a pesar de su desorden atómico. Después de que la primera aleación amorfa $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ fue sintetizada [9], el desarrollo industrial de los metales amorfos empezó en 1971; por el interés que suscitaron principalmente sus excelentes propiedades mecánicas. La primera aleación amorfa comercial, Metglas 2826 ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$), de la compañía “Allied Chemical Company”, apareció en 1973 [9]. El alto precio de este nuevo material, inicialmente vendido por metro (y en 1978 vendido por kilo a 300 USD), limitó su uso a aplicaciones científicas. Las cintas de aleaciones amorfas magnéticamente suaves obtenidas por solidificación ultrarrápida (“melt spinning”) requerían de grandes velocidades de rotación de la rueda de templado con el fin de producir cintas con espesores promedio menores a 40 μm .

Las aleaciones amorfas presentan en general un bajo H_c , alta M_s y μ , y nula anisotropía. Estas cualidades se deben en gran parte a la ausencia de defectos cristalinos tales como: límite de grano y dislocaciones, ya que estos defectos dificultan el movimiento de las paredes magnéticas. El desorden químico incrementa la resistividad en un orden de $1.5 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$, tres veces mayor que las aleaciones cristalinas [9]. Los espesores reducidos de las cintas contribuyen a la reducción en disipación por corrientes de Eddy. Además de estas propiedades magnéticas favorables hay que mencionar que presentan excelentes propiedades mecánicas (altas durezas y límites elásticos mayores de 2 GPa [9]), y una gran resistencia a la corrosión.

Por su parte, entre las desventajas que presentan estas aleaciones amorfas se pueden mencionar la metaestabilidad de su estructura, la cual las hace muy sensibles a tratamientos térmicos o en operaciones a altas temperaturas, lo que puede destruir o degradar las propiedades magnéticas de la aleación. Adicionalmente, la necesidad de incluir composiciones de hasta 20 % de metaloide disminuye en general la magnetización de saturación y la temperatura de Curie. Finalmente, la preparación por solidificación ultrarrápida

genera esfuerzos residuales considerables en el interior del material, que tienden a provocar efectos adversos en sus propiedades físicas los cuales son difíciles de contrarrestar.

Ahora bien la aplicación de un recocido moderado bajo un campo magnético da al material una anisotropía inducida. Si la aplicación del campo magnético es paralelo a la dirección de la cinta, los dominios magnéticos aumentan, lo que resulta en permeabilidades magnéticas mayores. Si el campo magnético es aplicado perpendicular a la dirección de la cinta se obtiene una estructura fina con dominios transversales.

En la tabla siguiente se muestran algunas propiedades de aleaciones amorfas comerciales conocidas como Vitrovac ®. Las permeabilidades máximas son medidas a 50 Hz.

Aleación	M_s (T)	T_c (°C)	λ_s (10^{-6})	μ_r^{\max}	H_c (A/m)
7505 (base Fe)	1.5	420	30	10^5	<4
6025 (base Co)	0.55	250	<0.3	6×10^5	<0.4
4040 (Fe-Ni)	0.8	260	8	25×10^4	<1

Tabla 3.1 Propiedades magnéticas de cintas amorfas tipo Vitrovac [7]:

magnetización de saturación M_s , temperatura de Curie T_c , magnetostricción λ_s , permeabilidad reducida máxima μ_r^{\max} , campo coercitivo H_c .

En base a su composición, las cintas amorfas pueden clasificarse como: aleaciones base Fe, base Fe-Ni y base Co. A continuación, una breve descripción de las características de cada grupo.

Aleaciones base Fe (~80 % at. de Fe)

De todas las aleaciones amorfas, son las que presentan los valores más grandes de inducción a saturación. Se ha conseguido obtener magnetizaciones de saturación del orden de 1.7 a 1.75 T al variar el porcentaje del metaloide,

presentando menos pérdidas de núcleo que las aleaciones cristalinas Fe-Si. Tienen la desventaja de ser aleaciones muy magnetostrictivas ($\lambda_s > 10 \times 10^{-6}$) [12]

Aleaciones base Fe-Ni (~ 40% at. de Fe y Ni)

Estas aleaciones presentan valores de magnetización de saturación intermedios (0.7 – 1.0 T) y son menos magnetostrictivas ($\lambda_s < 10 \times 10^{-6}$) [12]. El contenido de níquel estabiliza la formación del amorfo y mejora su ductilidad, facilitando su producción y conformado.

Aleaciones Base Co. (~68 % at. de Co)

Estas aleaciones presentan magnetostricción casi nula, lo que las hace insensibles a tensiones mecánicas. Poseen las mejores propiedades como materiales magnéticos suaves, ya que aunque su magnetización de saturación esta entre los valores intermedios (0.5 a 0.8 T), presentan permeabilidades muy altas (de hasta 10^5) y campos coercitivos muy pequeños (menores de 0.4 A/m). Algunos ejemplos de las aleaciones se muestran en la siguiente tabla.

Aleación	M_s (T)	H_c (A/m)	μ_i (50 Hz)
$Fe_{80}B_{20}$	1.60	3.2	10,000
$Fe_{81}Si_{3.5}B_{13.5}C_2$	1.61	3.5	10,000
$Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$	0.88	0.6	15,000
$Fe_{39}Ni_{39}Mo_4Si_6B_{12}$	0.75	1.0-4.0	15,000
$Co_{58}Ni_{10}Fe_5(Si,B)_{27}$	0.55	0.8-1.0	100,000
$Co_{66}Fe_4(Mo,Si,B)_{30}$	0.55	0.2-0.4	100,000

Tabla 3.2 Propiedades magnéticas de varios tipos de aleaciones amorfas: Magnetización de saturación M_s , Campo coercitivo H_c , Permeabilidad inicial μ_i [12].

Una aplicación que requiere la combinación de propiedades magnéticas y mecánicas es la fabricación de sensores magneto-elásticos y transductores. En esta área de uso, la magnetostricción juega un papel muy importante ya que los ciclos de histéresis pueden modificarse al aplicar tensión al material. En la

tabla 3.3 se muestran las propiedades magnéticas de algunas aleaciones usadas en esta área.

Aleación	$\lambda_s (10^{-6})$	M_s (T)	H_c (A/m)
$Fe_{80}B_{15}Si_5$	30	1.5	0.004
$Fe_{39}Ni_{39}(Mo, Si, B)_{22}$	8	0.75	0.003
$F_{29}Ni_{49}(P, B, Si)_{22}$	3	0.50	0.001
$Co_{58}(Ni, Fe)_{15}(Si, B)_{27}$	-1 a 1	0.55	0.0005
$Co_{75}Si_{15}B_{27}$	-3.5	0.7	0.0025
$Co_{66}Ni_{10}B_{14}Si_8$	-8	0.95	

Tabla 3.3. Propiedades magnéticas de aleaciones amorfas para sensores magneto-elásticos: magnetización de saturación M_s , magnetostricción λ_s , campo coercitivo H_c [12].

Otro campo de aplicación de las aleaciones amorfas es en el uso de estas para la fabricación de cabezas magnéticas para escritura/lectura. Los materiales para cabezas magnéticas requieren alta permeabilidad inicial, alta inducción a saturación, alta resistividad eléctrica, alta resistencia mecánica, y magnetostricción pequeña. Las aleaciones amorfas al reunir con facilidad estos requisitos, son ideales para su implementación en estos dispositivos. Los amorfos de composición Fe-Co-Si-B con magnetización de saturación entre 0.95 y 1.3 T y $\mu_0 = 20,000$ se han probado con éxito

En la siguiente tabla se muestran algunos ejemplos y sus propiedades de aleaciones amorfas usadas como cabezas de grabación/lectura:

Aleación	μ_r	M_s (T)	ρ ($\mu\Omega/cm$)
$Co_{66}Fe_4(Mo, Si, B)_{30}$	20,000	0.55	130
$Co_{69}Mn_6(Si, B)_{25}$	10,000	0.8	130
Co-Fe-Si-B	20,000	1.3	130

Tabla 3.4. Propiedades de materiales para cabezas magnéticas: magnetización de saturación M_s , permeabilidad reducida μ_r , campo coercitivo, resistividad eléctrica ρ [12].

Una forma de medir la estabilidad de las aleaciones amorfas es con el ancho de la región de líquido súper enfriado ($\Delta T = T_x - T_g$). Las aleaciones con amplias regiones de líquido súper enfriado se pueden hacer amorfas a menores velocidades de enfriamiento y en consecuencia a permitido la formación de aleaciones amorfas en “bulto”, es decir, en forma de cilindros con diámetros de 1-10 m y longitudes de 10 hasta 50 mm.

En la Tabla 3.5 se muestran datos sobre las propiedades magnéticas de algunas aleaciones amorfas en bulto.

Aleación	T_c (K)	B_s (T)	μ_e ($\times 10^3$)	H_c (A/M)	λ_s (ppm)
$Fe_{73}Al_5Ga_2P_{11}C_5B_4$	~ 600	1.07	3.6	12.7	
$Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_5B_4Si_1$	~ 600	1.14	3.2	0.5	
$Fe_{80}P_{12}B_4Si_4$ (aq)		1.1	5.8	1.3	31
$Fe_{80}P_{12}B_4Si_4$ (ann 723 K)		1.34	22	1.1	
$Fe_{76}Al_4P_{12}B_4Si_4$ (aq)		0.96	2.6	12.7	30
$Fe_{76}Al_4P_{12}B_4Si_4$ (ann 723 K)		1.24	21	2.6	
$Fe_{74}Al_4Ga_2P_{12}B_4Si_4$ (aq)		0.91	1.9	19.1	21
$Fe_{74}Al_4Ga_2P_{12}B_4Si_4$		1.14	19	6.4	
$Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4$	605	1.07	9	5.1	2
$Fe_{74}Al_5P_{11}C_6B_4$					
$Fe_{72}Al_5P_{11}C_6B_4Ge_2$	590				
$Fe_{72}Al_5P_{11}C_6B_4Ga_2$					
$Fe_{73}Al_5Ga_2P_{11}C_5B_4$	606	1.26		82	
$Fe_{80}P_{11}C_5B_4$					
$Fe_{75}Al_5P_{11}C_5B_4$					
$Fe_{78}Ga_2P_{11}C_5B_4$					
$Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_2Nb_8B_{20}$	508	0.71	18-20	1.7	10
$Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_2Ta_8B_{20}$	538	0.85	17.4	1.5	14
$Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$	567	0.96	17.7	2.4	

Tabla 3.5 Propiedades magnéticas observadas experimentalmente en aleaciones amorfas en bulto [13].

