



Ciencia e Ingeniería
de Materiales

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE ALEACIONES AMORFAS
 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ ($x=0-10$)”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA
ING. DIANA CAROLINA ESTÉVEZ VARGAS

TUTOR: Dr. JOSE ISRAEL BETANCOURT REYES

MÉXICO, D.F.

2011



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.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las personas que de alguna forma contribuyeron con la planeación y realización de esta tesis así como aquellos que me brindaron su apoyo a través de mi trabajo.

- Al Dr. Israel Betancourt por su paciencia, apoyo y sus conocimientos en la planeación, elaboración y discusión de esta tesis.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por ofrecerme una educación de excelencia y por las facilidades del uso de sus instalaciones en el transcurso de la investigación.
- A CONACYT de México por la beca otorgada durante la realización de este trabajo
- Al programa de apoyo académico PAEP por los apoyos académicos otorgados para los diversos congresos internacionales que permitieron el buen desarrollo de la presente investigación en los que se difundieron los resultados de la misma.
- Al proyecto de investigación PAPIIT IN106808 por la beca otorgada en el inicio de la maestría, en el período de Septiembre 2009-Enero 2010.
- Al proyecto de investigación PAPIIT IN104310 por el apoyo para la presentación de resultados en el congreso internacional ISMANAM 2011 en Gijón, España.
- A los miembros de mi comité tutorial, Dr. Arturo Barba Pingarrón y Francisco Morales por sus observaciones durante el transcurso de la investigación.
- Al Dr. Gabriel Lara , M en C. Omar Novelo, M en C. Esteban Fregoso y al Ing. Carlos Flóres por su colaboración en la caracterización de las aleaciones.
- A la Dra. Herlinda Montiel por su valiosa ayuda y asesoría en las mediciones de RFM.
- A mi familia y a mis amigos por haberme dado ánimos hasta el final del trabajo.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	7
1. DEFINICIÓN	8
1.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS	9
1.2 IMPORTANCIA TECNOLÓGICA.....	10
1.3 MÉTODOS DE PREPARACIÓN	13
2. EL CONCEPTO DE LA FORMACIÓN VÍTREA.....	15
2.1 HABILIDAD PARA LA FORMACIÓN VÍTREA.....	18
2.2 FACTORES QUE DETERMINAN LA FORMACIÓN VÍTREA	18
2.2.1 Estructura.....	18
2.2.2 Aspectos termodinámicos.....	22
2.2.3 Aspectos cinéticos	24
2.2.4 Criterios de inuoe	27
2.3 CUANTIFICACIÓN DE LA HABILIDAD PARA LA FORMACIÓN VÍTREA (GFA).....	27
2.3.1 Temperatura de transición vítrea reducida	27
2.3.2 Región de líquido subenfriado ΔT_x	29
2.3.3 El parámetro γ	30
3. FUNDAMENTOS DE MAGNETISMO.....	32
3.1 ORIGEN DEL MOMENTO MAGNÉTICO.....	32
3.2 CAMPO MAGNÉTICO Y MAGNETIZACIÓN.....	33
3.3 SUSCEPTIBILIDAD Y PERMEABILIDAD MAGNÉTICA	34
3.4 INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO	36
3.5 ANISOTROPÍA MAGNÉTICA	37
3.5.1 Anisotropía magnetocristalina	38
3.5.2 Anisotropía de forma.....	40
3.5.3 Anisotropía magnética inducida	41
3.6 MAGNETOSTRICCIÓN	42
3.7 DOMINIOS MAGNÉTICOS	43
3.8 PROCESOS DE MAGNETIZACIÓN Y CICLO DE HISTÉRESIS	44
4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS ALEACIONES AMORFAS.....	46
4.1 MOMENTO MAGNÉTICO	46
4.2 INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO	48
4.3 FLUCTUACIONES DE INTERCAMBIO.....	50
4.4 ANISOTROPÍA MAGNÉTICA	52
4.4.1 Anisotropía aleatoria	52
4.4.2 Anisotropía inducida.....	54
4.5 MAGNETOSTRICCIÓN	56
4.6 DOMINIOS MAGNÉTICOS EN ALEACIONES AMORFAS.....	57

4.7	COERCITIVIDAD	58
4.8	CURVAS DE MAGNETIZACIÓN	59
5.	COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LAS ALEACIONES AMORFAS.....	61
5.1	MODELO DE ZONAS DE CORTE.....	62
5.2	RESISTENCIA MECÁNICA	65
6.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES	73
6.1	SÍNTESIS DE ALEACIONES AMORFAS POR SOLIDIFICACIÓN ULTRARÁPIDA	73
6.2	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	74
6.2.1	Difracción de Rayos X.....	74
6.2.2	Microscopía de Transmisión (TEM)	75
6.3	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	76
6.3.1	Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV)	76
6.3.2	Espectroscopía de Inductancia (EI)	77
6.3.3	Resonancia Ferromagnética (RFM).....	79
6.4	ANÁLISIS TÉRMICO	81
6.4.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	81
6.4.2	Análisis termomecánico (TMA)	82
6.4.3	Análisis Termogravimétrico Magnético (TGA).....	82
7.	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	84
7.1	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	84
7.2	PROPIEDADES MAGNÉTICAS	92
7.2.1	Curvas de Magnetización.....	92
7.2.2	Temperatura de Curie.....	93
7.2.3	Permeabilidad Magnética.....	95
7.2.4	Resonancia Ferromagnética (RFM).....	101
	REFERENCIAS	108
	CONCLUSIONES.....	110
	ANEXO 1 DIAGRAMAS DE FASES	112
	ANEXO 2: DETERMINACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE CURIE	113
	ANEXO 3: TRATAMIENTO TÉRMICO (TT).....	118
	ANEXO 4 PROPIEDADES MECÁNICAS.....	122

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la habilidad para la formación vítrea, la estabilidad térmica y las propiedades magnéticas de la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 2,5, 5, 7,5, 10$ % at). También se determinó la influencia del germanio en esas proporciones sobre las diferentes propiedades.

Las aleaciones se prepararon mediante la técnica "melt-spinning" (solidificación ultrarápida) y se obtuvieron cintas metálicas de 20 a 30 μm de espesor y de 1.70 mm de ancho en promedio. Las aleaciones estudiadas se caracterizaron microestructuralmente mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La estabilidad térmica de las aleaciones y la energía de activación para la cristalización se estudiaron por medio de DSC y DTA. Además se midieron las propiedades magnéticas de toda la serie de aleaciones utilizando las siguientes técnicas de caracterizaciones: Magnetometría de muestra vibrante (VSM), análisis termogravimétrico magnético (MTGA), espectroscopía de inductancias (EI) y resonancia ferromagnética (RFM). Finalmente, se aplicaron tratamientos térmicos a las aleaciones y se estableció su influencia en la microestructura y propiedades magnéticas.

La estabilidad térmica de las aleaciones disminuyó con la sustitución progresiva de Ge, lo anterior se comprobó con la disminución de la energía de activación para la cristalización de 320 kJ/mol para la aleación amorfa a 290 kJ/mol para el inicio de la cristalización a $x=5.0$. Respecto a las propiedades magnéticas, se presentaron valores altos de magnetización de saturación M_s superiores a 1.5 T, temperaturas de Curie superiores a 600 °C así como también campos de resonancia H_{res} en general superiores a 600 Oe. Mediante tratamientos térmicos se alcanzó un máximo de permeabilidad magnética de 4500 para la aleación con $x=0$ a una temperatura de 400 °C y tiempo de 5 minutos. Por su parte, la microdureza Vickers alcanzó valores de 1140 kg/mm² (11.19 GPa).

El siguiente trabajo de investigación contempló los siguientes objetivos:

OBJETIVO GENERAL

Determinar y entender la influencia de la sustitución progresiva de Ge en la microestructura y propiedades magnéticas de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 2,5, 5, 7,5, 10$ % at).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer la estabilidad de la fase amorfa a medida que se adiciona Ge.
- Determinar las propiedades magnéticas en función de la frecuencia de aleaciones amorfas Fe-B-Si-Ge.
- Determinar las características de la resonancia ferromagnética en aleaciones amorfas Fe-B-Si-Ge, así como la evolución de la anisotropía magnética en función de la composición química de las aleaciones.
- Explicar la relación del contenido de Ge en las aleaciones con la dureza del material

INTRODUCCIÓN

Un metal amorfo es un material con una estructura desordenada a escala atómica, es decir, no posee un arreglo periódico de largo alcance. Existen varios métodos de preparación de aleaciones amorfas en los cuales se pretende en general, alcanzar desde el estado líquido a altas velocidades de enfriamiento (del orden de 10^6 K/s) de tal forma que tanto la nucleación como el crecimiento de cristales se suprima. Entre los principales métodos de obtención se encuentran los siguientes: deposición por "sputtering", solidificación ultrarápida (también conocida como "melt-spinning" en inglés) y aleado mecánico de alta energía. La primera aleación amorfa $Au_{80}Si_{20}$ se obtuvo en 1960 por Duwez y colaboradores en el transcurso de investigaciones sobre retención de fases en la solidificación de aleaciones mediante enfriamiento ultrarápido desde el estado líquido

Los metales amorfos poseen propiedades únicas derivadas del arreglo no periódico que las caracteriza, como son excelente homogeneidad y estabilidad química, alta resistividad eléctrica y ausencia de defectos estructurales (vacancias y dislocaciones). En consecuencia, estos materiales presentan propiedades tecnológicas interesantes, por ejemplo, alta resistencia a la fractura, comportamiento magnético ultrablando y excelente resistencia a la corrosión. Entre las aleaciones amorfas de importancia tecnológica se encuentran los sistemas Fe-B-Si, en especial la aleación $Fe_{78}B_{13}Si_9$, la cual ha demostrado ser de gran utilidad para la fabricación de transformadores de potencia y motores. Además, las temperaturas de Curie (es decir, la temperatura a la que ocurre la transición ferromagnética-paramagnética) y las temperaturas de cristalización de esta aleación son las más altas de entre las aleaciones amorfas de este tipo.

Para este tipo de aleaciones, las propiedades magnéticas pueden mejorarse aún más mediante la adición de elementos de transición o metaloides. Por ejemplo, el aleado con metales de transición en el sistema $Fe_{79-x}B_{16}Si_5M_x$ ($x = 1-6$ %at y $M = Cr, V, Mo, Nb, Ni$) resultó en el desarrollo de valores máximos de magnetización de saturación ($= 1.5$ Teslas) para contenidos $x = 2$ %at en todas las composiciones. El efecto del aleado con metaloides y metales ligeros (como carbono, silicio, fósforo y aluminio) también se ha reportado en sistemas $Fe_{80}B_{20}$, encontrándose una combinación óptima de propiedades magnéticas y térmicas para la aleación $Fe_{82}B_{10}Si_8$ que incluye: campo coercitivo menor a 0.03 Oe, magnetización de remanencia mayor de 12 kG, temperatura de Curie de 450 °C y temperatura de cristalización de 500 °C. En este trabajo de investigación se presenta un estudio sistemático de la influencia de la adición de germanio sobre las propiedades magnéticas, propiedades térmicas y finalmente sobre las propiedades mecánicas de cintas amorfas $Fe_{80}B_{10}Si_{10-x}Ge_x$ ($x=0, 2,5, 5, 7,5, 10$ % at).

1. DEFINICIÓN

Un sólido amorfo es un sólido en el cual no existe un orden de largo alcance de las posiciones de los átomos, aunque puede existir un orden de corto alcance. La mayoría de metales y aleaciones son materiales cristalinos debido a que sus átomos constituyentes están organizados de forma periódica, por lo que conociendo las coordenadas de un átomo en un cristal, y el tamaño y la forma de la celda unitaria (es decir, la periodicidad en las tres direcciones), es posible predecir la posición de otros átomos. Asimismo, las distancias de vecinos más cercanos y el número de coordinación, NC (número de vecinos más cercanos) para cualquier átomo son los mismos sin importar la posición en la cual se considere. Por el contrario, en un amorfo el arreglo atómico es aleatorio (no existe periodicidad) y es difícil definir las distancias de vecinos más cercanos o el número de coordinación, debido a que estos son diferentes para cada átomo. Lo anterior significa que es posible tener un número infinito de arreglos atómicos dentro de un amorfo, y por lo tanto, es difícil describir su estructura atómica.

Los sólidos amorfos, al igual que los líquidos y gases, son isotrópicos, es decir, sus propiedades son iguales en todas las direcciones. Lo anterior es consecuencia de la falta de regularidad en el ordenamiento atómico, lo cual determina que todas las direcciones sean equivalentes. Otra consecuencia de esta configuración es que debido a que no existen planos estructurados de átomos, se hace muy difícil el movimiento conjunto de un grupo de átomos (dislocaciones) resultando en un material con alta resistencia mecánica y un alto módulo de elasticidad.

La diferencia en estructura atómica de un material cristalino y un material amorfo, se visualiza en la Figura 1.

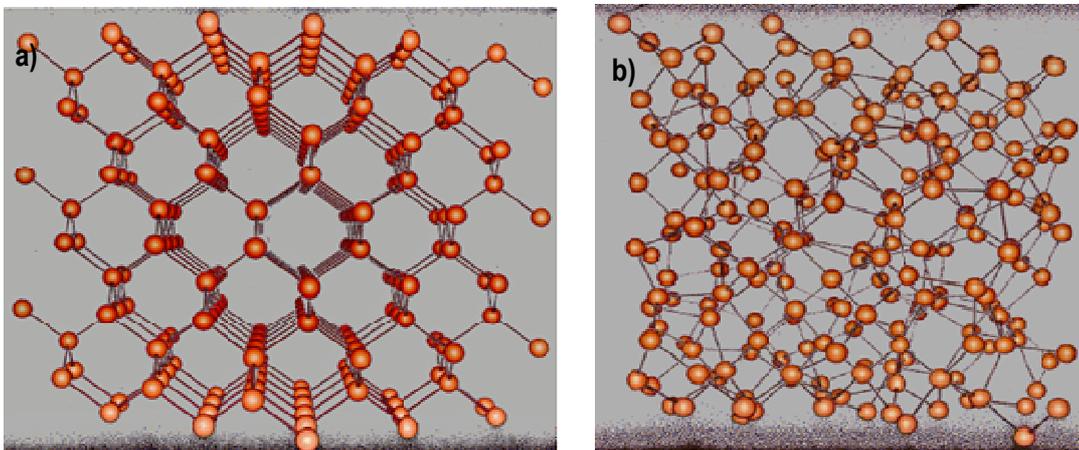


Figura 1. Estructura atómica de a) Sólido Cristalino,

b) Sólido amorfo

1.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

En 1960 se produjo una revolución en el concepto que se tenía de los metales cuando Duwez y colaboradores, produjeron una aleación $Au_{80}Si_{20}$ en el estado amorfo mediante solidificación ultrarápida a partir del estado líquido a velocidades de aproximadamente 10^6 K/s [1]. Estas velocidades se alcanzaron inyectando pequeñas gotas de metal líquido de forma tangencial, en un sustrato altamente conductor térmico de cobre girando a alta velocidad, para permitir que el líquido se expandiera sobre la superficie del sustrato en forma de laminillas. El contacto con el sustrato asegura que el calor se extraiga rápidamente de la lámina delgada que se forma. En esta técnica, las velocidades de solidificación varían desde 10^4 a 10^{10} K/s dependiendo del espesor de la lámina, la naturaleza del sustrato y el tipo de material solidificado.

Posteriormente, en 1969, Turnbull y Chen [2] obtuvieron una aleación de 77.5% Pd, 6% Cu y 16.5% Si que se preparó a una velocidad de enfriamiento en 100 y 1000 K/s, bastante inferior a la utilizada en la preparación de la primera aleación amorfa. En 1976, H. Liebermann y C. Graham [3] produjeron una aleación amorfa en forma de cintas. Este material conocido como "Metglas", se comercializó a principios de 1980 y se ha utilizado en la fabricación de transformadores de potencia, debido a su baja resistividad eléctrica ($142 \mu\text{Ohm-cm}$), magnetostricción prácticamente cero y alta permeabilidad (290000).

En los años 90, aleaciones nuevas se produjeron a partir de velocidades de enfriamiento tan bajas como 1K/s [4]. Estas velocidades pueden ser alcanzadas mediante un sistema simple de fundición en moldes metálicos. A partir de este proceso se obtienen aleaciones amorfas en bulto ("bulk metallic glasses"), que pueden alcanzar varios centímetros de espesor. La mayoría de estas aleaciones están basadas en zirconio y paladio, aunque también se han reportado aleaciones basadas en hierro, titanio, cobre y magnesio, [5].

En 1992, el Instituto Caltech desarrolló la aleación amorfa, Vitreloy 1 (41.2% Zr, 13.8% Ti, 12.5% Cu, 10% Ni, and 22.5% Be) [6,7] que ha sido utilizada en elementos deportivos y aplicaciones aeroespaciales, por sus propiedades, tales como alta resistencia a la tensión (1600 MPa), bajo módulo elástico (124 GPa) y moderada tenacidad a la fractura ($K_{IC} = 120 \text{ MPa} \sqrt{m}$) [5,6]. En años más recientes [8] se produjo el acero amorfo simultáneamente por Oak Ridge National Laboratory y la Universidad de Virginia. El material no es magnético a temperatura ambiente y presenta tres veces la resistencia mecánica de un acero convencional.

1.2 IMPORTANCIA TECNOLÓGICA

Aunque originalmente no se esperaba encontrar propiedades magnéticas en aleaciones amorfas, la búsqueda de materiales desordenados basados en Fe, llevó al descubrimiento de materiales amorfos con orden ferromagnético [9-11]. Esta variedad de aleaciones amorfas magnéticas se pueden clasificar de la siguiente forma:

- (MT-M): Donde MT son metales de transición y M son metaloides (B, Si). La función del Si es la de prevenir la oxidación mientras el B induce el estado amorfo.
- (TR-MT): con TR tierras raras y MT metales de transición

Actualmente las aleaciones amorfas del tipo MT-M son las más empleadas para aplicaciones magnéticas. Las aleaciones más importantes de este tipo son:

- Aleaciones de Fe: Poseen los valores más grandes de inducción de saturación (1.7-1.75 T) y valores altos de magnetostricción ($\lambda_s \approx 30 \times 10^{-6}$) [12].
- Aleaciones de Fe-Ni: El Ni mejora la habilidad para la formación vítrea de las aleaciones con base en Fe. Presentan propiedades magnéticas blandas con alta magnetización de saturación, ($M_s \approx 0.8-1.1$ T), bajos campos coercitivos, ($H_c \approx 1.2-2.3$ A/m), y altas permeabilidades ($\mu_{re} \approx 16000-24000$). [13]
- Aleaciones de Co: Tienen las mejores características como materiales suaves, con magnetización de saturación $M_s \approx 0.5-0.8$ T, magnetostricciones bajas, permeabilidades altas y campos coercitivos bajos [14].

Como consecuencia, las aleaciones amorfas magnéticas que contienen como elementos principales metales de transición 3d, son materiales en general magnéticamente blandos, con bajas pérdidas de histéresis y que contienen cantidades significativas de metales de tierras raras. Las aleaciones magnéticas amorfas basadas en hierro se han utilizado en transformadores de potencia y algunas otras aplicaciones [15-17].

Actualmente, los dispositivos electrónicos han disminuido cada vez más de tamaño, alcanzando niveles micro y nanométricos, además de presentar multifuncionalidad [18]. Lo anterior ha llevado a obtener una mayor velocidad en el procesamiento de datos, por lo tanto se hace necesario el desarrollo de actuadores lineales nanométricos para mejorar aún más estas características. Aleaciones amorfas que presentan alta permeabilidad y bajo campo coercitivo son materiales idóneos para diseñar este tipo de actuadores. Un ejemplo de este tipo de dispositivos fue desarrollado por Nishiyama y colaboradores [19,20] quienes produjeron placas de las siguientes dimensiones: largo 30 mm, ancho 20 mm, espesor 1 mm de la aleación $Fe_{73}Ga_4P_{11}C_5B_4Si_3$. Esta aleación posee excelentes propiedades magnéticas blandas ($M_s = 1.32$ T; $\mu_{max} = 110,000$; $H_c = 33$ A m^{-1}) las cuales se mejoraron mediante recocido ($\mu_{max} = 160,000$ and $H_c = 2.7$ A m^{-1}). El actuador lineal con esta aleación se muestra en la Figura 2.

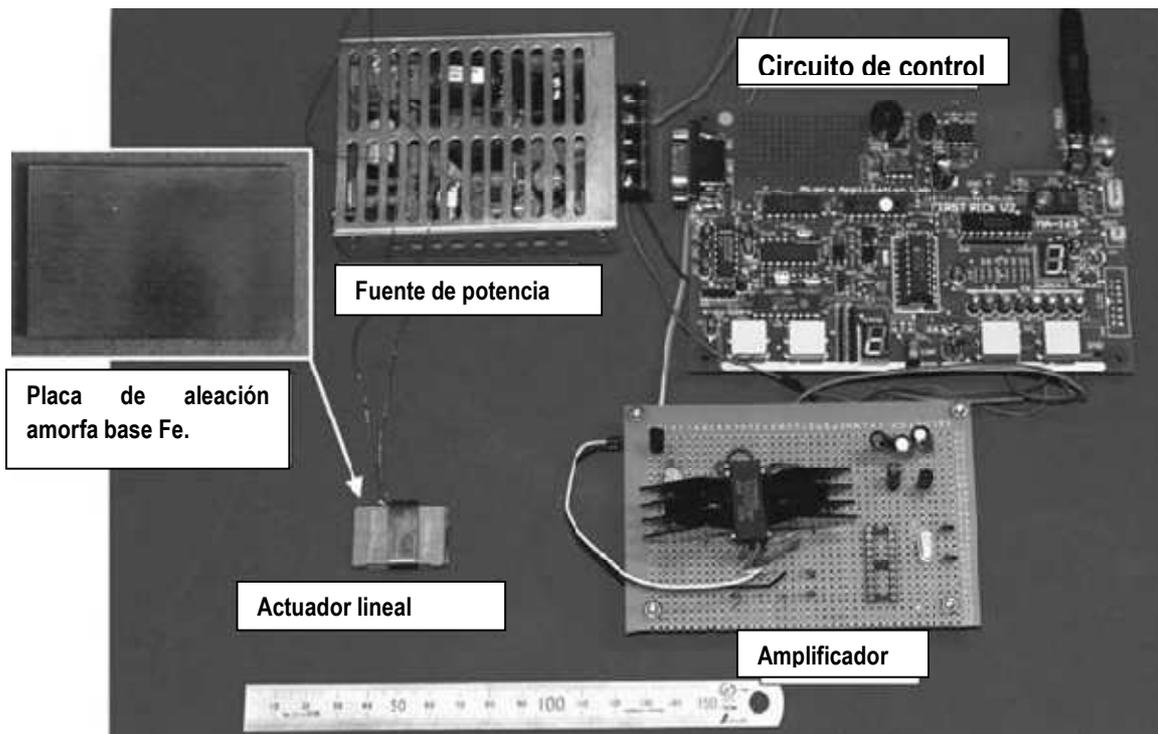


Figura 2. Placa magnética hecha de aleación amorfa $\text{Fe}_{73}\text{Ga}_4\text{P}_{11}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_3$ para un actuador lineal. [5]

Los ensayos demostraron que la fuerza que genera el actuador cuando se utiliza la placa magnética amorfa base Fe es más alta en el rango de frecuencia 20–45 Hz, que cuando se utiliza ferrita de Sr como imán permanente.

Debido a la alta μ y bajo H_c de las aleaciones amorfas base Fe, estas también se han utilizado en núcleos magnéticos para bobinas de “choke” (inductor diseñado para tener una reactancia muy grande a una frecuencia o rango de frecuencias determinadas) [21].

Los núcleos que usan estas aleaciones exhiben una permeabilidad relativa constante de ≈ 110 para frecuencias superiores a 10 MHz, valor cercano al que presentan los núcleos comerciales. La aleación $\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{C}_{5.75}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3$ presenta pérdidas bajas en el núcleo de 610 kW m^{-3} a 100 kHz en un campo magnético de 0.1 T. Estas excelentes propiedades magnéticas a alta frecuencia, así como su fácil conformabilidad, se han aprovechado para el desarrollo de placas de protección magnética para computadores personales Figura 3.

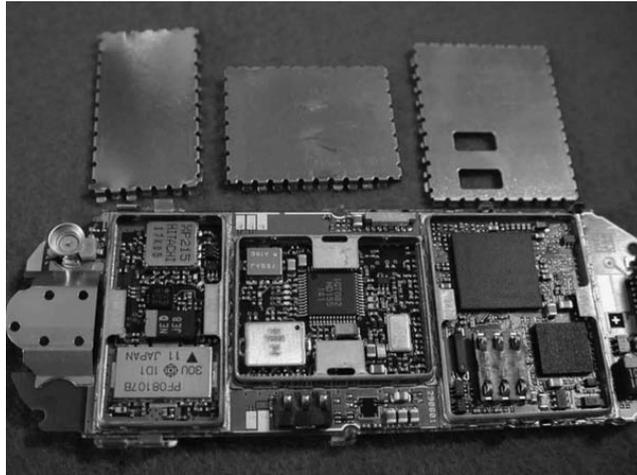


Figura 3. Placas de protección magnética para computadores personales hechas de aleación amorfa [5]

Otra de las aplicaciones de las aleaciones amorfas es en la industria del deporte, debido sus excelentes propiedades mecánicas, tales como, alta resistencia y alto límite elástico. Por ejemplo, las aleaciones amorfas base Zr se utilizan en palos de golf, raquetas de tenis, bates de beisbol, partes de bicicletas, entre otras [22].

La industria biomédica también se ha visto beneficiada por las aleaciones amorfas. Las aleaciones que comúnmente se utilizan como acero inoxidable, aleaciones de Ti o aleaciones base Co, se han ido reemplazado gradualmente debido a su alto módulo de elasticidad respecto al valor del módulo del hueso. Las aleaciones amorfas base Ti son adecuadas para ésta aplicación por su alta resistencia a la fluencia, alto límite elástico (aproximadamente 2%), bajo módulo de Young y fácil conformado. Zhu y colaboradores [23] desarrollaron una aleación amorfa base Ti que no contiene ningún elemento tóxico tales como Al, Ni y Be, a diferencia de muchas aleaciones de Ti que sí los contienen. La serie de aleaciones tiene la composición de $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{40-x}Pd_{10+x}$ (con $x = 0, 2, 4, 6, 8, \text{ y } 10$). De estas, la aleación $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{36}Pd_{14}$ resultó ser un buen reemplazo para implantes dentales, placas y tornillos de fijación Figura 4.



Figura 4. Aleación amorfa $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{36}Pd_{14}$ como aplicación en implantes dentales y placas de fijación [5]

1.3 MÉTODOS DE PREPARACIÓN

Existen diferentes métodos para obtener materiales amorfos y dependiendo del método de preparación, las muestras amorfas pueden ser películas delgadas, discos, hilos o cintas, etc. Entre las diferentes técnicas para preparar materiales no cristalinos se tienen:

1. **Procesos de deposición por vapor:** Fue la primera forma reportada para la obtención de una fase amorfa. Es una técnica usada para sintetizar materiales amorfos en pequeñas cantidades, principalmente para investigaciones científicas y aplicaciones magnéticas y electrónicas. Incluyen por ejemplo “sputtering”, evaporación por haz de electrones. En el método de sputtering, los átomos de la superficie del material se arrancan usando iones de alta energía, los cuales son depositados posteriormente en un sustrato frío. [24]
2. **Procesos en estado líquido:** Los metales amorfos se han preparado por solidificación ultrarápida, enfriando desde el estado líquido a velocidades de 10^6 K s^{-1} , mediante técnicas tales como “melt-spinning” y sus variantes. El producto que se obtiene del proceso de solidificación está en forma de cintas y alambres principalmente [1, 25, 26]. La formación de una estructura vítrea requiere que el metal líquido se enfríe a muy altas velocidades de solidificación para prevenir la formación de fase cristalina. Estas velocidades solo son posibles de alcanzar cuando la temperatura del metal fundido disminuye rápidamente, y como resultado el grosor de la sección del material obtenido se limita a unas cuantas micras. Las altas velocidades de solidificación necesarias han sido alcanzadas tradicionalmente por cualquiera de las siguientes tres variantes [26]:
 - Métodos de goteo: El metal fundido es atomizado en pequeñas gotas, para posteriormente solidificarlas imprimiendo un vapor de aire frío o un gas inerte.
 - Métodos de inyección: En estos métodos, la corriente de metal fundido fluye de manera estable de tal forma que solidifica como un filamento continuo, cinta o placa, cuando se pone en contacto con una superficie en movimiento y enfriada (“melt spinning”).
 - Tecnologías de fusión de la superficie: Estos métodos involucran una fusión rápida de la superficie del metal en bulto, seguido por altas velocidades de solidificación alcanzadas a través de una rápida extracción de calor dentro del bloque sin fundir. (tratamientos por láser).

En detalle, la técnica de “*melt-spinning*” consiste en colocar un lingote de la aleación en un tubo de crisol de cuarzo, el cual está rodeado de una bobina de inducción cuya función es fundir el material. Una vez fundido el material, éste es eyectado directamente a la superficie de una rueda de cobre (Figura 5). La rueda se encuentra girando a altas velocidades tangenciales (típicamente $\geq 30 \text{ m/s}$ para materiales magnéticos). La transferencia tanto de calor (debido al alto coeficiente de transferencia térmica del Cu) como del momento angular (debido a la rotación) resulta en velocidades de enfriamiento del orden de 10^6 K/s , lo que permite la obtención del metal amorfo.

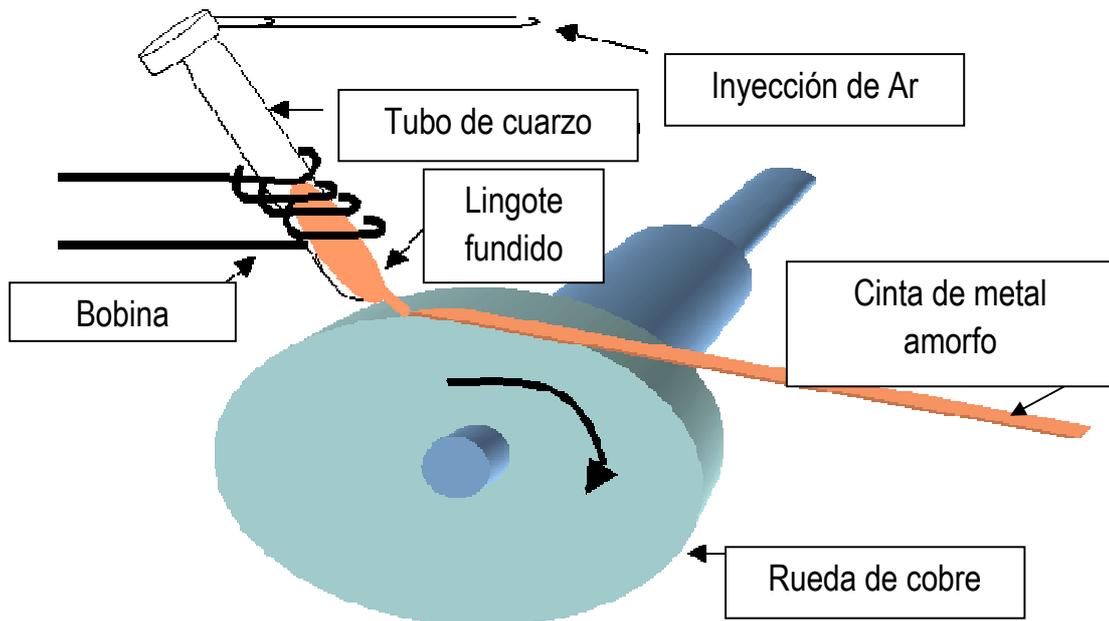


Figura 5. Esquema de la técnica de solidificación ultra-rápida (melt-spinning)

Las aleaciones producidas por solidificación ultra-rápida han encontrado un gran número de aplicaciones que van desde materiales magnéticos suaves (núcleos de transformadores) y materiales magnéticos duros, aleaciones ligeras resistentes a la abrasión y aceros de herramientas mediante metalurgia de polvos, hasta superaleaciones y nuevas aleaciones para implantes médicos y amalgamas dentales [13].

3. **Procesos por estado sólido:** La preparación de fases amorfas a partir de estado sólido es la segunda técnica más utilizada después del método de solidificación ultrarápida. Existen diferentes métodos, pero el comúnmente utilizado es la molienda/aleado mecánico. El aleado mecánico se refiere al proceso en el cual se parte de una mezcla de polvos de los elementos precursores y el aleado ocurre debido a la interdifusión entre los elementos constituyentes, resultando en la formación de una variedad de fases [27,28]. De otra manera, en la molienda mecánica, se parte de polvos homogéneos previamente aleados. Es decir, mientras que en el aleado mecánico hay transferencia de material, tal transferencia no ocurre durante la molienda mecánica [29]. En resumen, el método involucra disponer de las cantidades requeridas de los elementos o polvos pre-aleados en un contenedor de acero junto con bolas de acero endurecido, además de agitación de la mezcla completa por un periodo de tiempo establecido. [29,30]

2. EL CONCEPTO DE LA FORMACIÓN VÍTREA

El término “vítreo”, se refiere a un sólido amorfo formado por un enfriamiento continuo desde el estado líquido. Estrictamente, es un líquido subenfriado que ha retenido o “congelado” la estructura del estado líquido. Un amorfo carece de la periodicidad tridimensional atómica más allá de distancias atómicas cortas. Durante la solidificación no se presenta un cambio considerable en la configuración atómica espacial. Un líquido y un amorfo pertenecen estructuralmente y termodinámicamente a la misma fase. El estado vítreo es un estado metaestable con respecto a las fases cristalinas y se transforma a éstas por medio de nucleación y crecimiento.

La Figura 6 muestra una comparación del comportamiento del volumen de la fase amorfa y la fase cristalina en función de la temperatura. Cuando el líquido cristaliza de la forma normal, se presenta una discontinuidad en volumen justo en la temperatura de fusión, T_f . Si la cristalización no se presenta por debajo de T_f , debido ya sea a la ausencia de núcleos para la cristalización o por una cinética lenta de crecimiento de la fase cristalina, entonces el volumen de la fase del líquido subenfriado continúa disminuyendo hasta una temperatura T_g (conocida como temperatura de transición vítrea), donde la curva $V(T)$ sufre un marcado cambio de pendiente. Sólo por debajo de la transición vítrea es correcto describir el material como un amorfo.

El volumen de la mayoría de los materiales se reduce al disminuir la temperatura desde el estado líquido. Pero la diferencia entre un metal normal y un metal formador de fase amorfa, es que en el caso de éste, el líquido puede ser significativamente subenfriado, ya sea por medio de una alta velocidad de enfriamiento o por la remoción de los sitios de nucleación heterogénea. El volumen disminuye en la región subenfriada y su viscosidad incrementa continuamente. A cierta temperatura muy por debajo de T_f , la viscosidad se hace tan alta que el líquido se “congela”, y éste líquido congelado (para efectos prácticos se considera como un sólido) es al que se refiere como “vidrio”.

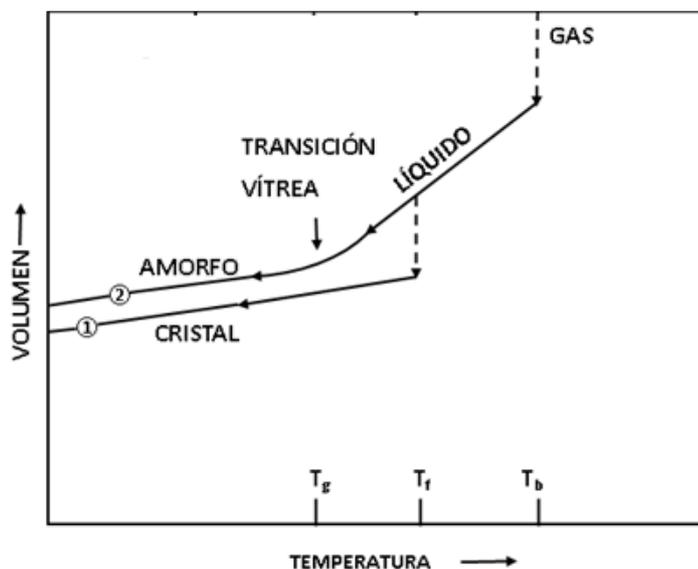


Figura 6. Variación del volumen específico con la temperatura para un material cristalino (camino 1) y un material amorfo (camino 2).

El comportamiento de la viscosidad se muestra en la Figura 7. La viscosidad se incrementa gradualmente en el estado líquido con la disminución de la temperatura. En la temperatura de transición vítrea, T_g , la viscosidad es tan alta que no hay flujo de líquido y el material es sólido. En este momento, la viscosidad permanece constante.

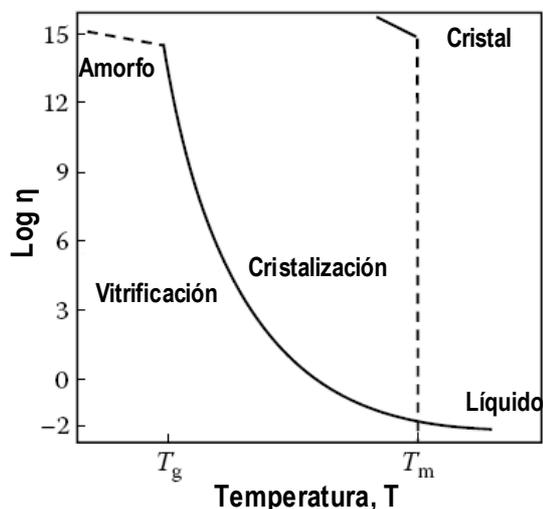


Figura 7. Viscosidad (η) vs Temperatura para la formación de cristal y amorfo

Se han propuesto dos criterios que explican la formación vítrea: un criterio estructural y un criterio cinético. El criterio estructural tiene que ver con el arreglo atómico, los enlaces y el efecto del tamaño atómico que juntos, predicen la formación vítrea. Muchas de las teorías estructurales han sido desarrolladas por Rawson [31] y Cahn [32]). El criterio cinético fue desarrollado principalmente por Turnbull y Cohen [33], y

considera la velocidad de enfriamiento con respecto a la cinética de cristalización. La formación vítrea entonces, es cuestión de qué tan rápido un líquido dado debe ser enfriado para que cualquier cristalización sea prevenida. Los dos criterios se complementan entre sí, debido a que un solo criterio basado en enlace químico, estructura química o de coordinación implica indirectamente que solo las características estructurales particulares inhiben la nucleación o crecimiento de la fase cristalina.

Como ya se mencionó la temperatura de transición vítrea, T_g , es la temperatura a la cual el líquido subenfriado se hace un sólido vítreo. Esta temperatura realmente debería de llamarse transición vítrea calorimétrica o térmica. Es importante también entender que ésta “transición” no es una transición de fase termodinámica, sino que su origen es estrictamente cinético, debido a que el valor de T_g depende de la velocidad de enfriamiento, y de forma más general, del camino por el cual el sólido vítreo se preparó. Además, el tiempo juega siempre un papel fundamental en describir el comportamiento de un material amorfo debido a que éste es un estado en no equilibrio.

La temperatura de transición vítrea T_g de los vidrios metálicos se determina principalmente por métodos calorimétricos (DSC: Differential Scanning Calorimetry; DTA: Differential Thermal Analysis, etc.) La T_g es el punto de inflexión de la curva de calor específico C_p vs Temperatura T , como se ilustra en la Figura 8.

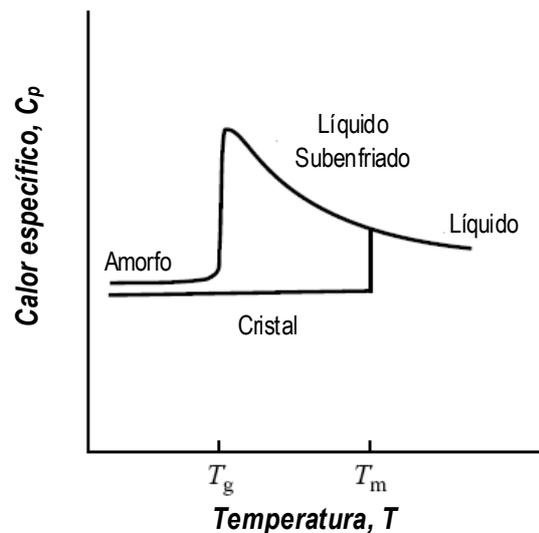


Figura 8. Variación del calor específico con la temperatura para la formación de un cristal y un sólido amorfo.

2.1 HABILIDAD PARA LA FORMACIÓN VÍTREA

Como se describió anteriormente, el metal fundido necesita estar subenfriado a una temperatura por debajo de T_g para transformarse al estado vítreo. No todas las aleaciones metálicas pueden ser transformadas a la condición vítreo. A pesar de lo anterior, existen muchas aleaciones metálicas vítreas sintetizadas en sistemas binarios, ternarios, cuaternarios e incluso de orden superior [34].

Aunque algunas de las reglas empíricas y condiciones termodinámicas necesarias para satisfacer las condiciones para formar un amorfo ya se conocían desde los años 60, no existía una estricta base científica, al menos al inicio, para escoger la composición de las aleaciones. Muchos metales amorfos fueron producidos de alguna forma por ensayo y error. De hecho, el primer metal amorfo sintetizado $Au_{25}Si_{75}$ [1] por solidificación ultrarápida fue desarrollado por accidente. Con la aparición de los metales vítreos en muestras masivas (BMG: Bulk metallic glasses), el estudio para predecir las composiciones y sistemas de aleación que permiten obtener metales amorfos, ha crecido de forma considerable. La habilidad de una aleación metálica para transformarse al estado vítreo es lo que se define como la *habilidad para la formación vítreo* (GFA, por sus siglas en inglés: "Glass Forming Ability"). A continuación se presentarán los criterios que han sido desarrollados para predecir la formación vítreo.

2.2 FACTORES QUE DETERMINAN LA FORMACIÓN VÍTREA

2.2.1 ESTRUCTURA

A pesar de que las aleaciones amorfas se descubrieron hace más de medio siglo, su estructura atómica permanece sin resolver y últimamente ha sido un tema de gran interés [35-37]. Inicialmente la estructura atómica de las aleaciones amorfas se consideró similar o incluso la misma que la estructura atómica de los líquidos. Para explicar la estabilidad del metal líquido a una temperatura superior a su punto de fusión, Frank [38] sugirió que un orden local compuesto por icosaedros podría ser el responsable de esta estabilidad debido a que los icosaedros presentan un alto valor de empaquetamiento atómico, falta de periodicidad traslacional, y su crecimiento es difícil cuando se compara con su contraparte cristalino. Posteriormente numerosas investigaciones basadas en experimentos y cálculos computacionales apoyaron esta idea.

Otro modelo estructural importante para metales amorfos es el modelo de empaquetamiento aleatorio denso de Bernal [39,40], en el cual se asume que los amorfos son un líquido metálico "congelado". El arreglo atómico se considera desde un punto de vista de empaquetamiento de esferas con determinado radio atómico, las cuales se ensamblan de forma que la configuración sea lo más compacta posible. En cada etapa se va añadiendo una nueva esfera tan cerca como sea posible del centro del agregado correspondiente. Las cuatro primeras esferas constituyen un tetraedro regular (Figura 9), sin embargo, a medida que el número de esferas aumenta, la configuración pierde estabilidad debido a que no se puede llenar completamente el espacio a base de tetraedros regulares. El modelo de Bernal se satisface para metales monoatómicos y aleaciones en las que sus especies constituyentes tienen tamaños atómicos similares. Sin embargo, no proporciona una visión del ordenamiento a corto y mediano alcance (SRO y

MRO, respectivamente) que se observa en sistemas amorfos multicomponentes que presentan velocidades críticas de enfriamiento muy bajas. Además, este modelo falla al describir las aleaciones metal-metaloide en las que el SRO químico es mayor [41].

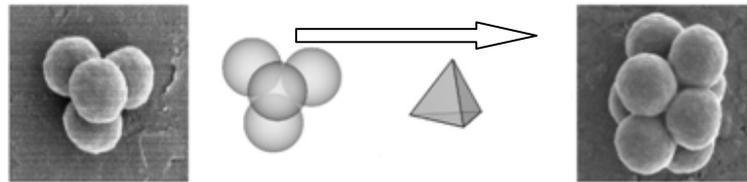


Figura 9. Tetraedro regular como centro del agregado atómico en el modelo de Bernal [40]

Con base a esto, Gaskell [42-44] propuso un modelo estereoquímico que establece la unidad local con vecinos más cercanos en aleaciones amorfas metal-metaloide que tienen el mismo tipo de estructura y composición que sus respectivos compuestos cristalinos. Sin embargo, no se ha demostrado que este modelo sea correcto para aleaciones amorfas metal-metal. Generalmente se ha aceptado que sin considerar las configuraciones atómicas, el desorden de las aleaciones amorfas se mantiene a solo una cierta longitud. Los átomos en las aleaciones amorfas prefieren formar ordenamientos a corto alcance en las que el ambiente de los vecinos más cercanos de cada átomo es similar a otros átomos equivalentes, pero esta regularidad no persiste a una distancia considerable. Debido a que los buenos formadores de aleaciones amorfas tienen mayor densidad y por consiguiente configuraciones con mayor empaquetamiento que las aleaciones amorfas comunes (que presentan altas velocidades críticas de enfriamiento), Inoue y colaboradores [45] sugirieron que entre más alta sea la densidad de empaquetamiento, más alta será la habilidad para la formación vítrea.

El conocimiento del SRO no es suficiente para determinar la estructura global de un sólido desordenado. Una de las mayores dificultades en el estudio de la estructura de los amorfos es determinar la estructura más allá del ordenamiento a corto alcance. Recientemente, Miracle [46,47] sugirió un esquema para modelar el ordenamiento a largo alcance de aleaciones amorfas. En su modelo, las unidades locales estructurales están conformadas por "clusters" (aglomerados) atómicos empaquetados eficientemente y centrados en los átomos de soluto, Figura 10. Partiendo de estas unidades se puede generar una estructura extendida al visualizar estos aglomerados como esferas en configuraciones FCC o HCP que llenan el espacio tridimensional. Debido a deformaciones internas, el orden de los solutos formadores de clusters no se puede extender más allá de cierta distancia, y por lo tanto la naturaleza desordenada de las aleaciones amorfas se retiene más allá de una escala nano.

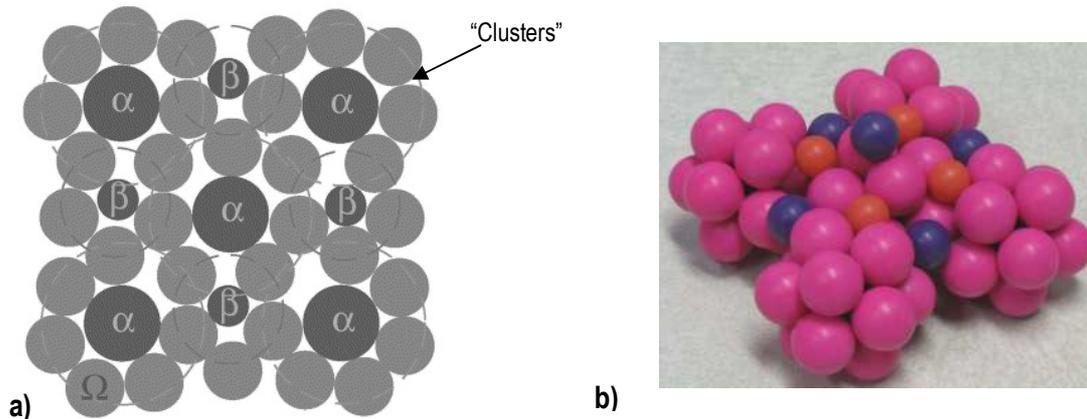


Figura 10. a) Representación bidimensional de una estructura de empaquetamiento eficiente de clusters en la familia de planos $\{100\}$ de un cluster que presenta una celda fcc. b) Representación de un cluster para aleaciones Zr-(Al,Ti)-(Cu,Ni)-Be. Los sitios α están ocupados por las esferas azules, β por las esferas púrpuras, y γ por las esferas de color naranja

Sheng y colaboradores [41] propusieron un esquema alternativo al esquema de empaquetamiento de clusters para entender la estructura a nivel atómico de aleaciones amorfas. Al analizar un amplio rango de sistemas de aleaciones binarias que involucran una química y radios atómicos diferentes, estos investigadores explicaron los diferentes tipos de orden a corto alcance así como la naturaleza del ordenamiento a mediano alcance. Sus resultados sugieren que un empaquetamiento icosaédrico de orden 5 es un patrón de ordenamiento más realista para la conexión entre aglomerados a corto alcance en aleaciones amorfas (Figura 11) que un empaquetamiento de clusters FCC o HCP. Con el esquema de empaquetamiento cluster-cluster, se puede extender una simetría traslacional apreciable escala de 1-2 nm en las aleaciones amorfas.

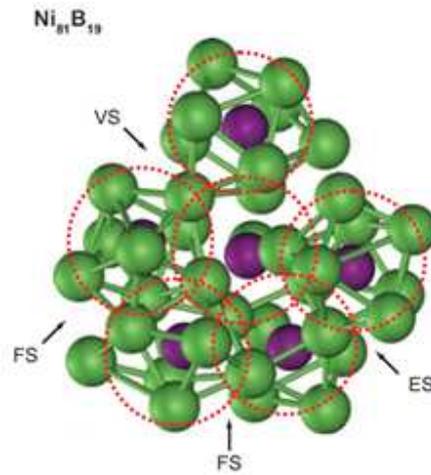


Figura 11. Representación de la conexión entre clusters que muestran una simetría de orden 5 para la aleación $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$. FS, ES y VS denotan compartición en cara, borde y vértice respectivamente. Los círculos rojos punteados que delimitan los clusters representan la quasi-equivalencia de los clusters. [41]

- Diferencia de Tamaños atómicos

Las relaciones de tamaño atómico del átomo más grande al átomo más pequeño en la mayoría de aleaciones amorfas varían entre 0.79 y 1.41, presentándose principalmente en el rango de 0.85-1.15. Cahn [48] denominó lo anterior como el criterio anti-Hume-Rothery, debido a que Hume-Rothery en investigaciones anteriores, estableció que la diferencias en tamaños atómicos no debería exceder $\pm 15\%$ para formar soluciones sólidas en sistemas de aleación basado en metales nobles. [49]. Los criterios que se describen a continuación explican la formación vítrea con base en la mezcla de tamaño grandes y pequeños de los átomos constituyentes en la aleación.

Criterio de Egami y Waseda

Una de las formas posibles en las cuales los materiales metálicos cristalinos se pueden transformar a amorfos es introduciendo una deformación de red. La deformación de red introducida perturba la red del cristal y una vez que se alcanza una deformación crítica, el cristal se desestabiliza y se convierte en amorfo. Egami establece que en general, la aleación es amorfa, no debido a que se estabiliza el estado amorfo sino porque se desestabiliza el cristal [50].

A partir de la teoría de la elasticidad a escala atómica, Egami y Waseda [51], calcularon el nivel de esfuerzos a escala atómica en la solución sólida (se asume que los átomos del soluto ocupan los sitios de red sustitucionales en la solución sólida) y la fase amorfa. Ellos observaron que en la fase amorfa, ni las fluctuaciones de esfuerzo local ni la energía de deformación total varían con la concentración del soluto cuando normalizan con respecto al módulo elástico. Pero, en la solución sólida, la energía de deformación incrementa continuamente y linealmente con el contenido de soluto. Por lo tanto, más allá de cierta concentración crítica de soluto, la aleación amorfa se hace energéticamente más favorable que la correspondiente red cristalina.

De la literatura disponible acerca de la formación de vidrios metálicos obtenidos por métodos de solidificación ultrarápida, se demostró que es necesaria una concentración mínima para obtener la fase amorfa. Se encontró que esta concentración mínima de soluto, C_{Bmin} está inversamente correlacionada con la diferencia de volumen atómico $(V_A - V_B)/V_A$, donde V_A es el volumen atómico del solvente y V_B es el volumen atómico del soluto. La concentración mínima del soluto requerida puede ser obtenida de la relación [52]

$$\left| \frac{(V_A - V_B)}{V_A} \right| C_B^{min} = 0.1 \quad (2.1)$$

La relación anterior sugiere que la concentración mínima de soluto disminuye a medida que la diferencia de tamaños atómicos de los átomos del soluto y del solvente incrementa.

Debido a que la formación vítrea involucra tanto aspectos cinéticos como aspectos energéticos, Egami [52] finalmente identificó que la formación vítrea se favorece cuando:

- La relación de tamaños atómicos de los elementos constituyentes incrementa.
- El número de elementos constituyentes es 3 o más.
- La interacción entre átomos grandes y pequeños es alta, debido a que se induce un cambio en el número de coordinación de cada átomo lo que causa una deformación de la estructura atómica local. Lo anterior, ocasiona un incremento de la viscosidad del metal líquido y por lo tanto estabiliza la fase amorfa.
- Se introducen interacciones repulsivas entre los átomos pequeños: sino fuera así los átomos pequeños se difunden rápidamente lo que resulta en una temperatura de transición vítrea baja. Al asegurar que los átomos pequeños no sean los vecinos más cercanos, la temperatura de transición vítrea incrementa significativamente.

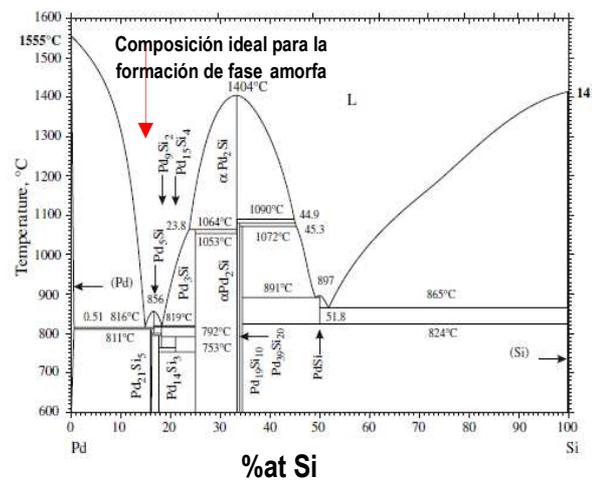
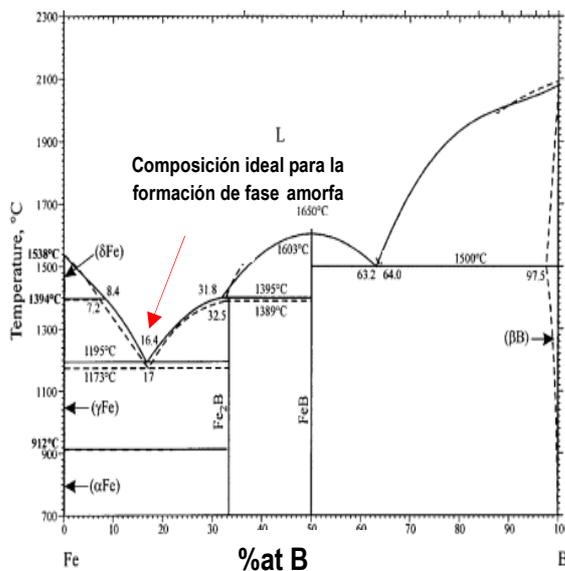
2.2.2 ASPECTOS TERMODINÁMICOS

Respecto a la termodinámica, las aleaciones formadoras de amorfos exhiben una baja fuerza impulsora para la cristalización a partir del líquido subenfriado. La baja fuerza impulsora resulta en bajas velocidades de nucleación y por consiguiente mejoran la GFA. El análisis térmico permite la determinación de la diferencia de energía libre de Gibbs ΔG_{l-s} entre el líquido subenfriado y el sólido cristalino. Generalmente, se ha encontrado que la GFA se favorece con valores pequeños de ΔG_{l-s} , la cual puede ser calculada integrando la diferencia en calor específico $\Delta C_p^{l-s}(T)$ de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T_0 - \int_T^{T_0} \Delta C_p^{l-s}(T) dT + \int_T^{T_0} \frac{\Delta C_p^{l-s}(T)}{T} dT \quad (2.2)[53]$$

Donde ΔH_f y ΔS_f son la entalpía y entropía de fusión respectivamente, a la temperatura T_0 que es la temperatura a la cual el cristal y el líquido están en equilibrio. Un valor bajo de ΔG_{l-s} significa una baja entalpía de fusión ΔH_f y una alta entropía de fusión ΔS_f . El valor alto de ΔS_f está asociado con aleaciones con múltiples componentes debido a que ésta es proporcional al número de estados microscópicos [54]. Por consiguiente, el incremento en el número de componentes en la aleación conlleva

al incremento de ΔS_f y causa el incremento en el factor de empaquetamiento aleatorio del estado líquido. Lo anterior, es favorecido por la disminución de ΔH_f y la energía interfacial sólido/líquido. Las aleaciones formadoras de amorfos con velocidades críticas de enfriamiento bajas, presentan las diferencias menores en energía libre de Gibbs con respecto al estado cristalino que aquellas que necesitan alta velocidad de enfriamiento crítico. Las aleaciones multicomponentes con excelente GFA tienen bajas temperaturas de fusión. En vista de lo anterior, aleaciones con alto GFA se encuentran entre las composiciones que presentan eutécticos profundos, debido a que éstas aleaciones forman líquidos que son estables a temperaturas relativamente bajas. Un sistema de aleación que exhibe una temperatura eutéctica que es significativamente más baja que los puntos de fusión de los componentes individuales es lo que se llama un eutéctico profundo, por lo tanto se hace más fácil enfriar ésta composición para formar el estado vítreo. La Figura 12. muestra los diagramas de fase representativos que exhiben eutécticos profundos [55]. Entre los diagramas de fases binarios, los mejores candidatos para ser buenos formadores de amorfos son los sistemas Fe-B, Pd-Si, Pd-P, Ni-Nb, Cu-Zr and Zr-Be. El sistema ternario ZrTiCu, presenta el eutéctico más profundo y tiene mejor GFA. [56]. En particular, cerca de las composiciones eutécticas cuaternarias se produjo la aleación $Ti_{34}Zr_{11}Ni_8Cu_{48}$ que resultó ser una buena formadora de fase amorfa a una velocidad de enfriamiento de 50–100 K/s [57].



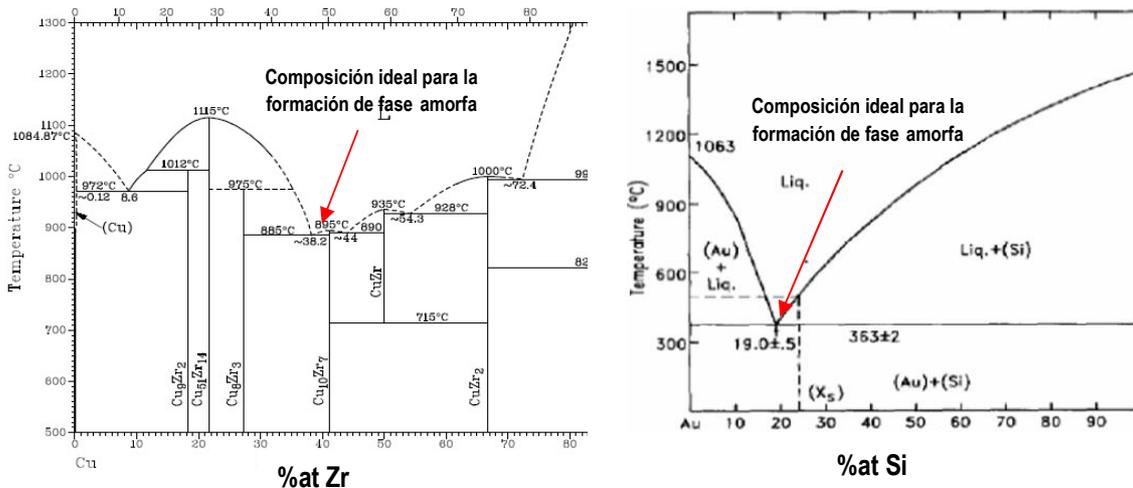


Figura 12. Diagramas de fase representativos de sistemas de aleaciones formadoras de fase amorfa [55]. Se indica para cada diagrama la composición en la que se presenta el eutéctico y por lo tanto la composición ideal para la formación de fase amorfa

2.2.3 ASPECTOS CINÉTICOS

La transición vítrea desde el estado líquido de la aleación no puede ser descrita como una fase termodinámica a pesar de la discontinuidad que aparece en la curva de calor específico cuando se presenta la transición vítrea. Esta temperatura depende de la velocidad de enfriamiento o de calentamiento durante las medidas experimentales. Para saber con exactitud la GFA en sistemas de aleaciones amorfas es necesario estudiar su cinética de cristalización. Desde la perspectiva cinética, parámetros tales como la viscosidad η tienen una influencia significativa sobre la GFA. Empíricamente la viscosidad de un líquido subenfriado se describe por la relación de Fulcher [58].

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{DT_0}{T - T_0} \right] \quad (2.3)$$

Donde T_0 es la temperatura de Fulcher, a la cual las barreras que impiden que el líquido fluya tienden a infinito, esta temperatura es menor que T_g . D es conocido como el parámetro de fragilidad que identifica la propiedad del líquido.

El comportamiento de líquido implica alta viscosidad y retarda la cinética en el estado subenfriado del líquido. Lo anterior retarda la formación de algún núcleo estable en el material fundido. El crecimiento de fases termodinámicamente favorables es inhibido por la escasa movilidad de los constituyentes de la aleación. La nucleación y crecimiento de la fase cristalina en el líquido subenfriado es muy difícil, lo que conlleva a una gran GFA y a una alta estabilidad térmica del estado subenfriado.

Para explicar por qué algunos líquidos subenfriados forman amorfos en lugar de cristales se requiere de un entendimiento del proceso de cristalización y de cómo éste proceso puede evitarse. La cristalización no procede mediante una transformación instantánea del metal fundido, sino por el crecimiento de cristales a una velocidad finita a partir de un número finito de centros de nucleación [59]. La formación vítrea por lo tanto, puede ser atribuida a una baja velocidad de crecimiento de cristales, una baja velocidad de formación de núcleos de cristalización, o una combinación de ambas. Estos factores son representados en

la Figura 13, la cual muestra un diagrama tiempo-temperatura-transformación (TTT), para una aleación hipotética. La curva de transformación, con forma de C, representa a cualquier temperatura dada, el tiempo requerido para comenzar la formación de la fase sólida (cristalina) estable. Si la aleación es enfriada desde el estado líquido bajo condiciones de equilibrio (velocidad extremadamente lenta), la solidificación requerirá un tiempo muy largo y el producto de solidificación siempre será un sólido cristalino. Aún si la aleación líquida es enfriada un poco más rápido (curva 1, Figura 13), la solidificación ocurre a una temperatura T_1 a un tiempo t_1 , y el producto sigue siendo un sólido cristalino. Una situación similar debería darse aún si la aleación solidificara a una velocidad más rápida que la velocidad representada por la curva 2, la cual representa la tangente a la curva en forma de C justo en su “nariz” (es decir, la temperatura en la que la formación de fase cristalina ocurre en el tiempo más corto) la formación de cristales no se llevará a cabo. En lugar de esto, el líquido será retenido en la condición subenfriada. Si la temperatura de este líquido subenfriado es disminuida (sin que se presente cristalización), la viscosidad del líquido incrementará hasta alcanzar un valor de 10^{12} Pa.s, típico del estado sólido. En otras palabras, el líquido subenfriado es “congelado” y las fases amorfas se forman a temperaturas por debajo de T_g .

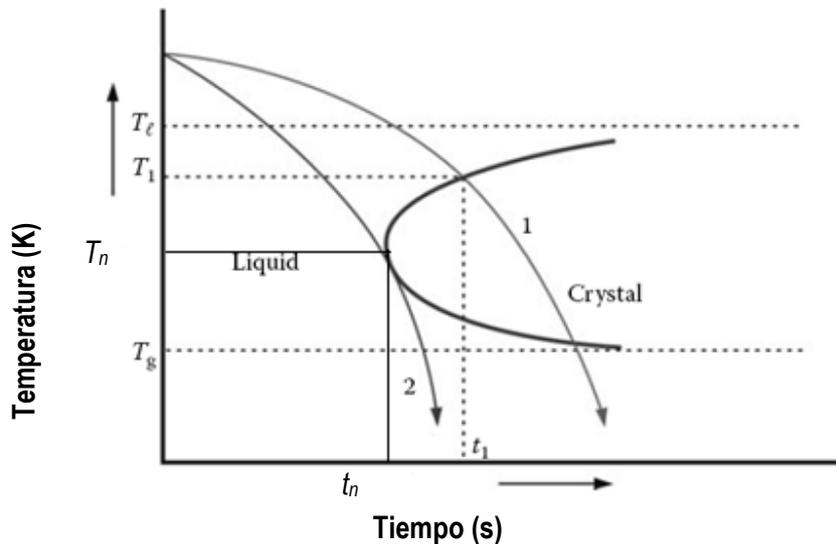


Figura 13. Diagrama TTT (tiempo, temperatura, transformación) para un sistema de aleación hipotético.

La velocidad de enfriamiento representada por la curva 2 se conoce como la “velocidad de enfriamiento crítico” y designa como R_c . El significado físico de éste valor es que si la aleación líquida es enfriada por arriba de esta velocidad, entonces es posible que la formación vítrea se complete. Si la temperatura y el tiempo justo en la “nariz” de la curva C son T_n y t_n respectivamente, y la temperatura de liquidus (temperatura a la cual los cristales pueden coexistir con el metal fundido en equilibrio termodinámico) es T_l , entonces [60].

$$R_c \cong \frac{T_l - T_n}{t_n} \quad (2.4)$$

Además de calcular R_c a partir de observaciones experimentales, ésta también se determina usando diferentes ecuaciones basadas en el comportamiento térmico de la solidificación del líquido en amorfo. R_c es diferente para cada sistema de aleación y también cambia para composiciones diferentes en el mismo sistema de aleación. En general, la formación vítrea en metales puros requiere una R_c extremadamente alta (típicamente $>10^{10} - 10^{12} \text{ K s}^{-1}$) [61].

Para aleaciones binarias, el valor de R_c está en el intervalo de $10^4 - 10^6 \text{ K s}^{-1}$ y a medida que incrementa el número de componentes en la aleación, el valor de R_c disminuye. En el caso de aleaciones multicomponentes presenta valores de 10^2 K s^{-1} o incluso menos. En el caso de los BMG, que típicamente son aleaciones multicomponentes que pueden ser fundidas al estado amorfo a valores de R_c muy bajas, (por ejemplo las aleaciones $\text{Pd}_{37.5}\text{Cu}_{32.5}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ y $\text{Pd}_{30}\text{Pt}_{17.5}\text{Cu}_{32.5}\text{P}_{20}$ presentan una velocidad de $1.3 \times 10^{-2} \text{ K s}^{-1}$ [62] y 0.067 K s^{-1} [63] respectivamente.) La Tabla 1 presenta velocidades de enfriamiento crítico para sistemas de aleaciones amorfas típicas.

Tabla 1. Velocidades de enfriamiento crítico para aleaciones amorfas conocidas

Composición de la Aleación	R_c (K/s)	$D_{\text{máx}}$ (BMG), $t_{\text{máx}}$ (cintas)	Referencia
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{15}\text{Si}_5$	10^4	$40 \mu\text{m}$	[64]
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (Metglas 2826)	4.4×10^7	$20 \mu\text{m}$	[65]
$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{10}\text{B}_5\text{P}_{10}$	100	1 mm	[66]
$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$	1.8×10^3	$40 \mu\text{m}$	[67]
$\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$	550	1 mm	[68]
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	128	1 mm	[69]
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	250	1 mm	[70]
$\text{Ca}_{60}\text{Mg}_{25}\text{Ni}_{15}$	24	3 mm	[71]
$\text{Au}_{77.8}\text{Ge}_{13.8}\text{Si}_{8.4}$	3×10^6	$25 \mu\text{m}$	[72]
$\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$	57	3 mm	[73]
$\text{Ni}_{65}\text{Pd}_{15}\text{P}_{20}$	10^5	$20 \mu\text{m}$	[74]
$\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$	1.4	5 mm	[75]
$\text{Zr}_{46.25}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{27.5}$	28	1 mm	[75]

$D_{\text{máx}}$ = diámetro máximo obtenido, $t_{\text{máx}}$ = espesor máximo obtenido

2.2.4 CRITERIOS DE INOUE

Con base en una gran cantidad de datos obtenidos de la síntesis de aleaciones amorfas, Inoue [76-78], formuló tres reglas básicas empíricas para formación de aleaciones amorfas:

1. La aleación debe contener por lo menos tres componentes. La formación vítrea se hace más fácil incrementando el número de componentes en el sistema de aleación.
2. Debe existir una diferencia significativa de tamaño atómico entre los elementos de la aleación. Se sugiere que las diferencias de tamaños atómicos debe estar por arriba del 12% entre los principales elementos constituyentes del sistema de aleación.
3. La entalpía de mezclado entre los principales constituyentes de la aleación deber ser negativa.

El primer criterio está basado en aspectos termodinámicos y cinéticos de la formación vítrea, el segundo está basado en aspectos topológicos (estructura y empaquetamiento de los átomos). El tercer criterio es esencial para la mezcla de los átomos (para que el aleado ocurra) y para la formación de la fase amorfa homogénea.

2.3 CUANTIFICACIÓN DE LA HABILIDAD PARA LA FORMACIÓN VÍTREA (GFA)

Los principales criterios para cuantificar la habilidad para la formación vítrea son los siguientes:

2.3.1 TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA REDUCIDA

Como se mencionó anteriormente, cuando una aleación líquida es enfriada desde el estado líquido por debajo de T_g , la viscosidad del fundido incrementa y se forma un metal amorfo. Con base en el estudio de la cinética de cristalización y viscosidad del metal fundido, y considerando como valor fijo de viscosidad 10^{12} Pa s, Turnbull [79] sugirió que la relación entre la temperatura de transición vítrea T_g y la temperatura de liquidus de la aleación T_l , debe ser un buen indicador de la GFA de una aleación. Entre más alto éste valor, más alta es la viscosidad y por consiguiente la aleación fundida podría ser fácilmente solidificada al estado vítrea a una baja velocidad de enfriamiento crítico. En otras palabras, una aleación con una composición que presente un valor alto de T_g y un valor bajo de T_l promoverá más fácilmente la formación vítrea. Esta relación ha sido designada como la temperatura de transición vítrea reducida, T_{rg} :

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad (2.5)$$

Con base en la teoría de nucleación, Turnbull sugirió que a $T_{rg} \geq 2/3$, la nucleación homogénea de la fase cristalina se suprime completamente. Se encontró que típicamente un valor mínimo de $T_{rg} \cong 0.4$ es necesario para que una aleación se transforme en amorfa, pero se sabe que entre más alto el valor de T_{rg} , más fácil la formación vítrea. La Tabla 2 presenta valores de T_{rg} para algunas aleaciones amorfas convencionales. No hay diferencia entre los valores observados de T_g , T_x (temperatura de cristalización) y T_l entre cintas metálicas producidas por solidificación ultrarápida y BMGs, es decir, los valores de T_{rg} son independientes del tamaño de la muestra amorfa.

Tabla 2. Temperatura de transición vítrea reducida para diferentes aleaciones amorfas

Aleación	T_{rg}	$D_{m\acute{a}x}$ (BMG), $t_{m\acute{a}x}$ (cintas)	Referencias
Ca₆₅Al₃₅ (BMG)	0,69	5 mm	[80]
Ca₆₇Mg₁₉Cu₁₄ (cintas)	0,60	26 μ m	[81]
Cu₆₅Hf₃₅ (BMG)	0,62	3 mm	[82]
Cu₄₉Hf₄₂Al₉ (cintas)	0,62	30 μ m	[83]
Ni₆₂Nb₃₈ (BMG)	0,60	2 mm	[84]
Ni₆₁Nb₃₃Zr₆ (cintas)	0,49	20 μ m	[85]
Fe₈₃Ni₄₀P₂₀ (cintas)	0,67	21 μ m	[86]
Fe₇₁Nb₆B₂ (cintas)	0,55	40 μ m	[86]
Fe₇₂B_{19.2}Si_{4.8}Y₄ (cintas)	0,66	20 μ m	[87]

$D_{m\acute{a}x}$ = diámetro máximo obtenido, $t_{m\acute{a}x}$ = espesor máximo obtenido

De la Tabla 2 se nota que el valor de T_{rg} es alto para todas las aleaciones, ya que presenta un valor de 0.6 para la mayoría de las composiciones listadas. Generalmente, el valor de T_{rg} es más alto para sistemas de aleaciones que contienen un gran número de elementos constituyentes. Lu y colaboradores [88] notaron que existe una fuerte correlación entre T_{rg} y R_c en BMGs, así como también entre T_{rg} y el grosor de la sección o diámetro de la barra producida, $t_{m\acute{a}x}$. Sin embargo, éstas correlaciones solo se encontraron cuando se utilizó la ecuación 2.5, y no cuando los cálculos fueron hecho de la relación $T_{rg}=T_g/T_m$, donde T_m es la temperatura de solidus de la aleación (es decir, la temperatura correspondiente al inicio de la fusión). La anterior observación sugiere claramente la importancia de tomar en cuenta la temperatura a la cual se completa la fusión de la aleación. Es decir, en las curvas DSC, se debe tomar la temperatura de liquidus como el punto al final de la formación de líquido, y no la del comienzo de la fusión.

El criterio T_{rg} no se ha cumplido para todas las aleaciones amorfas producidas, ya que hay un amplio número de excepciones y discrepancias que se han reportado. Por ejemplo, la aleación binaria Cu-Zr se produjo amorfa en el rango de composiciones de Cu-34 a 40 % at Zr. Sin embargo, que la mejor composición formadora de estado vítreo (Cu₆₄Zr₃₆) no correspondió al valor más alto de T_{rg} [89]. Se sabe que la concentración del soluto tiene mucho menos influencia sobre T_g que sobre la temperatura del líquido T_l . Como consecuencia, el valor de T_{rg} incrementa con el contenido de soluto por arriba de la composición eutéctica y por consiguiente, se hace más fácil evitar la cristalización del material fundido a la composición eutéctica.

2.3.2 REGIÓN DE LÍQUIDO SUBENFRIADO ΔT_x

Además del parámetro T_{rg} , otro parámetro que se usa frecuentemente para cuantificar la GFA es $\Delta T_x = T_x - T_g$, el cual es igual a la diferencia entre la temperatura de inicio del primer pico de la primera cristalización (T_x) y la temperatura de transición vítrea. Un intervalo ancho de la región de líquido subenfriado $\Delta T_x = T_x - T_g$ sugiere que la fase vítrea producida es muy estable. A partir de esta base, Inoue [90-92] propuso que la GFA de las aleaciones está directamente relacionada con ΔT_x . Por ejemplo, se observó que la velocidad de enfriamiento crítico para la formación vítrea disminuye con el incremento en el valor de ΔT_x (Figura 14). Esto se confirmó en varios sistemas de aleaciones [91]. Sin embargo, con el incremento en el número de aleaciones amorfas sintetizadas en los últimos años, se han presentado algunas excepciones a este criterio. Por ejemplo, al graficar los valores de R_c determinados para diferentes aleaciones en base Pd, se obtuvo que la aleación $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ con el máximo valor de $\Delta T_x = 87 \text{ K}$ no correspondió a la composición de la aleación que presentó el valor más bajo de R_c , 0.067 K/s [62]. Un resultado similar fue también reportado por Zhang y colaboradores [93] quienes no encontraron una buena correlación entre el GFA y ΔT_x en aleaciones del sistema $\text{La}_x\text{Al}_{14}(\text{Cu,Ni})_{86-x}$ con $x = 57-70 \text{ \%at Al}$. Por consiguiente, se concluyó que la GFA de las aleaciones no puede ser evaluada directamente en términos de ΔT_x , en lugar de esto, se sugirió que ΔT_x representa principalmente la estabilidad térmica del líquido subenfriado.

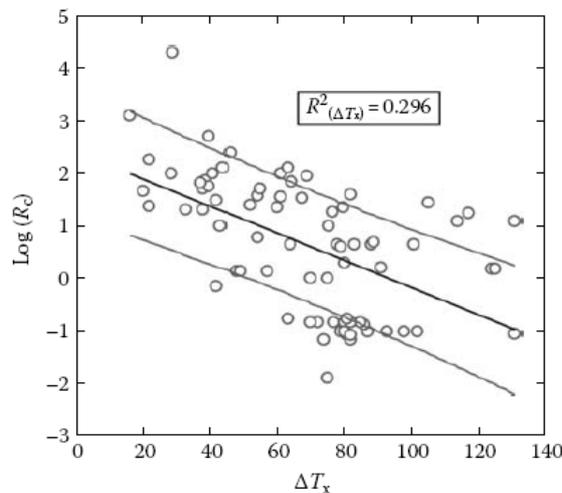


Figura 14. Variación de la velocidad de enfriamiento crítico R_c con el ancho de la región de líquido subenfriado ΔT_x para algunas aleaciones amorfas [91].

Además de los dos criterios anteriormente mencionados para explicar y cuantificar la GFA, también existen parámetros que se basan en las temperaturas de transformación características de los amorfos como son T_g, T_x, T_l y las distintas combinaciones de esas temperaturas. Entre los parámetros sugeridos para explicar la GFA de las aleaciones amorfas se encuentran $\alpha, \beta, \gamma, \gamma_m, \omega, \delta$, etc [94-97]. A continuación se explicará el parámetro γ por considerarse el más importante y el más usado.

2.3.3 EL PARÁMETRO γ

Se sabe que entre mayor GFA, más baja la velocidad crítica o más grande la sección transversal de las muestras amorfas. Sin embargo Lu y Liu [98] argumentaron que la formación vítrea involucra dos aspectos diferentes. Uno, es la estabilidad de la fase líquida y la otra es la resistencia a la cristalización del metal amorfo formado. La habilidad para la formación vítrea no solo se debe referir a la formación del estado vítreo, sino que también es importante considerar la estabilidad térmica del metal amorfo producido. Basado en estos dos aspectos, estos autores desarrollaron un parámetro nuevo (γ) como un indicador para evaluar la GFA de las aleaciones.

En la Figura 15, se presenta el diagrama TTT para dos aleaciones diferentes, una que puede ser fácilmente producida en el estado amorfo (aleación 1) y la otra que requiere una velocidad de solidificación más alta (aleación 2). Como se mencionó anteriormente, la formación vítrea requiere que la aleación fundida se enfríe (desde encima de la temperatura de liquidus T_l) lo suficientemente rápido (por encima de la velocidad de enfriamiento crítico) a la temperatura de transición vítrea T_g sin interceptar la curva TTT. Es decir, la curva de enfriamiento no debe tocar la nariz de la curva TTT. Así, el GFA del material fundido está directamente relacionado a la ubicación en la curva TTT. La temperatura correspondiente a la nariz de la curva TTT, T_n , está localizada en el eje de temperatura correspondiente a $\alpha(T_g + T_l)$, donde el valor de α varía entre 0.45 y 0.55, y generalmente se aproxima a 0.5, es decir $T_n \cong (1/2)(T_g + T_l)$. Cuando el amorfo es re-calentado desde debajo de T_g a temperaturas más altas, la muestra comienza a cristalizar a una temperatura T_x . Para las dos aleaciones consideradas, se nota que T_x es mayor para la aleación 1 que para la aleación 2. Por lo tanto, la estabilidad de la fase amorfa se determina por el tiempo que requiere para comenzar la cristalización, es decir, la posición de la curva TTT en la coordenada de tiempo t_n . Si dos aleaciones fundidas tienen diferentes valores de T_g y T_l , la estabilidad global del fundido puede medirse por la expresión $(1/2)(T_g + T_l)$, la cual representa la estabilidad promedio de la fundición tanto en el estado estable como en el estado metaestable. Así, entre más bajo sea éste valor, más alta será la estabilidad de la fundición formadora de fase vítrea y por consiguiente más alto el GFA.

Combinando las dos estabilidades mencionadas en un solo parámetro, Lu y Liu [98] propusieron el parámetro " γ " para evaluar el GFA de diferentes composiciones de la siguiente forma:

$$\gamma \propto T_x \left[\frac{1}{2(T_g + T_l)} \right] \propto \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (2.6)$$

Estos autores demostraron que γ puede usarse para explicar la GFA de cualquier tipo de material amorfo [99]. También analizaron los resultados disponibles en términos de los otros parámetros reportados por otros autores [100,101] y llegaron a la conclusión de que todos los resultados de GFA disponibles podrían ser mejor explicados en base del parámetro γ .

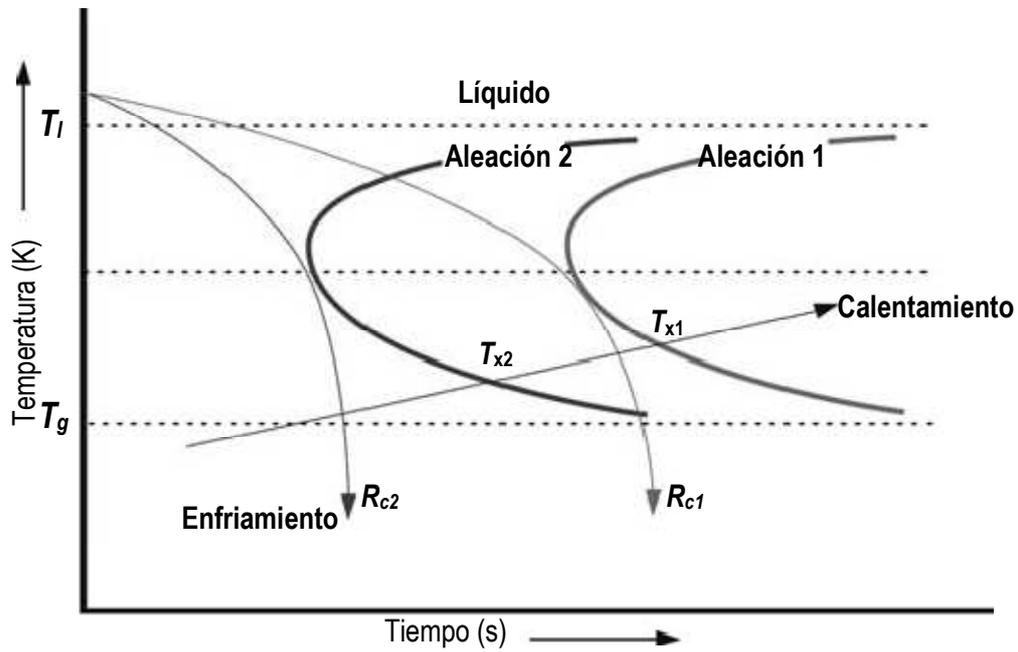


Figura 15. Curvas TTT para dos aleaciones hipotéticas. La aleación 1 puede producirse de forma más fácil al estado vítreo que la aleación 2. Es decir, en un calentamiento continuo, la velocidad R_c es mayor para la aleación 2 que para la aleación 1, $R_{c2} > R_{c1}$. De forma similar, en calentamiento continuo la temperatura de cristalización T_x para la aleación 1 se hace mayor que para la aleación 2, $T_{x1} > T_{x2}$. [99].