4 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.1 Preparación de Aleaciones

Las aleaciones estudiadas fueron las siguientes (en porcentaje atómico)

1. $\text{Fe}_{52}\text{Co}_{10}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$
2. $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{22}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$
3. $\text{Fe}_{28}\text{Co}_{34}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$
4. $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{46}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$

Para preparar las correspondientes aleaciones anteriores se necesita convertir los porcentajes atómicos a porcentajes en peso, para así saber cuanto se debe pesar de cada elemento (en balanza analítica). Una vez que ya se tienen todos los componentes de la aleación se prosigue con la fundición de todos los componentes en un horno de arco Leybold- Herauls eléctrico a un voltaje de 380 V y una corriente de 12 A con atmósfera protectora de Argón y cámara de vacío, el cual se ilustra en la fig. 4.1

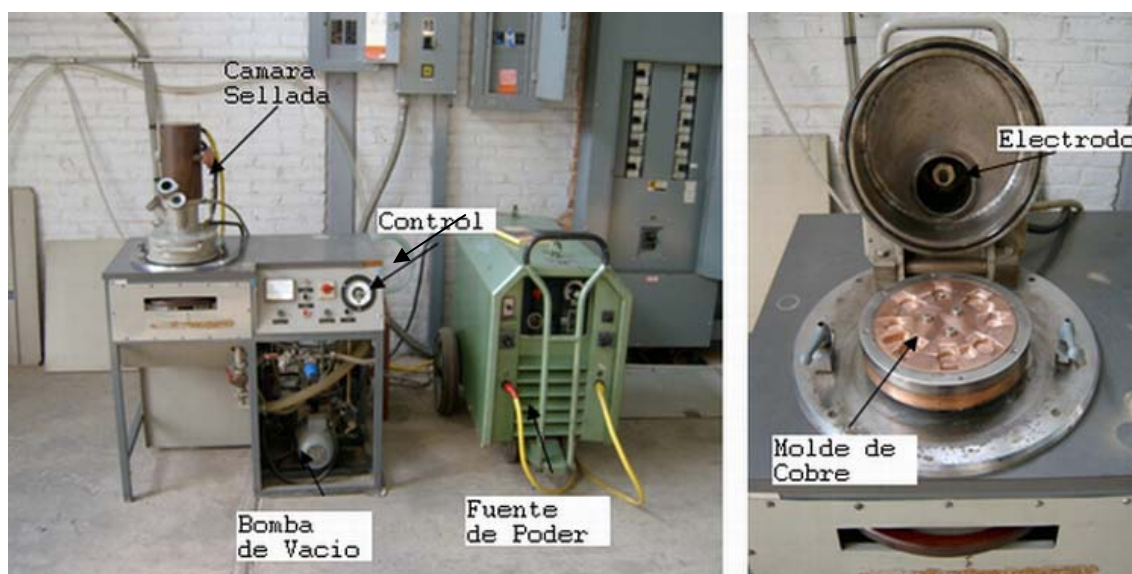


Fig. 4.1 Horno de arco eléctrico empleado para la fundición de aleaciones.

4.2 OBTENCIÓN DE CINTAS METÁLICAS POR SOLIDIFICACIÓN ULTRARRÁPIDA

Los lingotes obtenidos por fundición en horno de arco eléctrico (típicamente de aproximadamente 3 g) son colocados en un tubo de cuarzo de aproximadamente 2 cm de diámetro y con un orificio en la parte inferior de aproximadamente 1 mm. Este tubo de cuarzo es colocado en la bobina que se encuentra en el interior de la cámara del equipo de solidificación ultrarrápida.

Posteriormente se cierra la cámara y se genera vacío por medio de una bomba, por lo usual se realizan 3 purgas, y al final se llena la cámara con una atmósfera inerte de helio, enseguida se induce una corriente alterna en el material mediante un generador de radio frecuencias (de hasta 4.5 KVA), esta corriente inducida en el material genera calor, hasta alcanzar la fusión total del material.

Una vez fundido el material se aplica una presión con helio a una presión de entre 5 y 8 psi con el fin de eyectar el material fundido sobre un disco de cobre el cual se encuentra girando a alta velocidad (en nuestro caso a 3500 rpm). La extracción de calor por el contacto del material fundido con el disco de cobre mas el momento generado por la gran velocidad de rotación del disco genera una gran velocidad de enfriamiento, del orden de 10^6 °C/s. En la Fig 4.2 se muestra una panorámica del equipo de solidificación ultrarrápida utilizado y en la Fig. 4.3 las cintas amorfas metálicas obtenidas.

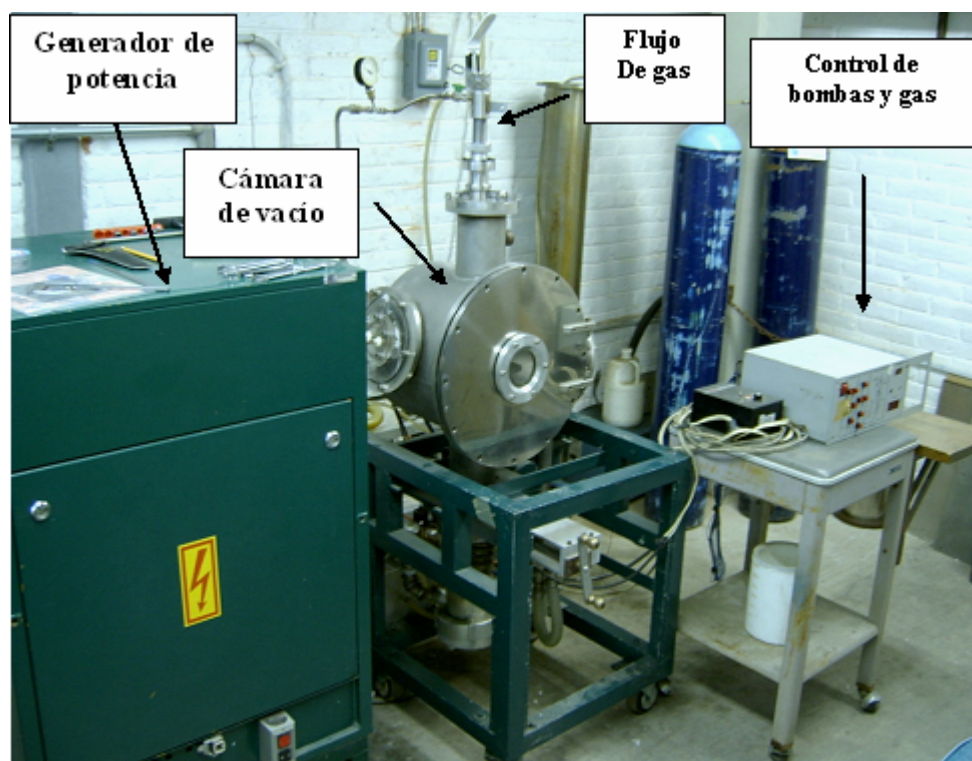


Fig. 4.2 Equipo usado para la obtención de cintas metálicas mediante la técnica de solidificación ultrarrápida.



Fig. 4.3 Cintas obtenidas mediante la técnica de solidificación ultrarrápida

4.3 Difracción de Rayos X

El fenómeno de la difracción en sólidos puede ocurrir cuando una onda encuentra un conjunto de átomos regularmente espaciados. La longitud de onda (λ) de la radiación incidente debe ser del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros del conjunto de átomos. La difracción es debida fundamentalmente a la existencia de relaciones de fase entre dos o más ondas, que provienen de la diferencia de camino recorrido por dichas ondas y que a su vez implican un cambio en la amplitud de las ondas difractadas. En particular los rayos X dispersados por varios átomos de un material originan radiación en todas direcciones, produciéndose interferencias debido a los desfases coherentes inducidos por los vectores de posición interatómicos que fijan la posición relativa de los átomos. En una molécula o en un agregado de átomos, este efecto se conoce como efecto de *interferencia interna*, mientras que nos referiremos como efecto de *interferencia externa* al que se produce entre moléculas o entre agregados. Los diagramas de dispersión reflejan la intensidad relativa de cada uno de estos efectos. En la Fig. 4.5 se pueden observar diferentes difractogramas para un material monoatómico en sus diferentes estados: conforme aumenta el orden atómico aumenta la intensidad de los picos de difracción. El difractograma de un material amorfo se ve como

el de un líquido o un vidrio en el que se presenta un pico muy ancho, seguido de otros pocos mucho menos notorios; mientras que en los materiales cristalinos se presentan muchos picos agudos, los cuales se asocian a las distintas fases que contiene el material.

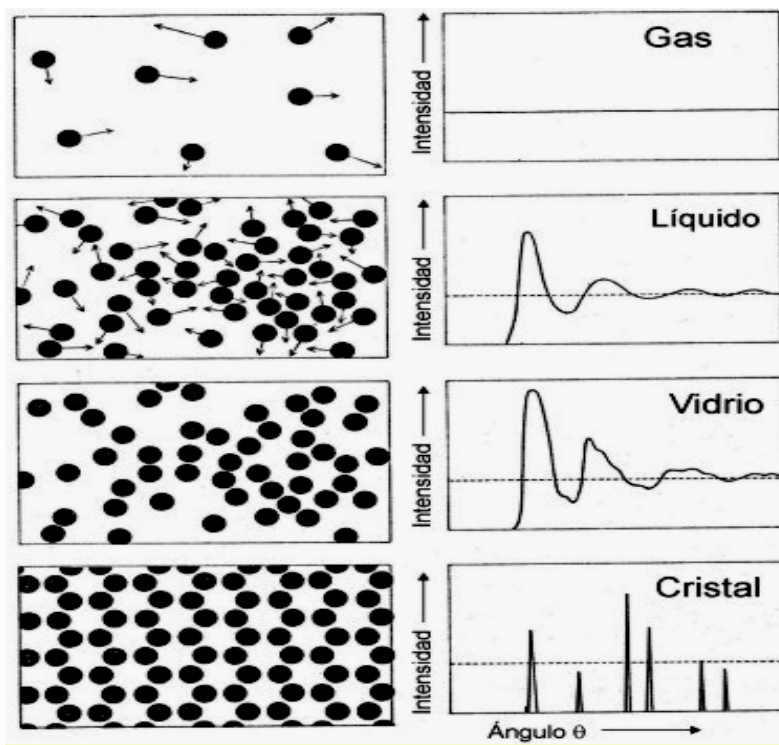


Fig. 4.4 Difractogramas de diferentes estados de un material monoatómico

El equipo empleado para confirmar la existencia de una estructura amorfa en las aleaciones producidas fue un difractor de rayos X D8-Advance marca BRUKER-AXS con radiación de $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$. El ángulo de barrido (2θ) fue de 20° a 80° , con un paso de 0.017° y 39.7 segundos por paso.