3. FUNDAMENTOS DE MAGNETISMO

3.1 ORIGEN DEL MOMENTO MAGNÉTICO

El momento magnético que da origen al magnetismo en sólidos, surge de dos tipos de movimientos del electrón en el átomo. Uno es el movimiento de los electrones en la órbita alrededor del núcleo (momento angular orbital), y el otro es el movimiento de los electrones alrededor de su eje (espín).

Supongamos que un electrón de carga e se mueve en la órbita de radio r con una velocidad v (Figura 16.). El período de éste movimiento es igual a:

$$T = \frac{\text{distancia recorrida}}{\text{velocidad}} = \frac{2\pi r}{v} \quad (3.1)$$

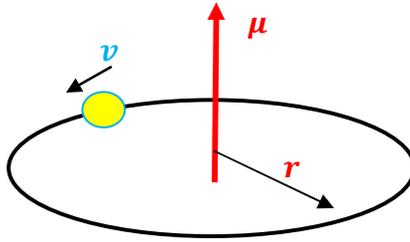


Figura 16. Movimiento del electrón a lo largo de una órbita circular de radio r .

La corriente que produce el movimiento del electrón asociado a ésta órbita está dada por [102].

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (3.2)$$

El momento magnético asociado a ésta corriente será:

$$\mu = I(\text{Area}) = \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{1}{2} evr \quad (3.3)$$

Usando la definición del momento angular L podemos relacionar la velocidad del electrón v y el radio de su órbita r , con el momento angular L de la siguiente manera [103]:

$$L = mvr^2 \quad (3.4)$$

donde m es la masa del electrón. Usando la ecuación 3.4 se puede expresar el momento magnético del electrón en términos del momento angular L :

$$\mu = \frac{e}{2m} L \quad (3.5)$$

De la anterior relación se establece que el momento magnético es proporcional al momento angular L . La contribución al momento magnético debido al espín $\mu_{\text{espín}}$ está dada por:

$$\mu_{\text{espín}} = \frac{e}{2m} \hbar = 9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2 \quad (3.6)$$

Donde \hbar es la constante de Planck reducida ($\hbar = h/2\pi$) y m es la masa del electrón. $\mu_{espín}$ es la unidad mínima de momento magnético y se conoce como “magnetón de Bohr”.

El momento total magnético de un átomo es igual a la suma vectorial de los momentos magnéticos orbital y los momentos magnéticos de espín de todos sus electrones.

El momento orbital y el movimiento del espín confieren un momento magnético sobre cada electrón lo que causa que cada uno de ellos se comporte como un pequeño imán. El momento magnético de este imán está definido por la fuerza experimentada por éste en un campo magnético que actúa perpendicular a su eje magnético. En la mayoría de elementos, el momento magnético de los elementos se cancela entre sí debido al principio de exclusión de Pauli, el cual establece que cada órbita electrónica puede ser ocupada por dos electrones de espín contrario. Sin embargo, los átomos de los metales de transición, como Fe, Co, Ni, tienen momentos magnéticos que no se cancelan, por lo tanto éstos elementos son ejemplos comunes de materiales magnéticos. En éstos metales de transición el momento magnético surge exclusivamente del espín de los electrones. Sin embargo, en elementos de tierras raras el efecto del momento orbital contribuye al momento magnético. Además de los metales y aleaciones de elementos de transición y tierras raras, también se ha observado momento magnético en una variedad de compuestos químicos que contienen éstos elementos, por ejemplo en óxidos metálicos.

3.2 CAMPO MAGNÉTICO Y MAGNETIZACIÓN

Cuando una carga eléctrica está en movimiento se origina un campo magnético. Cuando se aplica una corriente eléctrica en un solenoide la ecuación que describe la inducción magnética se representa como:

$$B = \frac{\mu_0 NI}{l} = \mu_0 H \quad (3.7)$$

Donde $H = \frac{NI}{l}$ representa la intensidad del campo magnético. NI/l es el cociente entre el número de vueltas N y la longitud del solenoide l , y μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío (12.56×10^{-7} H/m). La ecuación 3.7 representa el número de líneas de flujo por unidad de volumen y es conocida como la densidad de flujo magnético o inducción magnética B . Al colocar un material dentro de un campo magnético, la inducción magnética se determina por la interacción de los momentos magnéticos fijos o inducidos en el material por el campo magnético. Cuando los momentos magnéticos se alinean colectivamente por la aplicación de un campo magnético externo se origina la magnetización M del material, la cual representa la cantidad de momentos magnéticos por unidad de volumen:

$$M = \frac{\mu}{V} \quad (3.8)$$

Además de H , M también contribuye a la inducción magnética B , por lo tanto:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (3.9)$$

Donde $\mu_0 H$ es la contribución a la inducción que se origina del campo magnético H en el vacío, y $\mu_0 M$ es la contribución de la magnetización.

3.3 SUSCEPTIBILIDAD Y PERMEABILIDAD MAGNÉTICA

Las propiedades magnéticas de un material se caracterizan no solo por la magnitud y signo de M sino que también por la forma en que M varía con H . La relación de éstas cantidades se llama susceptibilidad magnética:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.10)$$

Debido a que M tiene unidades de A/m, y H tiene unidades de A/m, χ es adimensional.

La relación de B a H se llama permeabilidad magnética μ :

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (\text{adimensional}) \quad (3.11)$$

Y se define como la capacidad que tiene un material para dejar pasar a través de sí un campo magnético, específicamente de orientar las líneas de campo.

A partir de $B = \mu_0(H + M)$ se tiene la ecuación:

$$\frac{B}{H} = 1 + \left(\frac{M}{H}\right),$$
$$\mu = 1 + \chi \quad (3.12)$$

La anterior ecuación relaciona la permeabilidad magnética con la susceptibilidad magnética del material.

Las permeabilidades magnéticas son principalmente calculadas para materiales magnéticamente suaves, pero tienen una importancia significativa por dos razones:

1. La permeabilidad varía de forma considerable con el nivel de esfuerzo aplicado
2. La permeabilidad es muy sensible a la estructura y por lo tanto depende por ejemplo, de la pureza, tratamiento térmico, deformación del material y de sus microestructura (fases presentes, tamaño de grano, fronteras de grano, etc).

Finalmente es posible caracterizar el comportamiento magnético de un material a partir de estos dos parámetros (susceptibilidad y permeabilidad)

1. Espacio vacío; $\chi = 0$, debido a que no existe materia que magnetizar, y $\mu = 1$
2. Diamagnético; χ presenta un valor bajo y negativo, y μ es un poco menor que 1
3. Para y antiferromagnético; χ presenta un valor bajo y positivo, y μ es un poco mayor que 1
4. Ferro y ferrimagnético; χ y μ presentan valores altos y positivos, y ambos son funciones de H .

A continuación, se describen en detalle cada uno de éstos comportamientos.

Materiales Diamagnéticos: El diamagnetismo está asociado a la tendencia de las cargas eléctricas a inducir un campo magnético de dirección contraria con respecto a un campo magnético externo aplicado. Aunque éstos materiales están compuestos de átomos que no presentan un momento magnético neto, debido a que todos sus electrones están apareados, reaccionan de una forma particular al campo aplicado. Al aplicar un campo magnético, sus momentos magnéticos se oponen al campo aplicado, de aquí se origina su susceptibilidad negativa. Elementos como el C (diamante), Si y Ge son diamagnéticos. Los superconductores bajo algunas condiciones especiales son diamagnéticos perfectos ($\chi = -1$). Los valores de susceptibilidad comunes se encuentra entre -1×10^{-7} a 2×10^{-6} .

Materiales Paramagnéticos: Son materiales compuestos por átomos o iones que presentan un momento magnético neto debido a que presentan electrones no apareados. Cuando no hay presencia de campo magnético, el momento magnético de cada átomo se orienta de manera aleatoria. Al aplicar el campo magnético, los momentos magnéticos se alinean en la dirección del campo. Los momentos magnéticos de éstos materiales no interactúan entre sí y para alinear los momentos magnéticos se necesitan de campos magnéticos muy altos. Este comportamiento se presenta en materiales que presentan capas electrónicas internas incompletas, como por ejemplo iones de metales de transición y de tierras raras, lo cuales presentan un momento neto considerable lo que conlleva a que compuestos de éstos elementos presenten paramagnetismo. La susceptibilidad de éstos materiales es del orden de 10^{-5} .

Materiales Ferromagnéticos: Estos materiales se caracterizan por poseer un ordenamiento de largo alcance de sus momentos magnéticos, aún en la ausencia de un campo externo. Este comportamiento es originado por niveles de energía parcialmente llenos, es decir, elementos de transición (3d) y elementos de algunas tierras raras (4f). Los metales de transición Fe, Co y Ni presentan magnetización espontánea. La magnetización espontánea de un ferromagneto desaparece por encima de cierta temperatura llamada temperatura de Curie T_C .

Materiales Antiferromagnéticos y Ferrimagnéticos: En este tipo de materiales los momentos magnéticos se arreglan de forma antiparalela el uno con respecto al otro, lo que resulta en momento neto cero. Los materiales antiferromagnéticos tienen aplicaciones limitadas debido a su magnetización neta nula y a que no producen campo externo. Cuando dos subredes acopladas de forma antiferromagnética tienen momentos desiguales, (ocurre generalmente cuando especies atómicas diferentes se encuentran en diferentes sitios) el momento magnético no es cero. Estos materiales se llaman materiales ferrimagnéticos. Un ejemplo de éste material es la magnetita, Fe_3O_4 , en el cual los iones de hierro de diferente valencia se encuentran en sitios de diferente coordinación. Son materiales muy importantes tecnológicamente debido a sus buenas propiedades magnéticas a alta frecuencia.

La Figura 17 ilustra los diferentes ordenamientos magnéticos encontrados en los materiales y la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura en cada caso.

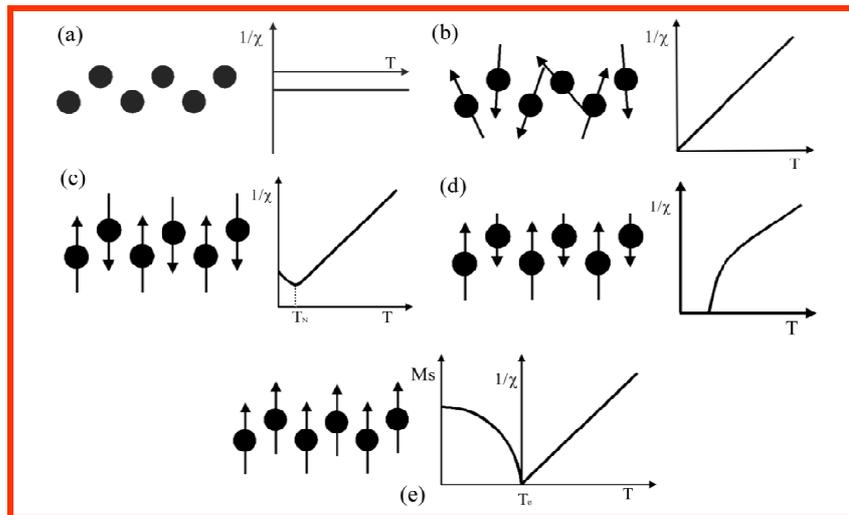


Figura 17. Diferentes ordenamientos magnéticos encontrados en los materiales a) diamagnético, b) paramagnético, c) antiferromagnético d) ferrimagnético, e) ferromagnético

3.4 INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO

La causa principal de la forma en que se ordenan los momentos magnéticos en materiales ferro, ferri y antiferromagnéticos es la energía de intercambio. Esta energía proviene del intercambio interatómico, que describe cuando y qué tan fuerte los momentos atómicos se acoplan paralela o antiparalelamente uno con respecto al otro.

Pierre Weiss postuló un campo interno o molecular $H_{mol} = \lambda M$ para explicar la alineación entre momentos atómicos en sólidos a pesar del desorden causado por efectos térmicos. Este campo molecular se puede estimar del orden de 10^9 A/m (10^7 Oe o $B=10^3$ T). El mecanismo de ésta fuerte interacción de intercambio es una interacción electrónica y no simplemente una interacción magnética.

En 1923 Dirac demostró que para un caso especial de electrones localizados en orbitales ortogonales el efecto del principio de Pauli era equivalente a la introducción de un término en el Hamiltoniano de tal forma que:

$$-\sum_{i<j} J_{ij} \left[\frac{1}{2} + 2\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \right] \quad (3.13)$$

Los índices i, j son espines en diferentes sitios atómicos. Este resultado sugiere que la energía dependiente del espín que surge del principio de exclusión de Pauli (energía de intercambio) se puede modelar como una interacción espín-espín en forma de vectores:

$$E_{ex} = H_{Heis} = -2 \sum_{i<j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.14)$$

Esta expresión es universalmente conocida como el Hamiltoniano de Heisenberg aunque fue deducida primero por Dirac y usada extensivamente por Van Vleck. De esta ecuación se observa claramente que el Hamiltoniano de Heisenberg favorece el ordenamiento de los spines de forma paralela si $J > 0$ y el ordenamiento antiparalelo si $J < 0$. La interacción de intercambio descrita de ésta manera es isotrópica respecto a cualquier dirección fijada externamente.

En 1933 Bethe calculó las integrales de intercambio para Fe, Ni, Co, Mn y Cr en función de la distancia interatómica y el radio de los orbitales 3d. La Figura 18 presenta la curva Bethe-Slater la cual proporciona el signo que tendrá J . Se observa que tanto el Fe, Ni y Co tienen orden ferromagnético y el Mn y Cr orden antiferromagnético.

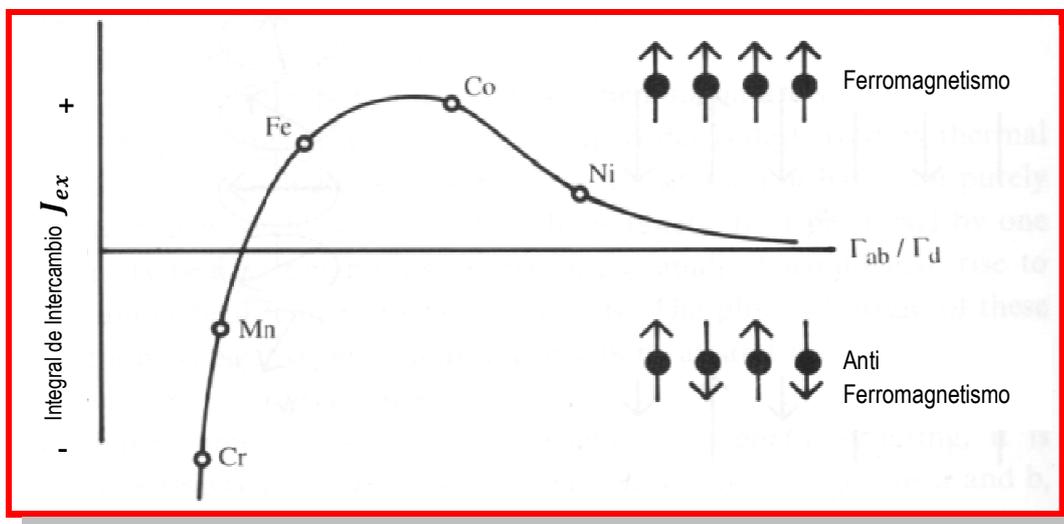


Figura 18. Curva Bethe-Slater que define el signo de la integral de intercambio para ordenamientos ferromagnético y antiferromagnético [104].

3.5 ANISOTROPÍA MAGNÉTICA

Cuando una propiedad física de un material es función de la dirección en la que se mide, se dice que esa propiedad exhibe anisotropía. La preferencia de la magnetización a orientarse hacia una dirección particular en una muestra se llama anisotropía magnética. La anisotropía magnética tiene su origen en la forma de la muestra, en la simetría del cristal, en los esfuerzos acumulados o en el ordenamiento de los pares atómicos [105]. Existen diferentes tipos de anisotropía magnética en los materiales:

1. Anisotropía cristalina, formalmente llamada anisotropía magnetocristalina.
2. Anisotropía de forma
3. Anisotropía por esfuerzos
4. Anisotropía inducida por:
 - a) Recocido magnético

- b) Deformación plástica
- c) Irradiación

A continuación se explicarán las más importantes:

3.5.1 Anisotropía magnetocrystalina

Suponiendo que un monocristal con estructura cúbica se corta en forma de un disco paralelo al plano $\{110\}$, este presentará diámetros en las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, como se muestra en la Figura 19 para el plano $(1\bar{1}0)$. Las curvas de magnetización a lo largo de estos diámetros, en el plano del disco, darán información acerca de las tres direcciones cristalográficas más importantes. Los resultados para el hierro, que presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), se muestran en la Figura 20a y para el níquel (FCC) en la Figura 20b.

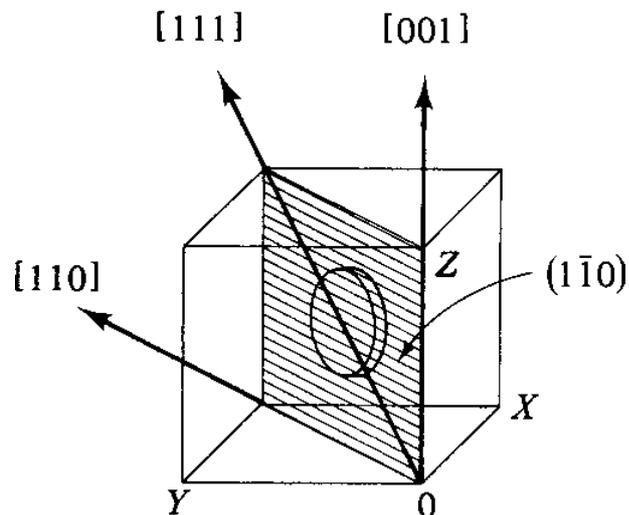


Figura 19. Las tres direcciones cristalográficas principales en el plano $(1\bar{1}0)$ de un material cúbico.

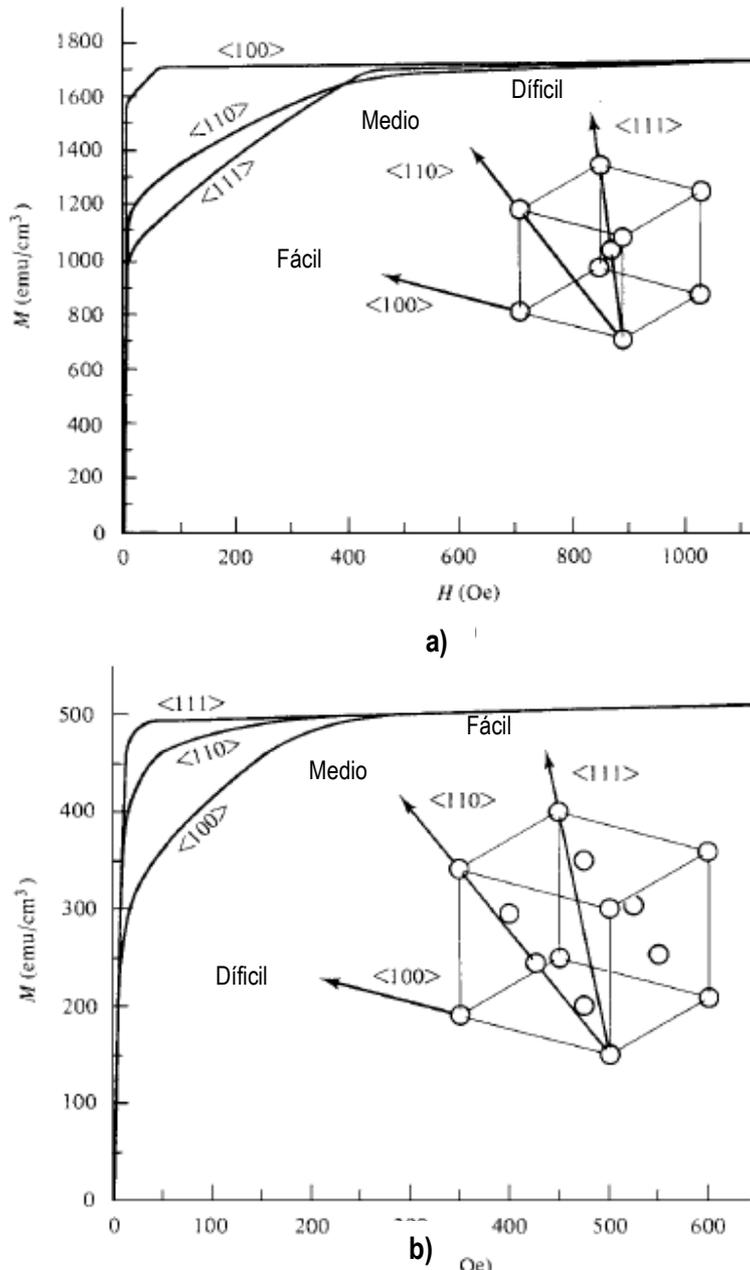


Figura 20. Curvas de magnetización para monocristales de a) Fe y b) Ni [105].

Para el hierro éstas medidas muestran que la saturación puede alcanzarse a campos bajos en la dirección $\langle 100 \rangle$, es decir la dirección fácil de magnetización. También se puede apreciar de la Figura 20a que se necesita un valor de campo más alto, del orden de varios cientos de Oersted para saturar el hierro en la dirección $\langle 110 \rangle$. La única forma en la cual la magnetización puede incrementar es por la rotación del vector M_s de cada dominio magnético hasta que sea paralelo al campo aplicado. La anisotropía cristalina por consiguiente se considera como una fuerza que tiende a mantener la magnetización en cierta dirección cristalográfica en un cristal. Debido a que el campo aplicado debe trabajar en contra de la fuerza de anisotropía para girar el vector de magnetización lejos de dirección fácil, debe existir una energía

almacenada en el cristal en la cual M_s apunta en la dirección difícil. Esta energía es llamada la energía de anisotropía E . Akulov [106] demostró que E se puede expresar en términos de una serie de expansión de los cosenos directores de M_s relativos al eje del cristal. En un cristal cúbico, en el que M_s tiene ángulos a , b , c con los ejes del cristal, y en los que α_1 , α_2 , α_3 son los cosenos de estos ángulos (cosenos directores) se tiene que:

$$E = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (3.15)$$

Donde K_0 , K_1 , K_2, \dots son constantes de cada material a una temperatura determinada y se expresan en unidades de erg/cm^3 (cgs) or J/m^3 .

En materiales con estructura hexagonal o tetragonal se presenta una anisotropía axial originando una anisotropía magnetocristalina axial, de acuerdo a:

$$E_A = K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta + K_3 \text{sen}^4\theta \cos^4\phi + \dots \quad (3.16)$$

Donde K_n con $n=1, 2, 3, \dots$, la constante de anisotropía, θ es ángulo entre la magnetización y el eje c y ϕ es el ángulo azimutal.

El campo de anisotropía H_A es el campo magnético necesario para desviar la magnetización 90° del eje fácil de magnetización, se expresa de forma diferente dependiendo de la dirección:

$$H_A = 2K_1/\mu_0 M_s \text{ para el eje fácil } \langle 100 \rangle$$

$$H_A = \frac{2K_1 + 4K_2}{\mu_0 M_s} \text{ para el eje fácil } \langle 111 \rangle$$

Donde μ_0 es la permeabilidad del vacío y M_s la magnetización de saturación.

3.5.2 Anisotropía de forma

Un material policristalino no tiene orientación preferencial de sus granos, y por consiguiente no presenta una anisotropía neta. Si tiene forma esférica, el mismo campo aplicado magnetizará en la misma proporción sin importar la dirección en la cual se aplicó, (Figura 21a). Pero si el material no es esférico, será más fácil de magnetizar a lo largo de un eje más largo que en un eje más corto, Figura 21b. La razón de lo anterior es que el campo de desmagnetización a lo largo del eje corto es más intenso que a lo largo del eje más largo. El campo aplicado a lo largo del eje corto por lo tanto, tiene que ser más intenso para producir el mismo valor de campo que se aplica dentro del material. Como consecuencia la forma del material es una fuente de la anisotropía magnética.

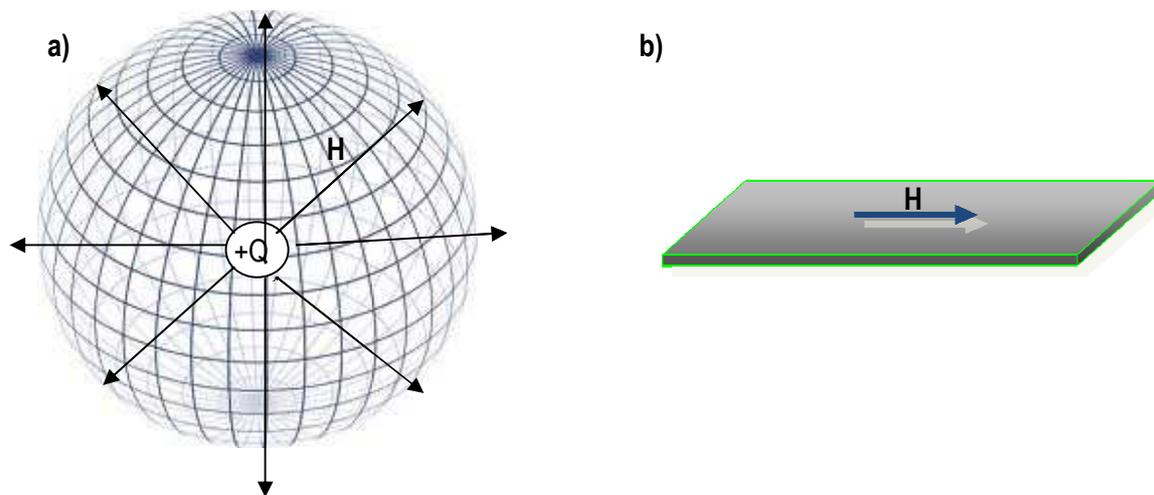


Figura 21.. Campo magnético aplicado en una esfera y en una cinta. a) el material se magnetizará en la misma proporción a lo largo de cualquier dirección. b) la magnetización será más fácil a lo largo de la dimensión más larga.

3.5.3 Anisotropía magnética inducida

Los siguientes tratamientos en los materiales pueden inducir anisotropía magnética:

1. Recocido magnético: Es decir un tratamiento térmico con campo magnético, algunas veces se llama también tratamiento termomagnético. Este tratamiento puede inducir anisotropía en ciertas aleaciones. El resultado depende del tipo de aleación:
 - a) Aleaciones bifásicas: Aquí el origen de la anisotropía es la anisotropía de forma de una de las fases.
 - b) Aleaciones que presentan una sola fase en solución sólida: Aleaciones sustitucionales e intersticiales.
2. Recocido con esfuerzo: El tratamiento térmico del material está simultáneamente sujeto a un esfuerzo aplicado.
3. Deformación plástica: Esto puede originar anisotropía tanto en soluciones sólidas como en metales puros, pero por diferentes mecanismos.
4. Irradiación magnética: Irradiando las partículas de la muestra con alta energía en presencia de un campo magnético.

La anisotropía inducida con campo magnético permite el ordenamiento de los momentos magnéticos por efecto de un campo aplicado y de la temperatura de tratamiento menor que la temperatura de Curie del material, lo cual minimiza la energía magnética del sistema.

La anisotropía inducida por esfuerzos está relacionada con las propiedades magnetoelásticas del material. Presenta dos contribuciones, una de carácter anelástico K_{an} y otra de carácter plástico K_{pl} de la forma [105]:

$$K_{\sigma} = K_{an} + K_{pl} \quad (3.17)$$

donde K_{σ} es la anisotropía total debido a la aplicación de esfuerzos.

3.6 MAGNETOSTRICCIÓN

Cuando un material se expone a un campo magnético, sus dimensiones cambian. Este efecto es conocido como magnetostricción. Fue descubierto en 1842 por Joule, quién demostró que una barra de hierro incrementa en longitud cuando es magnetizado por un campo débil. El cambio de longitud $\Delta l/l$ es simplemente una deformación, y para distinguirlo de la deformación ε causado por el esfuerzo aplicado, se le da a la deformación inducida magnéticamente un símbolo especial: λ_s . De hecho:

$$\lambda_s = \frac{\Delta l}{l} \quad (3.18)$$

El valor de la magnetostricción de saturación puede ser positivo, negativo o, en algunas aleaciones a cierta temperatura, cero. El valor de λ_s depende de la extensión de la magnetización y por lo tanto del campo aplicado. Como se mencionará posteriormente, el proceso de magnetización ocurre por dos mecanismos, movimiento de paredes de dominio magnético y rotación de espines. La mayoría del cambio en la magnetostricción ocurre durante la rotación de espines.

Existe una relación entre la magnetostricción y el acoplamiento espín-órbita, la cual se representa Figura 22. En esta figura se esquematiza una fila de átomos en un cristal. Los puntos negros representan los núcleos atómicos, las flechas muestran el momento magnético por átomo, y los óvalos encierran los electrones, mostrando una distribución no esférica alrededor de cada núcleo. La fila superior de átomos describe el estado paramagnético (por encima de T_c). Si se asume que acoplamiento espín-órbita es muy fuerte, entonces el efecto de la magnetización espontánea que ocurre por debajo de T_c será el de rotar los espines y las nubes electrónicas a cierta orientación en particular que estará determinada por la anisotropía del cristal. La magnetostricción espontánea será $\Delta L'/L'$. Si se aplica un campo verticalmente, los espines y las nubes electrónicas rotan aproximadamente 90° , y los dominios de esos átomos tendrán una deformación magnetostrictiva $\Delta L/L$.

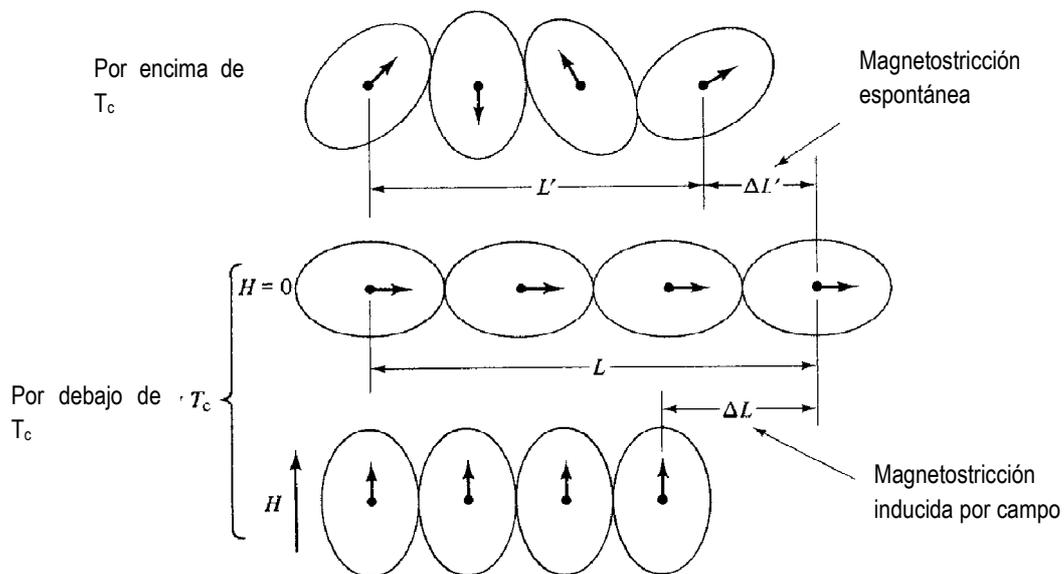


Figura 22. Mecanismo de la magnetostricción [107].

3.7 DOMINIOS MAGNÉTICOS

Los dominios magnéticos son las regiones en un material ferromagnético dentro de los cuales la dirección de la magnetización es uniforme. Una vez que los dominios se forman, la orientación de M en cada dominio y el tamaño de dominio están determinados por la energía magnetostática, la anisotropía cristalina, la energía magnetoelástica y energía de pared de dominio. La formación de la estructura de dominios en un material surge de la necesidad de minimizar la energía magnetostática, debido a que los dominios presentan una magnetización espontánea pero con diferente dirección, esto compensa un dominio con otro, por lo tanto la magnetización neta del material es cero. Ahora bien, la transición de la magnetización de un dominio a otro no ocurre de forma abrupta, sino más bien, de forma gradual. Esta zona de transición se conoce como "pared de dominio magnético" [108].

La Figura 23. ilustra la formación de dominios magnéticos en un material. Al principio (a) la formación de dominios magnéticos en un material magnético saturado es impulsada por la energía magnetostática del estado mono dominio. Al introducir paredes de dominio de 180° , las paredes de dominio reducen la energía magnetostática pero aumenta la energía de la pared de dominio. Dominios de 90° eliminan la energía magnetostática pero incrementan la energía de anisotropía.

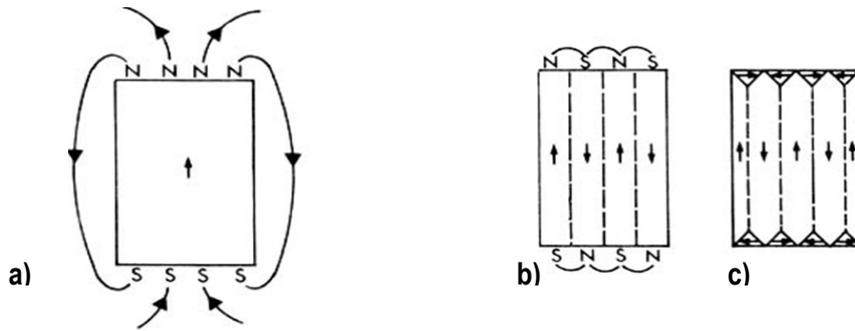


Figura 23. En a) la energía magnetostática es alta, y la energía de intercambio y anisotropía son bajas. En b) y c) disminución de la energía magnetostática, aumento de la energía de intercambio y anisotropía.

Cuando el cambio de dirección de un dominio a otro es 180° , las paredes de dominio se conocen como paredes de Bloch. Si el cambio de dirección es 90° , las paredes magnéticas se llaman paredes de Néel. La transición de un dominio a otro genera una rotación gradual del espín hacia otra dirección. En la Figura 23c se ilustra la configuración de dominios que reduce la energía magnetostática a cero. En dicha configuración, el flujo magnético externo es nulo.

3.8 PROCESOS DE MAGNETIZACIÓN Y CICLO DE HISTÉRESIS

La curva de magnetización inicial (Figura 24) de un material representa los procesos de magnetización que se originan por el comportamiento de los dominios magnéticos por la aplicación de un campo magnético, cuándo éste es aplicado de forma cíclica. En éste sentido, se distinguen 3 mecanismos principales desde campo cero, hasta el campo requerido para la saturación:

- Inicialmente el material presenta dominios magnéticos, al aplicar un campo magnético las paredes de los dominios se van deformando (abombando) reversiblemente, como se muestra en la Figura 24.
- Al alcanzar un campo crítico (H_p), las paredes magnéticas se desplazan, aumentando así el volumen del dominio (Figura 24).
- Finalmente, a campos elevados ocurre la rotación de spines en la dirección del campo aplicado (Figura 24).

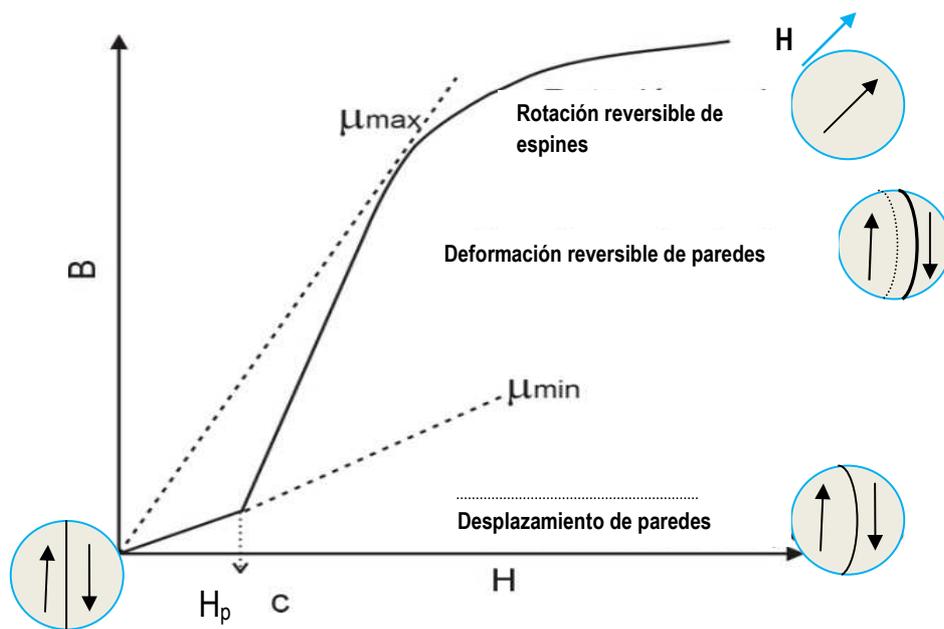


Figura 24. Curva de magnetización inicial, la cual representa los procesos de magnetización

Después de que el material alcanza la saturación, y al reducir la intensidad del campo aplicado H , la inducción magnética B no regresa a cero, sino que a $H=0$ presenta una inducción remanente. Esto es resultado de que una vez finalizado el proceso de desplazamiento de las paredes magnéticas, éstas quedan ancladas en diferentes puntos a los puntos que tenían inicialmente. Cuando se aplica un campo externo contrario a la dirección del campo inicial aplicado, se presenta una vez más la deformación reversible de la pared magnética. Para que de nuevo exista el desplazamiento de las paredes es necesario un campo mayor al campo crítico inicial, este campo se conoce como campo coercitivo H_c . Al llegar a éste punto la pared magnética empieza su desplazamiento orientando a los espines hacia la dirección opuesta de saturación. Cuando desaparece nuevamente el campo aplicado se presenta una inducción remanente pero de signo contrario a la anterior. Este ciclo completo se conoce como ciclo de histéresis magnético y se muestra en la Figura 25.

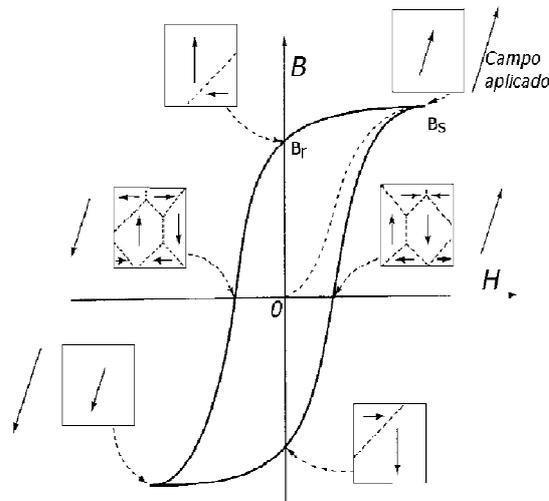


Figura 25. Curva de magnetización (línea punteada) y su curva de histéresis asociada (línea oscura). Se presenta la estructura de dominio para cada proceso.

4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LAS ALEACIONES AMORFAS

En primera estancia la coexistencia de un ordenamiento de largo alcance ferromagnético con la estructura desordenada de un material amorfo parece contradictoria. Sin embargo, el ferromagnetismo en aleaciones amorfas surge de las interacciones entre primeros vecinos [109], y la estructura de orden a muy corto alcance propia del estado amorfo no difiere significativamente de la correspondiente en un material cristalino. Por ejemplo, Inoue y Gook sintetizaron una aleación base Fe (en forma de cintas) en 1995, $Fe_{72}Al_5Ga_2P_{11}C_6B_4$ [110]. Esta aleación tuvo una amplia región de líquido subenfriado de 61 K y una magnetización de saturación $M_S = 1.07 T$, éste valor es similar a aleaciones cristalinas base FeGa ($M_S = 1.3 T$) [111]. Este descubrimiento fue seguido de la síntesis de otra aleación en base Fe, $Fe_{72}Al_5Ge_2P_{11}C_6B_4$ [112]. Muchas otras aleaciones amorfas en base Fe, fueron sintetizadas posteriormente por los mismos y otros investigadores.