4.4 Análisis Térmico

4.4.1 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) está basado en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a una variación de temperatura en atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida de masa o bien una ganancia de masa. El resultado de un experimento de Termogravimetría se representa mediante la curva TGA en la que se observa la variación de la masa (o el porcentaje de su

variación respecto al valor inicial) en función del tiempo o la temperatura. El instrumental básico consta de una balanza de precisión, un horno de temperatura controlable y un sistema de almacenamiento de datos (como el que se muestra en la figura 4.5).. Las muestras sólidas deben tener un tamaño de partícula inferior a 4 mm y el proceso a analizar debe ocurrir entre temperatura ambiente y 1500 °C. Entre las aplicaciones de la Termogravimetría encontramos: estudios de descomposición y estabilidad térmica, determinación de la temperatura de Curie en materiales magnéticos, determinación de purezas, estudios cinéticos, estudios de gasificación de muestras carbonosas, entre otras [14].

En el caso de aleaciones magnéticas se emplea un imán el cual atrae a la muestra, de tal manera que cuando se calienta lo suficiente la muestra al pasar de un estado ferromagnético a un estado paramagnético, este cambio se presenta como una pérdida de peso debido a que el imán deja de atraer a la muestra. Este cambio (el cual ocurre a la temperatura de Curie) se observa en la figura 4.6. El resultado de un experimento de Termogravimetría se representa mediante la curva TGA en la que se observa la variación de la masa (o el porcentaje de su variación respecto al valor inicial) en función del tiempo o la temperatura

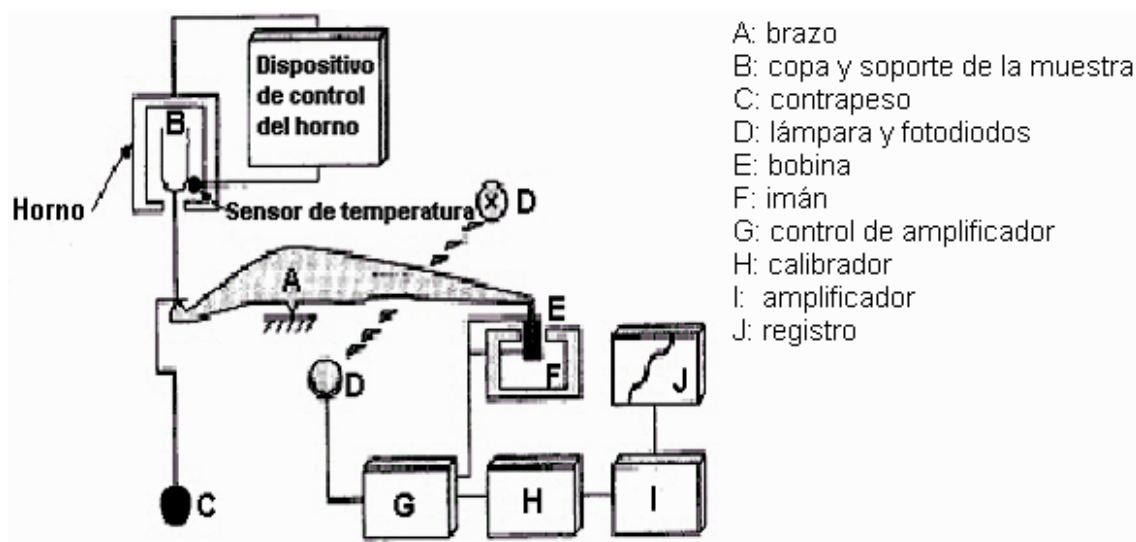


Fig. 4.5 Esquema de un equipo de Análisis termogravimétrico

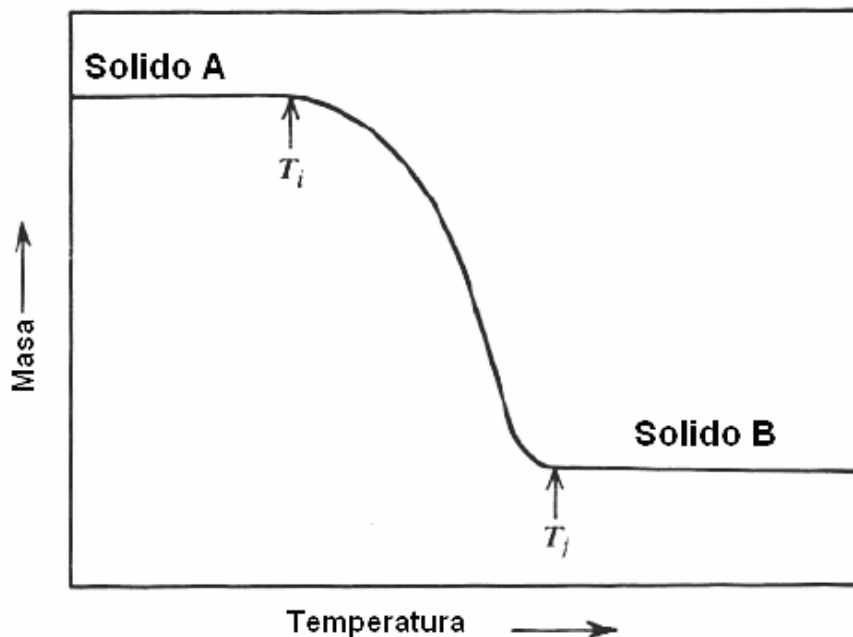


Fig. 4.6 Curva típica TGA de un material que presenta una disminución de masa debido a un proceso térmico.

En este trabajo de tesis, se empleó una atmósfera inerte de Nitrógeno y una rampa de 20 °C/min calentando desde temperatura ambiente hasta 800°C.

4.4.2 Calorimetría diferencial de Barrido

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) sirve para determinar cambios de fase, transformaciones alotrópicas, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización de las aleaciones de interés, temperatura de fusión, calor específico, estabilidad térmica estudio de polimorfismos, identificación de polímeros, estudio de oxidaciones, determinación de purezas, estudios cinéticos, estudio de procesos de calentamiento y congelación de alimentos, entre otras [14].

Esta técnica mide la diferencia de flujo de calor entre una muestra y una referencia inerte como función del tiempo y temperatura. Además, permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y del calor involucrado en el proceso [15]. Por ello se colocan

termopares en la base de dos platillos uno de los cuales contiene la muestra, mientras que el otro permanece vacío. Durante un cambio de fase el calor es absorbido o emitido por la muestra alterando el flujo de calor a través de la placa sensitiva. La variación en los flujos de calor causa un incremento en la diferencia de temperaturas entre la temperatura de la placa sensitiva al calor y el horno como se muestra en la figura 4.7. La capacidad calorífica de la placa sensitiva al calor como función de la temperatura medida permite estimar la entalpía de transición ocasionada por una fluctuación incremental de temperatura. Para optimizar la técnica la masa de la muestra debe ser menor a 10 mg, y ser tan plana y delgada como sea posible.

En este trabajo de tesis, la técnica DSC se usó para determinar la temperatura de transición vítrea T_g y la temperatura de cristalización T_x para lo cual se empleo un crisol de alumina con una rampa de $25^\circ\text{C}/\text{min}$ con una atmósfera de Nitrogeno, calentando desde temperatura ambiente hasta 650°C .

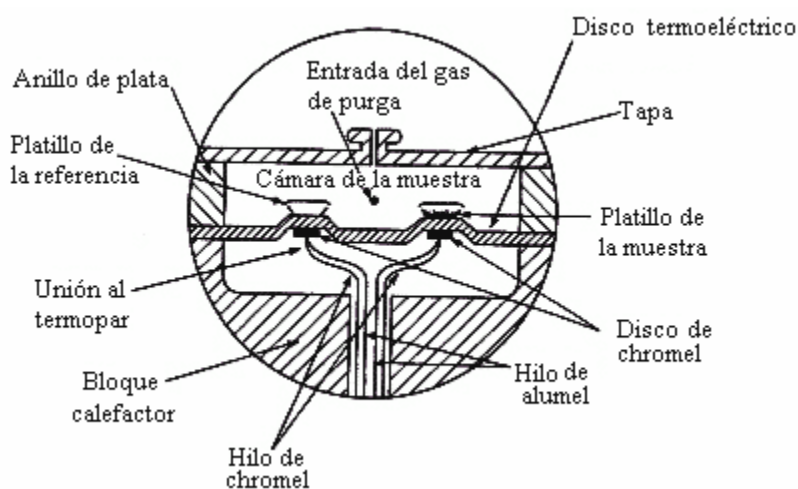


Fig. 4.7 Esquema de una celda DSC de flujo de calor.

4.4.3 Análisis Térmico Diferencial

La técnica análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en ingles) se pone en uno de los recipientes la muestra y en el otro una material de referencia, como lo puede ser alumina- α . El material de referencia es térmicamente inerte el cual no exhibe cambios de fase en el rango de temperaturas en el cual se llevara a cabo el experimento. Los termopares insertados en cada recipiente miden la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia conforme la

temperatura del horno es controlada por un programa. En la Fig 4.8 se muestra un esquema del DTA. El calentamiento es controlado y uniforme tanto para la muestra como la referencia, y dicha temperatura del horno es registrada en función del tiempo. Si la muestra sufre un cambio de fase la energía es absorbida o emitida, y la diferencias de temperaturas entre la muestra y la referencia es detectada. Típicamente la diferencia de temperaturas que puede medir un equipo de estos es de 0.01 K.A diferencia de la técnica DSC la técnica DTA nos permite llegar a temperaturas mayores por usar un material como el alumina- α , el cual soporta temperaturas muy elevadas.