4.1 MOMENTO MAGNÉTICO

Un momento magnético existe en un átomo siempre que hay electrones desapareados. Cualquier átomo aislado con un número impar de electrones debe presentar un momento magnético. Sin embargo, esos electrones en los sólidos usualmente forman enlaces covalentes. Las excepciones se presentan en átomos de la serie de transición donde los electrones desapareados residen en una capa más interna, y por consiguiente no pueden participar totalmente en el enlace. Los cambios más importantes en el momento magnético en aleaciones amorfas dependen más de la química de la aleación que del desorden. El modelo de Friedel [113] para aleaciones que contienen metales de transición se basa en el modelo de bandas clásico para estudiar la existencia de momentos magnéticos localizados que existen en aleaciones que contienen éstos elementos. Este método predice en qué casos éstos momentos aparecen y cuál debe ser la naturaleza de su acoplamiento (ferro o antiferromagnético). Para lo anterior se demostró en dicho

modelo que se requiere el conocimiento de las estructuras de bandas y de las interacciones de intercambio para predecir el valor exacto de éstos momentos localizados y de sus acoplamientos. La estabilidad de éstos momentos localizados y sus posibles acoplamientos explican algunas de las propiedades magnéticas de los metales de transición y por consiguiente de las aleaciones amorfas que los contienen. Los datos de momentos magnéticos en éstas aleaciones se pueden describir cualitativamente en el modelo de Friedel [113]. Consideremos cierto número de átomos de soluto y de solvente para formar una aleación. El momento magnético promedio resultante por átomo de solvente será el promedio μ_{av} de la concentración de la matriz de solvente μ_{matriz} y del soluto μ_{sol} :

$$\mu_{av} = \mu_{matriz} - \Delta Z C \mu_{sol} \quad (4.1)$$

Donde C es la concentración de soluto, ΔZ es la diferencia de valencia entre los átomos de soluto y los átomos del solvente. Para impurezas de metales de transición que producen una fuerte perturbación al ambiente atómico, Friedel propuso un estado de amarre virtual (VBS, Virtual bound state") para explicar la desviación de la relación dada por la ecuación 4.1. Friedel sugiere que cuando la perturbación debido al aleado es suficientemente fuerte, un estado de amarre será restado de la banda de espín llena, "banda d" y movido a energías más altas. Cuando el VBS se mueve por encima del nivel de Fermi, ocurre un cambio dramático en el momento magnético. El cambio en el momento magnético promedio está dada por:

$$\mu_{av} = \mu_{matriz} - (\Delta Z + 10) C \mu_B \quad (4.2)$$

El modelo VBS predice por ejemplo, una reducción del momento magnético de $-6\mu_B$ para adiciones de V o Nb a aleaciones base Co. Modelos más recientes que explican la reducción de momentos magnéticos como función de la química de la aleación se basan en el enlace de coordinación [114].

De la comparación entre amorfos y cristales, los datos experimentales demuestran que el momento magnético a baja temperatura no se afecta considerablemente por el desorden estructural [115-117]. Felsch [115] encontró que por encima de una concentración crítica de 1% de Si y 7% de Ge en aleaciones Fe-Si y Fe-Ge, el momento magnético por átomo de Fe (μ_B) a baja temperatura, es el mismo en la fase amorfa y en la fase BCC cristalina, pero por debajo de una concentración crítica el μ_B del amorfo es más bajo que el de la fase cristalina. Un comportamiento similar se observó en aleaciones (Fe-Au) [118].

La adición de metaloides altera el μ_B y la temperatura de Curie T_c de las aleaciones amorfas como resultado de la modificación de ambiente atómico local. La Figura 26 representa la influencia del B, Si y P sobre μ_B y T_c en cintas metálicas del sistema $Fe_{100-y}M_y$, donde M es un metaloide. Se observa un máximo en μ_B y T_c [119], para el cual μ_B alcanza un valor máximo de 2.2 y 2.04 magnetones de Bohr a $y= 15$ y 20% respectivamente, para las aleaciones FeB y FeSiB. No se presenta un máximo claro en las aleaciones FePbAl, sin embargo la dependencia de μ_B de la composición es la misma que para el caso de las aleaciones FeSiB. Por su parte, T_c de ambas aleaciones FeSiB y FePbAl presenta un pico a $y=25\%$ pero T_c disminuye -100 K posteriormente. La influencia de metaloides en μ_B es diferente de la influencia en T_c . T_c es muy sensible a la configuración atómica como se evidencia en el gran cambio de T_c .

En las aleaciones amorfas $\text{Co}_{70}\text{B}_{20}\text{P}_1$ reportadas por Mizoyuchi y colaboradores [120], ni la adición de metaloides a Co o Ni ni el reemplazo del Fe por Co o Ni reduce el momento magnético. Estos autores explican cualitativamente el momento de las aleaciones amorfas metal-metaloide tomando el número de magnetones de Bohr por átomo 2.6, 1.6 y 0.6 para Fe, Co y Ni y asumiendo que cada B, Si y P contribuye con 1, 2 y 3 electrones respectivamente, llenando la capa d en el modelo de banda rígida [121]. Las aleaciones amorfas base Co tienen aproximadamente $\mu_B = 2$ y 1 respectivamente, mientras que las aleaciones de Ni son paramagnetos débiles dependientes de la temperatura. Lo anterior no parece válido debido a que es inconsistente con la disminución de μ_B con "y" de los metales amorfos ricos en Fe. Además, se demostró que reemplazando B con C, Si o Ge incrementa el μ_B de las aleaciones Fe-B [122].

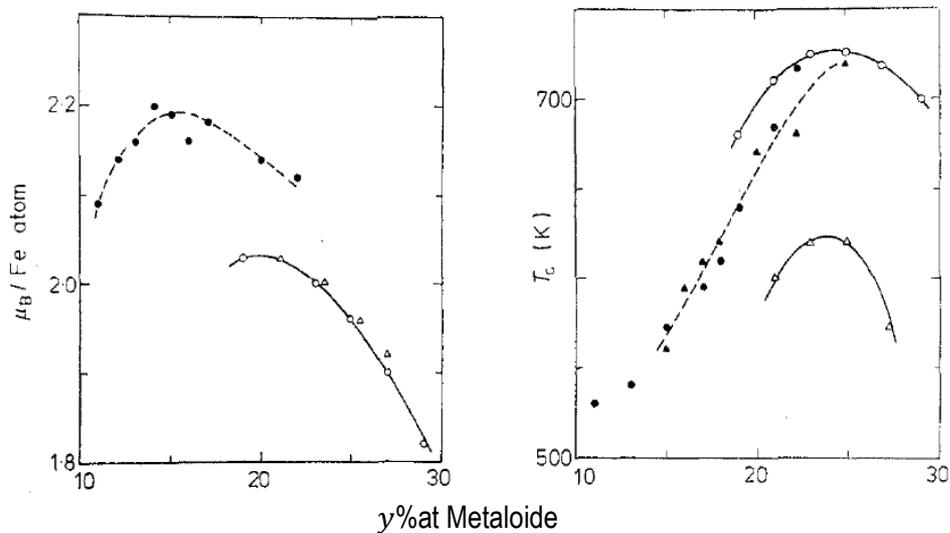


Figura 26. Magnetones de Bohr por átomo de Fe (μ_B) y temperatura de Curie T_C como función del contenido de metaloides de aleaciones base Fe. Fe-B (●), Fe-BSi₃ (▲), Fe-SiB₁₀ (○) y Fe-PB₆Al₃ (△) [119].

4.2 INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO

La aparición de una estructura magnética ordenada como el ferromagnetismo, requiere una interacción entre los pares de momentos magnéticos. Se ha encontrado que la interacción de intercambio entre dos espines tiende a alinearlos de forma paralela o antiparalela. Esta tendencia se representa por la interacción isotrópica de Heisenberg para un par de momentos $g\mu_B S$ [123]:

$$\mathcal{H}_{ij} = -2J_{ij}S_i \cdot S_j \quad (4.3)$$

Donde J_{ij} es la constante de intercambio entre espines en un sitio i y un sitio j . De hecho J_{ij} es positivo para acoplamiento ferromagnético y negativo para acoplamiento antiferromagnético. Existen otras interacciones que favorecen la configuración en el sentido perpendicular para los pares de momentos. [124].

El origen del acoplamiento de intercambio radica en la interacción electrostática entre electrones de diferente espín en diferentes sitios [125]. Existen varios mecanismos de intercambio [126]: intercambio directo, super-intercambio vía ligandos, intercambio indirecto vía conducción de electrones (interacción RKKY [127]) y todos dependen de la distancia que existe entre los electrones que interactúan. J_{ij} es un parámetro fenomenológico que depende de r_{ij} , y del ángulo de enlace en el caso del superintercambio. J_{ij} y \mathcal{D}_{ij} se suponen isotrópicos, aunque esta suposición es bastante aproximada. La ecuación 4.3 no es directamente aplicable a los metales de transición 3d debido a que sus momentos magnéticos no provienen de un número entero de electrones d localizados. La interacción magnética dominante en los metales de transición es de intercambio directo debido al traslape de los orbitales 3d lo que conlleva a una fuerte interacción de intercambio directo de los momentos atómicos individuales. El anterior fenómeno se ha demostrado en aleaciones amorfas FeB [128,129]. La Figura 18 del capítulo 3 muestra el diagrama Slater-Néel, el cual indica la variación del intercambio con la distancia entre capas magnéticas en metales 3d. J cambia de signo cerca a γFe . Es claro que la distribución de separación interatómica en un sólido no-cristalino conlleva a una distribución de interacción de intercambio que incluye cualquier signo [130].

La probabilidad de encontrar una interacción de intercambio de una magnitud y un signo determinado se representa en un diagrama $P(J)$. Para un cristal, el diagrama consiste de una o más funciones delta, pero el desorden en sólidos amorfos ensancha los picos, incluyéndose en la distribución la interacción de ambos signos, como se indica en la Figura 27. En un sólido, el Hamiltoniano de la ecuación 4.3 debe ser sumado en todos los pares de sitios i, j . Es más práctico reemplazar ésta suma, por una suma en los sitios i , suponiendo que la interacción de cualquier átomo con todos sus vecinos puede ser reemplazada por un campo efectivo, lo que se conoce como “aproximación de campo molecular” [131]. El momento asociado con el espín S_i es $\mu_i = g\mu_B S_i$, y su interacción con un campo magnético H_{eff} es por consiguiente:

$$\mathcal{H}_{ij} = -g\mu_B S_i \cdot H_{eff} \quad (4.4)$$

Donde H_{eff} es definido por:

$$H_{eff} = \frac{1}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle \quad (4.5)$$

La aproximación de campo molecular es una aproximación muy útil y forma la base de la mayor parte de la teoría del magnetismo.

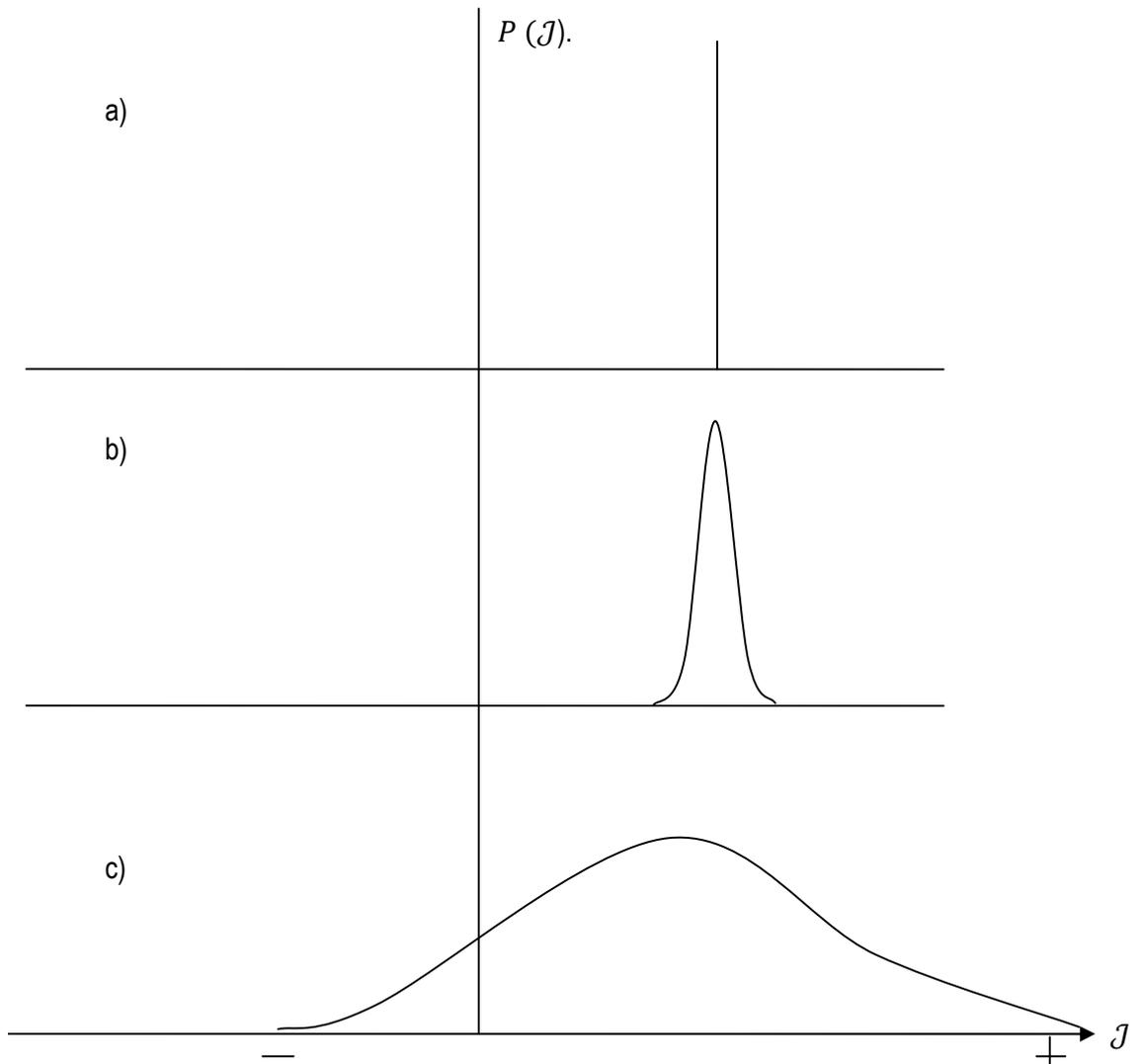


Figura 27. Probabilidad de encontrar un valor de intercambio dado a) en un cristal, b) y c) en sólidos amorfos con distintos grados de desorden

4.3 FLUCTUACIONES DE INTERCAMBIO

Es de conocimiento que muchos compuestos antiferromagnéticos (AF) se hacen ferromagnéticos (F) en el estado amorfo [132], por ejemplo dependiendo de la composición ocurre una transición ferro-antiferromagnética en la aleación binaria $\text{Co}_{100-x}\text{Mn}_x$ [133], o en el caso de la aleación $\text{Co}_{78-x}\text{Mn}_x\text{B}_{10}\text{Si}_{12}$ [134].

Existen dos factores que contribuyen a esto. El primero de ellos es la frustración del acoplamiento perfecto que existe en el sistema AF para obtener una estructura desordenada. Lo anterior conlleva a fluctuaciones en el nivel de intensidad de las interacciones de los vecinos más cercanos y produce inestabilidades locales en la interacción del sistema AF. El segundo factor es la pendiente positiva de $J(r)$ cerca de la distancia de equilibrio atómico, asumiendo que la interacción de intercambio $J(r)$ varía de acuerdo a la

curva Bethe-Slater. El incremento en la distancia atómica media característica del estado amorfo cambia el sistema de acoplamiento AF a F.

Las fluctuaciones que ocurren en ordenamiento a corto alcance, también causan que la intensidad de la interacción de intercambio varíe espacialmente. Esto conlleva a variaciones locales en el momento en el momento magnético.

El efecto del desorden local de la interacción de intercambio y por lo tanto en la curva de magnetización reducida $m\left(\frac{T}{T_c}\right) = M\left(\frac{T}{T_c}\right)/M(0)$ se estudió teóricamente por Handrich [135]. Él explicó el intercambio cerca de su valor medio $\langle J_{ij} \rangle$ (donde $\langle \dots \rangle$ es un promedio a lo largo de los enlaces aleatorios):

$$J_{ij} = \langle J_{ij} \rangle + \Delta J_{ij} \quad (4.6)$$

En términos de la fluctuación de intercambio ΔJ_{ij} . La función de Brillouin para este caso se reduce a [136]:

$$\frac{M(T)}{M(0)} \equiv m(T) = \frac{1}{2} \{B_s[x(1 + \delta)] + B_s[x(1 - \delta)]\} \quad (4.7)$$

En donde δ corresponde al cuadrado de la fluctuación de intercambio:

$$\delta^2 = \frac{\langle (\sum_j \Delta J_{ij})^2 \rangle}{(\sum_j \langle J_{ij} \rangle)^2} \quad (4.8)$$

Y x es el campo variable efectivo $x = \mu_o \mu_m H / k_B T$.

Finalmente, se observa que las distribuciones de momento magnético en elementos de tierras raras, medidas a partir de resonancia magnética nuclear o espectroscopia Mössbauer, se mantienen bastante angostas en aleaciones amorfas mientras que para elementos 3d la distribución presenta una distribución considerablemente amplia (Figura 28). En el caso de las aleaciones amorfas 4f, debido a la naturaleza más localizada del momento magnético su magnitud es relativamente insensible a su ambiente atómico [137]. Los orbitales más deslocalizados 3d que son responsables del magnetismo en metales de transición son perturbados de manera más fuerte debido a la irregularidad de su ambiente local.

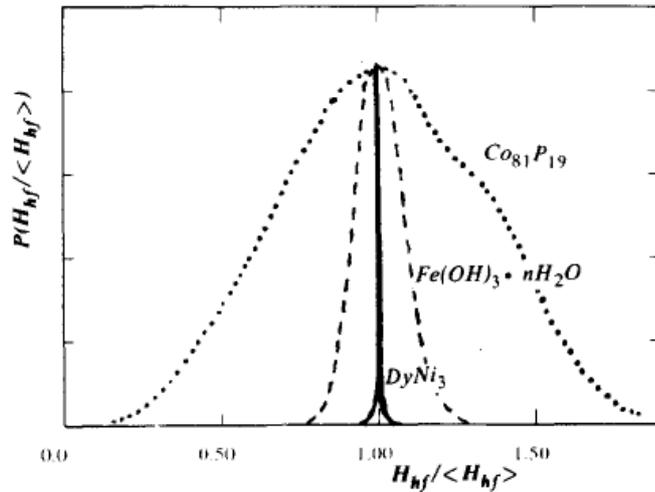


Figura 28. Distribución de campo hiperfino (momento magnético) para Dy en aleaciones amorfas DyNi comparado con el Co en aleaciones amorfas CoP. La distribución del Fe en el compuesto aislante Fe (OH)₃·9H₂O se muestra como efecto de comparación [138].

4.4 ANISOTROPÍA MAGNÉTICA

Después de la interacción de intercambio, el siguiente factor más importante en determinar las propiedades magnéticas en aleaciones amorfas es la anisotropía. Claramente, la anisotropía magnética de un cristal debido a un ordenamiento a largo alcance no es un factor a considerar en aleaciones amorfas. En estos materiales, la noción de campo cristalino (denotado por K) es reemplazado por el concepto de un campo local de corto alcance a escala de varios Å [139]. La simetría del campo local determina la anisotropía magnética local, $K_i(r)$ y en las aleaciones amorfas depende de la coordinación local y del orden químico a corto alcance [139]. La anisotropía local tiene un valor grande pero resulta en un promedio proveniente de los ejes de anisotropía local orientados aleatoriamente. Este modelo de anisotropía aleatoria conlleva a un valor bajo de anisotropía magnética efectiva. La facilidad o dificultad de alcanzar la saturación en una dirección dada en materiales no-cristalinos es afectada también por la forma de la muestra, por la anisotropía inducida por deformación o por la anisotropía inducida por campo [140,141].

4.4.1 Anisotropía aleatoria

Como se mencionó, la anisotropía magnética que surge del arreglo cristalino a largo alcance, está ausente en las aleaciones amorfas. Sin embargo, el mismo “campo cristalino” o de forma más exacta el “campo local” que origina la anisotropía magnetocristalina aplica en materiales no-cristalinos pero a una escala de unos pocos nanómetros [142,143]. La orientación e intensidad de esta anisotropía local varía con la posición, de ahí surge el nombre de *anisotropía aleatoria*.

Es importante determinar el grado en el que éste campo de anisotropía aleatoria local afecta el comportamiento magnético macroscópico mediante el promedio de las fluctuaciones en la orientación de los “ejes fáciles” locales, como se muestra en la Figura 29. Esta figura representa esquemáticamente la variación del eje fácil local con la posición y la variación de la dirección de la magnetización por efecto de la anisotropía local y el acoplamiento de intercambio. Como se observa, la magnetización M en función de la

distancia x ($M(x)$) presenta una fuerte anisotropía local y varía ligeramente con x cuando se tiene una anisotropía local débil.

La energía de campo local se representa por un término uniaxial (K_{loc}). La orientación de la dirección fácil de ésta anisotropía uniaxial en una aleación amorfa fluctúa en una longitud de correlación l determinada por la estructura local.

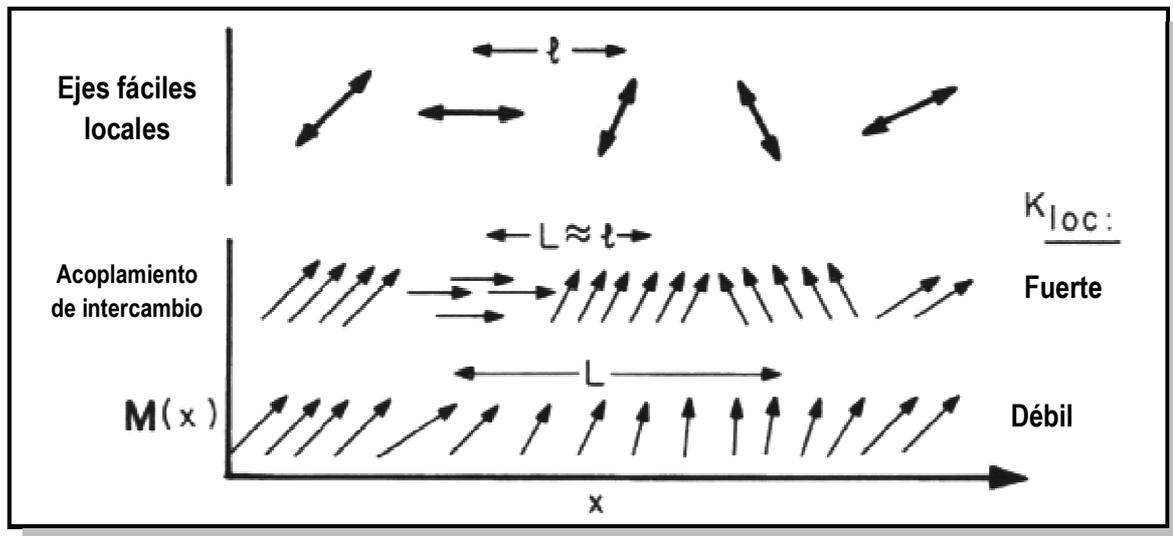


Figura 29. Variación de los ejes fáciles locales con la posición por influencia de un acoplamiento de intercambio fuerte y débil.

Para conocer la intensidad de la anisotropía local K_{loc} , es importante conocer la longitud de correlación de intercambio L de los momentos magnéticos locales. En otras palabras, ¿qué tanto los momentos magnéticos, que presentan un acoplamiento de intercambio, siguen los cambios a corto alcance (a lo largo de la distancia estructural l) en la orientación del eje fácil local? Matemáticamente, el problema se reduce a minimizar dos términos que compiten en la energía libre E : el intercambio que promueve la correlación a largo alcance en la dirección de la magnetización y el campo cristalino aleatorio que favorece las fluctuaciones a corto alcance en la dirección de la magnetización (anisotropía macroscópica). Las contribuciones del intercambio y de la anisotropía uniaxial aleatoria a la energía libre están dadas por [144]:

$$E = \frac{-A}{L^2} + K_{loc}(l/L)^{3/2} \quad (4.9)$$

En la que el primer término corresponde a la densidad de energía de intercambio, siendo A el intercambio entre zonas con diferente orientación del eje fácil. La anisotropía macroscópica se expresa como $K_{loc}(l/L)^{3/2}$, donde se representa una disminución de la anisotropía local mediante el factor $(l/L)^{3/2}$. La minimización de la energía E con respecto a L se representa como [144]:

$$L = \frac{16A^2}{9K_{loc}^2 l^3} \approx \frac{10^4}{K_{loc}^2} \quad (4.10)$$

Donde $A = 10^{-11} \text{ J/m}$ y $l \approx 2 \text{ nm}$ para aleaciones amorfas. Para aleaciones amorfas base 3d, K_{loc} es del orden de $5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ mientras que para aleaciones ricas en elementos 4f es del orden de 10^6 J/m^3 . Por lo tanto, para estos dos casos, la longitud de correlación L resulta de $L = 20 \mu\text{m}$ para 3d y $L = 20 \text{ nm}$ para 4f. Esta L representa la distancia sobre la cual la orientación de la magnetización es aproximadamente constante a pesar del carácter fluctuante de la anisotropía local. Investigaciones reportadas confirman éstos valores tanto para las aleaciones amorfas base 3d [145] mediante la observación de los dominios ferromagnéticos y en muchas aleaciones amorfas metal de tierra rara-metal transición [146] mediante la observación de la dispersión de las direcciones de los momentos. Estos resultados comprueban que en las aleaciones amorfas base 3d, la longitud de correlación L se mantiene por arriba de $20 \mu\text{m}$ a pesar de los cambios en anisotropía local. Sin embargo, en las aleaciones amorfas base 4f el momento magnético local fluctúa sobre un intervalo mucho más corto, equivalente a unos pocos nanómetros (siguiendo el campo de anisotropía).

La importancia de estimar L radica en las propiedades magnéticas macroscópicas que pueden ser entendidas a partir de éste valor. Cuando $L \gg l$, la anisotropía efectiva es baja y se presenta magnetismo suave. Cuando L/l disminuye tendiendo a 1, se restringe fuertemente el vector de magnetización por la orientación de la anisotropía local y la saturación se hace más difícil de alcanzar.

4.4.2 Anisotropía inducida

Es posible alterar las propiedades magnéticas de las aleaciones amorfas mediante un recocido con campo magnético aplicado. Por ejemplo, las aleaciones amorfas base Co responden muy bien a los tratamientos térmicos con campo y como resultado de ello, sus curvas de histéresis presentan diversas formas [147]. La Figura 30. muestra los dominios magnéticos en cintas amorfas recocidas en campo longitudinal y transversal en las que las paredes de dominio siguen la dirección de anisotropía inducida por el campo magnético para minimizar la energía magnetostática.

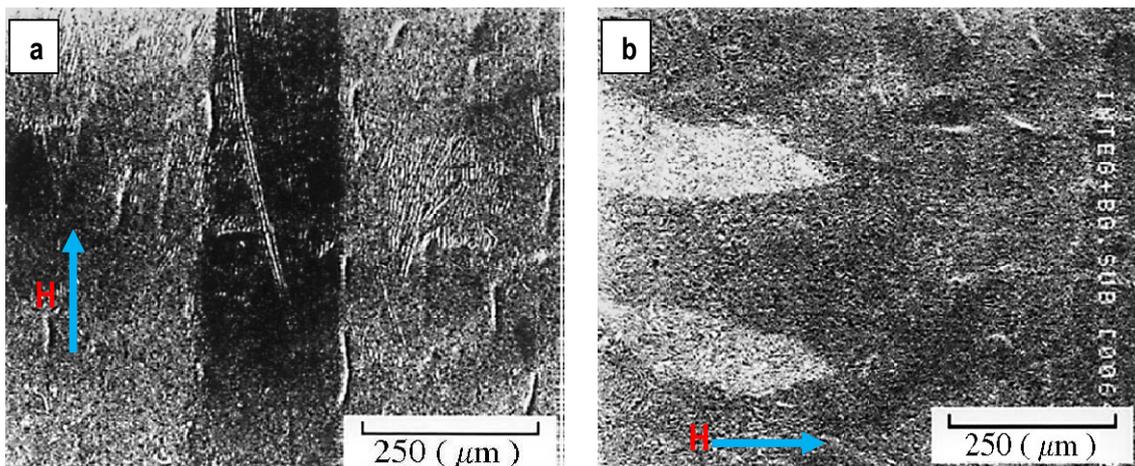


Figura 30. Dominios magnéticos después de la aplicación de un recocido con campo magnético longitudinal de 300°C.
b) Dominios magnéticos después de un recocido con campo magnético transversal de 300°C [148]. La dirección del campo H se indica en azul.

Cuando un material magnético es calentado por debajo de su temperatura de Curie pero lo suficientemente alto para que exista una movilidad atómica a corto alcance, la estructura local tiene una energía más baja para ciertos ordenamientos atómicos relativos a la dirección de la magnetización local. A medida que pasa el tiempo, el movimiento térmico de los átomos resultará en una ligera tendencia de la estructura local hacia ésta alineación magnéticamente más estable como se muestra en la Figura 31. Al enfriar, esta dirección de magnetización se conserva en la dirección en que el ordenamiento local tuvo lugar. Si un campo magnético se aplica durante el recocido, la magnetización exhibirá un ordenamiento de largo alcance que resultará en un rearrreglo atómico local que tiene una correlación que está relacionado con la dirección de magnetización. Al enfriar la aleación, su magnetización tenderá a orientarse en la dirección que tuvo durante el proceso de recocido.

La alta movilidad atómica en el estado amorfo permite el ordenamiento de pares atómicos a temperaturas relativamente bajas con respecto a las aleaciones cristalinas. El rol de los metaloides en este proceso es significativo debido a su alta movilidad y fuerte interacción química con los metales T (metales de transición 3d) [149,150]. Si presentan una orientación no aleatoria alrededor de los átomos T, favorecen la magnetización en una dirección particular. Este fenómeno conocido como “ordenamiento direccional monoatómico” fue inicialmente estudiado en la serie de aleaciones amorfas Fe-Ni-B por Luborsky y colaboradores [151].

La anisotropía magnética uniaxial puede ser inducida también por recocido, pero en lugar de campo magnético, se aplican esfuerzos mecánicos [136]. En contraste con la anisotropía inducida por campo, la anisotropía magnética inducida por esfuerzos puede efectuarse aún por encima de la temperatura de Curie. Esta característica indica que la fuente de la anisotropía inducida por esfuerzos está en los efectos viscoelásticos en lugar de los efectos magnetoelásticos. La magnitud de la anisotropía inducida por esfuerzos puede llegar a ser mucho mayor que la anisotropía magnética inducida por campo.

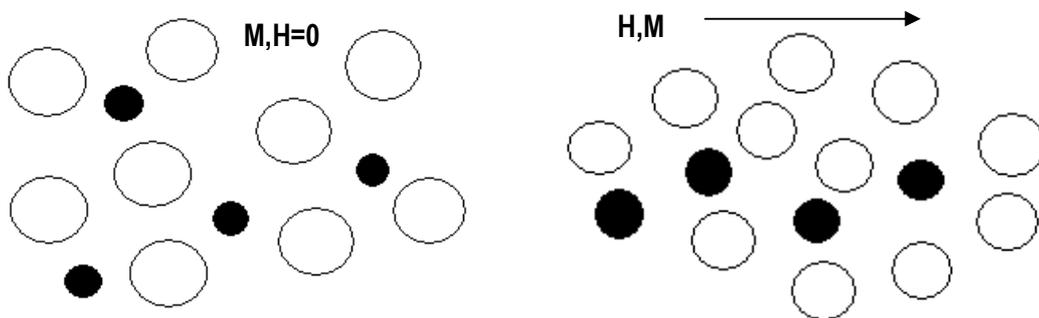


Figura 31. Representación de un ordenamiento a corto alcance en aleaciones amorfas binarias. En el lado izquierdo, sin ningún campo aplicado y sin magnetización. Las direcciones de los enlaces de los pares magnéticos interactuando

tienen una distribución aleatoria. En el lado derecho, la magnetización bajo la influencia del campo, produce un ordenamiento direccional del enlace.

4.5 MAGNETOSTRICCIÓN

Debido a que la anisotropía magnetocristalina de las aleaciones amorfas es cero, la mayoría de propiedades magnéticas de estas aleaciones son controladas por esfuerzos y por el coeficiente de magnetostricción. Las aleaciones amorfas base Fe exhiben magnetostricciones positivas $\lambda_s = (20-40) \times 10^{-6}$, mientras que para las aleaciones base Co éste valor es negativo. En el sistema Fe-Co $\lambda_s = 0$ cuando se tiene una relación Fe/Co de aproximadamente 0.05 [152-154]. La Figura 32 muestra que para el sistema amorfo $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{B}_{20}$, el campo coercitivo pasa por un mínimo cuando la composición es cercana a $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}\text{B}_{20}$ en la que $\lambda_s \approx 0$. A medida que se varía la relación Fe: Co, λ_s pasa de un valor positivo (mayor cantidad de Fe) a un valor negativo (mayor cantidad de Co). Donde $\lambda_s \approx 0$, H_c alcanza su valor mínimo.

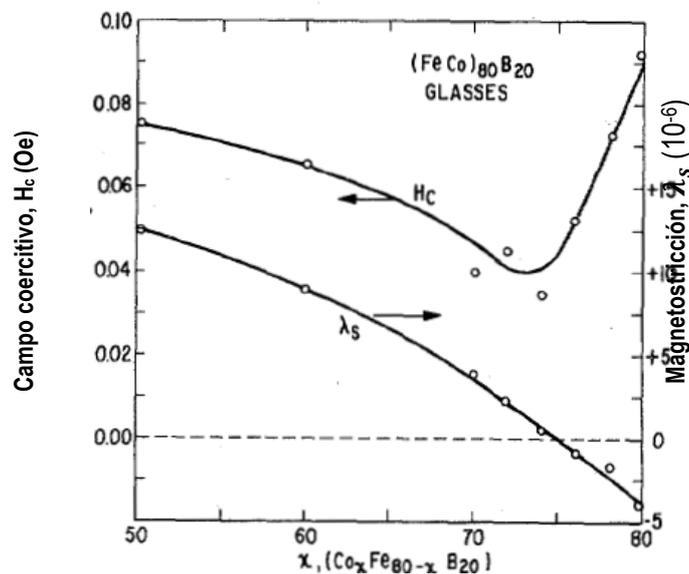


Figura 32. Variación del campo coercitivo y magnetostricción con la relación Fe:Co en aleaciones amorfas $(\text{CoFe})_{80}\text{B}_{20}$ [154].

El diagrama ternario de la Figura 33 muestra la variación de la magnetostricción con la composición en aleaciones amorfas Fe-Co-Ni con un contenido de B del 20%. Las composiciones que presentan magnetostricción cero se encuentran a lo largo de la línea sólida. De esta figura, se observa que la magnetostricción es del orden de 30×10^{-6} para aleaciones amorfas ricas en Fe y cae a cero cuando se hacen adiciones de cobalto cercanas a una relación de Fe:Co $\approx 5:75$. Esta relación es cercana a la relación Fe/Co para magnetostricción cero en aleaciones Fe-Co cristalinas [155]. Una línea de cero magnetostricción pasa cerca del lado de Co-Ni del diagrama de fase, pero aleaciones ricas en níquel tienen baja magnetización y son difíciles de hacer por la técnica de melt spinning cuando el boro es el principal formador de fase amorfa. Las composiciones que presenten magnetostricción cero pueden predecirse mediante el modelo de división de bandas ("split model") [156]. Cambios en el elemento formador de fase amorfa desde boro a mezclas que incluyan Si, C, o P tienen un efecto poco significativo sobre λ_s . En

contraste, cambios en la relación metal/metaloide pueden tener efectos significativos sobre λ_s en aleaciones amorfas base Fe [157].

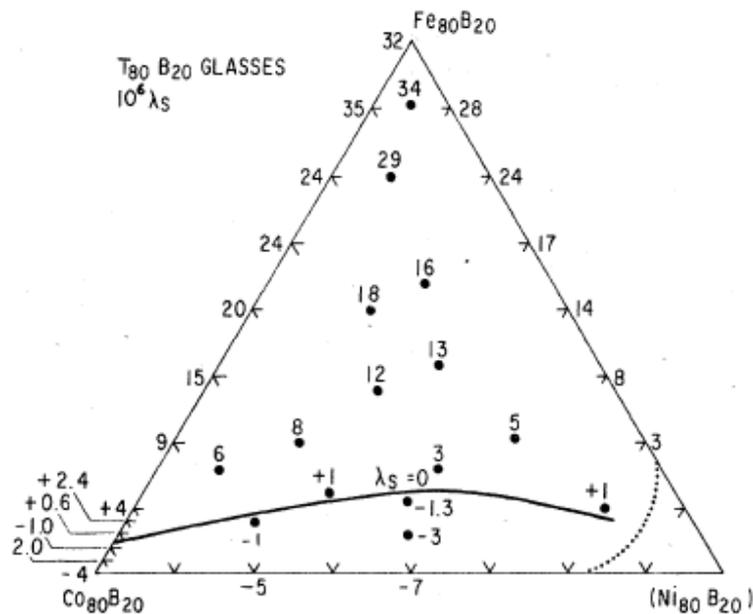


Figura 33. Magnetostricción a temperatura ambiente para aleaciones amorfas $(\text{FeCoNi})_{80}\text{B}_{20}$. Las líneas sólidas muestran las composiciones que presentan magnetostricción cero y las líneas punteadas las predicciones de las composiciones que tendrán magnetostricción cero basadas en el modelo de división de bandas [158]

Debido a la importancia tecnológica de una magnetostricción baja, en los materiales para usos en transformadores de potencia, y considerando que el hierro posee la magnetización de saturación más alta y es relativamente abundante en la naturaleza comparado con el cobalto, se han hecho importantes esfuerzos para reducir la magnetostricción de aleaciones amorfas base Fe. Por ejemplo en la aleación $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ se logró un valor de λ_s de 32×10^{-6} [157].

4.6 DOMINIOS MAGNÉTICOS EN ALEACIONES AMORFAS

La Figura 34. compara los estructura de dominios de una aleación policristalina con la de una aleación amorfa, ambas con composición química base Fe. En la imagen SEM de la muestra policristalina $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (Figura 34.a) se observan varios dominios con paredes de dominios rectilíneos en un grano. Por su parte, los dominios en la muestra amorfa fueron tomados en dos diferentes lugares de la muestra utilizando un microscopio óptico Zeiss adaptado con microscopía magneto óptica Kerr. Ambos tipos de dominio en el material amorfo muestran dominios magnéticos curvados. Esto refleja la ausencia de orden cristalino de largo alcance y consecuentemente la ausencia de anisotropía magnetocristalina.

Esta morfología de dominios típica de aleaciones amorfas se debe a esfuerzos originados del proceso de enfriamiento ultrarápido y están relacionados con el valor de la constante de magnetostricción del material. La naturaleza aleatoria de estos esfuerzos causa que uno o ambos patrones sean visibles a diferentes

lugares de la muestra. La magnetización tiende a seguir el eje fácil local, lo cual en éste caso es determinada principalmente por esfuerzos internos.

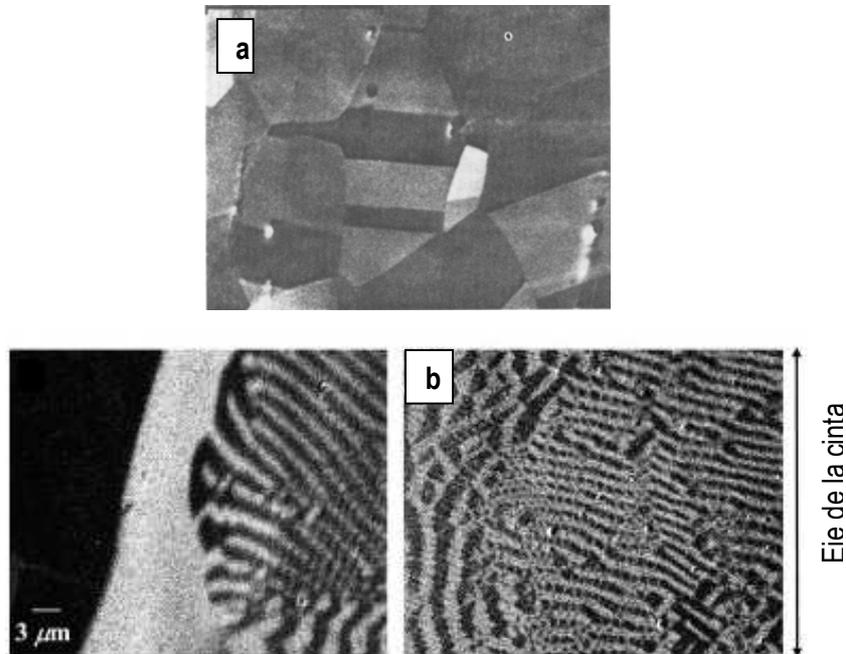


Figura 34. Dominios magnéticos en una aleación permalloy (policristalina) (a) contrastada con una aleación amorfa (b) FeNbB en dos lugares de la muestra. [159,160]

4.7 COERCITIVIDAD

Para que un defecto impida de manera significativa el movimiento de una pared magnética, debe poseer propiedades magnéticas muy diferentes de las propiedades magnéticas de la matriz y además debe tener dimensiones comparables al ancho de la pared del dominio (aproximadamente $0.2-2 \mu\text{m}$). Las aleaciones amorfas son en general, homogéneas, es decir, no hay granos, ni límites de grano y ningún precipitado de tamaño apreciable. Debido a que estas aleaciones son enfriadas rápidamente desde el estado fundido, la mayoría de impurezas tienden a permanecer en solución en lugar de precipitar. Por lo tanto, las inhomogeneidades químicas y estructurales que existan tendrán un tamaño de 2 o 3 nm. Debido a que las paredes de dominio son muy anchas en las aleaciones amorfas y a la casi inexistencia de defectos, hay poco anclaje de las paredes de dominio y el campo coercitivo por lo tanto presentará un valor muy bajo, o de manera equivalente, la permeabilidad magnética presentará un valor alto.

Se utilizan varias técnicas para optimizar la respuesta magnética de las aleaciones amorfas en campo alterno AC. Una de ellas involucra la precipitación controlada de fases finamente dispersas cuyas propiedades son tales que sus beneficios en términos de la nucleación de paredes de dominio tenga mayor peso que su capacidad de anclaje y que los efectos de anisotropía inducida (Figura 35a) [161,162]. Se demostró que precipitados finos de baja anisotropía que deformen la matriz amorfa débilmente son útiles para éste fin y además que su densidad volumétrica debe ser baja (1-2 %vol). Una mayor cristalización

(Figura 35b) conlleva a tener mayores esfuerzos y anclaje de las paredes de dominio, deteriorando las propiedades magnéticas en campo DC y AC.

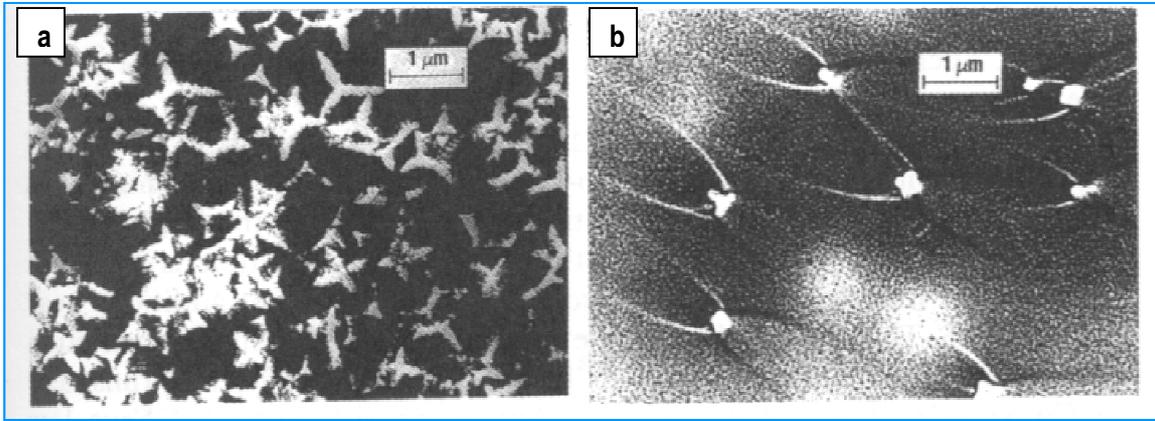


Figura 35. Microestructuras de aleaciones amorfas tratadas térmicamente a) Precipitación de fases finamente dispersas; b) Cristalización [161,162].

El desorden atómico de las aleaciones amorfas incrementa la resistividad eléctrica a valores del orden de $200 \mu\Omega\text{cm}$ [163] debido a que los electrones de conducción recorren una escala de aproximadamente 1 nm. Esta alta resistividad eléctrica elimina las corrientes de Eddy, las cuales son inducidas cuando cambios muy rápidos en flujo magnético ocurren. Esto hace que las aleaciones amorfas sean atractivas para operaciones a frecuencias más altas, siempre que el número de paredes de dominio activas se mantenga en un valor alto.

4.8 CURVAS DE MAGNETIZACIÓN

Las curvas de histéresis de las cintas amorfas fabricadas por enfriamiento ultrarápido, medidas a lo largo del eje de la cinta son de forma rectangular, exhiben campos coercitivos bajos, del orden de 1 a 10 A/m [164]. Además, la remanencia es relativamente baja y la magnetización incrementa lentamente, de modo que la saturación no se observa hasta que se alcanza un campo del orden de los 1 a 10 kA/m. Lo anterior corresponde a un comportamiento magnéticamente blando.

La forma de la curva de histéresis, en particular su forma cuadrada, está determinada por la magnitud y la dirección del eje fácil de las varias anisotropías presentes en el material. En cintas amorfas la anisotropía magnetoelástica es la dominante, dependiendo ésta de las variables del proceso de fabricación, tales como la temperatura del fundido, velocidad de la rueda, temperatura de la rueda, pureza del metal, espesor de la cinta, así como también de la modificación de estas variables con el tiempo [165]. Después del recocido, la anisotropía magnetoelástica disminuye drásticamente y la anisotropía remanente se atribuye al ordenamiento direccional o a la anisotropía inducida por esfuerzos o por campo. La forma de la curva de histéresis por lo tanto, está determinada por la dirección resultante y la magnitud de ésta anisotropía direccional.

En cintas amorfas los procesos de remagnetización se llevan a cabo por el desplazamiento de una o dos paredes de dominio a través de la sección transversal de la cinta [154]. Por el contrario, en alambres

amorfo se lleva a cabo el desplazamiento de sólo una pared de dominio a lo largo del eje de un extremo al otro, lo que provoca una biestabilidad magnética [166].

Las investigaciones del comportamiento magnético se han hecho principalmente en cintas metálicas. Se notaron pocas diferencias entre las propiedades magnéticas de las cintas y cilindros (BMG), especialmente en aquellas propiedades que son afectadas por la relajación estructural, como son, la magnetostricción y la coercitividad. Se demostró que la magnetización no presenta diferente valor si se mide ya sea en el material en forma de cinta o en forma de polvo [167], o entre una cinta y cilindros de diferentes diámetros [168].

Lo anterior se demuestra por medio de los ciclos de histéresis presentados en la Figura 36, para las aleaciones $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ y $\text{Fe}_{62.8}\text{Co}_{10}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{10}\text{Nb}_3\text{Cu}_{0.7}$ respectivamente.

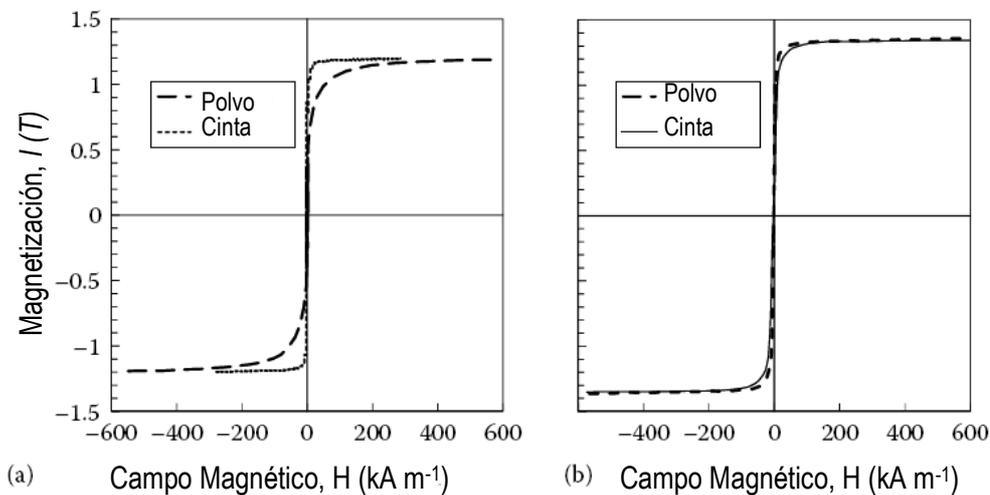


Figura 36. Curvas de histéresis para las aleaciones amorfas siguientes: a) $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ en forma de cinta y en forma de polvo b) $\text{Fe}_{62.8}\text{Co}_{10}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{10}\text{Nb}_3\text{Cu}_{0.7}$ en forma de cinta de espesor $20 \mu\text{m}$ y en forma de cilindros de diámetro 1.5mm . [169,170].

La Tabla 3 muestra una lista de propiedades magnéticas de algunas aleaciones amorfas base Fe y Co, incluyendo ambas formas, cintas y cilindros.

Tabla 3. Propiedades magnéticas de aleaciones amorfas base Fe y Co en cinta y en bulto (BMG por sus siglas en inglés: “Bulk Metallic Glasses”)

Aleación	Forma	M_s (T)	H_c (A/m)	μ_e	$\lambda_s(10^{-6})$	$T_c(K)$	Ref
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$	Cinta	0.51	0.9	40000			[171]
$Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$	BMG	0.49	0.25	550000			[171]
$Fe_{30}Co_{30}Ni_{15}Si_8B_{17}$	BMG	0.92	3				[172]
$Fe_{37.5}Ni_{22.5}Cr_5Co_{10}B_{15}Si_{10}$	Cinta	0.89	3720		7.6		[172]
$Fe_{52}Co_{9.5}Nd_3Dy_{0.5}B_{35}$	Cinta	1.26	1		15.7		[173]
$Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$	Cinta	0.92	5.2	5100		567	[174]
$Fe_{62}Nb_8B_{30}$	Cinta	0.75			9.8	516	[175]
$Fe_{62}Co_{9.5}Gd_{3.5}Si_{10}B_{15}$	Cinta	0.98	5			596	[176]
$(Fe_{0.75}B_{0.15}Si_{0.1})_{96}Nb_4$	BMG	1.2	3.7	9.6			[177]
$Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$	BMG	1.51	1				[172]
$Fe_{76}Al_4P_{12}B_4Si_4$	Cinta	1.38	3	2600	30	623	[178]
$Fe_{76}P_5(Si_{0.3}B_{0.5}Co_{0.2})_{19}$	BMG	1.44	1	17000		680	[179]
$Fe_{78}Ga_2P_{12}C_4B_4$	Cinta	1.34	2				[180]
$Fe_{78}Si_9B_{13}$	Cinta	1.58	1.6	10000	27		[181]
$Fe_{78}Si_{13}B_9$	Cinta	1.55	9		27		[182]
$Fe_{80}B_{20}$	Cinta	1.65	12		31		[182]
$Fe_{80}P_{12}B_4Si_4$	Cinta	1.13	1.3	5800	31		[183]
$Fe_{80}Zr_4Ti_3Cu_1B_{12}$	Cinta	0.94	48.5	7100			[184]
$Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$	Cinta	1.55	8000	1400		424	[185]

5. COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LAS ALEACIONES AMORFAS

La mayoría de materiales metálicos son cristalinos y su comportamiento mecánico está determinado principalmente por la naturaleza y densidad de las dislocaciones, y la habilidad de éstas para moverse. La presencia de dislocaciones en un cristal es la razón de que presenten baja resistencia mecánica (comparada con el valor teórico) y son responsables de la deformación plástica. Debido a que las aleaciones amorfas no son de naturaleza cristalina, y por consiguiente no contienen dislocaciones, es de esperarse que exhiban una alta resistencia teórica, pero una muy baja ductilidad.

A pesar de que las aleaciones amorfas se sintetizaron desde los años 60, el estudio del comportamiento mecánico de estos materiales se estudió hasta los 70 con la primera publicación de un estudio en cintas $Pd_{80}Si_{20}$ [186]. Desde entonces se han hecho importantes intentos de comprender los mecanismos de deformación, criterios de falla, el origen de la alta resistencia mecánica, ductilidad y tenacidad de las aleaciones amorfas [187-191]. Se demostró que las aleaciones amorfas presentan valores de resistencia a

la fluencia que exceden los 3 GPa en algunos sistemas metal-metaloides [192]. También se demostró que exhiben muy baja deformación plástica (por lo general por debajo de 0.5%) en tensión y que la deformación ocurre a través de la formación de bandas de corte.

Aunque muchas teorías se propusieron para entender y explicar el comportamiento mecánico de las cintas amorfas, la confiabilidad de resultados fue pobre debido al tamaño limitado de las muestras. Se infirió que la necesidad de muestras amorfas más grandes ayudaría a responder estas preguntas de forma más satisfactoria. La síntesis exitosa de las aleaciones amorfas en bulto (BMG) a finales de los 80 y principios de los 90 [193,194] cambió la situación completamente. Como resultado de este desarrollo y la disponibilidad de técnicas avanzadas de caracterización, la investigación del comportamiento mecánico de las aleaciones amorfas ha estado muy activa durante los últimos años.

A continuación se presentarán los aspectos más relevantes que conciernen a las propiedades mecánicas de las aleaciones amorfas.

5.1 MODELO DE ZONAS DE CORTE

Se ha demostrado que las aleaciones amorfas presentan el fenómeno de endurecimiento por ablandamiento [195,198]. Es decir, un incremento en la deformación ocasiona que el material se ablande mecánicamente y permite que el material sea deformado a esfuerzos menores y velocidades de deformación mayores. En contraste, los materiales cristalinos sufren endurecimiento por deformación, es decir, al incrementar la deformación el material se hace más resistente y por consiguiente se hace más difícil seguir deformándolo. La formación de las bandas de corte o la localización del corte se considera una consecuencia directa del ablandamiento por deformación.

Con base en simulaciones atomísticas, Argon [199] introdujo el modelo STZ (Shear Transformation Zones) para explicar la deformación plástica de las aleaciones amorfas. De acuerdo a este modelo, la deformación en corte se lleva a cabo por reorganización espontánea y cooperativa de pequeños clusters de átomos empaquetados de forma aleatoria (Figura 37). Generalmente, las zonas de transformación de corte que son activadas térmicamente, inician alrededor de los sitios con volumen libre bajo la aplicación de un esfuerzo cortante debido a la alta deformación elástica que existe en estos sitios lo que promueve energéticamente la formación de las STZ. Argon [199] sugirió que la forma de STZ es un disco delgado que contiene en el plano de éste la dirección de transformación cortante. Las regiones son aproximadamente de diámetros de 5 átomos, y el proceso se parece al de nucleación de un lazo de dislocación [199].

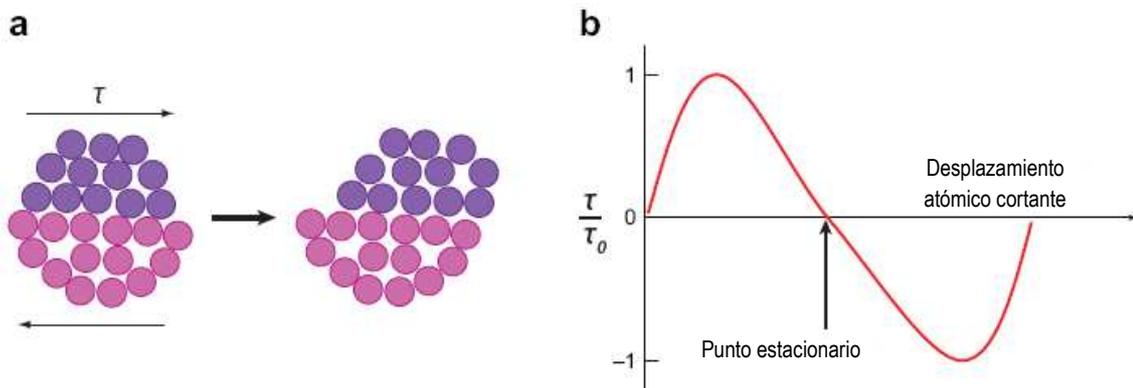


Figura 37. a) Un esquema 2D de una zona de transformación de corte en un metal amorfo. El desplazamiento cortante ocurre para acomodar un esfuerzo cortante aplicado τ , con los átomos más oscuros moviéndose con respecto a los átomos más claros. b) el esfuerzo cortante aplicado τ necesario para mantener un desplazamiento cortante atómico, normalizado con el valor máximo de τ . [199,200]

El ablandamiento y formación de bandas de corte en aleaciones amorfas se atribuye a una disminución local de la viscosidad del amorfo [201]. Se han sugerido varias razones que explican este fenómeno, entre ellas la producción local del volumen libre debido a la dilatación del flujo, la evolución local del orden estructural, la redistribución de los esfuerzos internos asociados con la STZ y el calentamiento local [202]. Todas estas razones se agrupan dentro de una hipótesis. La hipótesis sugiere que la viscosidad en las bandas de corte disminuye durante la deformación debido a la formación del volumen libre. Lo anterior disminuye la densidad del amorfo y consecuentemente su resistencia a la deformación. Spaepen [203] derivó una expresión para el flujo en estado estable de las aleaciones amorfas con base en la competencia entre el esfuerzo aplicado y la eliminación por difusión que sobre éste aplica el volumen libre.

Cuando las bandas de corte se forman y se propagan, un descenso abrupto de la carga se aprecia en la gráfica esfuerzo-deformación. El material circundante se recupera elásticamente y bloquean la propagación de las bandas de corte. Cuando este proceso se repite, se obtiene una curva esfuerzo-deformación que presenta varios picos (“dentada”). El volumen libre dentro de la banda de corte se incrementa durante la deformación disminuyendo la densidad de la banda y reduciendo también la resistencia a la deformación (Figura 38).

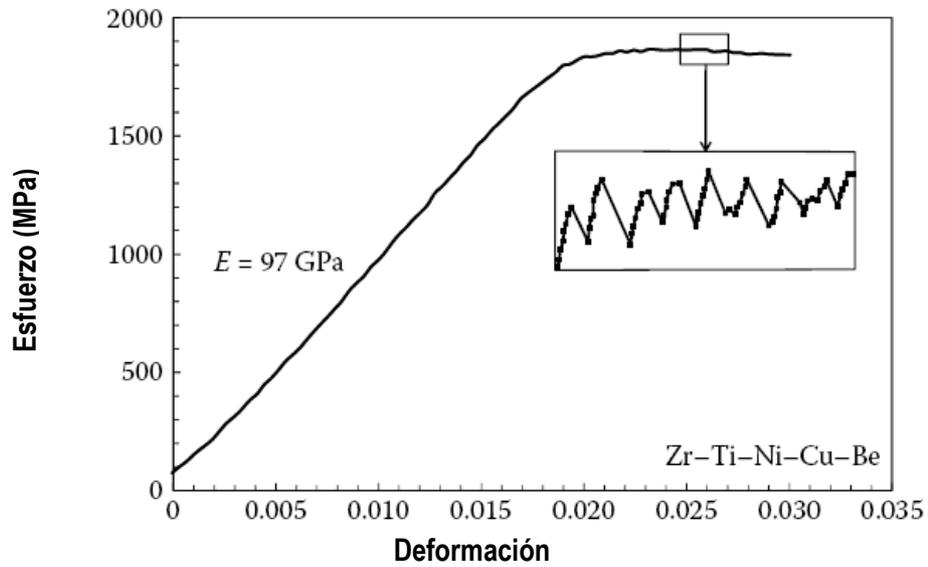


Figura 38. Curva esfuerzo-deformación para una aleación amorfa $Zr_{40}Ti_{14}Ni_{10}Cu_{12}Be_{24}$ sometida a un ensayo de compresión a una velocidad de deformación de $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [204]. Se aprecia en el recuadro la zona dentada de la curva correspondiente a la propagación de las bandas de corte.

La Figura 39 muestra una micrografía SEM de la superficie de una probeta deformada en compresión exhibiendo la presencia de una banda de corte.

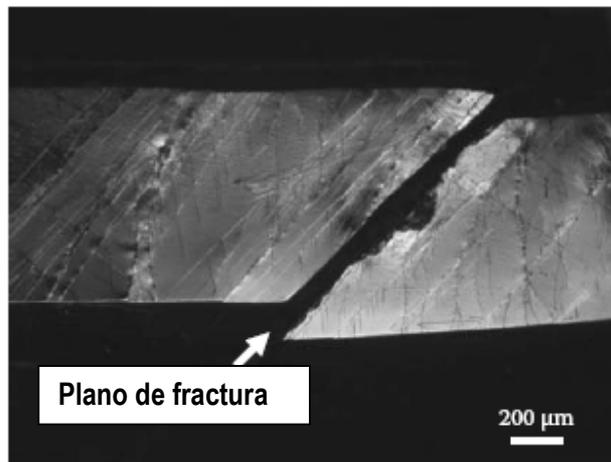


Figura 39. Micrografía óptica que muestra la formación de múltiples bandas de corte en una aleación amorfa $Ni_{50}Pd_{30}P_{20}$ sujeta a un ensayo de compresión [205].

5.2 RESISTENCIA MECÁNICA

Uno de los más importantes atributos de las aleaciones amorfas es su alta resistencia mecánica. La Tabla 4, resume las propiedades mecánicas de algunas aleaciones amorfas. Es claro de la Tabla 4, que las aleaciones amorfas son muy resistentes mecánicamente, con altas resistencias a la fluencia, alcanzando valores de 5 GPa. La deformación a fluencia está alrededor del 2% para la mayoría de aleaciones. Pero como se ve de la tabla, las aleaciones amorfas presentan muy baja ductilidad, y la deformación plástica es virtualmente cero.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de algunas aleaciones amorfas

Aleación	E(GPa)	Veloc. Deformación (s ⁻¹)	σ_y (MPa)	σ_f (MPa)	ϵ_y (%)	ϵ_p (%)	Ref.
Co₄₃Fe₂₀Ta_{5,5}B_{31,5}	268	5×10^{-4}		5185	2		[206]
Cu₆₀Hf₄₀	120	5×10^{-4}		2245		0.4	[207]
Cu₆₀Hf₂₅Ti₁₅	124	5×10^{-4}	2024	2088		1.6	[208]
Fe₆₅Mo₁₄C₁₅B₆	195	1×10^{-4}	3400	3800		0.6	[209]
Fe₅₉Cr₆Mo₁₄C₁₅B₆	204	1×10^{-4}	3800	4400		0.8	[209]
Fe₇₁Nb₆B₂₃	200	1×10^{-4}		4850		1.6	[210]
Fe₇₂Si₄B₂₀Nb₄	200			4200	2.1	1.9	[211]
Gd₆₀Co₁₅Al₂₅	70	5×10^{-4}		1380		1.97	[212]
Gd₆₀Ni₁₅Al₂₅	64	5×10^{-4}		1280		2.01	[212]
Ni₆₁Zr₂₈Nb₇Al₄	80	1×10^{-4}		2620			[213]
Pd₄₀Ni₄₀P₂₀	96	1×10^{-4}	1700				[214]

Nota: E: módulo de Young ; σ_y : Resistencia a la fluencia, σ_f : resistencia a la fractura; ϵ_y : elongación en fluencia; ϵ_p : elongación plástica. Todos los ensayos se llevaron a cabo en compresión.

Así como la resistencia de un metal cristalino se determina a partir del esfuerzo de Peierls (el esfuerzo interno por el movimiento de la dislocación) la resistencia a la fractura de las aleaciones amorfas está determinada por la resistencia del enlace atómico [215]. Esto se debe a que el amorfo no contiene ninguno de los defectos que contiene un cristal. Por lo tanto es de suponer que la resistencia de las aleaciones amorfas está relacionado con los parámetros físicos que se determinan a partir de la energía de cohesión de los átomos, es decir, T_g , módulo elástico y coeficiente de expansión térmica. Lo anterior fue demostrado cuando se graficó la resistencia a la fractura de varias aleaciones amorfas contra T_g , se notó una tendencia general, la resistencia incrementó con el incremento del valor de T_g [216], como se ilustra en la Figura 40. Variación de la resistencia mecánica con la temperatura de transición vítrea T_g para algunas aleaciones amorfas [217]. [217].

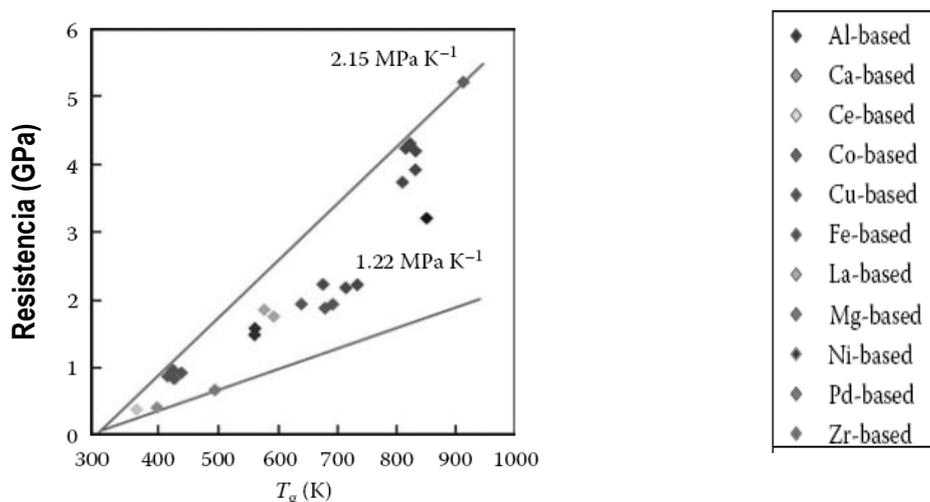


Figura 40. Variación de la resistencia mecánica con la temperatura de transición vítrea T_g para algunas aleaciones amorfas [217].

REFERENCIAS

1. W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, Nature 187 (1960) 869
2. Chen H S, Turnbull D, J. Chem. Phys. 48 (1968) 2560
3. Liebermann, H. H. and Graham, IEEE Trans. Mag., MAG-12, (1976) 921
4. V. Ponnambalam, S.J. Poon, G. J. Shiflet Journal of Materials Research 19 (5) (2004)1320
5. C. Suryarayana, A. Inoue. "Bulk Metallic Glasses". CRS Press (2011) pp. 12-14
6. A. Peker, WL Johnson. Applied Physics Letters, 63(17) (1993) 2342-2344
7. CC Hays, CP Kim, W. L. Johnson. Applied Physics Letters, 75(8) (1999) 1089-1091
8. "Glassy Steel". ORNL (2005) Review 38 (1).
9. Mader S, Nowick AS 1965 Appl. Phys. Lett. 7 57-99
10. W Felsch 2. Phys. 219 (1969) 280-999
11. P Duwez, S C H Lin J. Appl. Phys. 38 (1967) 4096-7
12. A. Makino, A. Inoue, T Hatanai y T. Bitoh. Materials Science Forum, 235 (1997) 723,
13. C. Suryanarayana, "Rapid solidification processing". In Encyclopedia of Materials: Science and Technology Updates, eds. K.H.J.Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, E.J. Kramer, and S. Mahajan, (2002) pp. 1–10. Oxford, U.K.: Pergamon.
14. R.C O'Handley, J. Appl. Phys. 62 (1987) R15-R59
15. C.H. Smith, Applications of rapidly solidified soft magnetic alloys. In Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures, Properties, Applications, ed. H.H. Liebermann, (1993) pp. 617–663. New York: Marcel Dekker.
16. R. Hasegawa, J. Non-Cryst. Solids 87 (2001) 405–412.
17. R. Hasegawa, Applications Mater. Sci. Eng. A 375–377 (2004) 90–97
18. R. Diffenderfer, Electronic devices: systems and applications. Cengage Learning, (2005)

19. N, Nishiyama, K. Amiya, and A. Inoue. Bulk metallic glasses for industrial products: New structural and functional applications. In *Amorphous and Nanocrystalline Metals, Symposium Proceedings*, (2004) eds. R. Busch, T.C. Hufnagel.
20. J. Eckert, A. Inoue, W.L. Johnson, A.R. Yavari, 806, Warrendale, PA: Materials Research Society pp. 387–392
21. S., Yoshida, T. Mizushima, T. Hatanai, A. Inoue, *IEEE Trans. Magn.* 36 (2000) 3424–3429.
22. Liquidmetal Technologies homepage. <http://www.liquidmetal.com>
23. S.L., Zhu, X.M. Wang, F.X. Qin, A. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A* 459 (2007) 233–237
24. Dahlgren, S.D. Vapor quenching techniques. In *Proceedings of Third International Conference on Rapidly Quenched Metals (RQ III)*, ed. B. Cantor, Vol. 2, (1978) pp. 36-47. London, U.K. Metals Society.
25. P. Duwez, *Metallic Glasses-Historical background*. In *Glassy Metals I*, eds. H.-J. Güntherodt and H. Beck, (1981) pp. 19-23. Berlin, Germany: Springer-Verlag.
26. H. Jones, C. Suryanarayana. *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 705-753.
27. W.L. Johnson, *Prog. Mater. Sci.* 30 (1986) 81–134
28. L. Leuzzi, T.M. Nieuwenhuizen *Thermodynamics of the Glassy State*. Boca Raton, FL: CRC Press.
29. C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184.42.
30. C. Suryanarayana, “Mechanical Alloying and Milling” (2004). New York: Marcel Dekker
31. H. Rawson *Inorganic Glass-Forming System* (1967) New York: Academic
32. R. W. Cahn *Nature* 259 (1976) 271-2
33. D. Turnbull, MH Cohen *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 1049-54
34. H. Jones, C. Suryanarayana. *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 705–753.
35. D Ma, AD Stoica, L Yang, X-L Wang, ZP Lu, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 211908
36. DB Miracle. *Acta Mater.* 54 (2006) 4317–36
37. HW Sheng, WK Luo, FM Alamgir, JM Bai, E. Ma. *Nature* 439 (2006) 419–25
38. F.C. Frank. *Proc. R. Soc. London Ser. A* 215 (1952) 43–46
39. J.D. Bernal. *Nature* 185 (1960) 68–70
40. J.D. Bernal. *Proc. R. Soc. London Ser. A* 280 (1962) 299–322 Warrendale, PA: Materials Research Society
41. HW Sheng, WK Luo, FM Alamgir, JM Bai, E. Ma. *Nature* 439 (2006) 419–25
42. PH Gaskell, *Nature* 276 (1978) 484–85
43. PH Gaskell. *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1003–13
44. PH. Gaskell. *J. Non-Cryst. Solids* 32 (1979) 207–24
45. A. Inoue, T Negishi, HM Kimura, T Zhang, AR Yavari. *Mater. Trans. JIM* 39 (1998) 318–21
46. DB Miracle. *Acta Mater.* 54 (2006) 4317–36
47. DB Miracle. *Nat. Mater.* 3 (2004) 697–702
48. R.W. Cahn, “Metallic glasses”. In *Glasses and Amorphous Materials*, ed. J. Zarzycki, (1991). pp. 493–548. Vol. 9 of *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*. Weinheim, Germany: VCH
49. Hume-Rothery, W., G.W. Mabbott, K.M. Channel-Evans. (*Lond.*) *A* 233 (1934) 1–97
50. T. Egami, *J. Non-Cryst. Solids* 205–207 (1996) 575–582
51. T. Egami, Y. Waseda. *J. Non-Cryst. Solids* 64 (1984) 113–134
52. T. Egami, *Mater. Trans.* 43 (2002) 510–517.
53. W.H. Wanga, C. Dongb, C.H. Shekc, *Materials Science and Engineering R* 44 (2004) p. 52
54. A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* 36 (1995) 866

55. M. Hansen Constitution of Binary Alloys (1958) (New York: McGraw-Hill)
56. L.E. Tanner, R. Ray, *Acta Metall.* 27 (1979) 1727.
57. X.H. Lin, W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 6514
58. C.A. Angell, *Science* 267 (1995) 1924
59. T. Yamaguchi and K Narita, *IEEE. TRans. Magn.*, 13 (1977) 1621
60. P.I.K. Onorato, D.R. Uhlmann. *J. Non-Cryst. Solids* 22 (1976) 367–378:
61. H.A. Davies, *Metallic glass formation. In Amorphous Metallic Alloys*, ed. F.E. Luborsky, (1983) pp. 8–25. London, U.K.: Butterworths.
62. N. Nishiyama, A. Inoue. Direct comparison between critical cooling rate and some quantitative parameters for evaluation of glass-forming ability in Pd–Cu–Ni–P alloys. *Mater. Trans.* 43 (2002) 1913–1917.
63. N. Nishiyama, K. Takenaka, A. Inoue. *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 121908-1–121908-3.
64. H. Chiriaca and M. Tomuta. *J. Alloys. Compd.* 215 (1994) 289-291
65. Anderson III, P.M. A.E. Lord Jr. *J. Non-Cryst. Solids* 37 (1980) 219–229
66. S.J. Pang, T. Zhang, K. Asami, A. Inoue. *Acta Mater.* 50 (2002):
67. H.A. Davies, Rapid quenching techniques and formation of metallic glasses. In *Proceedings of Third International Conference on Rapidly Quenched* (1978)
68. M. Naka, Y. Nishi, T. Masumoto. Critical cooling rate for glass formation in Pd–Cu–Si alloys. In *Proceedings of Third International Conference on Rapidly Quenched Metals (RQIII)*, ed. B. Cantor, Vol. I, (1978). pp. 231–238. London, U.K.:
69. N. Nishiyama, and A. Inoue. *Mater. Trans. JIM* 37 (1996) 1531–1539.
70. W.H. Wang, J. Lewandowski, A.L. Greer. *J. Mater. Res.* 20 (2005). 2307–2313.
71. E.S. Park, D.H. Kim. *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 201912-1–201912-3
72. H.A. Davies. *J. Non-Cryst. Solids* 17 (1975) 266–272.
73. Xia, L., W.H. Li, S.S. Fang, B.C. Wei, Y.D. Dong. *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 026103-1–026103-3.
74. Y. Nishi, K. Suzuki, T. Masumoto. Glass-forming ability of transition metal-metalloid type alloys. In *Proceedings of Fourth International Conference on Rapidly Quenched Metals (RQIV)*, eds. T. Masumoto and K. Suzuki, Vol. I, (1982) pp. 217–220. Sendai, Japan: The Japan Institute of Metals.
75. T.A. Waniuk, J. Schroers, W.L. Johnson. *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1213–1215
76. A. Inoue, Recent progress of Zr-based bulk amorphous alloys. *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* A 42 (1996) 1–11.
77. A. Inoue,. Stabilization of supercooled liquid and opening-up of bulk glassy alloys. *Proc. Jpn. Acad.* B 73 (1997) 19–24
78. A. Inoue. *Bulk Amorphous Alloys: Preparation and Fundamental Characteristics. Vol. 4* (1998) Materials Science Foundations. Uetikon-Zurich, Switzerland: Trans Tech Publications.
79. D. Turnbull. “Under what conditions can a glass be formed?” *Contemp. Phys.* 10 (1969) 473–488.
80. B.C. Giessen, J. Hong, L. Kadacoff, D.E. Polk, R. Ray, R. St. Amand. Compositional dependence of the thermal stability and related properties of metallic glasses I: T_g for Ca_{0.65}M_{0.35} and Zr_{0.475}Cu_{0.475}M_{0.05} glasses. In *Proceedings of Third International Conference on Rapidly Quenched Metals (RQIII)*, ed. B. Cantor, Vol. I (1978) pp. 249–260. London, U.K.: Metals Society.
81. K. Amiya, A. Inoue. *Mater. Trans.* 43 (2002) 81–84.
82. L. Xia, D. Ding, S.T. Shan, Y.D. Dong. *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 3543–3548.
83. P. Jia, H. Guo, Y. Li, J. Xu, E. Ma. *Scr. Mater.* 54 (2006) 2165–2168.
84. L. Xia, W.H. Li, S.S. Fang, B.C. Wei, Y.D. Dong. *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 026103-1–026103-3.
85. L.Y. Chen, H.T. Hu, G.Q. Zhang, J.Z. Jiang. *J. Alloys Compd.* 443 (2007) 109–113.

86. B Yao, H Ma, H Tan, Y Zhang Y Li. *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 761
87. S. Báez, I. Betancourt. Propiedades magnéticas y habilidad para la formación vítrea de la aleación amorfa $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales; S1 (2) (2009) 525-529
88. Lu, Z.P., Y. Li, S.C. Ng. *J. Non-Cryst. Solids* 270 (2000) 103–114.
89. D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W.L. Johnson, C. Garland. *Acta Mater.* 52 (2004) 2621–2624
90. A. Inoue. *Mater. Trans. JIM* 36 (1995) 866–875.
91. A. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A* 226–228 (1997) 357–363
92. A. Inoue. *Acta Mater.* 48 (2000) 279–306
93. Y. Zhang, Y. Li, H. Tan, G.L. Chen, H.A. Davies. *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 5482–5486.
94. K. Mondal, B.S. Murty. *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1366–1371.
95. Q.J. Chen, J. Shen, H.B. Fan, J.F. Sun, Y.J. Huang, D.G. McCartney. *Chin. Phys. Lett.* 22 (2005) 1736–1738
96. Q.J. Chen, J. Shen, D. Zhang, H.B. Fan, J.F. Sun, D.G. McCartney. *Mater. Sci. Eng. A* 433 (2006) 155–160.
97. G.J. Fan, H. Choo, P.K. Liaw. *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 102–107.
98. Z.P. Lu, C.T. Liu. *Acta Mater.* 50 (2002) 3501–3512
99. Lu, Z.P. C.T. Liu. *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 115505-1–115505-4.
100. Z.P. Lu, H. Bei, C.T. Liu (2007). “Recent progress in quantifying glass-forming ability of bulk metallic glasses”. *Intermetallics* 15: 618–624.
101. Z.L. Long, H.Q. Wei, Y.H. Ding, P. Zhang, G.Q. Xie, A. Inoue. *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 207–219.
102. N.A. Spaldin. *Magnetic Materials Fundamental and Applications*. Second Edition (2011), pp 28.
103. M A Wahab. *Solid States Physics. Structure and Properties of Materials*. Second Edition (2005), pp. 505.
104. J.C. Slater, *Rev. Mod. Phys.* 25(1) (1953)
105. B.D. Cullity, C.D. Graham. “Introduction to Magnetic Materials” Second Edition John Wiley & Sons, (2009) pp. 197-206
106. N. Akulov, *Zeits. f. Physik* 100, (1936) 197
107. R.C. O’Handley. “Modern Magnetic Materials” (2000) John Wiley & Sons, New York
108. C.G. Stefanita. *From Bulk to Nano. The Many Sides of Magnetism*. Springer Series in Materials Science. Springer (2008). pp 13.
109. A. Gubanov *Sov. Phys.-Solid St.* 2 (1960) 468
110. A. Inoue, J.S. Gook. *Mater. Trans., JIM* 36 (1995) 1180–1183
111. K. Hayashi, M. Hayakawa. *J. App. Phys* 61 (1987) 8
112. A. Inoue, J.S. Gook. *Mater. Trans., JIM* 36 (1995) 1282–1285.
113. J.Friedel, G. Leman. *J. App. Phys*, supplement to vol. 32 (1961) No 3
114. BW Corb, NJ Grant, RC O’Handley. *J Appl Phys*; 53 (1982) 7728.
115. W. Felsch *Phys.* 219 (1969) 280-99
116. N. Kazama, M. Kameda *AIP Conf. Proc.* 34 (1976) 307-9
117. J. Durand. *IEEE Trans. Magn. MAG-12* (1976) 945-7
118. W. Felsh *Angew. Phys.* 29 (1970) 217-24
119. H S. Chen, R C Sherwood, H J Leamy, E M Gyorgy. *IEEE Trans. Magn.* (1976) MAG-12

120. T. Mizoguchi, K. Yamauchi, H. Miyajima. *Amorphous Magnetism* (New York: Plenum) (1973) pp 325-30
121. Mizoguchi (1973), Yamauchi, Mizoguchi (1975), O'Handley (1976)
122. Kazama (1978), Hatta (1978).
123. W. Heisenberg, *Z. Phys.*, 49 (1928) 619
124. I. Dzyloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids*, 4 (1958) 241
125. D.C. Mattis, *Theory of Magnetism*, Harper and Row, (1965) New York.
126. G.T. Rado, H. Suhl (Eds), *Magnetism*, Vol 5. Academic Press, 75 (1963) New York,
127. A. Ruderman, C Kittel, *Phys. Rev.* 96 (1954) 99
128. V. Nica. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 10 (2008) pp. 3497 – 3500
129. S N Kaul. T V S M Mohan Babu. *J. Phys. Condens. Matter* 1 (1989) 8509-8522.
130. J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley-Interscience, (1963) New York.
131. J.S. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*, (1966) Saunders, New York,
132. K. Moorjani, J.M.D. Coey. *Magnetic Glasses*, (1984) Elsevier, Amsterdam,
133. H.P.J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals: d-Elements, Alloys and Compounds*, Springer-Verlag, , (1991), pp. 52 Berlin
134. J.H.Kim, K.J.Chung. *J. Alloys Compd.* 439 (2007) 171–175
135. Handrich, K., *Phys. Stat. solidi B*32 (1969) K 55
136. R.C. O'Handley. *Modern Magnetic Materials* John Wiley and Sons, (2000) New York
137. T. Kaneyoshi, I. Tamura, *Phys. Status solidi B* 123 (1984) 525
138. J M D Coey, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 1646
139. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, 25, (1989) 3327
140. T. Egami, , P.J. Flanders, C.D. Graham, *AIP Conf. Proc.* 24 (1975) 697
141. R.C. O'Handley, *J Appl. Phys.* 46 (1975) 4996
142. R.Harris, M. Plischke, M. J. Zuckermann, *Phys.Re.Lett.*31, (1973) 160
143. Y. Imry, S.-K. Ma, *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 1399
144. A. Hernando, J.M. Rojo. *Física de los Materiales Magnéticos*. Editorial Síntesis, España, (2001), pp. 176.
145. Chen I (1975)
146. J. M. D. Coey. *J. Appl. Phys.*, 49 (1978), 1646
147. Chen, C.K. Kim, I.H. Lee b, Y.-C. Chung b, R.C. O'Handley
148. K. Suzukia, N. Ito. S. Saranu, U. Herr *J. Appl. Phys.* (2008) 103
149. V. Allia, F. Vinai, *IEEE Trans. Magn.* MAG-14 (1978) 1050
150. J.J. Becker, *IEEE Trans. Magn.* MAG-14, (1978) 938
151. F.E.Luborsky, In *Amorphous Magnetism II*, L. Hasgawa, Plenum Press, (1977) New York, pp. 345.
152. H. A. Brooks *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 344-5
153. H. A. Brooks, H. S. Chen *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 4837-8
154. R.C. O'Handley, R. Hasegawa, R. Ray, CP Chou *Appl. Phys. Lett.* 29 (1976) 330-2
155. R. Bozorth, M. *Ferromagnetic Materials*, IEEE Press, (1993) New York,
156. H. D. Asworth, G. Sengupta, *Phys. Rev.* 185 (1969) 792