En nuestro caso la técnica de DTA se realizo en una atmósfera de nitrógeno en una rampa de calentamiento de 25°C/min en un intervalo de temperaturas de temperatura ambiente hasta 1200°C

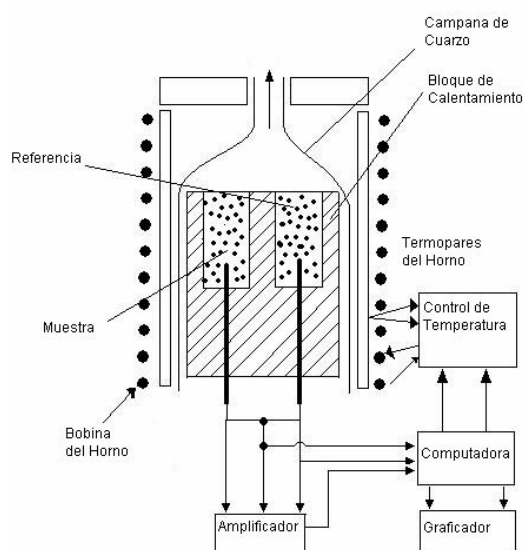


Fig. 4.8 Esquema de equipo de Análisis Térmico Diferencial

4.5 Magnetometría de muestra vibrante

La técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM por sus siglas en ingles), permite determinar en un material magnético las siguientes propiedades: la magnetización de saturación, el campo coercitivo, y la

magnetización remanente; además nos indica si tenemos un material ferromagnético suave o duro.

El magnetómetro de muestra vibrante está compuesto de un electromagneto que proporciona el campo magnético DC; un mecanismo de vibración que hace que la muestra atraviese de forma periódica el campo magnético aplicado; un par de bobinas de inducción las cuales funcionan como sensores de del voltaje inducido. En la Figura 4.9 se muestra un diagrama para la técnica VSM. En el magnetómetro de muestra vibrante el propósito de hacer vibrar la muestra es el de medir una variación del flujo magnético, esta variación de flujo magnético produce según la ley de Faraday un voltaje inducido, este voltaje inducido se capta en las bobinas de inducción para después filtrarlo y amplificarlo. Estos datos son registrados en una computadora para después obtener la grafica de magnetización vs. campo aplicado. Este grafico corresponde a las curvas de histéresis típicas de un material ferromagnético.

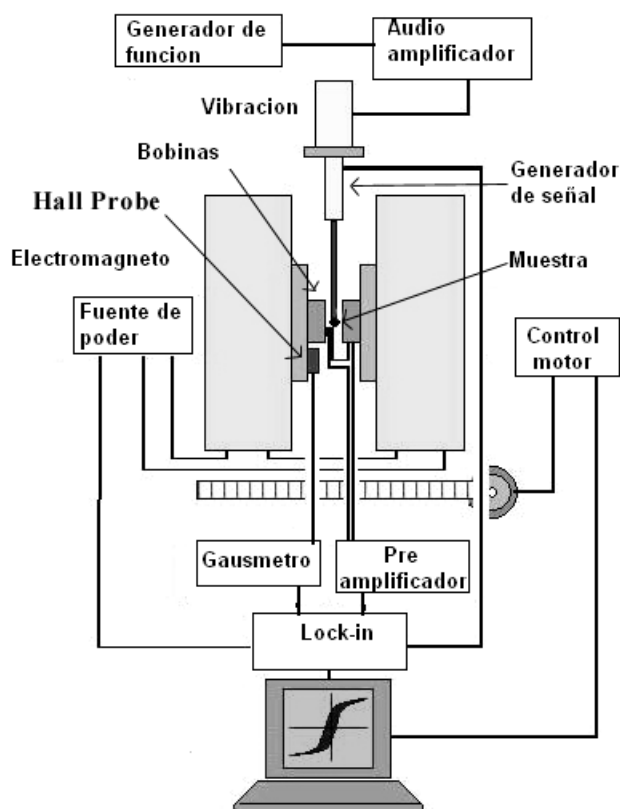


Fig. 4.9 Diagrama de un magnetómetro de muestra vibrante

Para la medición de estas propiedades se toma pedazos de muestras de entre 5-13 mm de largo los cuales se pesan antes de cada prueba; para cada aleación se hacen 5 mediciones.

Con los resultados obtenidos se pueden obtener ciclos de histéresis como los que se muestra en la Figura 4.10, en los que se distingue las diferencias entre una curva de histéresis de un material magnéticamente duro (alto campo coercitivo y alta magnetización de remanencia) y la curva M(H) de un material magnéticamente suave (muy bajo campo coercitivo y alta magnetización de saturación).

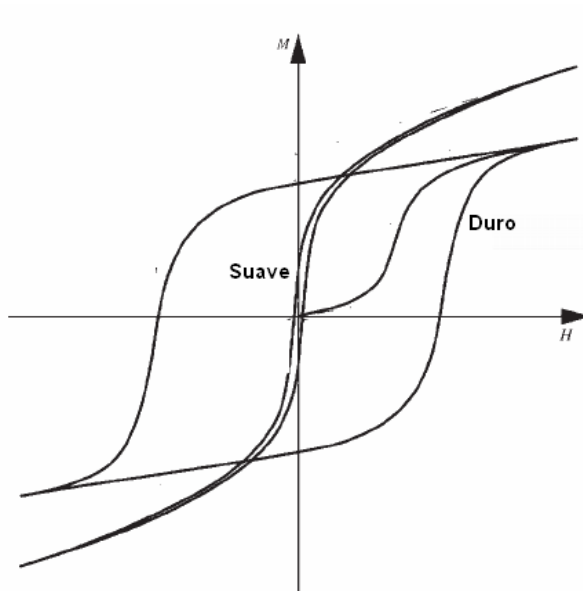


Fig. 4.10 Lasos de histéresis para un material suave y uno duro

4.6 Espectroscopia de impedancias

En la técnica de espectroscopia de impedancias mide la impedancia de un material en función de la frecuencia cuando se le aplica un voltaje alterno.

En materiales magnéticos, la impedancia se puede convertir a permeabilidad compleja magnética del material mediante la siguiente relación:

$$\mu^* = G \left(\frac{-i}{\omega} \right) Z^* \quad (4.1)$$

Donde Z^* es la impedancia compleja, $i = \sqrt{-1}$, ω es la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$), y G es un factor geométrico, el cual se calcula de la siguiente manera

(para el caso de un campo magnético ac longitudinal mediante una bobina larga):

$$G = \frac{L}{N^2 \cdot S} \quad (4.2)$$

En esta ecuación L es la longitud de la muestra, N es el número de espiras de la bobina, y S es la sección transversal de la muestra.

El hecho de medir a diferentes frecuencias hace posible identificar los diferentes procesos de polarización que ocurren en el material, ya que cada uno de ellos se caracteriza por una constante de tiempo diferente. A bajas frecuencias todos los mecanismos de polarización contribuyen a la respuesta global de la muestra, y conforme la frecuencia aumenta, solo aquellos que sean capaces de seguir las excitaciones del campo prevalecerán en la respuesta del material. Cuando un mecanismo deja de seguir al campo, se dice que ocurre una dispersión, y además de tener una frecuencia característica, puede ocurrir también que tenga un carácter bien definido. Los procesos de dispersión más simples son la relajación y la resonancia. La frecuencia característica a la que ocurre la dispersión con carácter de relajación es llamada frecuencia de relajación f_x . En la dispersión con carácter resonante, esta frecuencia es llamada frecuencia de resonancia f_s . Estos fenómenos físicos se pueden caracterizar en el material mediante esta técnica de espectroscopía de impedancias.

En esencia, todos los materiales magnéticos presentan tres mecanismos de magnetización: rotación de espín, deformación reversible de pared de dominio magnético y desplazamiento irreversible de pared de dominio magnético [16]. El proceso de magnetización por rotación de espín es el más simple. Este puede ser visualizado como la rotación parcial o total de los espines hacia la dirección del campo aplicado manteniendo un movimiento de precesión. Debido a que la constante de tiempo de este proceso de magnetización depende básicamente del movimiento de precesión, es el proceso más rápido (tiene la constante de tiempo más pequeña de los procesos de magnetización) y la frecuencia a la que ocurre la dispersión (de carácter resonante, también llamada resonancia ferromagnética) es la más alta de todos los procesos de

magnetización, generalmente en el orden de GHz. La magnetización debida al mecanismo de deformación reversible de pared de dominio magnético se produce con el cambio elástico de la forma de la pared de dominio magnético (como si la pared de dominio fuera un material elástico) cuando es aplicado un campo menor al campo coercitivo de la muestra. De esta forma, la pared de dominio magnético, que esta inicialmente anclada de sus extremos, se deforma debido al campo H , recuperando su forma original (forma plana) cuando el campo magnético deja de aplicarse (Fig. 4.11). La frecuencia de dispersión para este mecanismo de magnetización puede ser encontrada en el intervalo de 10 kHz a 10 MHz. Experimentalmente la evidencia del mecanismo de deformación reversible de pared se observa cuando se tiene un valor constante de permeabilidad magnética en el inicio de la curva permeabilidad magnética real μ_{re} vs la frecuencia f .

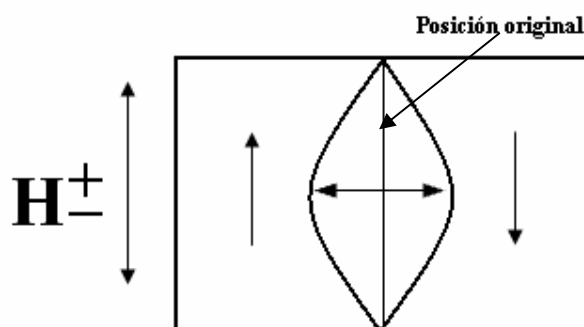


Fig. 4.11 Representación del anclaje y deformación elástica de la pared de dominio magnético ante un campo magnético aplicado

Finalmente, la magnetización de un material debida al mecanismo de desplazamiento irreversible de pared, responsable de la histéresis magnética, es el mas lento de los procesos de magnetización (tiene la constante de tiempo mayor) debido a que conlleva el movimiento de una gran cantidad de espines dentro de la pared de dominio. Este mecanismo inicia con la deformación elástica de la pared conforme se inicia el incremento del campo aplicado se deja de cambiar de posición en el material debido a su desplazamiento, y se vuelve a anclar (aun se encuentra con una deformación elástica) hasta que

vuelva a su forma plana cuando el campo aplicado es cero. Cuando el campo es aplicado en el sentido opuesto, el proceso se repite, solo que la deformación elástica de la pared y el desplazamiento de la pared también ocurre en el sentido opuesto.

Para las mediciones de espectroscopia de impedancias se usó un analizador de impedancias HP 4192A, en un intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz.

4.7 Ensayo de tensión

Las pruebas de tensión se realizaron con una maquina MTS modelo 858 con una cámara acoplada de 10 aumentos.

4.8 Ensayo de Dureza

Las mediciones de dureza se realizaron con un microdurómetro HARDENESS TESTER modelo 3R MISAWA SEIKI. La Dureza fue medida a lo largo de la superficie de las cintas con una carga de 100 g y un tiempo de aplicación de 15 segundos.