157. R. C. O'Handley, M. C. Narasimhan, M.O. Sullivan, *J. Appl. Phys.* 50 (1977) 1633
158. R. C. O'Handley, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 930
159. R. J. Celotta, J. Unguris, M.J. Scheinfein D. T. Pierce (1977)
160. Tanner, J. *Magn. Magnetic Mat.* 322 (2010) 1523-1526
161. A. Datta, N.J. De Cristofaro, L. A. Davis, in *Rapidly Quenched Metal IV*, T. Masumoto and K. Suzuki, eds, *Jpn. Inst. Metals*, Sendai, 1982, pp. 107
162. R. Hasegawa, G. Fish, V.R.V. Ramanan, in *Rapidly Quenched Metal IV*, T. Masumoto and K. Suzuki, eds, *Jpn. Inst. Metals*, Sendai, 1982, p. 929
163. H.S. Chen *Rep. Prog. Phys.* 43, (1980) pp 410
164. H. Fujimori, in *Amorphous Metallic Alloys* London 1983
165. F.E. Luborsky, H.H. Liebermann. *Mater. Sci. Eng.* 49 (1981) 257
166. F.B. Humphrey, US patent 4. 660.025, Apr 21 (1987)
167. B.L. Shen, A. Inoue. *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2115–2121.
168. B.L. Shen, A. Inoue. *J. Mater. Res.* 19 (2004) 2549–2552.
169. B.L. Shen, A. Inoue. *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2115–2121.
170. B.L. Shen, A. Inoue. *J. Mater. Res.* 19 (2004) 2549–2552.
171. B.L. Shen, H. Koshiba, A. Inoue, H.M. Kimura, T. Mizushima.. *Mater. Trans.* 42 (2001) 2136–2139.
172. N. Sulitanu, F. Brînză, F.M. Tufescu. *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 418–425
173. W. Zhang, Y. Long, M. Imafuku, A. Inoue.. *Mater. Trans.* 43 (2002) 1974–1978
174. A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi, A. Takeuchi. *Mater. Trans., JIM* 38 (1997) 359–362
175. Zs. Gercsi, F. Mazaleyrat, S.N. Kane, L.K. Varga.. *Mater. Sci. Eng. A* 375–377 (2004) 1048–1052.
176. A. Mitra, H.-Y. Kim, B.L. Shen, N. Nishiyama, A. Inoue.. *Mater. Trans.* 44 (2003) 1562–1565
177. B.L. Shen, C.T. Chang, A. Inoue.. *Intermetallics* 15 (2007) 9–16.
178. P. Pawlik, H.A. Davies, M.R.J. Gibbs. *Mater. Sci. Eng. A* 375–377 (2004) 372–376.
179. C.T. Chang, T. Kubota, A. Makino, A. Inoue. *J. Alloys Compd.* 473 (2009) 368–372.
180. B.L. Shen, H.M. Kimura, A. Inoue, T. Mizushima. *Mater. Trans.* 42 (2001) 1052–1055
181. D.M. Nathasingh, H.H. Liebermann. *IEEE Trans. Power Delivery*, PWRD-2 (1987) 843–850.
182. T. Bitoh, A. Makino, A. Inoue. *Mater. Trans.* 45 (2004) 1219–1227.
183. A. Inoue, R.E. Park. *Mater. Trans., JIM* 37 (1996) 1715–1721.
184. M. Miglierini, R. Vittek, M. Hasiak. *Mater. Sci. Eng. A* 449–451 (2007) 419–422
185. S. Báez, I. Betancourt. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales; S1* (2) (2009) 525-529
186. T. Masumoto, R. Maddin. *Acta Metall.* 19 (1971) 725–741.
187. R. Maddin, T. Masumoto. *Mater. Sci. Eng.* 9 (1972) 153–162.
188. C.A. Pampillo. *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1194–1227.
189. L.A. Davis. Strength, ductility and toughness. In *Metallic Glasses*, eds. J.J. Gilman and H.J. Leamy, (1978) pp. 190–223. *Materials Park, OH: ASM International.*
190. J.C.M. Li, Mechanical properties of amorphous metals and alloys. In *Ultra-Rapid Quenching of Liquid Alloys*, ed. H. Herman. Vol. 20. *Treatise on Materials Science and Technology*, (1982) pp. 325–389. *New York: Academic Press.*

191. H. Kimura, T. Masumoto. Strength, ductility and toughness—A study in model mechanics. In *Amorphous Metallic Alloys*, ed. F.E. Luborsky, (1983) pp. 187–230. London, U.K.: Butterworths
192. I.A. Figueroa, I. Betancourt. *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3075–3080
193. A. Inoue, K. Kita, T. Zhang, T. Masumoto. *Mater. Trans., JIM* 30 (1989) 722–725.
194. A. Peker, W.L. Johnson. *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2342–2344
195. R. Bhowmick, R. Raghavan. *Acta Materialia* 54 (2006) 4221–4228
196. C. A. Schuh, T. C. Hufnagel. *Acta Materialia* 55 (2007) 4067–4109
197. Eric R. Homer. *Modeling the Mechanical Behavior of Amorphous Metals by Shear Transformation Zone Dynamics*. (2010) Massachusetts Institute of Technology
198. S. Takeuchi, K. Edagawa. *Progress in Materials Science* 56 (2011) 785–816
199. A.S. Argon. *Acta Metall.* 27 (1979) 47–58
200. C.A. Schuh, A.C. Lund. *Atomistic Nat. Mater* 2 (2003) 449–52
201. C. Suryanarayana, A. Inoue. *Bulk Metallic Glasses*. C.R.C Press. (2009) pp 363.
202. H.J. Leamy, H.S. Chen, T.T. Wang. *Metall. Trans.* 3 (1972) 699–708.
203. F. Spaepen. *Acta Metall.* 25 (1977) 407–415.
204. Wright, W.J. et al., *Mater. Trans.*, 42, 642, 2001.
205. K. Wang, T. Fujita, Y.Q. Zeng, N. Nishiyama, A. Inoue, M.W. Chen. *Acta Mater.* 56 (2008) 2834–2842
206. A. Inoue, B.L. Shen, H. Koshida, H. Kato, A.R. Yavari. *Nat. Mater.* 2 (2003) 661–663.
207. A. Inoue, W. Zhang. *Mater. Trans.* 45 (2004) 584–587.
208. C.L. Qin, W. Zhang, K. Asami, H.M. Kimura, X.M. Wang, A. Inoue. *Acta Mater.* 54 (2006) 3713–3719.
209. X.J. Gu, S.J. Poon, G.J. Shiflet. *J. Mater. Res.* 22 (2007) 344–351.
210. J.H. Yao, J.Q. Wang, Y. Li. *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 251906-1–251906-3.
211. K. Amiya, A. Urata, N. Nishiyama, A. Inoue. *Mater. Trans.* 45 (2004) 1214–1218.
212. D. Chen, A. Takeuchi, A. Inoue. *Mater. Sci. Eng. A* 457 (2007) 226–230.
213. J.H. Na, J.M. Park, K.H. Han, B.J. Park, W.T. Kim, D.H. Kim. *Mater. Sci. Eng. A* 431 (2006) 306–310.
214. W.J. Wright, R.B. Schwarz, W.D. Nix. *Mater. Sci. Eng. A* 319–321 (2001) 229–232.
215. H.S. Chen. *Rep. Prog. Phys.* 43 (1980) 353–432.
216. B. Yang, C.T. Liu, T.G. Nieh. *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 221911-1–221911-3.
217. B. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (2006) 221911-1.

6. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

6.1 SÍNTESIS DE ALEACIONES AMORFAS POR SOLIDIFICACIÓN ULTRARÁPIDA

Como ya se mencionó previamente (Capítulo 1) el proceso de solidificación ultrarápida o “melt-spinning”, consiste en eyectar metal fundido a través de un crisol con un orificio en la base para solidificarlo al entrar en contacto con un sustrato frío (generalmente una rueda de cobre) como se mostró en la Figura 5, capítulo 1. El material del crisol se escoge con base en su compatibilidad química con el material fundido, su resistencia al choque térmico, su baja conductividad térmica y su baja porosidad. Alúmina y cuarzo son los materiales más utilizados. Los orificios generalmente tienen sección transversal circular con diámetros que van del orden de 50 a 1250 μm . Las velocidades de enfriamiento o solidificación pueden alcanzar 10^5 - 10^6 K/s.

Los requerimientos para alcanzar altas velocidades de solidificación son:

- Formar una capa delgada (película o cinta) del metal fundido
- Contacto térmico íntimo del metal fundido con un buen conductor térmico que actúa de sustrato para extraer rápidamente el calor del metal fundido.

Generalmente la velocidad de solidificación que se alcanza, R , es inversamente proporcional al cuadrado del espesor de la capa del metal solidificado. [1-4]. Para una capa de espesor x que solidifica a un coeficiente de transferencia de calor infinito (∞), la velocidad de solidificación se expresa como:

$$R = \frac{A}{x^2} \quad (6.1)[1,4,5]$$

A es una constante que es función de las propiedades del material y es independiente de x . Su valor es $8.1 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ K s}^{-1}$ para enfriamiento ideal (coeficiente de transferencia térmica infinito (∞)) y es menor a éste valor para condiciones no ideales de enfriamiento.

Por otro lado, las presiones de eyección se escogen generalmente en el rango de 5 a 70 kPa. El uso de presiones de eyección superiores resulta en un mejor patrón de mojado de la muestra en el sustrato, y por lo tanto mejor contacto térmico. La presión de eyección requerida incrementa a medida que el diámetro del orificio del crisol disminuye. Los discos que actúan como sustratos de enfriamiento están hechos de varios materiales, como cobre, acero inoxidable, cromo y molibdeno, pero el material más popular para éste fin es el cobre. El principal propósito de la rueda es extraer el calor de la cinta lo más rápido posible y así formar la cinta. La superficie externa de la rueda generalmente se pule para remover cualquier rugosidad superficial debido a que el lado de la cinta que está en contacto directo con la rueda, es casi una réplica exacta de la superficie de la rueda. La velocidad de la rueda también es un importante parámetro para determinar el espesor de la cinta, entre más rápida sea la rotación de la rueda más delgada será la cinta [6]. Finalmente la operación de melt-spinning se lleva a cabo en aire o en una atmósfera de gas inerte (helio o argón) o en un gas reactivo dependiendo de las propiedades físicas y químicas de la carga a

fundir. Las aleaciones que son susceptibles a la oxidación se tratan generalmente en un ambiente de gas inerte.

La serie de cintas amorfas $Fe_{80}B_{10}Si_{10-x}Ge_x$ ($x=0, 2,5, 5, 7,5, 10$) %at. se obtuvieron mediante solidificación ultrarápida. Inicialmente, se obtuvieron lingotes con las distintas composiciones en un horno de arco eléctrico, a partir de elementos puros, Fe (99.99%), B, Si, Ge ($\geq 99.9\%$) en una atmósfera de argón para prevenir la oxidación. Estos lingotes se llevaron al equipo de solidificación ultrarápida para producir las cintas amorfas, operándolo a una atmósfera de helio puro, usando una presión de eyección de 40 kPa, un diámetro de orificio del crisol de 0.8 mm y una velocidad tangencial del disco de cobre de 30 m/s. Las cintas resultantes tuvieron las siguientes dimensiones: 1.75 mm de ancho y 20-40 μm de espesor.

6.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

6.2.1 Difracción de Rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética con energías de fotón en el rango de 100 eV-100keV. En aplicaciones de difracción se utilizan longitudes de onda de rayos X hasta de 0.1 Å (1keV-120keV) [7]. Los rayos X se producen generalmente por tubos de rayos X o radiación de sincrotrón. En el tubo de rayos X, el cual es la principal fuente de rayos X usada en los instrumentos de laboratorio, los rayos X se generan cuando un haz de electrones acelerado por medio de un campo de alto voltaje bombardea un objetivo sólido que se encuentra estacionario o rotando. La alta energía de los electrones también arranca electrones de la capa más interna de los átomos a través de procesos de ionización. Los objetivos más comunes que se usan en los tubos de rayos X son el Cu y el Mo, los cuales emiten rayos X de 8keV y 14keV que corresponden a longitudes de onda de 1.54 Å and 0.8 Å, respectivamente.

Los picos en el patrón de difracción de rayos X están directamente relacionados con las distancias atómicas. Si se considera un haz de rayos X que interactúa con átomos que están arreglados periódicamente como se muestra en la Figura 41. Los átomos se pueden considerar como esferas y que además forman grupos de planos en el cristal. Para un grupo de planos de átomos con una distancia interplanar d , la condición para que la difracción (pico) ocurra se expresa como [7,8]:

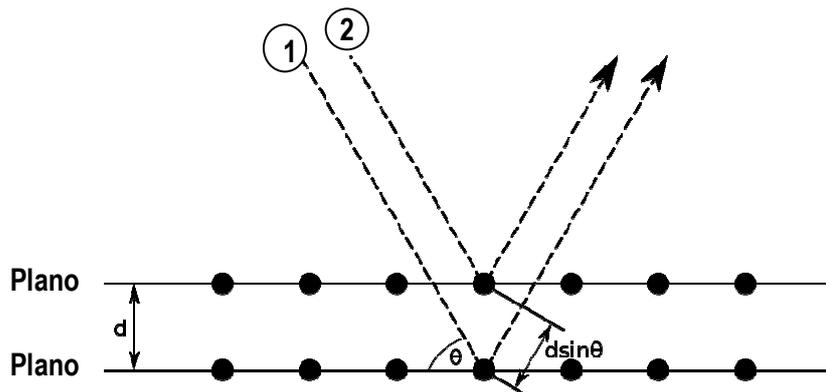


Figura 41. Difracción de Bragg. Dos haces con igual longitud de onda inciden en un sólido cristalino y son dispersados por dos átomos dentro del sólido. El haz número 1 atraviesa una longitud extra de $2d\sin\theta$. La interferencia constructiva ocurre cuando esta longitud es igual a un número entero de la longitud de onda de la radiación.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (6.2)$$

La ecuación 1 se conoce como la ley de Bragg. En esta ecuación λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de dispersión, n es un entero que representa el orden del pico de difracción.

Esta técnica se utilizó para confirmar la presencia de la fase amorfa y en el caso de las aleaciones que presentaron cristalización para identificar las fases presentes. Se empleó un difractómetro de rayos X Siemens D-5000 utilizando radiación de Cobalto- $K\alpha$ desde $2\theta=15^\circ$ hasta $2\theta=95^\circ$ a una velocidad de barrido de $0.02^\circ/s$.

6.2.2 Microscopía de Transmisión (TEM)

Es una técnica de microscopía en donde un haz de electrones se transmite a través de una muestra ultra delgada para representar y analizar la microestructura de los materiales a una escala atómica. Los electrones se enfocan con lentes electromagnéticas y la imagen se forma de la interacción de los electrones transmitidos a través de la muestra, ésta se magnifica y se observa en una pantalla fluorescente o se registra en una película o cámara digital. Los electrones se aceleran generalmente a un voltaje de 200 kV, por lo tanto presentan longitudes de onda mucho más pequeñas que la luz. La preparación de la muestra para TEM es un procedimiento complejo. Se requieren espesores comparables al camino libre medio de los electrones que viajan a través de la muestra, lo que corresponde al orden de los 10nm. La preparación de las muestras para TEM depende de la muestra a analizar y de la información que desea obtener de ésta. Se utilizan para éste fin técnicas químicas o adelgazamiento iónico y mecánico [9].

Las muestras para transmisión electrónica fueron preparadas mediante electropulido utilizando un electrolito que consistió de 90% de metanol y 10% de ácido perclórico. Posteriormente, se redujo su espesor mediante un adelgazador iónico Precision Ion Polishing System de Gatan Inc. a una corriente de $20 \mu A$. Las muestras así preparadas se examinaron en un microscopio JEOL JEM-1200 EX operado a 120 kV.

6.3 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

6.3.1 Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV)

Esta técnica se basa en el cambio de flujo magnético en una bobina cuando una muestra magnetizada se hace vibrar cerca de él. La muestra se une a la punta de una barra no magnética, la cual está fija a un vibrador mecánico (Figura 42). El campo magnético oscilante de la muestra en movimiento induce una fem alternante en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra. La baja fem alternante se amplifica utilizando un amplificador "lock-in" el cual es sensible solo a señales a que se encuentran en la frecuencia de vibración. El amplificador lock-in debe estar provisto de una señal de referencia a la frecuencia de vibración, la cual puede provenir de un sensor óptico, magnético o capacitivo acoplado al sistema. El arreglo mostrado en la figura 2 es uno de los posibles arreglos descritos por Foner [10] y es el más utilizado. Todos los diseños involucran pares de bobinas que cancelan las señales de cada una debido a la variación en el campo aplicado. El aparato se calibra con una muestra de momento magnético conocido, la cual debe ser del mismo tamaño y forma de la muestra que se va a medir con valores similares de permeabilidad.

La MMV se puede utilizar tanto para materiales magnéticamente suaves o duros. Las versiones estándar pueden detectar momentos magnéticos de alrededor de 10^{-5} emu=erg/Oe o 10^{-8} Am². Esto corresponde a la magnetización de saturación de aproximadamente 0.04 mg de Fe. El VSM se puede adaptar para medir a temperaturas altas y bajas, debido a que solo es necesario que la muestra y la barra vibratoria se caliente o se enfríe sin involucrar ninguna otra parte del equipo.

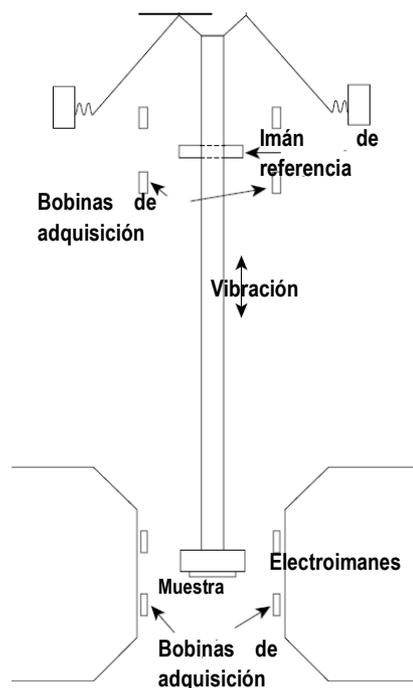


Figura 42. Magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Se indican los componentes principales: Bobinas de adquisición, electroimanes y la muestra.

Las medidas de caracterización magnética (magnetización de saturación, M_s y campo coercitivo H_c) del material a temperatura ambiente, fueron llevadas a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante VSM (LDJ 9600) con un campo máximo aplicado de 1360 kA/m.

6.3.2 Espectroscopía de Inductancia (EI)

Cuando un material es excitado con un campo alterno H_{ac} a diferentes frecuencias, éste genera diferentes procesos de magnetización, los cuales pueden ser analizados mediante una técnica llamada *Espectroscopía de Inductancia*. Los procesos magnéticos se pueden clasificar en procesos reversibles: abombamiento de la pared magnética y rotación de espín y los no reversibles: desplazamiento de pared magnética. Sin embargo como la frecuencia aumenta, los procesos de magnetización más lentos (con una constante de tiempo τ más grande) ya no pueden seguir al campo magnético H_{ac} [11] ocurriendo una dispersión, es decir una relajación de pared. A bajas frecuencias y campos elevados, están activos los tres procesos de magnetización. El desplazamiento de pared origina la histéresis magnética y representa el mayor cambio de permeabilidad, debido a que este proceso produce los mayores cambios de magnetización y dependen del campo aplicado. No obstante, es el mecanismo más lento debido a que demanda una secuencia compleja de eventos: abombamiento, desanclaje, desplazamiento, reanclaje, desabombamiento, en cada ciclo. Respecto a rapidez de respuesta, le sigue el mecanismo de abombamiento de paredes. Es más veloz que el de histéresis, pues involucra un menor número de pasos; subsiste hasta cerca de 50 kHz. Finalmente, el mecanismo de más alta frecuencia es el de rotación de espines, debido a que este mecanismo posee una frecuencia de resonancia más alta. La rotación de espines presenta un fenómeno de resonancia que aparece en frecuencias del orden de GHz. Estos

procesos se ilustran en la Figura 43. Para obtener información de los procesos de magnetización, se requiere trabajar en función de la permeabilidad compleja: $\mu^* = \mu_{re} + i\mu_{im}$, la cual está relacionada con la impedancia compleja Z^* mediante la relación siguiente:

$$\mu^* = G \left(\frac{iZ^*}{\omega} \right) \quad (4.3)$$

Donde G es el factor geométrico que depende de las dimensiones de la cinta (ancho, espesor, largo) y de las características del embobinado (número de vueltas, longitud de la bobina) y ω a la frecuencia angular $= 2\pi f$, i es el número imaginario, $i = (-1)^{1/2}$

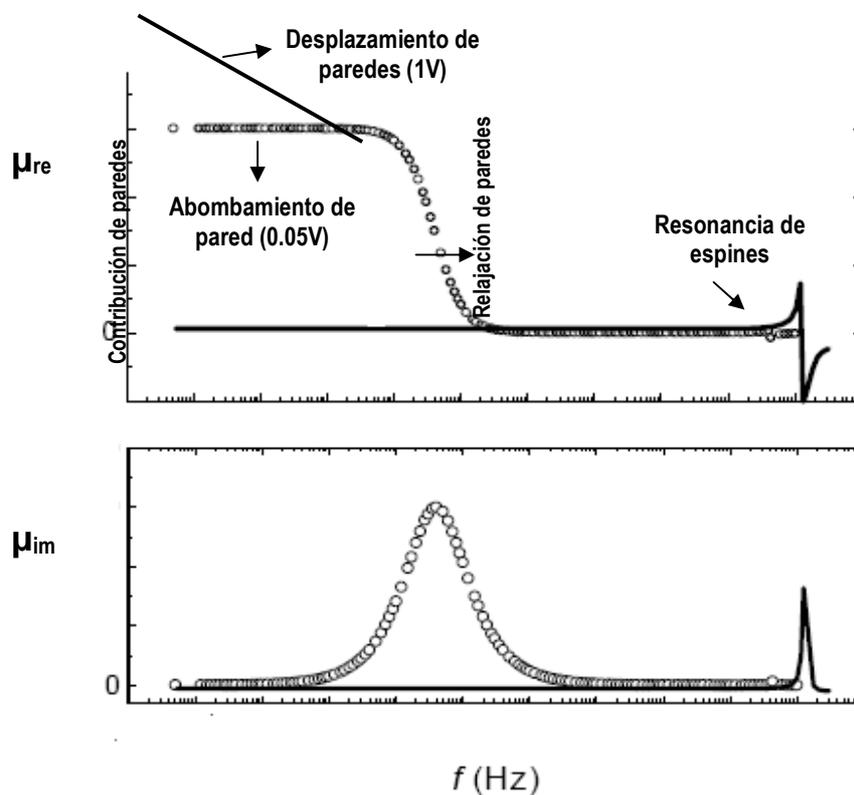


Figura 43. Permeabilidad real e imaginaria en función de la frecuencia, mostrando los diferentes mecanismos de magnetización.

Las medidas de permeabilidad compleja $\mu^* = \mu_{re} + i\mu_{im}$ ($i = \sqrt{-1}$) se llevaron a cabo en las muestras as-cast y tratadas térmicamente en un analizador de impedancia HP 4192 A. El intervalo de frecuencias fue entre 5 Hz y 13 MHz. Se empleó la condición geométrica longitudinal, en ésta geometría se aplicó una corriente a un embobinado de 77 vueltas con una longitud de 51.4 mm y diámetro externo de 12.5 mm. En este embobinado se induce un campo longitudinal como se observa en la Figura 44.

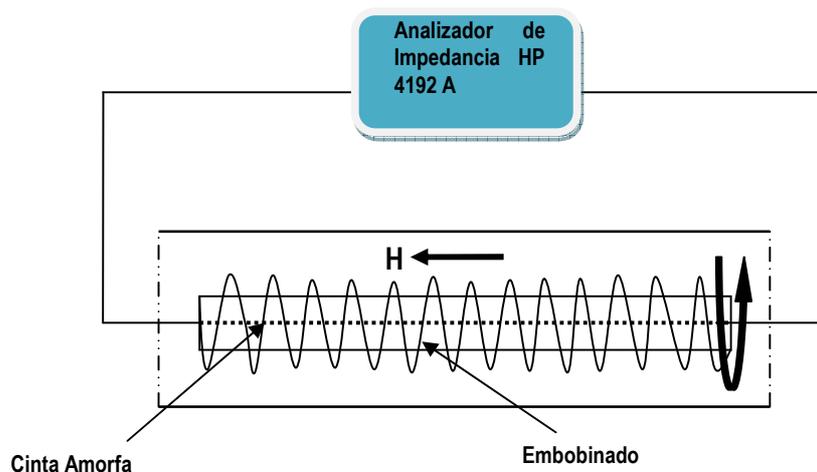


Figura 44. Geometría longitudinal utilizada en las mediciones de espectroscopía de inductancia.

6.3.3 Resonancia Ferromagnética (RFM)

La resonancia ferromagnética ocurre cuando el momento magnético total del material precesa alrededor de la dirección del campo magnético H_{dc} aplicado, como se muestra en la Figura 45, absorbiéndose fuertemente la energía del campo AC transversal cuando su frecuencia (ω) es igual a la frecuencia de precesión. Esta frecuencia está dada por la frecuencia de Larmor (ω_L) [12,13].

$$\omega_L = \gamma H_0 \quad (4.4)$$

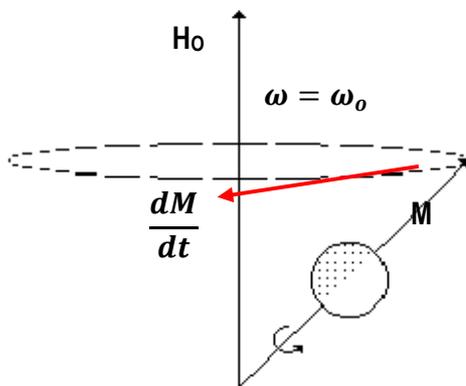


Figura 45. Precesión de la magnetización alrededor del campo magnético a la frecuencia de Larmor.

La siguiente ecuación describe el fenómeno de resonancia ferromagnética [12]:

$$\frac{dM}{dt} = \gamma(M \times H_{eff}) + \text{Amortiguamiento} \quad (4.5)$$

Donde H_{eff} es el campo magnético efectivo que actúa sobre el material, M es la magnetización, y γ es una constante conocida como la razón giromagnética. La potencia absorbida por la muestra se mide y puede tener uno o más mínimos y máximos, correspondiendo a modos de resonancia. El campo al que ocurre la resonancia es llamado campo de resonancia H_R [14].

La frecuencia de resonancia ferromagnética al aplicar un campo H_0 es [15]:

$$\omega_0 = \gamma(\{H_0 + (N_y - N_z)M_s\}\{H_0 + (N_x - N_y)M_s\})^{1/2} \quad (4.6)$$

Donde N_x, N_y, N_z son los coeficientes de desmagnetización en la dirección de los ejes coordenados, ω_0 es la frecuencia de resonancia. Si la dirección del eje Z coincide con la del campo constante la ecuación (2) toma diferentes aspectos de acuerdo a la geometría de la muestra. [16,17].

La ecuación de resonancia general que permite calcular la resonancia ferromagnética en forma general, se expresa como [18,19]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = & \{H(\cos\theta\cos\theta_H + \text{sen}\theta\text{sen}\theta_H(\cos\varphi - \cos\varphi_H)) \\ & - 4\pi M_{eff}\cos 2\theta\text{sen}^2\varphi\}x\{H(\cos\theta\cos\theta_H + \text{sen}\theta\text{sen}\theta_H(\cos\varphi - \cos\varphi_H)) \\ & - 4\pi M_{eff}\cos^2\theta + H_K(\cos^2\varphi - \text{sen}^2\theta\text{sen}^2\varphi)\} - \{H_K\cos\theta\cos\varphi\text{sen}\varphi\} \quad (4.7) \end{aligned}$$

Donde θ_H y φ_H = ángulo del campo H_{dc} en coordenadas esféricas, M_{eff} es la magnetización efectiva y H_K es la anisotropía magnética. Se pueden tomar casos particulares y resolver completamente la ecuación para cada uno de ellos.

El equipo que se utilizó para los experimentos RFM está compuesto por un espectrómetro EPR (resonancia paramagnética electrónica) JEOL modelo JES-RE3X, que consta de las siguientes partes [20]:

- Fuente de microondas: Presenta una fuente de microondas en dos bandas, X (9.1 GHz) y Q (35 GHz) que generan un campo de microondas. Estas fuentes están compuestas por una unidad de microondas con un circuito AFC-Control Automático de Frecuencias y una fuente de voltaje. El campo de microondas es dirigido a una cavidad cilíndrica resonante TE_{001} mediante una guía de ondas.
- Fuente de campo magnético: Consta de un electroimán capaz de inducir un campo magnético estático H_{dc} en un rango de 0 a 14000 G, el cual es alimentado por una fuente de corriente con capacidad de 0 a 200A. Este electroimán contiene a la cavidad resonante.
- Cavidad Resonante: La cavidad es cilíndrica del tipo TE_{001} y se coloca en el centro del electroimán, contiene la muestra a analizar.
- Consola de control del espectrómetro: Tiene como función controlar la unidad y ajusta el centro y barrido del campo magnético. Consta de un detector y amplificador lock-in que amplifica la señal RFM que se recibe de la muestra. A partir de la consola, se controla la frecuencia de modulación, el modo de dirección, la fase de la señal, el ancho de modulación, la ganancia y rapidez de respuesta del equipo, el osciloscopio y el graficador.

Las medidas de resonancia ferromagnética fueron realizadas a banda X (8 GHz a 10 GHz), en el intervalo de campo magnético de 1000 Gauss a 5000 Gauss.

En las mediciones de RFM se emplearon dos diferentes orientaciones. En la Figura 46 y Figura 47 se muestra el arreglo experimental, en donde se indican los polos del electro imán que genera el campo magnético DC y las diferentes direcciones del campo H_{ac} y H_{dc} .

Orientación 1: El eje de la muestra es perpendicular al campo H_{dc} y paralelo al campo H_{ac}

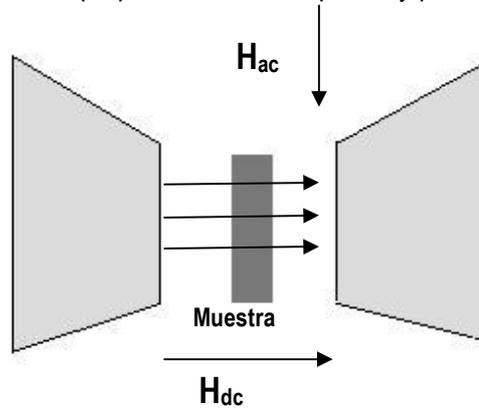


Figura 46. Orientación 1

Orientación 2: El eje de la muestra es paralelo al campo H_{dc} y perpendicular al campo H_{ac} .

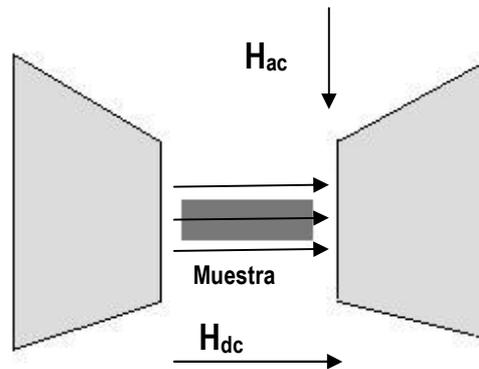


Figura 47. Orientación 2

6.4 ANÁLISIS TÉRMICO

6.4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Es una técnica de análisis térmico en la cual la diferencia en la cantidad de calor requerido para incrementar la temperatura de la muestra de estudio y la muestra de referencia se mide en función de la temperatura. Tanto la muestra de referencia y la muestra de estudio se mantienen a la misma temperatura a lo largo de todo el experimento. Los resultados de un ensayo DSC son curvas que describen el flujo de calor contra la temperatura o contra el tiempo. Se tienen dos convenciones: las reacciones exotérmicas que presenta la muestra se representan con un pico negativo o positivo, dependiendo del equipo. A partir de éstas curvas es posible calcular las entalpías de transición y detectar las transiciones de fase.

El análisis térmico diferencial se realizó para determinar las temperaturas de cristalización T_x y temperaturas de transición vítrea T_g de las aleaciones en el estado as-cast, así como también para determinar la cinética de cristalización de las aleaciones. Los ensayos se hicieron en un equipo TA Instruments modelo SDT Q600 en el intervalo de temperaturas de 25 °C a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 25 °C/min. El equipo se calibró con aluminio de alta pureza.

6.4.2 Análisis termomecánico (TMA)

Es una técnica de análisis térmico que mide el cambio de dimensión de la muestra bajo la aplicación de una carga muy pequeña (del orden de 0.1 N) mientras la muestra se somete a temperatura. Aunque esta técnica se utiliza principalmente para materiales poliméricos, se aplicó en las aleaciones de estudio con el fin de corroborar las mediciones de T_g realizadas por DSC. El equipo empleado fue TA Instruments modelo 2940 TMA.

6.4.3 Análisis Termogravimétrico Magnético (TGA)

El análisis termogravimétrico es un tipo de prueba que se aplica a la muestra para determinar cambios en peso por la aplicación de un campo magnético en relación al cambio de temperatura. Esta técnica se aplicó para determinar la temperatura de Curie T_c de las aleaciones. Estos ensayos se hicieron en un equipo modelo TGA Q-500, en el rango de temperaturas de 25 °C a 1000 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

REFERENCIAS

1. C. Suryanarayana, Rapid solidification. In Processing of Metals. Vol. 15 of Materials Science and Technology—A Comprehensive Treatment, ed. R.W. Cahn, (1991) pp. 57–110. Weinheim, Germany: VCH.
2. M. Hagiwara, A. Inoue. Production techniques of alloy wires by rapid solidification. In Rapidly Solidified Alloys: Processes, Structures, Properties, Applications, ed. H.H. Liebermann, (1993) pp. 139–155. New York: Marcel Dekker.
3. H.H. Liebermann. Sample preparation: Methods and process characterization. In Amorphous Metallic Alloys, ed. F.E. Luborsky, (1983) pp. 26–41. London, U.K.: Butterworths.
4. T.R. Anantharaman, C. Suryanarayana. Rapidly Solidified Metals: A Technological Overview, (1987) pp. 25–97. Zürich, Switzerland: Trans Tech Publications
5. L.A. Jacobson, J. McKittrick. Mater. Sci. Eng. R11 (1994) 355–408.
6. H.H. Liebermann. Mater. Sci. Eng. 43 (1980) 203–210.
7. B. D. Cullity, S. R. Stock. Elements of X-ray diffraction Prentice Hall, (2001) pp 275
8. David W. L. Hukins, X-ray diffraction by disordered and ordered systems Pergamon Press, (1981) pp. 87
9. R. Hellborg, H. J. Whitlow, Yanwen Zhang. Ion Beams in Nanoscience and Technology. (2009) Springer.
10. Rev. Sci. Instrum., 30 (1959) pp. 548–557
11. R. Valenzuela, Revista Cubana de Física, 19 (2002) 81-84
12. C. Kittel, Phys. Rev, 73 (1948) 155
13. J.H. Van Vleck, Phys. 78 (1949) 266
14. C. Kittel, Phys Rev. 76 (1949) 743
15. L. Landau, E. Lifshitz, Physica, 8 (1935) 153
16. O. Kohmoto, J. Mag. Mat. 280 (2003) 262
17. A. Yelon, D. Ménard, M. Britel, App. Phys. Lett. 69 (1996) 3084
18. C. Kittel, Pys Rev., 70 (1946) 281
19. J.H. Van Vleck, J.Chem. Phys., 9 (1941) 85

20. H.Montiel. Nanocrystalización y estudio a frecuencia de microondas de aleaciones amorfas ricas en Co. (2004) Tesis pp. 61

7. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

7.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La Figura 48 muestra el patrón de difracción de rayos X para el sistema de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0$). Inicialmente se presenta el patrón DRX característico de un material amorfo para $x=0.0$, con un máximo amplio en un ángulo $2\theta \approx 52^\circ$, lo anterior es consecuencia de una distribución de intensidades debido a la distribución aleatoria de los átomos en el material. Se observa una tendencia a cristalizar a medida que se adiciona Ge. Para $x=7.5$ la cristalización se hace más evidente resultando en la presencia de un pico definido a $2\theta = 52.8^\circ$ correspondiente a la fase cristalina identificada como $\text{Fe}_3(\text{Si,Ge})$ [PCPDF#065-0994] con grupo espacial $Fm\bar{3}m$. El porcentaje en volumen de esta fase es de 4.4% y presenta un tamaño de grano de ≈ 30 nm, según la estimación hecha a partir de la fórmula de Sherrer [1]. A $x=10$ se observan un par de picos bien definidos que corresponden a los planos (220) y (620) alrededor de 52° y 77° , respectivamente, que indican que la aleación contiene mayor cantidad de fase cristalina correspondiente a la fase Fe_3Ge [PCPDF#03-065-9102] con grupo espacial $Fm\bar{3}m$, con un porcentaje en volumen de 75.9% y un tamaño de grano de ≈ 23 nm. En ambos casos el 95.6 % y el 24.1% remanente (respectivamente) corresponde a la fase amorfa residual más la fase amorfa que se encuentra entre los límites de grano de los granos nanocristalinos. Los picos cristalinos de ambos difractogramas se encuentran superpuestos al ancho amorfo, lo que significa que se tiene una estructura de nanocristales embebidos en una fase amorfa.

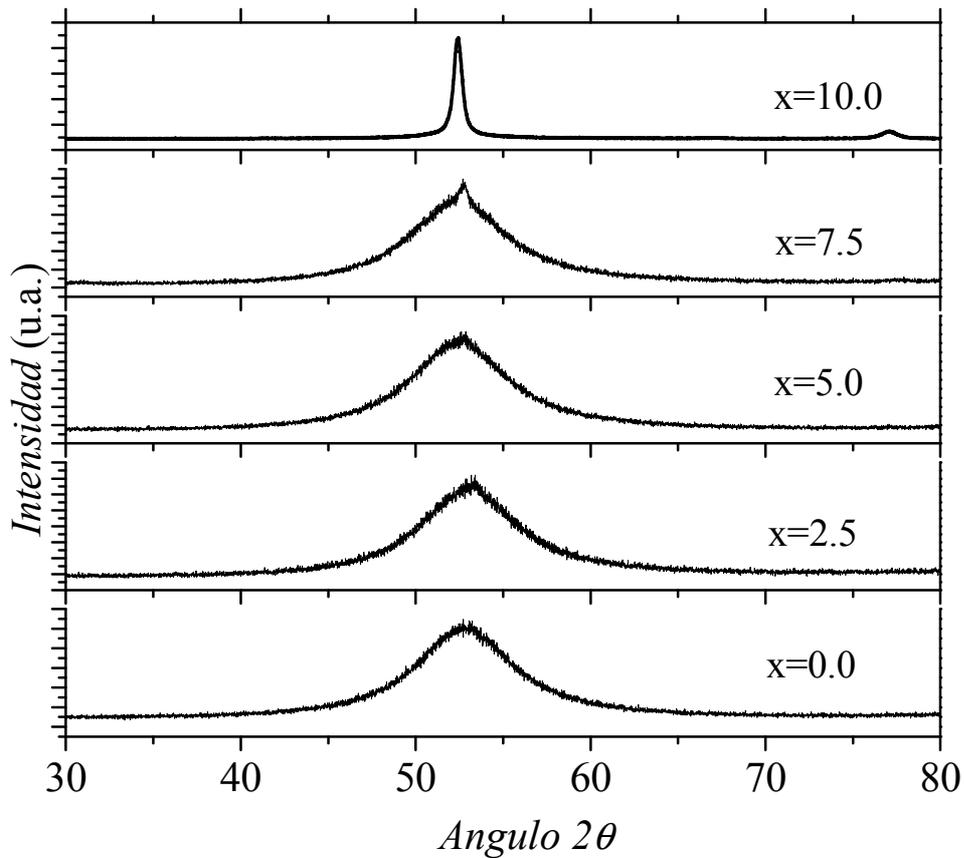


Figura 48. Patrones de difracción de Rayos X de las aleaciones amorfas $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ ($x=0 - 10$)

El aumento de fracción cristalina con el contenido de Ge involucra también una reducción del contenido de Fe en la matriz amorfa, lo que afecta sensiblemente las propiedades magnéticas del material. Se espera que exista una relación lineal entre el % Ge y el parámetro de red a en los granos nanométricos a medida que el Si se sustituye por Ge en la estructura Fe_3Si debido al mayor tamaño atómico del Ge ($r_{\text{Ge}} = 0.124$ nm [2]) respecto al átomo del Si ($r_{\text{Si}} = 0.115$ nm [2]) [3]. Lo anterior fue demostrado experimentalmente por Moya y colaboradores [4]. Además la formación de fase Fe_3Ge en lugar de otra fase es debido a la insolubilidad que presenta el Ge con el B a diferencia de su alta solubilidad con el Fe [5].