Una vez realizada la indentación se coloca la escala graduada mas optima para medir las diagonales de la huella. Una vez obtenidas las mediciones de las diagonales se puede conocer el número de dureza Vickers (HV) por medio de la siguiente relación:

$$HV = 1854 \frac{P}{d^2} \quad (4.3)$$

Donde P es la carga aplicada en kilogramos y d es la longitud promedio de las diagonales en mm.

5. RESULTADOS Y DSCUSIÓN

5.1 Caracterización microestructural

Los difractogramas mostrados en las Figura 5.1 confirman la obtención de una estructura amorfa en las cintas obtenidas por solidificación ultrarrápida, ya que se muestran maximos muy anchos como en el caso de un vidrio o un liquido.

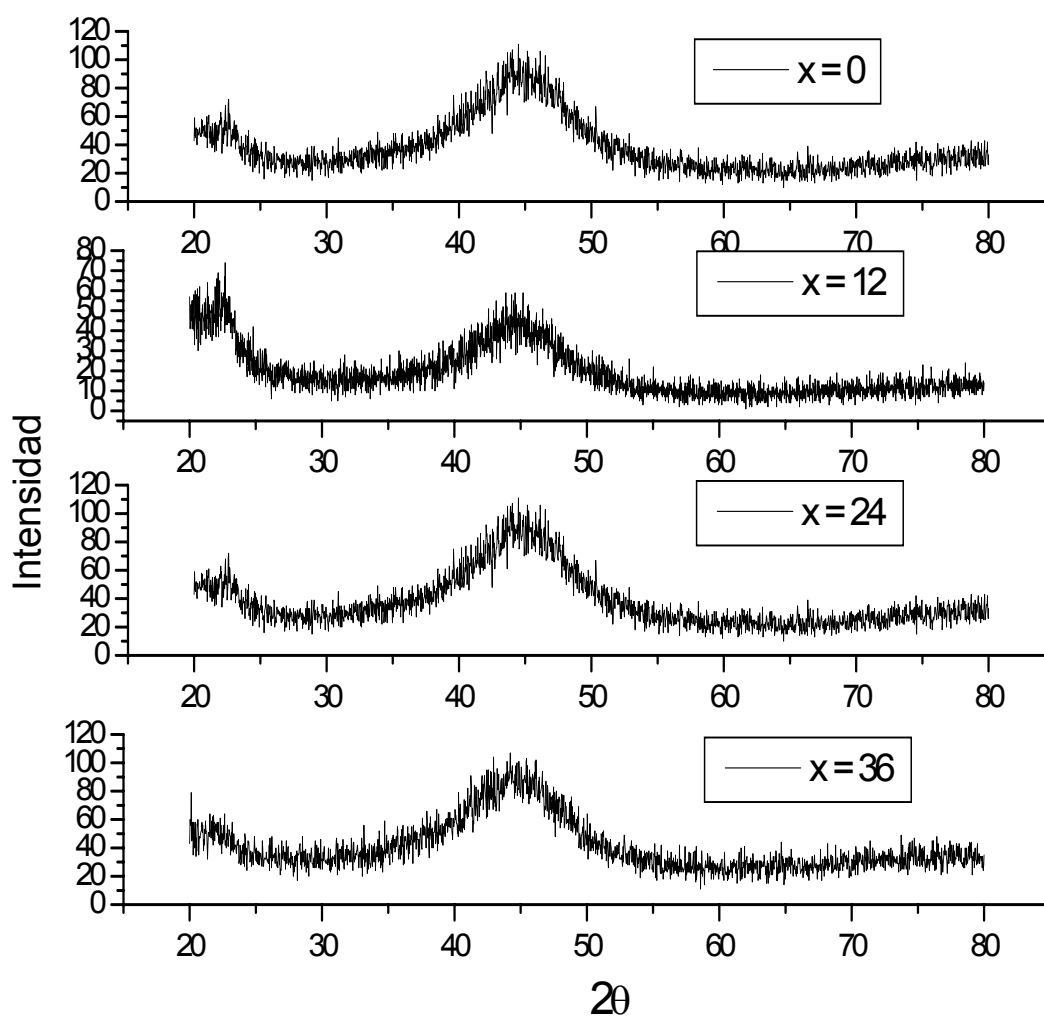


Fig. 5.1 Difractogramas obtenidos para el conjunto de aleaciones $\text{Fe}_{52-x}\text{Co}_{10+x}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$

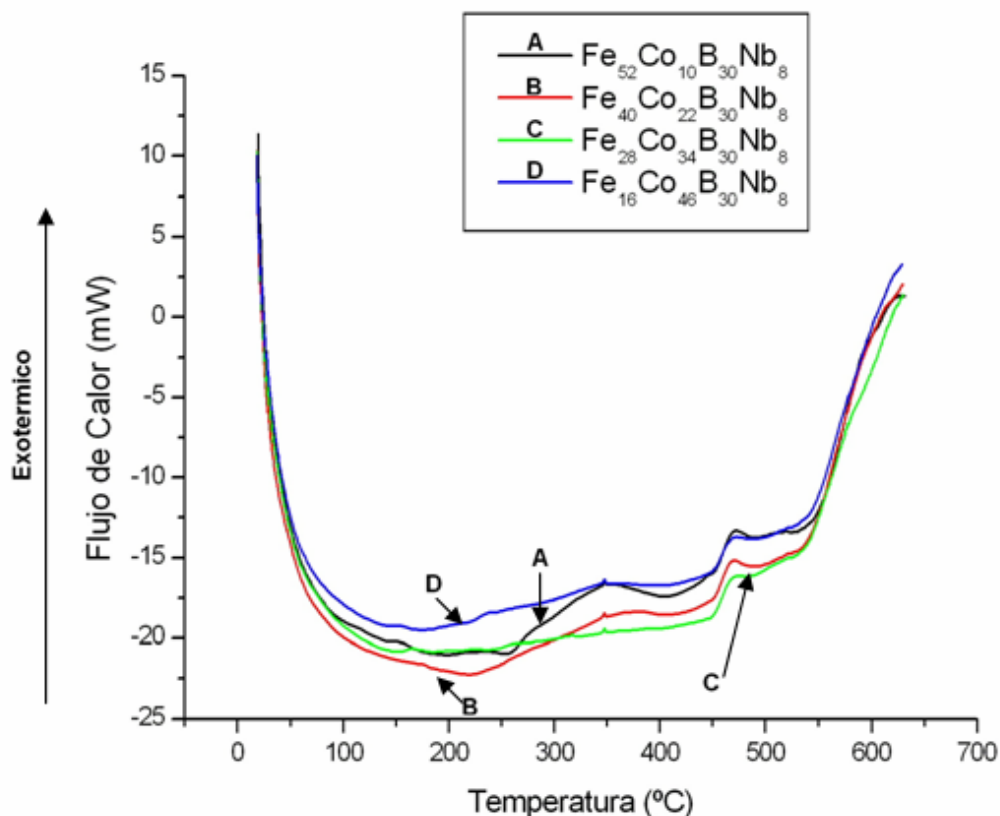


Fig. 5.2 Termograma (DSC) obtenido para las diferentes aleaciones

Los resultados DSC se pueden observar en la figura 5.2, en los cuales se presenta un proceso de cristalización primaria alrededor de los 470°C, que se denota por la aparición de un pico exotérmico como resultado de la transformación amorfa (metaestable)→ cristalino.

Un segundo proceso de cristalización ocurre alrededor de los 900°C, como se indica en el DTA de la Fig. 5.3. Esta cristalización parece ser mas importante, ya que la entalpía de cristalización (correspondiente al área encerrada bajo el pico) es mucho mayor que las anteriores de la Fig. 5.2. Además, en este segundo evento, la temperatura de cristalización, T_x (tomada al principio del máximo entre 471° y 475°C) varía poco respecto al contenido de cobalto como se muestra en la Fig. 5.4 lo que nos indica una influencia marginal de la concentración de Co en la estabilidad térmica de las aleaciones. Otro aspecto importante a considerar en las curvas DTA de la Fig. 5.3 es el hecho de que la altura del pico de cristalización aumenta de 10 % at. de Co a 22 % at. de Co, lo que indicaría un aumento en la cantidad de fase amorfa del material, ya que la

entalpía de cristalización es mayor. Después de 22% at. Co, el máximo de cristalización disminuye conforme aumenta el contenido de Co, lo que implicaría una disminución de la cantidad de fase amorfa. Este menor contenido de fase amorfa implicaría la formación de zonas cristalinas en el material, las cuales estarían presentes en la superficie de las cintas en porcentajes menores al 6%, que es el límite de detección de la técnica de difracción de rayos X, lo que no excluye la posibilidad de que haya mayores porcentajes de fase amorfa hacia el interior del material.

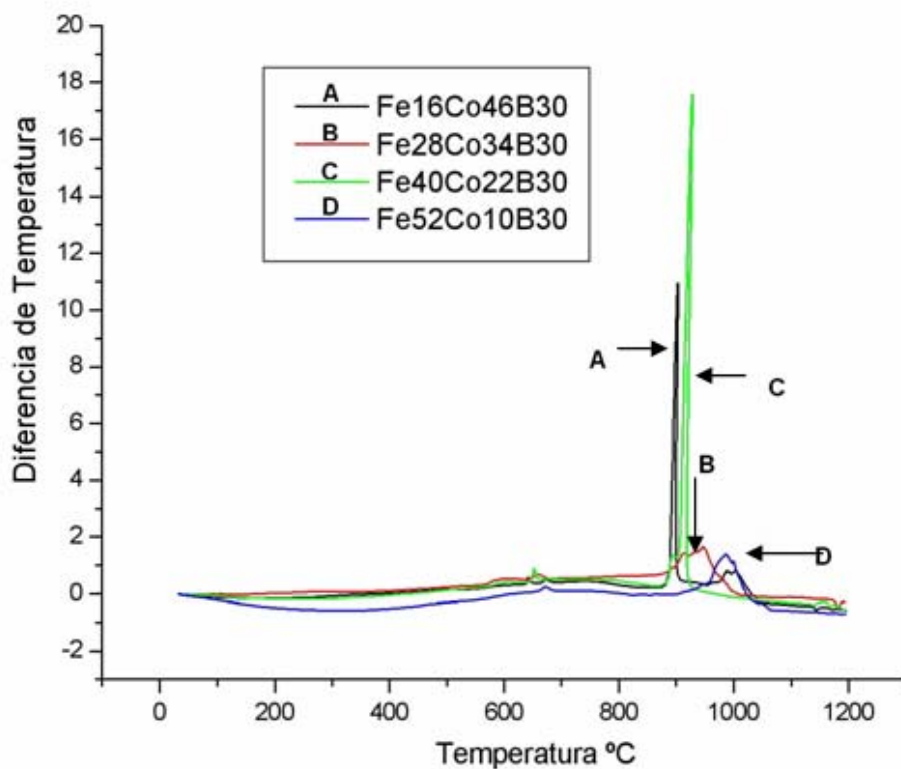


Fig. 5.3 Termograma (DTA) obtenido para las diferentes aleaciones

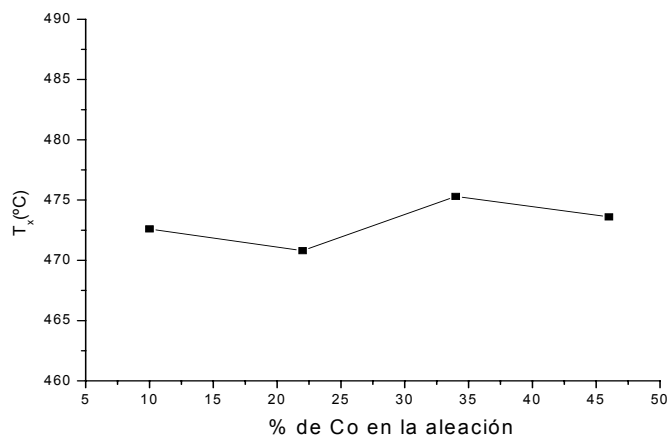


Fig. 5.4 Dependencia de la temperatura de cristalización con respecto a la composición.

5.2 Propiedades magnéticas

En la Fig. 5.5 se muestran las curvas de histéresis correspondientes a todas las composiciones de aleaciones preparadas. La forma de las curvas coincide en general, con la de materiales magnéticos suaves, es decir, curvas $M(H)$ muy delgadas, con campos coercitivos pequeños (menores a 40 Oe en este caso) y magnetizaciones de saturación intermedias (de entre 50 emu/g hasta 125 emu/g), comparados con la máxima M_s posible de 218 emu/g del hierro.

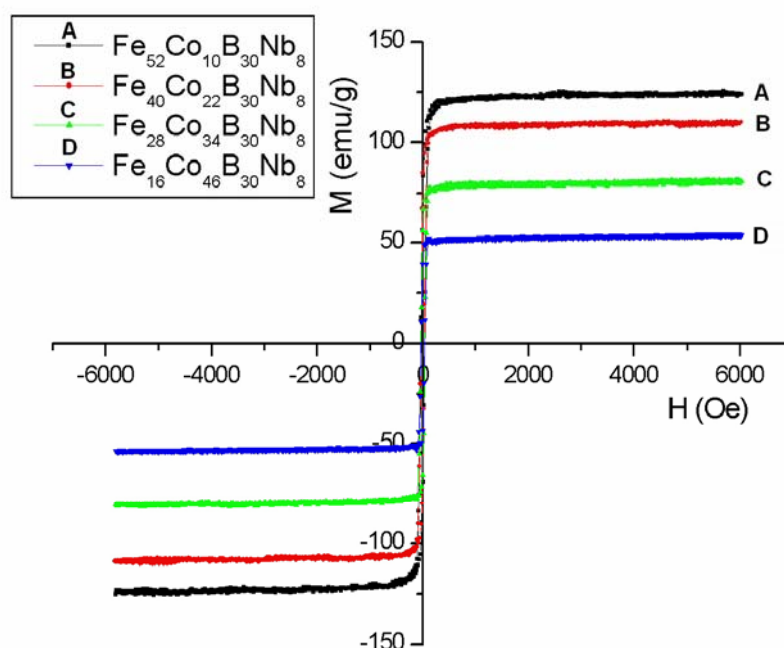


Fig. 5.5 Ciclos de histéresis para las aleaciones estudiadas, con un campo máximo aplicado de 6000 Oe.

En la curva de M_s en función del contenido de Co (Fig. 5.6) vemos que hay una clara relación con la composición de la aleación ya que la magnetización de saturación decrece de forma casi lineal (con un índice de correlación de $R^2 = 0.9827$) con respecto al incremento en el contenido de cobalto. Esta disminución puede atribuirse a la menor M_s del cobalto (161 emu/g) y a la probable disminución de fase amorfa para $\text{Co} > 22\%$ at.

Por su parte, en la curva de H_c vs % de Co en la aleación (Fig. 5.7) vemos que el campo coercitivo pasa de un valor máximo de 39.7 Oe a un valor mínimo de 28 Oe, para posteriormente recuperarse hasta tener un valor de 37 Oe, para 46% at. de Co. Este comportamiento de H_c es consistente con el aumento de fase amorfa para la aleación con 22% at. de Co sugerido por los datos DTA, ya que entre más fase amorfa hay el material es más suave (magnéticamente hablando), presentando así menor campo coercitivo. Después de 22% at. de

Co, la incipiente cristalización de la muestra resulta en un aumento progresivo de H_c , ya que esta propiedad es muy sensible a las características microestructurales del material, y en particular, a la presencia de segundas fases.

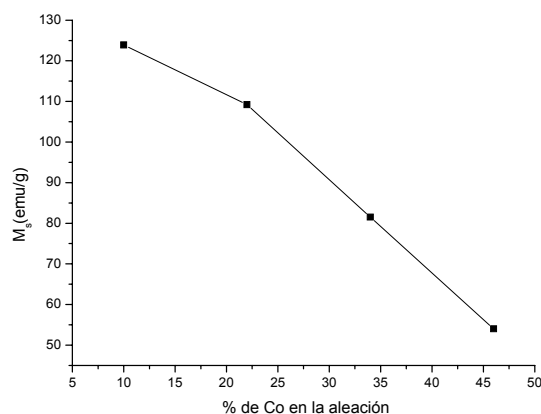


Fig. 5.6 Dependencia de la Magnetización con respecto a la composición

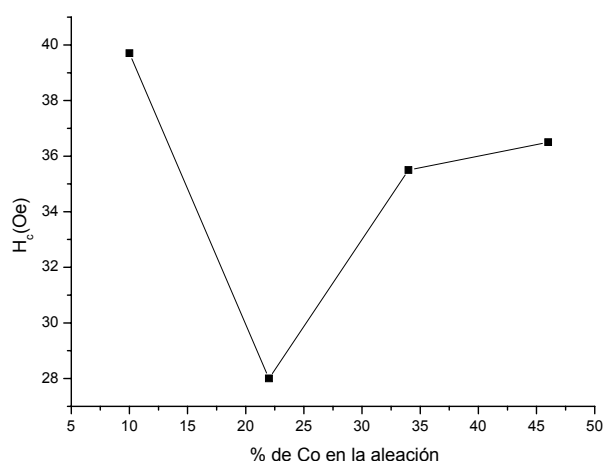


Fig. 5.7 Dependencia del campo coercitivo H_c con respecto a la composición

Por su parte, una curva TGA típica se muestra en las Fig. 6.8 para la aleación $Fe_{52}Co_{10}B_{30}Nb_8$, en la que la temperatura de Curie está indicada en el gráfico. La T_c como función del contenido de Co se ilustra en la Fig. 5.9, en el que T_c desciende de forma aproximadamente lineal (con un índice de correlación $R^2 = 0.9694$) conforme aumenta el contenido de Co en la aleación. Esta disminución de T_c podría deberse a una menor interacción Fe-Co, la cual sería resultado a su vez, de una configuración de corto alcance alrededor de los átomos Fe diferente conforme aumenta el contenido de Co, como ya se ha sugerido en aleaciones amorfas Fe-Zr-B-Nb [17] y en aleaciones amorfas con alto

contenido de metaloide (secc. 2.4), en las que el aumento en el contenido de boro modifica la configuración local de los átomos de hierro, provocando así una variación importante en T_c como en M_s

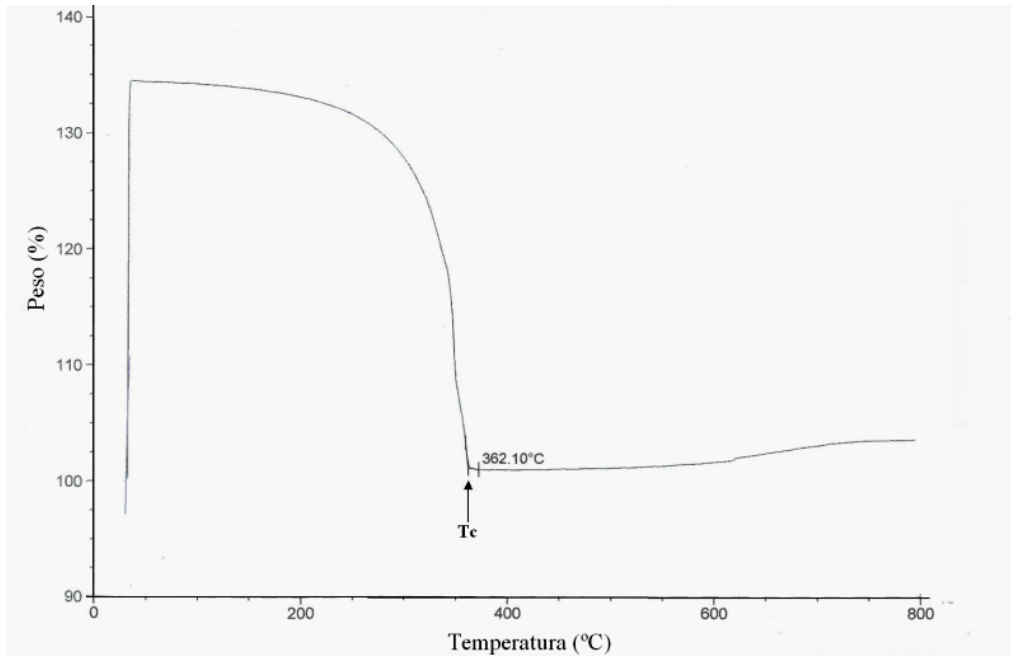


Fig. 5.8 Curva TGA para la aleación $Fe_{52}Co_{10}B_{30}Nb_8$

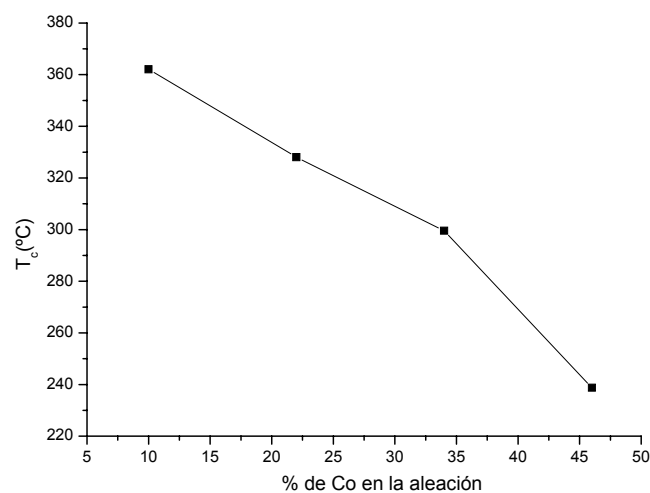


Fig. 5.9 Dependencia de la temperatura de Curie con respecto a la composición

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la técnica de espectroscopia de impedancias para un voltaje de puente 1 volt. (Fig. 5.10 –

5.13). De estas graficas se puede observar la frecuencia de relajación en el máximo de μ_{im} a una frecuencia aproximada de 7 KHz para la aleación con 10% at. de Co (Fig. 5.10). Este parámetro nos indica físicamente la frecuencia a la cual las paredes magnéticas ya no siguen las excitaciones de campo externo [16]. La forma ancha de dicha curva μ_{im} sugiere una distribución de constantes de tiempo asociada a una distribución de longitudes de pared magnética, en vez de la presencia de una distribución homogénea de longitudes de paredes magnéticas.