Adicionalmente se obtuvieron imágenes de TEM de un corte de sección transversal de las aleaciones $x=0$ y $x=10$ de Ge (Figura 49 y Figura 50 respectivamente). Para la aleación con $x=0$ de Ge (Figura 49) se presenta una estructura ausente de fases cristalinas y un patrón de difracción compuesto de halos difusos, las anteriores características son típicas de materiales amorfos. La imagen de la Figura 50a ilustra la estructura cristalina de la aleación $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Ge}_{10}$ con su patrón de difracción asociado (Figura 50b), el cual indica la presencia de una fase cristalina definida con un tamaño de cristal de aproximadamente 10 nm en esa parte de la muestra y que corresponde a la fase cúbica Fe_3Ge .



Figura 49. Micrografía TEM de la aleación amorfa $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$ a) Campo claro b) Patrón de difracción.

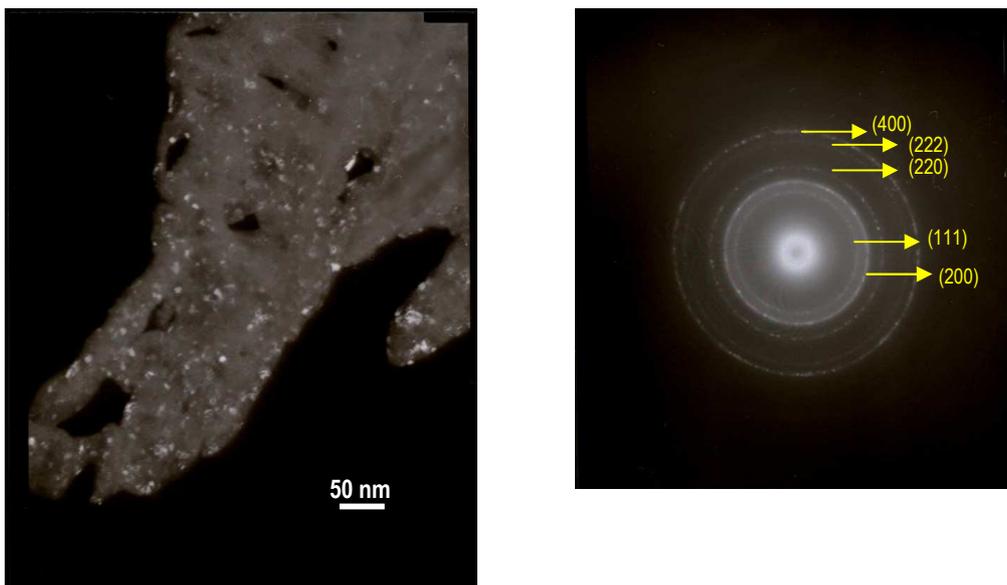


Figura 50. Micrografía TEM de la fase cristalina de la aleación $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Ge}_{10}$ a) Campo oscuro mostrando la presencia de la fase cristalina Fe_3Ge b) Patrón de difracción indexado mostrando los planos (111), (200), (220), (222) y (400) de la fase Fe_3Ge .

Estabilidad Térmica

Para la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ ($x=0-10$) se obtuvieron también las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Figura 51). Todas las curvas, excepto la curva para $x=10$, exhiben un solo pico exotérmico (Figura 51) y una reacción endotérmica característica de la transición vítrea (T_g) y por consiguiente una región de líquido superenfriado antes del inicio de la cristalización (T_x). Los diferentes parámetros térmicos obtenidos de éstas curvas, T_g , T_x , T_p (Temperatura de pico) y la región de líquido superenfriado $\Delta T_x = T_x - T_g$ en función del contenido de Ge se presentan en la Figura 52.

A $x=10$ existe muy poca fracción de fase amorfa, por lo que no es apreciable una cristalización ni ninguna transición vítrea asociada (Figura 51). El estado amorfo es más estable para la aleación sin Ge, y a medida que éste se adiciona progresivamente, el inicio del proceso de cristalización se presenta a temperaturas menores (Figura 51); por lo que causa una extensión de la región de líquido superenfriado ΔT_x (Figura 52b) Aunque en general ΔT_x es indicativo de la estabilidad de la fase vítrea en la aleación y de qué tanto resiste la cristalización, las aleaciones amorfas bajo estudio constituyen una de las excepciones a éste criterio [6-8] debido a que a pesar del incremento de ΔT_x con el contenido de Ge, las aleaciones se hacen cada vez más pobres formadoras de fase vítrea.

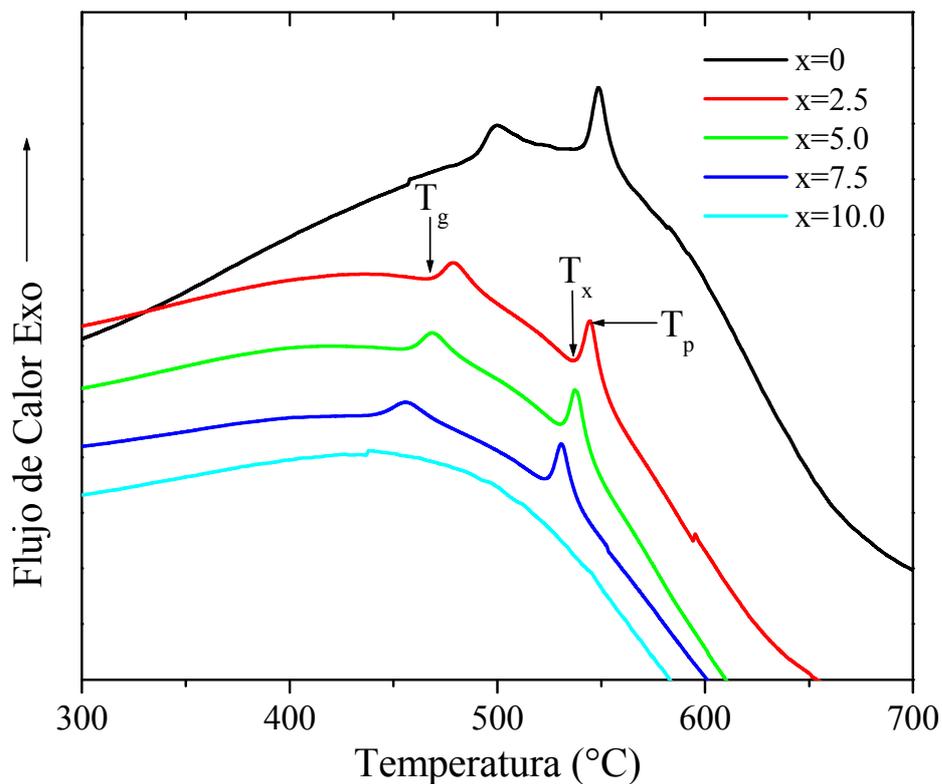


Figura 51. Curvas DSC para la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ ($x=0-10$) a una velocidad de calentamiento de 25K/min.

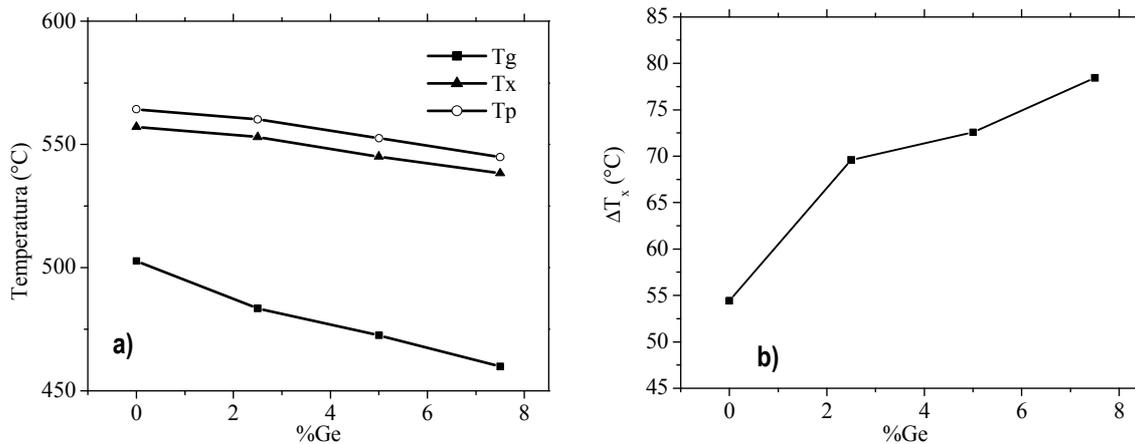


Figura 52. Variación de los parámetros térmicos T_g , T_x (a) y (b) ΔT_x obtenidos de las curvas DSC con el contenido de Ge.

Los valores de T_g y T_x para las distintas composiciones se comprobaron mediante análisis termomecánico (TMA), aunque es una técnica utilizada principalmente para polímeros, se quiso aprovechar para corroborar los anteriores parámetros con base en que al ocurrir la transición vítrea ocurre una disminución en volumen (Figura 6) lo que se traduce en un cambio de dimensión. Por ejemplo, para $x=7.5$ los valores de T_g (461.51 °C) y además de T_x (541.24 °C) son muy cercanos al valor obtenido por DSC se muestra en la Figura 53.

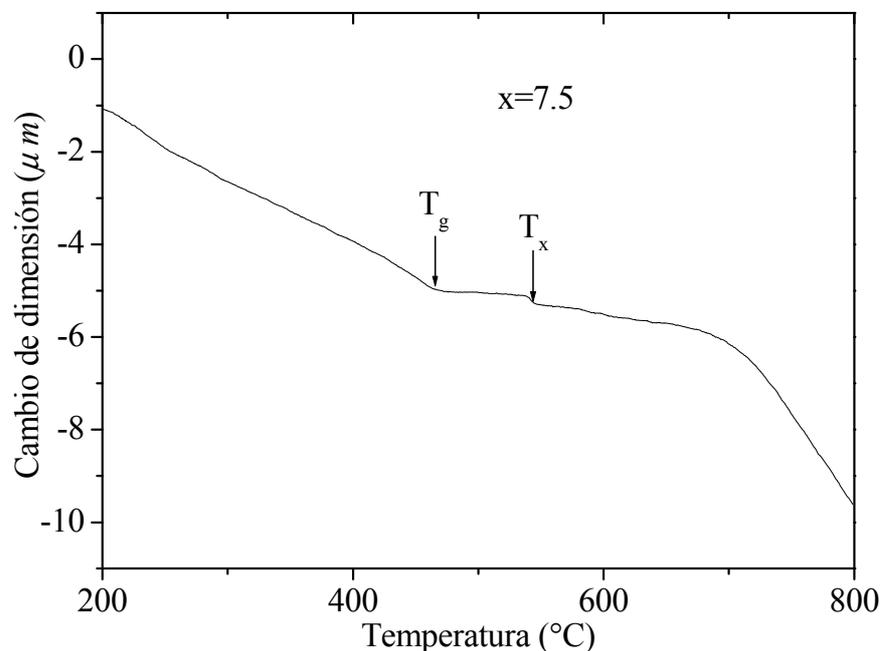


Figura 53. Curva TMA para $x=7.5$ en la que se muestra la temperatura de transición vítrea T_g (461.51°C) y la temperatura de cristalización T_x (541.24 °C).

El deterioro de la habilidad para la formación vítrea de las aleaciones conforme se agrega Ge puede entenderse a partir de los criterios que se utilizan para evaluar la habilidad para la formación vítrea. Al calcular la diferencia de tamaños atómicos entre las aleaciones de los extremos ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$ y $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Ge}_{10}$) se observan las siguientes particularidades: La diferencia de tamaño atómico entre el par FeSi es del 7.11% mientras que para el par FeGe es tan solo del 0.097%. Dado que la formación vítrea se favorece si existe una diferencia significativa de tamaño atómico entre los elementos de la aleación, ésta diferencia reducida significativamente en el par FeGe contribuye a deteriorar la habilidad de la formación vítrea de las aleaciones conforme aumenta el contenido de Ge.

Adicionalmente, al comparar los eutécticos de los dos sistemas FeSi y FeGe, se nota que la composición en la aleación $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$ es más cercana a la composición en la cual se encuentra el eutéctico ideal para la formación de fase amorfa (eutéctico más profundo, a 79.20 %at Fe a $T= 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) del diagrama de fases Fe-Si, mientras que para el diagrama FeGe el eutéctico está a 72.20 %at Fe y a $T= 1130\text{ }^{\circ}\text{C}$) [9] (Anexo 1)

Por otro lado, se ha demostrado que en el sistema Fe-Si la interacción entre los átomos es más fuerte que en el sistema Fe-Ge [10]. Lo anterior se describió con base en los valores de $\Delta H_{Fe}^{\infty mix}$ (entalpía parcial de mezcla del hierro a una dilución infinita), que son iguales a -99 y -19 kJ/mol y al valor de la integral de entalpía de mezcla (-38 y -15 kJ/mol a $x_{Fe}\approx 0.8$) en los sistemas FeSi y FeGe, respectivamente [10]. Estos valores más negativos de ΔH_{mix} en la aleación líquida FeSi comprueba que la interacción entre átomos es mucho más significativa que en el caso del sistema FeGe, debido a que la entalpía de mezclado es una medida de la fuerza de cohesión interatómica, es decir, de la resistencia del enlace atómico. En estudios anteriores [11] se demostró que esta fuerte interacción interatómica causa que el ordenamiento a corto alcance (SRO por sus siglas en inglés) existente en las aleaciones amorfas sea significativamente grande y por lo tanto que la temperatura de transición vítrea aumente. A medida que el SRO local aumenta, la barrera energética para la formación de fase amorfa disminuye, por consiguiente podemos explicar la mayor estabilidad de la fase amorfa de la aleación $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$ con base en un SRO mayor. Sin embargo, cuando el grado de SRO en el líquido excede cierto nivel, la habilidad para la formación vítrea disminuye [12]. Lo anterior explicaría el proceso de devitrificación de las aleaciones a medida que se adiciona Ge hasta llegar a $x=10$ en el que no existe una cantidad de fase amorfa considerable y por ende, ningún parámetro térmico asociado. También se demostró que este SRO varía con el contenido de metaloide, de hecho se encontró el rango de composición en el cual SRO es tolerable para que haya estabilidad de la fase amorfa en el sistema FeBSi [12]. La composición ideal para lo anterior fue de alrededor 20% (10% B, 10%Si) que corresponde a nuestra primera aleación estudiada, es decir la de mayor T_x y T_g (mayor estabilidad térmica).

De manera complementaria, la cinética de cristalización se evaluó para las aleaciones con $x=0$, $x=2.5$ y $x=5\%$ de contenido de Ge por medio de DSC en el modo de calentamiento continuo con el fin de obtener la energía de activación para la cristalización. La Figura 54 muestra las gráficas DSC para estas composiciones a diferentes velocidades de calentamiento. Se nota que para todos los casos, tanto la temperatura de cristalización como la de transición vítrea presentan una dependencia de la velocidad de calentamiento durante el calentamiento continuo. Lo anterior sugiere que el proceso de cristalización debe

considerarse como un proceso dependiente de la velocidad de calentamiento, por lo tanto éste proceso no se caracteriza por una temperatura crítica definida independiente de la velocidad de calentamiento.

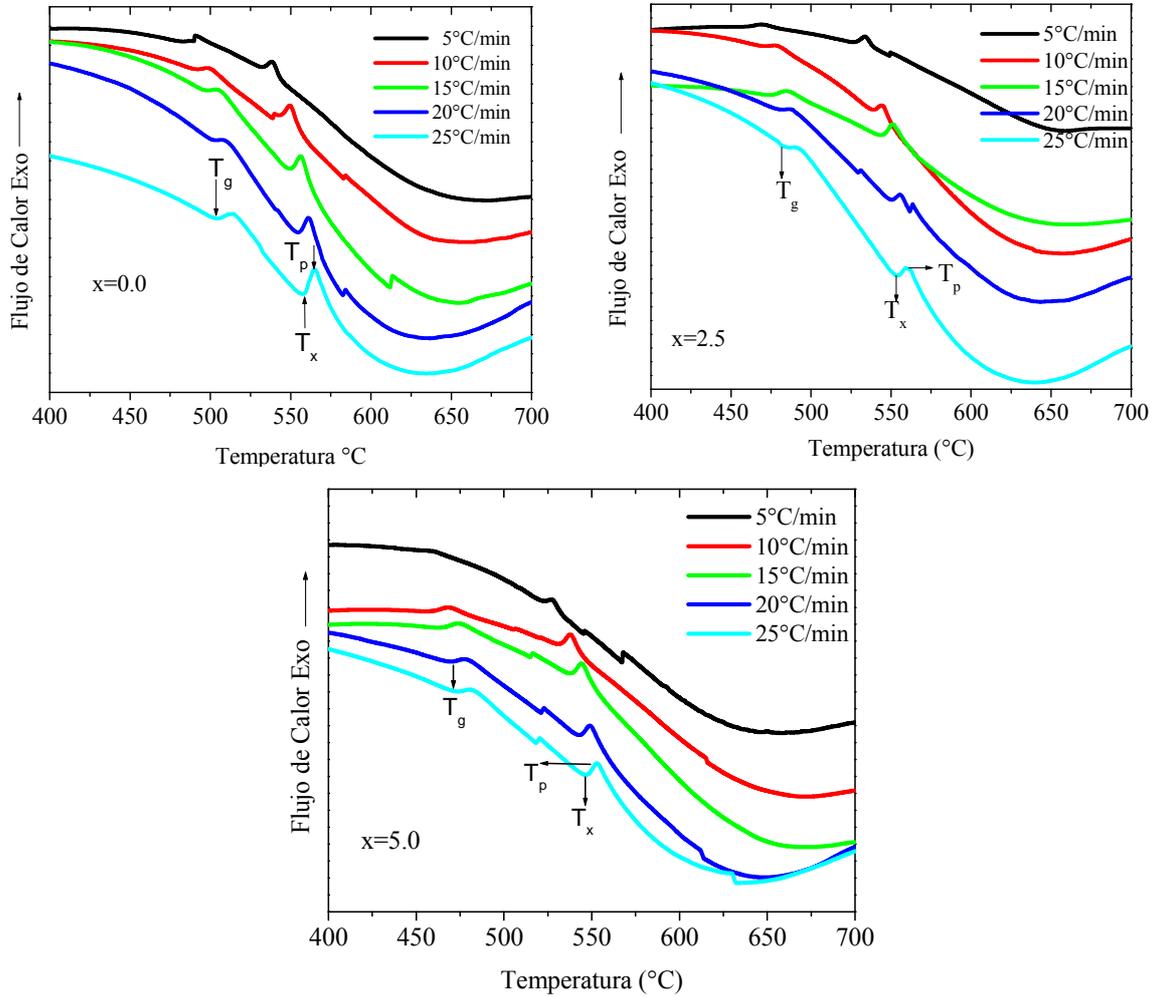


Figura 54. Curvas DSC de las aleaciones con $x=0, 2.5$ y 5% de Ge a diferentes velocidades de calentamiento.

La energía de activación efectiva para la cristalización E_c se evalúa mediante la ecuación de Kissinger [13]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p} + \text{constante} \quad (7.1)$$

donde β es la velocidad de calentamiento, R es la constante de los gases y T_p es la temperatura de pico.

Al graficar $\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right)$ versus $1/T$ se obtiene aproximadamente una línea recta, como se muestra en la Figura 55 para $x=0$. Con base en la pendiente de la gráfica de Kissinger, la energía de activación para la cristalización E_c para $x=0$ se calcula como 326.21 kJ/mol.

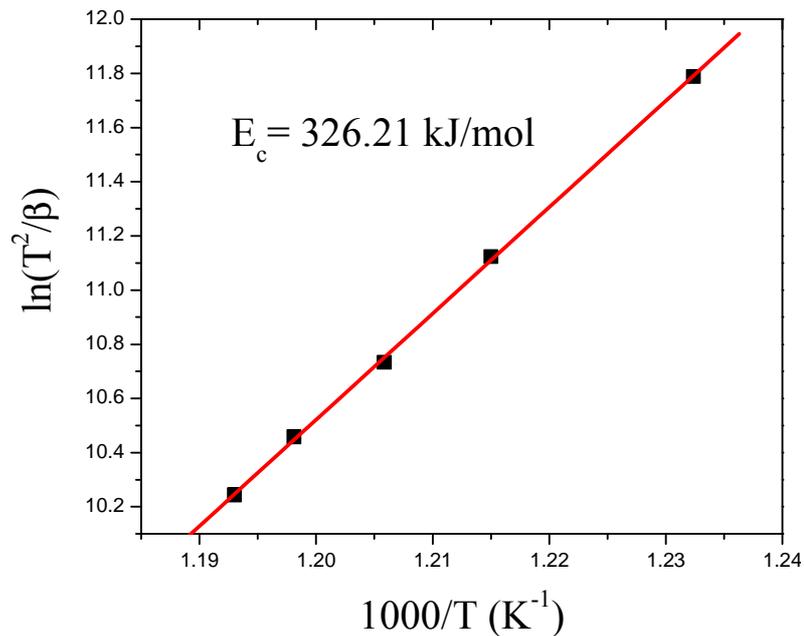


Figura 55. Gráfica Kissinger para $x=0\%$ de Ge, de cuya pendiente se obtiene la energía de activación para la cristalización E_C .

La Tabla 5 muestra los valores de E_C para $x=0$, 2.5 y 5.0% de Ge calculados de la misma forma. Se observa que la energía de activación para la cristalización disminuye a medida que aumenta el contenido de germanio, lo que comprueba el efecto del germanio en deteriorar la amorficidad de la aleación base $Fe_{80}B_{10}Si_{10}$, al indicar que conforme aumenta el contenido de Ge en las aleaciones se requiere menor energía para la formación de núcleos de cristalización. Los valores de E_C obtenidos para el sistema de aleación estudiada son similares a los reportados para otras aleaciones base Fe, por ejemplo para la aleación $Fe_{82}Si_2B_{16}$ se obtuvo un valor de 340 kJ/mol [14] y para la aleación $Fe_{73.5-x}Mn_xCu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ ($x=1, 3, 5, 7$) un valor correspondiente a 347 kJ/mol para $x=1$ [15]. Finalmente se recomienda comprobar los anteriores resultados en otros equipos DSC para darle mayor veracidad a los resultados reportados aquí.

Tabla 5. Energías de activación para la cristalización para cada aleación.

Composición xGe	E_C (kJ/mol)
0	326.21
2.5	324.05
5.0	297.87

7.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

7.2.1 Curvas de Magnetización

La Figura 56 muestra las curvas de magnetización que se obtuvieron para la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ en condiciones de colada (“as-cast”). Se observa en general un comportamiento magnéticamente suave, con campos coercitivos bajos ($H_c < 3 \text{ kA/m}$) en el que se alcanza fácilmente la saturación del material. La Figura 56b muestra los ciclos de histéresis para $x=0$, medidos con la aplicación del campo magnético perpendicular y paralelo al eje de la cinta amorfa. Se comprueba que el eje fácil de magnetización corresponde al eje longitudinal de la cinta, debido a que en este caso la saturación magnética se alcanza con la aplicación de un campo menor.

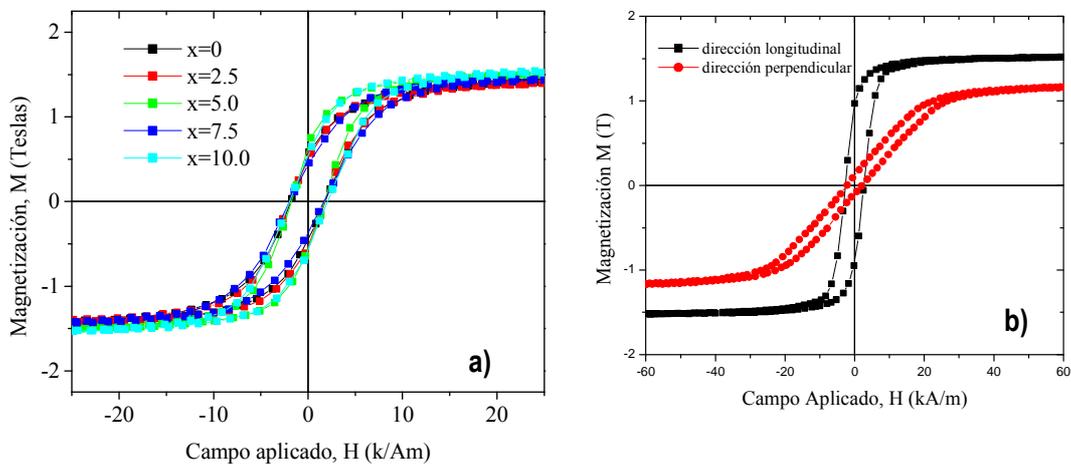


Figura 56. Curvas $M(H)$ para la serie de aleaciones amorfas $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ ($x=0$ a 10). a) curvas $M(H)$ en la dirección fácil de magnetización para todas las composiciones x de Ge. b) curvas $M(H)$ para $x=0$ en la que se comprueba la dirección de fácil magnetización. Estas curvas se corrigieron con el factor de desmagnetización $N_d=0.0028$ calculado mediante la aproximación a esferoide “prolate” [44].

La variación de los parámetros magnéticos con el contenido de Ge a saber, magnetización de saturación M_s y campo coercitivo H_c , se presentan a continuación:

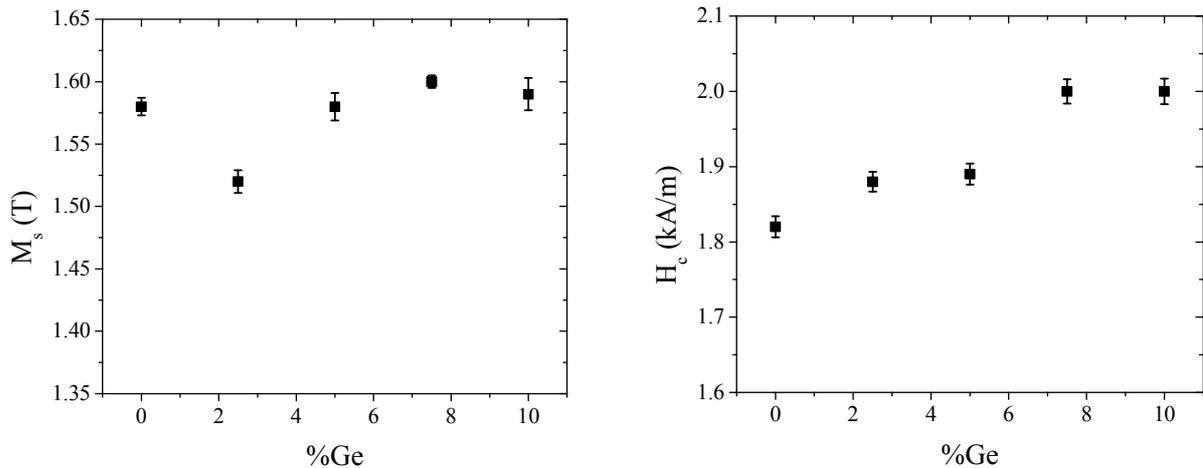


Figura 57. Variación de M_s y H_c con el contenido de germanio para cada aleación.

Se nota una clara dependencia de éstos parámetros con el contenido de germanio. Inicialmente la M_s cae al agregar Ge junto con un aumento en H_c , lo que sugiere un endurecimiento magnético del material. Posteriormente al seguir incrementando el contenido de Ge, tanto M_s como H_c aumentan a partir de $x=2.5$. Inicialmente el material es amorfo, es decir no existen defectos tales como dislocaciones, ni granos ni límite de granos asociados. A medida que las aleaciones cristalizan, los granos nanométricos observados por XRD y TEM (Sección 7.1) constituyen puntos de anclaje para el desplazamiento de las paredes magnéticas y por consiguiente, se provoca un aumento en H_c , el cual depende fuertemente de la microestructura [16]. Por lo tanto, lo anterior explicaría el alto valor de H_c de las aleaciones cristalizadas ($x=7.5$ y $x=10$) con respecto a las aleaciones amorfas ($x=0-2.5$).

7.2.2 Temperatura de Curie

En la Figura 58 se presentan las curvas TGA y se indican las temperaturas de Curie T_C de la serie de aleaciones amorfas bajo estudio. T_C se presenta cuando existe una pérdida de peso aparente ocasionada por la disminución en la atracción magnética entre la muestra y el imán (de 0.3 T) que se encuentra ubicado debajo de la termobalanza.

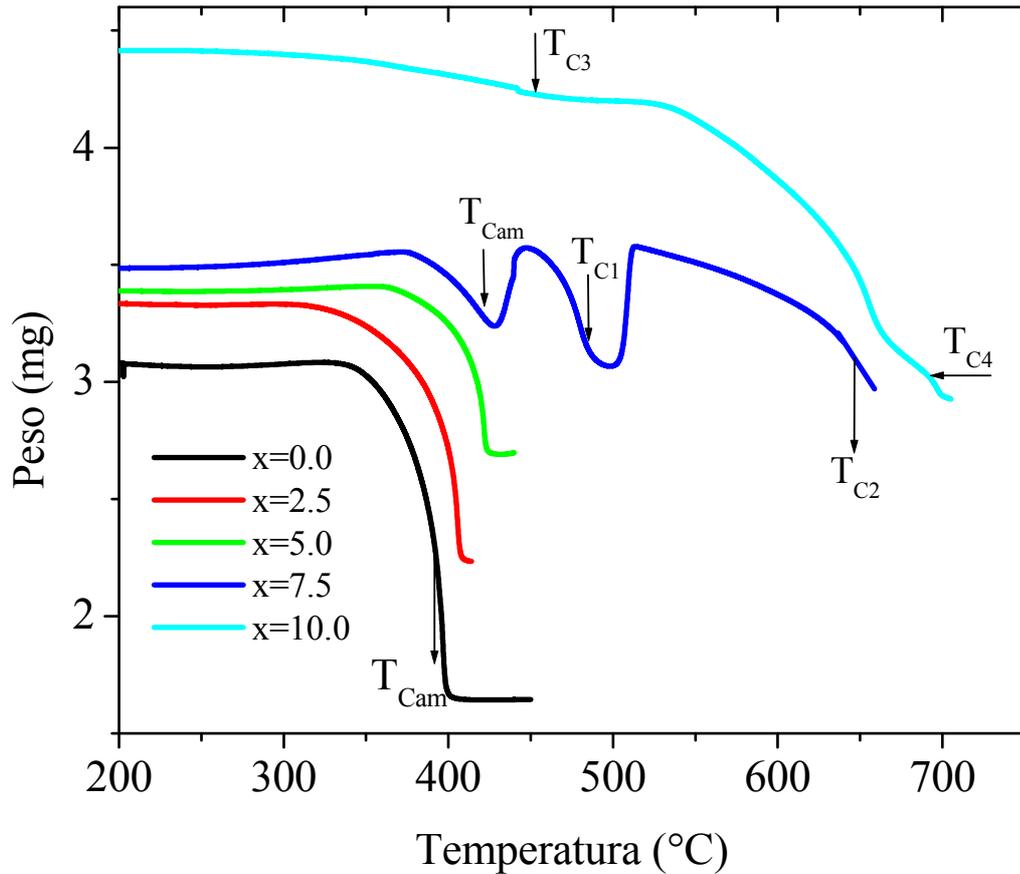


Figura 58. Curvas TGA para la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ ($x=0$ a 10).

En las composiciones iniciales se observa solo la temperatura de Curie de la fase amorfa, mientras que para $x=7.5$ y $x=10.0$ se presentan varias transiciones magnéticas que corresponden a las diferentes temperaturas de Curie de las fases magnéticas presentes (las temperaturas se hallaron mediante la primera derivada del peso con respecto a la temperatura, representadas por cada máximo encontrado en las gráficas dW/dT , Anexo 2). La primera de ellas a $x=7.5$ corresponde a la fase amorfa y se presenta a 421°C . Posteriormente se presenta otra transición magnética a $T_{C1} = 480^\circ\text{C}$ la cual puede ser atribuida a la fase cristalina $\text{Fe}_3(\text{Si},\text{Ge})$ en virtud de que la temperatura de Curie de la fase Fe_3Si es aproximadamente 530°C [17]. Finalmente a ésta composición se presenta también una última transición a 652°C que muy probablemente corresponderá a alguna otra fase $\text{Fe}-(\text{Si},\text{Ge})$ que se encuentra en menor proporción y que no pudo ser detectada en difracción de RX debido a la sensibilidad de ésta técnica (hasta 6%). En $x=10.0$ debido a que no existe fase amorfa considerable, la primera transición que se presenta a 450°C corresponde a la fase cristalina Fe_3Ge la cual presenta una temperatura de Curie T_{C3} de 470°C [18].

La Figura 59 muestra la variación de la temperatura de Curie de la fase amorfa en función del contenido de Ge. Se observa que aumenta progresivamente con el contenido de éste, es decir, el estado ferromagnético es más estable en función de la temperatura a medida que se adiciona Ge. Debido a que T_C depende fuertemente de la distancia entre los átomos de hierro, la cristalización progresiva del material conforme aumenta el contenido de Ge provoca un reagreglo del ordenamiento atómico, lo que a su vez resulta en

una alteración de la distancia interatómica, y por lo tanto una variación en la interacción de intercambio entre los átomos de Fe, lo que afecta la T_C . A ésta variación de las distancias interatómicas contribuye también el mayor radio atómico comparado con el del Si ($r_{Ge} = 0.124 \text{ nm}$ [2], $r_{Si} = 0.115 \text{ nm}$ [2]).

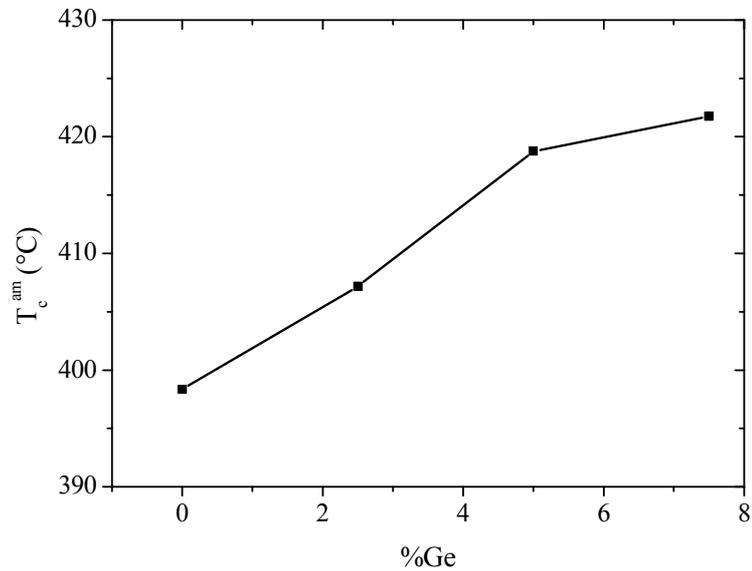


Figura 59. Temperatura de Curie de la fase amorfa para cada sistema de aleación en función del contenido de Ge.

7.2.3 Permeabilidad Magnética

El comportamiento de la permeabilidad compleja $\mu^* = \mu_{re} + i\mu_{im}$ para las aleaciones en estudio se determinó a partir de mediciones de impedancia compleja $Z = Z_{re} + iZ_{im}$ a través de la siguiente relación [19,20]:

$$\mu^* = G \left(\frac{iZ^*}{\omega} \right) \quad (7.2)$$

Donde G corresponde a un factor geométrico y ω a la frecuencia angular $=2\pi f$.

En la Figura 60 se ilustra el comportamiento de las componentes real e imaginaria de la permeabilidad compleja μ^* en función de la frecuencia f del campo aplicado $h_{ac} = 0.42 \text{ A/m}$ para la aleación $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$. Consideremos en primera instancia la componente real μ_{re} de μ^* . Se observa que la μ_{re} muestra un comportamiento constante tipo meseta para $f < 1 \times 10^5 \text{ Hz}$. Esta característica se asocia a la deformación reversible de paredes de dominio magnético como mecanismo de magnetización en materiales magnéticos blandos, por lo que el valor de permeabilidad se asocia con la permeabilidad inicial μ_{in} del material [19,20]. Conforme f aumenta, se observa una disminución progresiva de μ_{re} que corresponde a un proceso de relajación en el que la deformación reversible de las paredes de dominio magnético se va desfasando del campo h_{ac} hasta una frecuencia crítica conocida como "frecuencia de relajación", f_x , para la cual dicho mecanismo ya no permanece activo, dando paso a la rotación de espín como proceso de magnetización que posee la constante de tiempo adecuada para seguir las excitaciones de h_{ac} en intervalos de $f > f_x$.

Por su parte, la componente imaginaria μ_{im} de la misma Figura 60 se asocia con las pérdidas magnéticas del proceso de magnetización activo del material [19,20], siendo el máximo de μ_{im} coincidente con el valor f_x , el cual marca la relajación del mecanismo de magnetización ya mencionado. Para esta aleación $x=0.0$, $f_x = 744$ kHz.

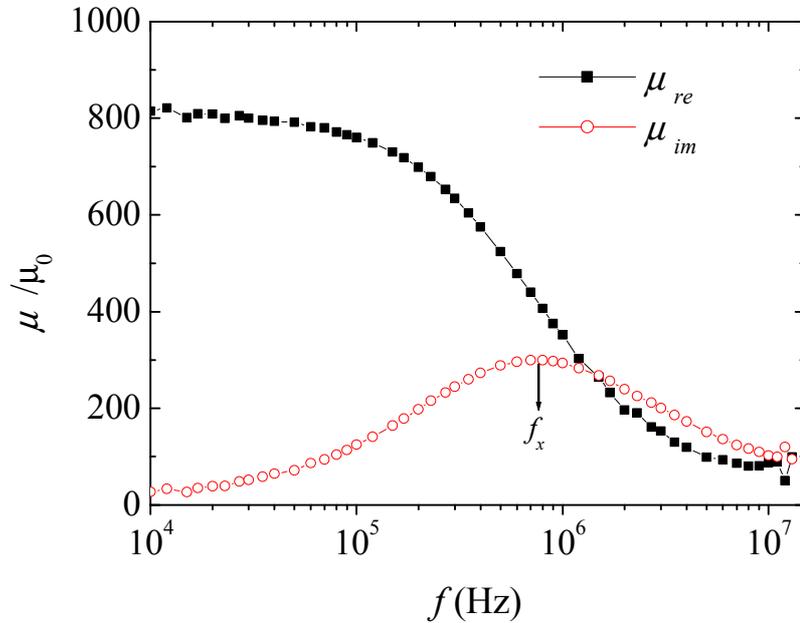


Figura 60. Componentes real e imaginaria de la permeabilidad compleja μ^* como función de la frecuencia f del campo aplicado $h_{ac} = 0.42$ A/m para la aleación $Fe_{80}B_{10}Si_{10}$

Ahora bien, cuando se aplica en la aleación $Fe_{80}B_{10}Si_{10}$ un h_{ac} de intensidad mayor como el que se indica en la Figura 61 ($h_{ac} = 1.69$ A/m), la componente real de μ^* sigue un comportamiento distinto para $f < 3 \times 10^5$ Hz, ya que en lugar de observarse la meseta de la Figura 60, se presenta ahora una clara dependencia de μ_{re} con f , aunada a un aumento significativo para $f < 4 \times 10^4$ Hz. Este incremento notable de μ_{re} , se puede explicar en términos de un mecanismo de magnetización, que implica el desplazamiento irreversible de las paredes de dominio magnético por efecto de la intensidad del campo h_{ac} [20,21]. Este desplazamiento irreversible, da lugar al proceso de histéresis en el material, el cual de hecho también presenta una relajación, como se puede ver en la misma Figura 61 para el intervalo de f que va de 4×10^3 Hz a 4×10^4 Hz, en el que se observa una disminución progresiva de μ_{re} conforme aumenta f hasta un valor crítico conocido como "frecuencia de relajación de histéresis" f_x^h , que marca la relajación de dicho proceso, dando paso a la deformación reversible de pared descrita en la Figura 60 como mecanismo de magnetización activo, para el intervalo de f que va de 4×10^4 a 1×10^6 Hz. La componente imaginaria μ_{im} por su parte, muestra un comportamiento consistente con la sucesión de los mecanismos de magnetización ya descritos, ya que presenta dos máximos a f creciente que corresponden la f_x^h y a f_x respectivamente. Para esta aleación se tienen los siguientes valores: $f_x^h = 10$ kHz y $f_x = 744$ kHz. El hecho de que $f_x^h \ll f_x$, refleja la considerable diferencia entre las constantes de tiempo características de cada mecanismo de magnetización. Las pérdidas de histéresis, representadas por el área bajo la curva

del primer máximo, son mayores que las pérdidas por deformación reversible de pared (área bajo la curva del segundo máximo).