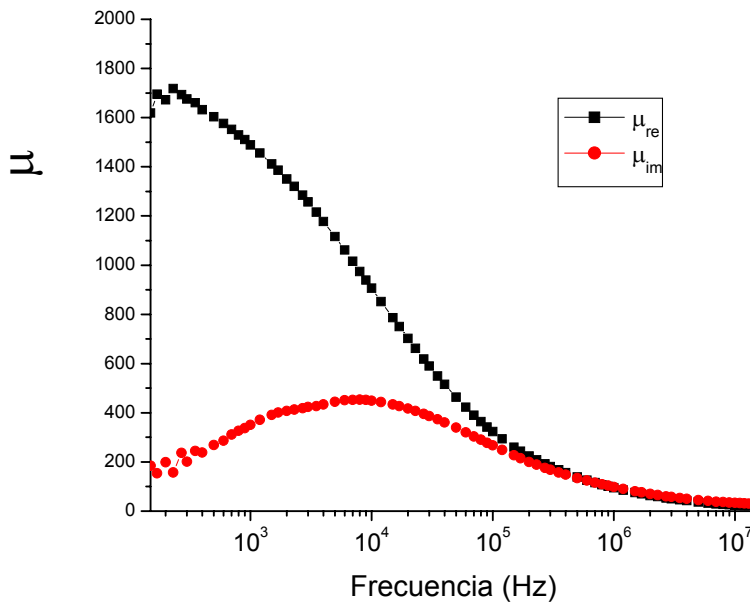


Fig 5.10 Curvas espectroscópicas μ_{re} y μ_{im} para la aleación $Fe_{52}Co_{10}B_{30}Nb_8$

Por su parte, la curva μ_{re} de la Fig. 5.10 presenta una pendiente pronunciada entre 10^2 y 10^5 Hz, lo que indica un proceso combinado de desplazamiento de pared magnética y deformación reversible de pared magnética [18]. Estas mismas características, en cuanto a la forma y significado físico de μ_{re} , $\mu_{im}(f)$, se presentan para el resto de las aleaciones con mayor contenido de Co (Fig. 5.14-5.16).

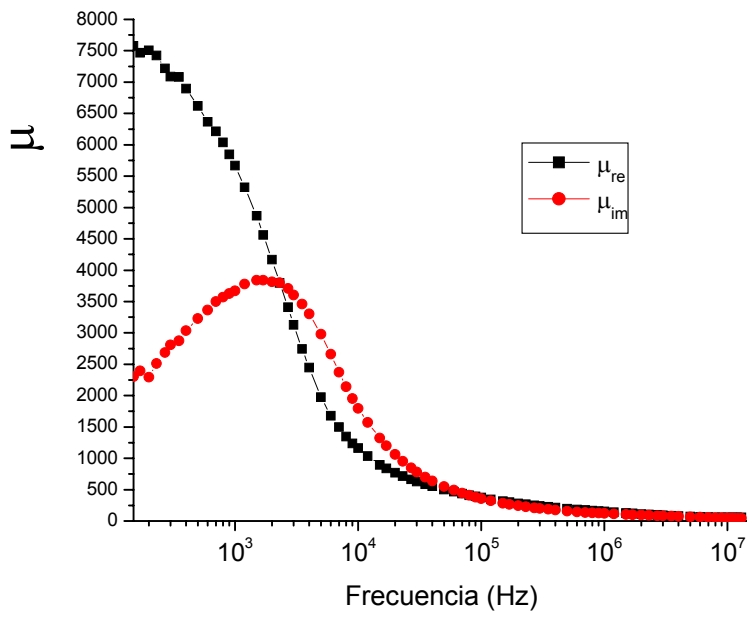


Fig 5.11 Curvas espectroscópicas μ_{re} y μ_{im} para la aleación $Fe_{40}Co_{22}B_{30}Nb_8$

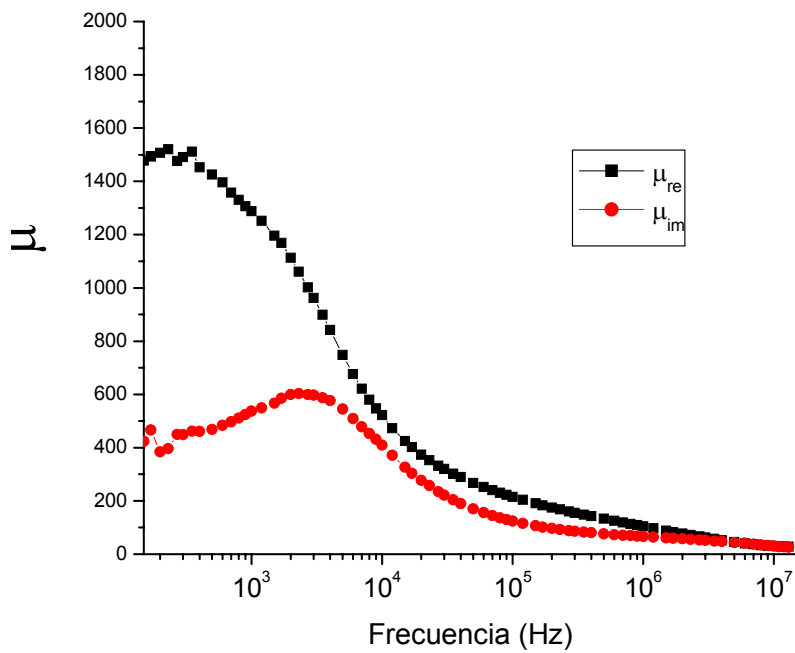


Fig 5.12 Curvas espectroscópicas μ_{re} y μ_{im} para la aleación $Fe_{28}Co_{34}B_{30}Nb_8$

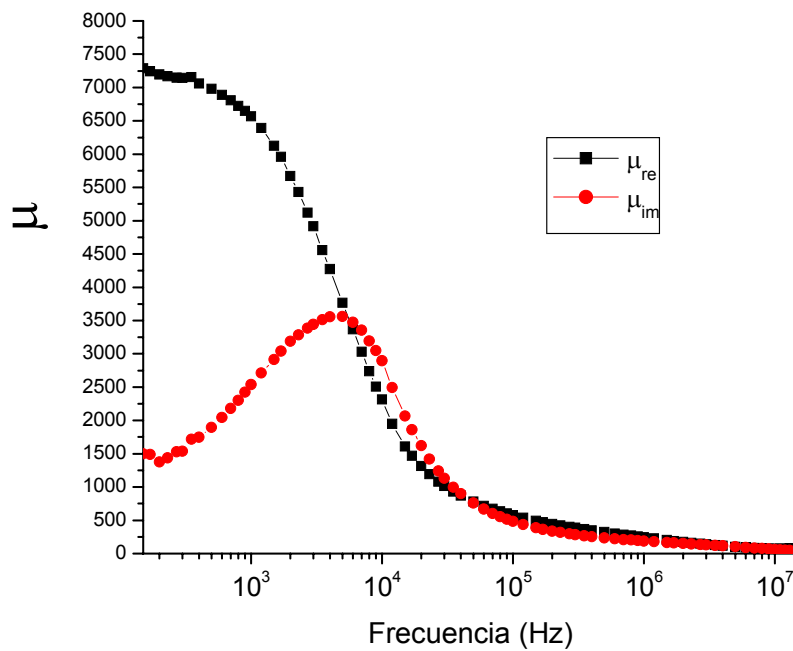


Fig 5.13 Curvas espectroscópicas μ_{re} y μ_{im} para la aleación $Fe_{16}Co_{46}B_{30}Nb_8$

Las aleaciones con 22 % at. de Co y 46% at. de Co son las aleaciones que presentaron los valores mas altos de permeabilidad real μ_{re} (a 200 Hz) con valores de 7506 y de 7194 respectivamente, mientras que las aleaciones con 10 % at. de Co y 34% at. de Co presentaron los valores mas bajos de μ_{re} , con valores de 1671 y 1507 respectivamente (Fig. 5.14)

En cuanto a la frecuencia de relajación la aleación con la frecuencia de relajación mas alta fue la que contiene 10 % at. de Co y la aleación con la mínima frecuencia de relajación es la de 22 % at. de Co después de esta aleación se observa que al incrementar el contenido de Co en la aleación la frecuencia de relajación también tiende a incrementar.

Este mecanismo de magnetización (desplazamiento irreversible de pared) es sensible a la microestructura y defectos del material, en consecuencia las variaciones de la frecuencia de relajación y μ_{re} se pueden deber a la cantidad de fase amorfa en el material y a los defectos del mismo.

En la tabla 5.1 se muestra un resumen de las propiedades magnéticas observadas

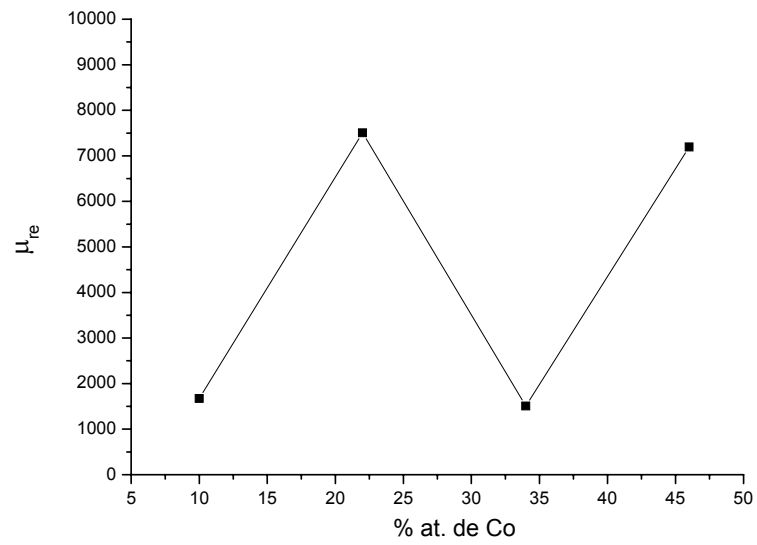


Fig. 5.14 Permeabilidad real μ_{re} (a 200 Hz) en función del contenido de Cobalto.

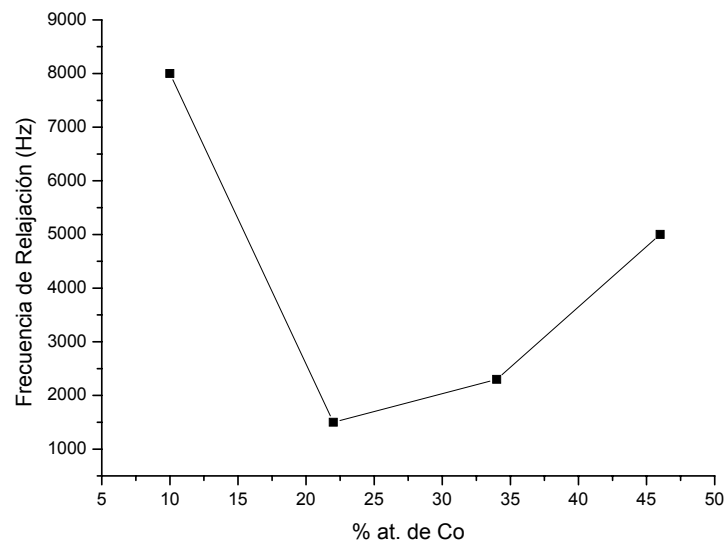


Fig. 5.15 Frecuencia de relajación en función del contenido de Co.

Por lo que se puede observar en las graficas 5.7, 5.14 y 5.15 la dependencia de las propiedades magnéticas esta siguiendo básicamente dos tipos de comportamiento: Uno para aleaciones base Hierro ($\text{Fe}_{52}\text{Co}_{10}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$ y $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{22}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$) y otro para aleaciones base cobalto ($\text{Fe}_{28}\text{Co}_{34}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$ y $\text{Fe}_{16}\text{Co}_{46}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$). Tomando en cuenta la observación anterior podemos decir que conforme aumenta el contenido de cobalto el campo coercitivo H_c y la frecuencia de relajación disminuyen para las aleaciones base hierro, mientras que aumenta para las aleaciones base cobalto. En cuanto a la permeabilidad real se observa que conforme aumenta el contenido de cobalto esta aumenta tanto como para una aleación base hierro como para las aleaciones base cobalto. En el primer caso, el aumento en la permeabilidad real μ_{re} es recíproco a la disminución de H_c , lo que coincide con un ablandamiento magnético del material. En el segundo caso, se esperaría lo mismo, es decir, una disminución de la μ_{re} para el aumento en el H_c , lo que no ocurre, debido probablemente, a la influencia de la cristalización parcial promovida por el mayor contenido de Co ya que tanto la μ_{re} como H_c son parámetros magnéticos que dependen fuertemente de la microestructura de las aleaciones magnéticas.

5.3 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas obtenidas para las aleaciones se resumen en la tabla 5.2

Aleación	E^* (Gpa)	E^{**} (Gpa)	(Hv)
$\text{Fe}_{52}\text{Co}_{10}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$	29	-	1644 ± 79
$\text{Fe}_{40}\text{Co}_{22}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$	56	67	1539 ± 24
$\text{Fe}_{28}\text{Co}_{34}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$	41	53	1578 ± 46
$\text{Fe}_{16}\text{Co}_{46}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$	61	147	1636 ± 55

Tabla 5.2 Propiedades mecánicas de las aleaciones Fe-Co-B-Nb: modulo de Young y dureza

*Estos módulos de Young fueron calculados mediante una técnica novedosa conocida como “Correlación de Imágenes Digitales”. Esta técnica determina campos de desplazamiento entre pares de imágenes. De los campos de desplazamiento se determinan las deformaciones en el plano: ϵ_{xx} , ϵ_{yy} y ϵ_{xy} [19]. Dado que las imágenes analizadas fueron adquiridas durante la prueba de tensión, se tiene el dato exacto del nivel de esfuerzo al que fueron tomadas dichas imágenes. Por lo tanto se puede calcular el módulo elástico bajo la ley de Hooke.

Esta técnica permite un análisis en una región pequeña del material (4 x 3 mm a una magnificación de 10 X). Lo anterior permite estudiar una región con menos defectos. De esta manera se buscó medir el comportamiento mecánico del material de una manera más apropiada. No obstante las irregularidades del material no permitieron observar el comportamiento mecánico esperado. Sin duda, los pequeños huecos en la superficie del material actúan como concentradores de esfuerzo y ocasionan que el material falle a menor nivel de esfuerzo. Como consecuencia de lo anterior se obtuvieron módulos (en las aleaciones $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{22}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$ y $\text{Fe}_{28}\text{Co}_{34}\text{B}_{30}\text{Nb}_8$) por debajo de los valores esperados.

Por otra parte los módulos obtenidos con la INSTRON (**) presentan una relación parecida a los módulos de Young obtenidos por la técnica de correlación de imágenes digitales; sin embargo, los módulos medidos mediante el ensayo de tensión uniaxial convencional fueron menores. Lo anterior se debió a la medición de deformación, en el ensayo de tensión uniaxial, se realiza sobre mayor superficie de la probeta de tensión. Por lo tanto hay mayor concentración de defectos que ocasiona que al material falle a menor nivel de esfuerzo.

Por su parte, la dureza Vickers presenta una disminución de 1644 a 1539 cuando el contenido de Co pasa de 10 a 22 % at. para luego aumentar progresivamente hasta el valor original. Esto se pueden deberse al aumento de entalpía de mezclado por la sustitución de Fe por Co (por ejemplo, para los pares Co-Fe, Co-Nb, Co-B la entalpía de mezclado es de -1, -25, y -24 KJ/mol

respectivamente, mientras que para los pares Fe-Nb, Fe-B es de -16 y -26 KJ/mol respectivamente), lo cual genera una mayor fuerza de enlace y en consecuencia una estructura mas regida y dura [20]. Cabe mencionar que los valores de H_v observados en las aleaciones amorfas en estudio son considerablemente altos, comparados con la dureza de aleaciones similares (por ejemplo la aleación $Fe_{75}B_{25}$ con una dureza Vickers de 1314 [3]) mientras que la dureza de aceros especiales como los de herramienta (aceros H13) poseen una dureza de 940 Vickers [21] o los aceros de alta velocidad (M2), con $H_v = 740$ [21].

CONCLUSIONES

-En base a las propiedades magnéticas observadas (campo coercitivo H_c , permeabilidad real μ_{re} y frecuencia de relajación), se puede hablar de dos tipos de aleaciones presentes en la serie originalmente propuesta: aleaciones base Hierro y aleaciones base Cobalto.

-Las aleaciones base Hierro mostraron los mejores propiedades para un material ferromagnético suave: Mayor permeabilidad y bajo campo coercitivo junto con baja frecuencia de relajación.

-Los valores obtenidos de dureza medidos para ambos tipos de aleaciones amorfas (base Fe y base Co) resultaron muy altos (de 1539 a 1644 HV), lo que sugiere su posible aplicación en dispositivos sujetos a desgaste.

Bibliografía

- [1] T. Egami, Magnetic amorphous alloys: physics and technological applications, Report on physics progress vol. 47 pp 1601-1725, 1984
- [2] A. Inoue, Bulk amorphous alloys with soft and hard magnetic properties, Materials Science and Engineering A226-228 (1997) pp 357-363
- [3] H S Chen, Glassy Metals, Reports in Progress Physics Vol. 43, 1980
- [4] K.H.J. Buschow, Handbook of Magnetic Materials, Vol. 6, (ed Elsevier 1991) pp 292-315
- [5] A. Inoe, A. Makino, T. Mizushima, Ferromagnetic bulk glassy alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 215-216 (2000) 246-252.
- [6] B. D. Cullity. Introduction to Magnetic Materials. (Edit. Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials. 1972).
- [7] K. H. J. Buschow & F. R. de Boer, Physics of Magnetism and Magnetic Materials, (Kluwer Academic Publishers, 2003), p 1-41 y 147-163
- [8] Jiles, David, Introduction to magnetism and magnetic materials, (1998), p 1-125
- [9] Craik, Derek J., Magnetism: principles and applications, Chichester: J. Wiley, (1995) pp 23-110
- [10] H.A. Davies., Journal of magnetism and Magnetic Materials, vol. 157/158, p.11-14.
- [11] W. Chen, X. Zhao, J. J. Hu, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 306, (2006)
- [12] H. Warlimont and R. Boll, Applications of amorphous soft magnetic material, journal of Magnetism and Magnetic Material 26 (1982) pp 97-105
- [13] M. E. McHenry, Progress in Materials Science, Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets 44 (1999) pp 291-433
- [14] Wesley Wm. Wendlandt. Thermal Analysis. Third Edition. Edit. John Wiley and Sons, vol. 19.
- [15] Bernhard Wunderlich. Thermal Analysis. Edit. Academic Press. INC., (1990)

- [16] R. Valenzuela, revista mexicana de física, Inductance spectroscopy, 45 (1999) pp 112-114
- [17] B.Yao, Y.Z.. Zhang, L.Si, H.Tan, Y. Li, J. Alloys Camp 370(2004)
- [18] Raul Valenzuela. Magnetic Ceramics. (Edit. Cambridge University Press. 1994).
- [19] Sánchez FM, Pulos G, Use of digital image correlation to determine the mechanical behavior of material, Mater Charact (2008),doi:10.1016/j.matchar.2008.02.002
- [20] Akira Takeuchi y Akihisa Inoue, Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Diference, Heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element, Institute for materials research, Tohoku University, , 15 (2005)
- [21] ASM Metals Handbook Volume 8 Mechanical Testing and Evaluation