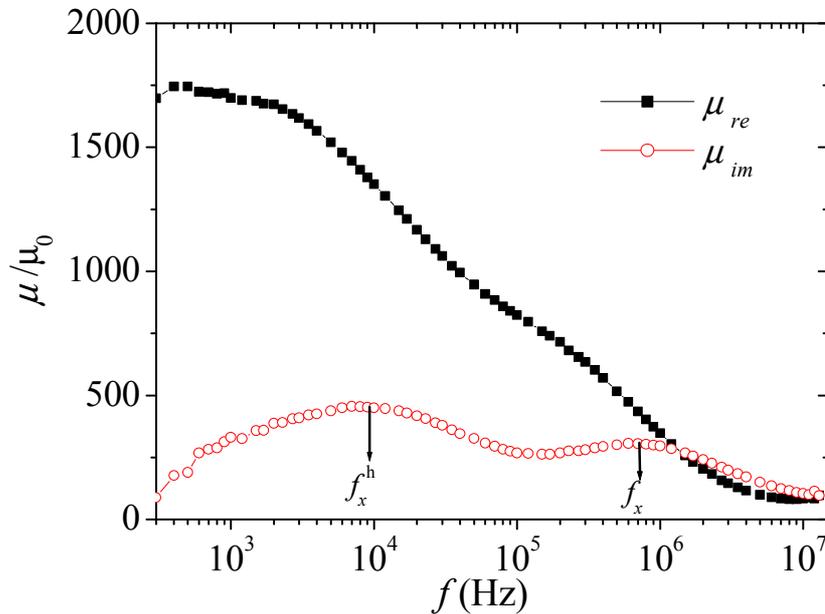


Figura 61. Componentes real e imaginaria de la permeabilidad compleja μ^* como función de la frecuencia f del campo aplicado $h_{ac} = 1.69$ A/m para la aleación $Fe_{80}B_{10}Si_{10}$.

En la Figura 62a se ilustra el efecto del contenido x de Ge sobre la componente μ_{re} para la serie $Fe_{80}B_{10}Si_{10-x}Ge_x$ para una intensidad de campo aplicado $h_{ac} = 0.42$ A/m. Como ya se mencionó, a esta intensidad de h_{ac} se tiene como mecanismo de magnetización para $f < 3 \times 10^5$ Hz, la deformación reversible de pared de dominio magnético, misma que se manifiesta como proceso activo para todas las composiciones x . De hecho, μ_{re} presenta una leve disminución inicial entre $x=0$ y $x=2.5$ (de 800 a 600) para después recuperarse (a $\mu_{re} = 750$) en $x=5.0$ y aumentar ligeramente a $x=7.5$, para finalmente disminuir considerablemente a $x=10.0$ ($\mu_{re} = 250$). De manera inversa, la componente imaginaria (Figura 62b) sigue un patrón de aumento inicial en el valor de f_x de 744 kHz a 1500 kHz para disminuir posteriormente a $f_x = 1000$ kHz y finalmente aumentar hasta $f_x = 4000$ kHz.

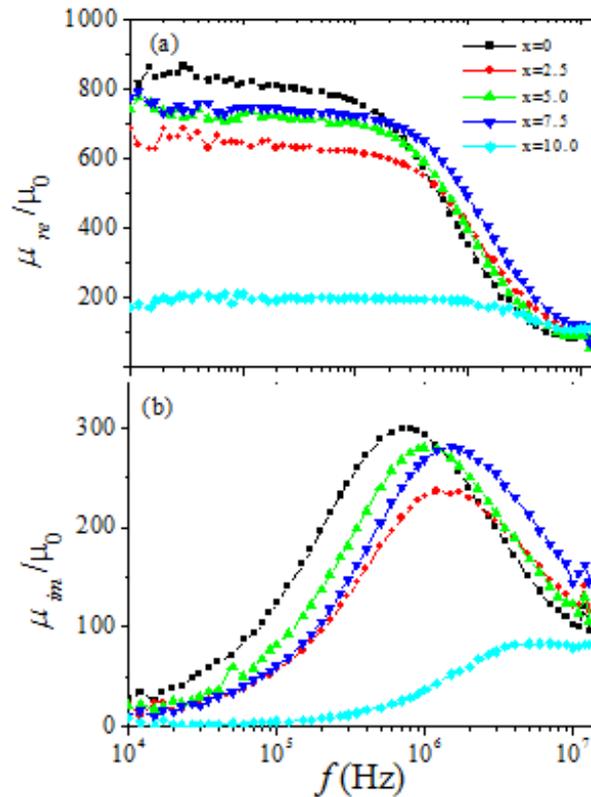


Figura 62. Comportamiento de las componentes real (a) e imaginaria (b) de la permeabilidad compleja para la serie $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ con $h_{ac}=0.42 \text{ A/m}$

De manera más ilustrativa se presenta la variación de la permeabilidad inicial μ_{in} en el régimen en función del Ge a campo $h_{ac}=0.42 \text{ A/m}$ (Figura 63) y de manera complementaria la variación de la frecuencia de relajación f_x con el contenido de Ge. De estas gráficas se observa que μ_{in} disminuye ligeramente entre $x=0$ y $x=2.5$, para luego aumentar hasta $x=7.5$. Para $x=10.0$ se presenta una clara disminución. Por su parte, la f_x presenta un comportamiento inverso. Esta variación de la μ_{in} es consistente con la tendencia de los valores de la M_s determinados por la técnica VSM (Figura 57), ya que también se observó una disminución inicial entre $x=0.0$ y $x=2.5$, seguida de un aumento para $x=5.0$ y $x=7.5$. Esto se debe a la proporcionalidad directa entre ambas propiedades, es decir [22]:

$$\mu = \frac{M_s}{K_{eff}} \quad (7.3)$$

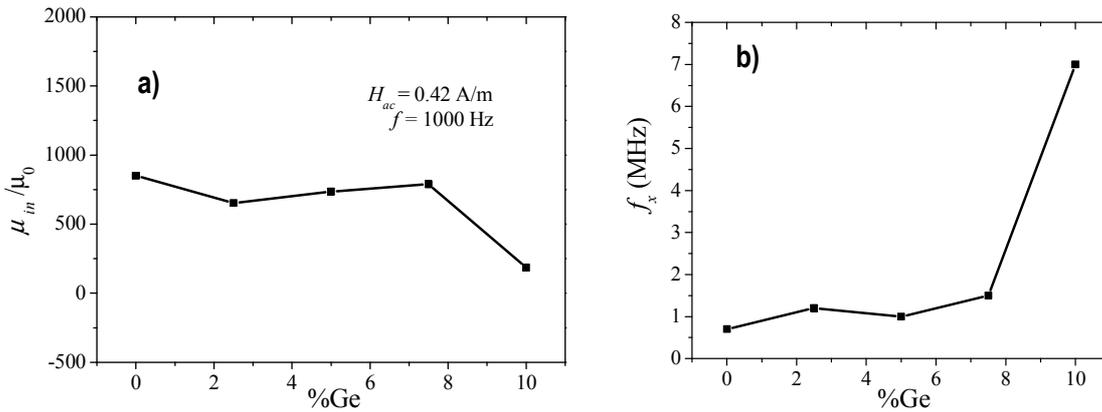


Figura 63. Permeabilidad real (a) y frecuencia de relajación (b) en función del contenido de Ge de la serie de aleaciones Fe₈₀B₁₀Si_{10-x}Ge_x con $h_{ac} = 0.42$ A/m.

La cristalización progresiva observada para contenidos de Ge $5.0 \leq x \leq 7.5$ no parece afectar sensiblemente el comportamiento de μ_{re} , debido al tamaño de grano nanométrico observado (Sección 7.1). Por su parte, en $x=10.0$, la cristalización generalizada de la muestra es causante de la reducción considerable en el valor de μ_{re} .

Respecto a la frecuencia de relajación, Figura 63b (frecuencia a la cual la pared se hace incapaz de seguir el campo aplicado), se observa que en general aumenta con el contenido de Ge, presentándose para $x=10\%$ de Ge el valor máximo de f_x , como consecuencia de la cristalización de la muestra, la cual implica paredes de dominio magnético más cortas y por tanto, constantes de tiempo menores ($f_x \approx 1/\tau_0$).

Por otro lado, la anisotropía magnetoelástica K_{eff} de las aleaciones, la cual surge del acoplamiento magnetoelástico entre la magnetostricción λ_s de las aleaciones y los esfuerzos residuales acumulados en el material durante el proceso de solidificación ultrarápida (estos esfuerzos surgen del hecho de que el enfriamiento en la técnica de "melt spinning" no ocurre de manera homogénea, sino más bien de forma diferencial: la parte del fundido que entra primero en contacto con el sustrato de enfriamiento -el disco giratorio de cobre macizo- se templea antes que la parte superior de la cinta que se va formando durante el proceso [21,23]) se ve afectada también por la incorporación progresiva del Ge, como lo ilustran las curvas espectroscópicas $\mu_{re}(f)$, $\mu_{im}(f)$ para $h_{ac} = 1.69$ A/m (Figura 64), en las que el mecanismo de histéresis de la aleación con $x=0$, desaparece súbitamente para $x \geq 2.5$ como resultado de una K_{eff} mayor, la cual dificulta considerablemente el desplazamiento de paredes de dominio magnético. En el caso de la μ_{re} (Figura 64a), la curva se hace constante para $f < 3 \times 10^5$ Hz y $x \geq 2.5$, es decir, se suprime el desplazamiento de paredes de dominio magnético dejando solo la deformación reversible de pared como mecanismo de magnetización activo para la misma intensidad de campo h_{ac} . Complementariamente, las curvas de la componente μ_{im} (Figura 64b) pasan de presentar dos máximos (f_x^h y f_x para $x=0$) a uno solo (f_x únicamente para $x \geq 2.5$).

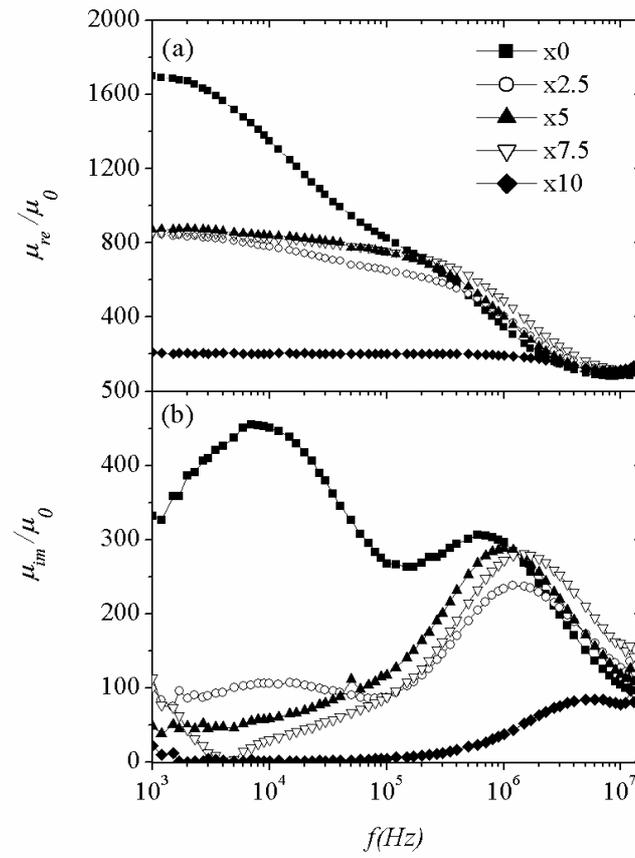


Figura 64. Comportamiento de las componentes real (a) e imaginaria (b) de la permeabilidad compleja para la serie $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ con $h_{ac} = 1.69 \text{ A/m}$.

7.2.4 Resonancia Ferromagnética (RFM)

Las cantidades físicas que se pueden deducir de un espectro típico de resonancia ferromagnética ($\frac{dP}{dH}$ vs H) son las siguientes (a) el campo de resonancia H_{res} (definido como el campo al que ocurre la resonancia, gráficamente en donde la curva $\frac{dP}{dH}$ vs H intercepta el eje x), (b) el ancho de línea pico a pico ΔH_{pp} (definido como la diferencia de campos entre los extremos de la curva $\frac{dP}{dH}$ vs H) y (c) el campo de anisotropía H_k (definido por $H_k \simeq \frac{(H_{res}^{\parallel v} - H_{res}^{\parallel h})}{2}$ con $H_k \ll 4\pi M_s$ [24-26], $H_{res}^{\parallel v}$ y $H_{res}^{\parallel h}$ son los campos de resonancia en la orientación 1 y 2 respectivamente). La Figura 65 señala éstos parámetros para el espectro correspondiente a $x=0$ para la orientación 2.

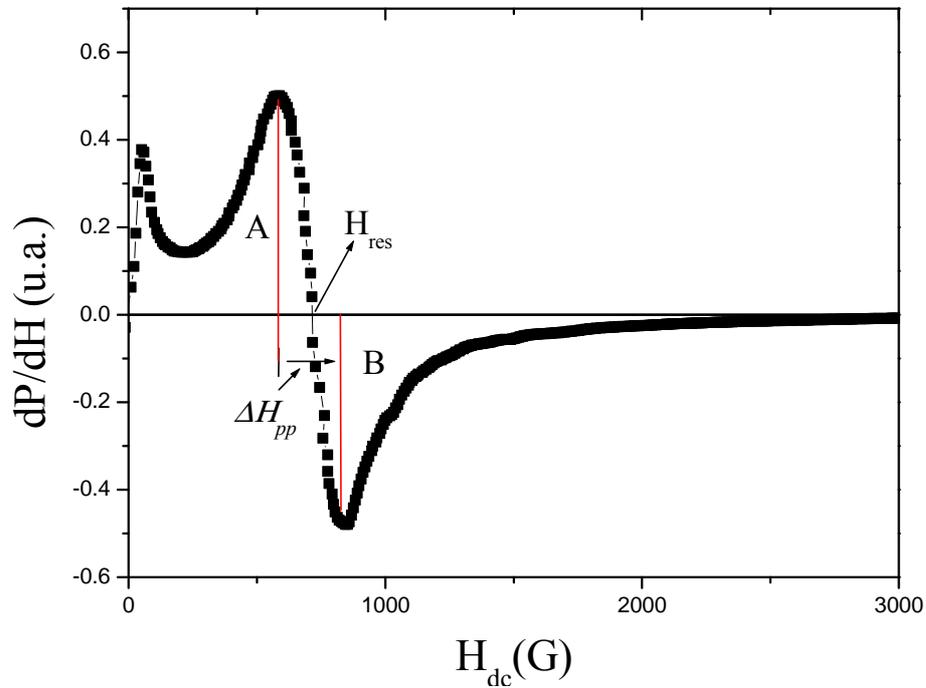


Figura 65. Espectro ferromagnético correspondiente a $x=0$ para la orientación 2, en la que se señalan los parámetros H_{res} y ΔH_{pp} .

Como ya se mencionó, la respuesta resonante se analizó en dos orientaciones. A continuación se presentan los resultados para la orientación 2 debido a que ésta resultó ser la dirección que coincide con el eje de fácil magnetización:

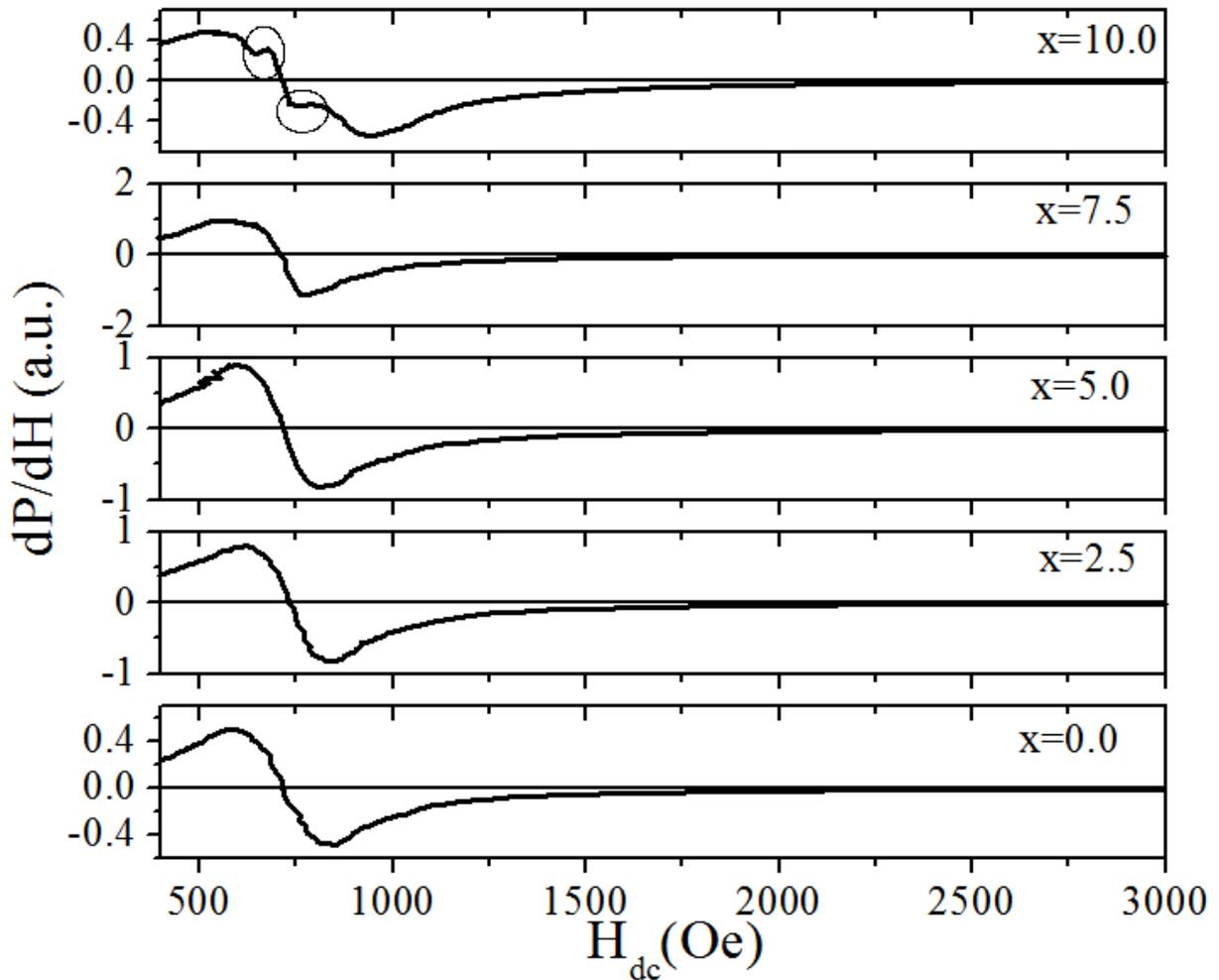


Figura 66. Resonancia ferromagnética para el sistema de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ en la orientación 2.

En todos los espectros, se observa que en el caso de ésta orientación, se detecta sólo un modo de absorción resonante alrededor de $H=720$ Oe correspondiente a la aleación amorfa hasta $x=7.5\%$ de Ge. A pesar de que en $x=7.5\%$ existen nanocristales, éstos nanocristales están embebidos en la matriz amorfa y su respuesta resonante se acopla con la matriz amorfa resultando al final una sólo respuesta, en éste caso la anisotropía que predomina es la anisotropía de forma. Lo anterior se explica con base en el modelo de Herzer [27], en el que se plantea que existe un acomplamiento de las anisotropías de la fase amorfa y la fase nanocristalina resultado en una sólo respuesta magnética. Para $x=10\%$, se obtienen dos absorciones resonantes a campos cercanos de 651 Oe y 750 Oe (Figura 66) lo que indica la presencia de la fase nanocristalina magnética Fe_3Ge identificada en la sección 7.1 que al igual que la fase amorfa, satisface las condiciones de resonancia, pero en éste caso hay un desacoplamiento entre la absorción de resonancia de los nanocristales con la matriz amorfa, indicando que la anisotropía es distinta para cada fase, predominando ahora la anisotropía magnetocristalina de dichas fases cristalinas.

Por otra parte, para la orientación 1, se obtuvieron los siguientes espectros ferromagnéticos:

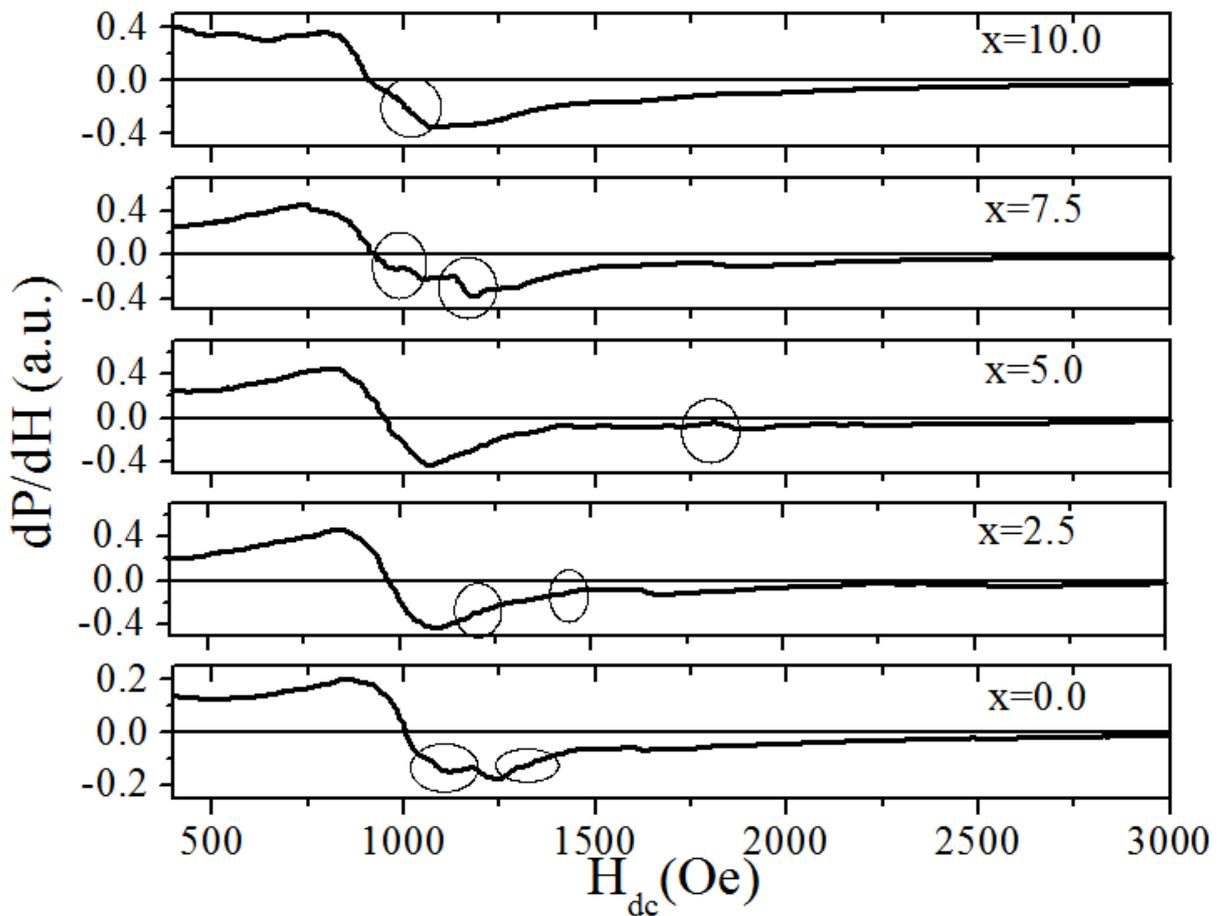


Figura 67. Resonancia Ferromagnética para cada sistema de aleación en la orientación 1.

Los espectros de resonancia ferromagnética para la orientación 1 resultan ser más complejos respecto a los espectros en la orientación 2. Los espectros están compuestos de una señal principal o envolvente correspondiente a la fase amorfa y otros modos particulares de absorción en el intervalo de campo de 1000 a 2000 Oe correspondiente a los nanocristales que se superponen en la envolvente final de la resonancia ferromagnética de la fase amorfa. Las variaciones de la forma de línea de resonancia en la orientación 1, con respecto a la orientación 2, sugieren que las propiedades magnéticas de los nanocristales son sensibles a la geometría debido a que la condición de resonancia se satisface en campos diferentes para las distintas contribuciones de fases magnéticas, logrando así detectar, la presencia de éstas fases magnéticas por el desacoplamiento en resonancia ferromagnética. En el caso de $x=7.5\%$, se observan hasta tres fases diferentes que satisfacen las condiciones de resonancia, lo cual coincide plenamente con las transiciones magnéticas registradas por TGA (Figura 58). Suran y colaboradores [28] propusieron un modelo de acoplamiento de intercambio interfacial para explicar las propiedades magnéticas relacionadas con los nanocristales, según el cual el estado magnético de los nanocristales está determinado por su volumen y por la "rigidez" de intercambio interfacial. Los modos de resonancia correspondiente a los nanocristales son las resonancias individuales de los nanocristales, con un volumen menor que cierto valor crítico y por lo tanto poseen un estado superparamagnético intrínseco. El tiempo de relajación del estado

superparamagnético [28], puede describirse por medio de la ecuación: $\tau_R = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right)$, donde K es la anisotropía total, V es el volumen de la partícula, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. A temperatura ambiente, $\tau_R=10^2$ s, $\tau_0=10^{-9}$ s, [29], por lo tanto el diámetro crítico D_c de las partículas de la fase Fe (Si,Ge) (considerando $K=8 \times 10^3$ J/m³ [30], $k_B=1.38 \times 10^{-23}$ J/K y $T=295$ K) es de $D_c = 29$ nm. Este valor de D_c es superior a los tamaños de los nanocristales observados para $x=10$ (Figura 50), por lo tanto podemos suponer que una gran parte de los nanocristales Fe (Si, Ge) presentes en las aleaciones son superparamagnéticos. La aparición o desaparición de los modos de resonancia es debido a la transición de fase de ferro- a un estado cercano de superparamagnetismo de los nanocristales. Este comportamiento también sugiere que la anisotropía de la matriz amorfa es diferente a la anisotropía de los nanocristales, lo que provoca un desacoplamiento de las fases magnéticas y en consecuencia, la condición de resonancia se satisface a diferentes campos magnéticos.

Las Tablas 6, 7, 8 y 9 resumen los parámetros más importantes obtenidos de los espectros de resonancia ferromagnética para cada orientación.

Tabla 6. Valores de H_{Res} , M_s para la serie de aleaciones $Fe_{80}B_{10}Si_{10-x}Ge_x$ en la Orientación 1 (O1)

Parámetro	x=0	x=2.5	x=5.0	x=7.5	x=10.0
H_{Res} (Oe)	1012,95	965,31	937,73	912,66	902,63
$4\pi M_s$ (T)	1.02	1.10	1.11	1.15	1.16

Tabla 7. Valores de H_{Res} , M_s para la serie de aleaciones $Fe_{80}B_{10}Si_{10-x}Ge_x$ en la Orientación 2 (O2)

Parámetro (O2)	x=0	x=2.5	x=5.0	x=7.5	x=10.0
H_{Res} (Oe)	712,08	744,67	709,57	699,54	717,09
$4\pi M_s$ (T)	1.52	1.44	1.53	1.55	1.51

Tabla 8. . Valores de H_k para la serie de aleaciones $Fe_{80}B_{10}Si_{10-x}Ge_x$

Parámetro	x=0	x=2.5	x=5.0	x=7.5	x=10.0
H_k (Oe)	150,44	110.32	114.08	106.56	92.77

Tabla 9. Valores de M_s obtenido por VSM para la serie de aleaciones $Fe_{80}B_{10}Si_{10-x}Ge_x$

Parámetro	x=0	x=2.5	x=5.0	x=7.5	x=10.0
M_s (T) (VSM)	1.58	1.52	1.58	1.60	1.55

A pesar de que ambas mediciones se hicieron a $\theta = 0^\circ$, (es decir la rotación de espines ocurre dentro del plano y está restringida al ancho de la cinta), se observa de la Tabla 6 que los valores de H_{res} son mayores en todas las composiciones para la orientación 1 y que disminuye progresivamente con la sustitución de Ge, es decir, el campo magnético necesario para que exista la RFM se hace cada vez menor. Lo anterior demuestra que el eje fácil de magnetización está en el eje longitudinal de las muestras favorecido en la orientación 2, y en consecuencia, H_{res} disminuye y M_s aumenta. En el caso de la O2, H_{ac} es perpendicular al eje fácil de magnetización, por lo que la precesión del espín tiene una amplitud menor que en el caso de la orientación O1 (H_{ac} paralelo al eje fácil), lo que resulta en el aumento de M_s .

Por otro lado, es posible calcular la M_s a partir de las curvas RFM por medio de las siguientes consideraciones: La condición de resonancia para una placa plana infinita, donde el eje fácil coincide con el eje longitudinal es [31]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = 4\pi M_z H_z + H_z^2 \quad (7.4)$$

Donde $\omega = 2\pi f_0$ es la frecuencia angular, γ es la razón giromagnética para el electrón libre (17.60 MHz/G), $M_z = M_s$ y $H_z = H_{res}$ (condición de resonancia).

A partir de la ecuación 1 se determinó el valor de M_s para cada orientación y para cada composición (Tabla 6 y Tabla 7). Se observa que la dependencia de M_s con el contenido de Ge en las medidas de RFM coincide con los resultados previamente observados en las medidas de magnetización en bulto (VSM) (Figura 57). Al comparar los valores de M_s obtenidos a partir de RFM (Tabla 6) y medidas en campo DC (VSM) (Tabla 9), se observan valores menores para el caso de las medidas RFM. Una explicación posible a esta discrepancia surge del mismo hecho que explica el efecto de magnetoimpedancia gigante (GMI): A frecuencias altas la profundidad de penetración del campo de microondas en materiales conductores se limita a una capa superficial de la muestra que es sensible al campo externo AC. En éste caso la magnetización de saturación es una magnetización "efectiva" (es decir, la de la fracción del material que es afectado por el campo externo AC) lo que conlleva a un valor más bajo en M_s [32].

La Figura 68 muestra la variación del ancho de línea ferromagnético ΔH_{pp} y del campo de anisotropía H_k , con el contenido de Ge. De la Figura 68a se observa que el ancho de línea ferromagnética ΔH_{pp} para la aleación con mayor contenido de germanio $Fe_{80}B_{10}Ge_{10}$ son los más altos de todo el sistema de aleaciones, lo que comprueba que la adición progresiva de Ge deteriora las propiedades magnéticas suaves y el ancho de línea ferromagnética, ya que ΔH_{pp} está relacionado con la anisotropía total del material y con los tiempos de relajación [33]. Para contenidos de Ge menores de $x=7.5\%$ la anisotropía total depende principalmente de la anisotropía inducida por esfuerzos en la fase amorfa. Para $x=10\%$ de Ge, la aleación es cristalina y por ende, la contribución de la anisotropía magnetocristalina a la anisotropía total se hace considerablemente mayor, lo que resulta como ya se vió, en un campo coercitivo mayor y un ΔH_{pp} mayor, comparado con la aleación completamente amorfa a $x=0$.

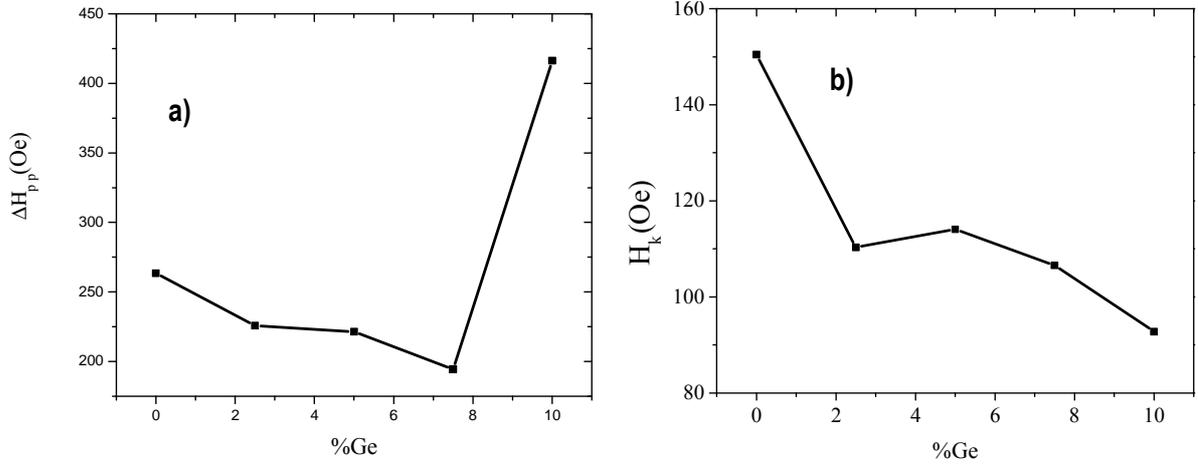


Figura 68. Variación de ΔH_{pp} , H_k , en función con el contenido de Ge.

Con respecto a la variación del campo de anisotropía H_k con el contenido de germanio (Figura 68b), se observa que se presenta el valor mayor de H_k para la aleación amorfa $Fe_{80}B_{10}Si_{10}$. Este hecho se explica de la siguiente manera. Se sabe que el campo magnético efectivo H_{eff} influye en la dinámica de la RFM a partir de la ecuación de movimiento del momento angular por unidad de volumen $\frac{dJ}{dt} = M \times H$ [31] donde $H = H_{eff}$ y a su vez [34]:

$$H_{eff} = H_{ap} + H_{in} \quad (7.5)$$

El campo H_{eff} incluye el término H_{ap} que corresponde al campo magnético aplicado y el H_{in} que representa al campo interno. A su vez H_{in} contiene como contribuciones predominantes el campo de desmagnetización H_D y el campo de anisotropía H_k [34]. H_D es el mismo para todas las aleaciones debido a que todas presentan la misma geometría. Por su parte, el campo de anisotropía total incluye la anisotropía debida a esfuerzos residuales, la anisotropía de forma y la magnetocristalina, siendo ésta nula para las aleaciones completamente amorfas. El hecho de que H_k disminuya progresivamente conforme aumenta el contenido de germanio, es indicativo de que el eje de fácil magnetización ha dejado de ser el eje de la cinta y además de que la contribución debida a la anisotropía por esfuerzos, va disminuyendo y se incrementa la anisotropía magnetocristalina cuya dirección preferencial es aleatoria.

Otro parámetro importante a considerar en mediciones de RFM es la relación de asimetría A/B de la línea de resonancia ferromagnética (Figura 65) [35], es decir, la relación de alturas entre el pico positivo (A) y del pico negativo (B). Esta asimetría involucra el efecto de piel en resonancia ferromagnética (efecto Dyson) [36] de la siguiente forma: La penetración de profundidad de piel δ_s depende de la resistividad del material ρ , de la permeabilidad magnética absoluta μ , y de la frecuencia angular aplicada ω [37]:

$$\delta_s = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu}}$$

El cociente entre δ_s y el espesor de la cinta θ define el parámetro λ [36]:

$$\lambda = \theta / \delta$$

Según Dyson y colaboradores [36], la relación de asimetría A/B de la línea de resonancia ferromagnética depende fuertemente de λ . En una línea Lorentziana, se espera que la línea de resonancia ferromagnética sea simétrica, es decir, que la magnitud del pico positivo y del pico negativo sean iguales (A/B=1). De hecho, para muestras delgadas, considerando las direcciones x y y infinitas, es decir el volumen varía de $0 \leq z \leq \theta$ [36] tales que:

$$\lambda \leq 4 \text{ ó } \theta \leq 4\delta$$

la línea de absorción de resonancia ferromagnética debe presentar una forma equivalente a la línea simétrica Lorentziana.

Por otro lado, la relación A/B también está relacionada con la conducción del material. Si la relación resulta en un valor de 1, significa que no existe conducción eléctrica, por el contrario, si ésta relación es menor que 1, implica conducción de los centros absorbentes [35].

Los parámetros θ , δ_s , λ y A/B para la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ en la orientación O2 se presentan en la Tabla 10 para una frecuencia de 13 MHz

Tabla 10. Parámetros θ (espesor de la cinta), ρ (resistividad), δ_s (penetración de profundidad de piel), λ y cociente A/B para la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ en la orientación O2.

Composición	θ (μm)	ρ ($\mu\Omega\text{m}$)	δ_s (μm)	λ	A/B
x=0	40.2	1.57	17.57	2.28	1.04
x=2.5	37.4	1.67	16.64	2.24	0.97
x=5.0	46	1.92	19.31	2.38	1.10
x=7.5	45	1.95	18.75	2.40	0.85
x=10.0	47	1.24	14.16	3.31	0.90

De la Tabla 10 se observa que los valores de los cocientes A/B a lo largo de las composiciones de la serie $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ indican una ligera desviación de una línea Lorentziana ideal (A/B =1.0), como se ilustra en la Figura 66. Además, los cambios en A/B, permiten establecer que los centros absorbentes de resonancia ferromagnética que participan dentro de procesos difusivos, cambian. Lo anterior, es debido a la presencia de fases nanocristalinas de Ge, que modifican las características eléctricas del material (valores diferentes de A/B para cada aleación).

REFERENCIAS

1. B.D. Cullity, S.R. Stock, Elements of X-ray Diffraction (3rd ed.), Prentice Hall, NJ, USA (2001) pp 99
2. O.N. Senkov, D.B. Miracle, Materials Research Bulletin 36 (2001), pp. 2183
3. D. Muraca, V.J. Cremaschi. J. Magnet and Magnetic Mat 311 (2007) 618-622.
4. J.A. Moya, V.H. Cremaschi. Physica B 389 (2007) 159-162.
5. A. Inoue, J. Seon Gook.. Materials Transactions, JIM 36 (1995) 10
6. T.A. Waniuk, J. Schroers, W.L. Johnson. Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 1213–1215
7. A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka. Acta Mater. 49 (2001) 2645–2652.
8. S. Baéz. Microestructura, propiedades magnéticas y mecánicas de aleaciones amorfas y compuestas FeBSi aleadas con elementos de transición. (2011) Tesis. México d.f.
9. Binary Alloys Phase Diagrams, (1986). American Society for Metals
10. D.S. Kanibolotsky, O.A. Bieloborodova. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 71 (2003) 583-591.
11. H.S. Chen, Acta Metall. 24 (1976) 153.
12. H.S. Ko, J.Y. Chang. Materials Letters 58 (2004) 1012– 1016
13. H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702.
14. M. Zakharenko, M. Babich. J. Magnet and Magnetic Mat 304 (2006) e721–e723
15. N. Bayri, T. Izgi. J. Non-Cryst. Solids 355 (2009) 12–16
16. R. Valenzuela. J. Magnet and Magnetic Mat 294 (2005) 239–244
17. Y. Kishi, M. Kumano, Characterization of Fe₃Si/Si Schottky Contact for Future Spin-Transistor Fukuoka 819-0395, Japan
18. J W Drijver, S G Sinnema J. Phys. F: Metal Phys. 6. (1976) 11.
19. R.Valenzuela, 369 (2004) pp. 40
20. R. Valenzuela, I.Betancourt (Ed), “The frequency response of magnetic materials, Magnetic Materials: Current topics in amorphous wires, hard magnetic alloys, ceramics, characterization and modeling”; Research SignPost, Kerala, India, (2007), pp.1
21. M. De Yong, J. Sietsma, M.Th. Rekveldt, A. Van den Beukel, J. Appl Phys. 81 (1997), pp. 6000.
22. H. Chiria, I. Ciobotaru, J. Magnet and Magnetic Mat 124 (1992), pp. 277-284.
23. M. Tejedor, J.A. García, J. Carrizo, L. Elbaile, J. Mat. Scienc. 32 (1997), pp. 2337
24. S.Kaul, V. Siruguri J. Phys.: Condens. Matter 4 (1992) 505
25. S.Kaul, V. Siruguri J. Phys. F: Met. Phys. 17 (1987) L25
26. K Ounadjela, G Suran, F Machizaud Phys. Rev. B 40 (1989) 570
27. G. Herzer, IEEE Trans. Magn., 25 (1989) 3327
28. G. Suran, H. Ouahmane. J. Appl. Phys. 91, 10
29. C.L Chien, J. Appl. Phys. 69 (1991) 5267
30. Magnetism and Metallurgy, edited by A. Berkowitz and E. Kneller (Academic, New York, 1969)
31. Kittel. Physical Review, 73 (1948) 2
32. M. Domínguez, J.M. García-Beneytez, M. Vázquez, S.E. Lofland and S.M. Bhagat, J. Magn. Magn. Mater. 249 (2002) 117
33. R. Lubna Shah, X.Fan. J. Appl Phys 107 (2010) 09 D909
34. J Chappert, J M D Coey. J. Phys. F: Metal Phys., 11 (1981) 2727-44

35. H. Kodera, *Journal of the Physical Society of Japan* 28 (1970) 1
36. F.J. Dyson, *Phys. Rev.* 98 (1958) 349
37. R. Nicula, M. Stir, *Scripta Materialia* 60 (2009) 120-123
38. G. Herzer, L. Varga, *JMMM* 215/216 (2000) 506
39. G. Herzer, *JMMM* 294 (2005) 99.
40. P. Kwapulin´ski, Z. Stok"osa. *J. Magnet and Magnetic Mat* 320 (2008) e778–e782
41. A.L. Greer, *Mater. Sci. Eng. A* 304–306 (2001) 68
42. U. Wolff, N. Pryds, E. Johnson, J.A. Wert, *Acta Mater.* 52 (2004) 1989
43. Liqun Ma, L. Wang. *Materials Research Bulletin*, 34 6 (1999) pp. 915–920,
44. B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison- Wesley, Reading, MA, (1972), pp. 49.

CONCLUSIONES

- El germanio afecta significativamente la habilidad para la formación vítrea de las aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ ($x=0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0$) debido a que se observa una cristalización progresiva a partir de un contenido crítico de Ge ($x=5.0$). Lo anterior se comprobó a partir de los valores decrecientes observados para la temperatura de cristalización y de la disminución de energía de activación para la cristalización, la cual pasó de 326 kJ/mol para la aleación completamente amorfa a 297 kJ/mol de la aleación con $x=5.0$.
- Las propiedades magnéticas son altamente sensibles al contenido de Ge, debido a la influencia de la cristalización en la formación, deformación y desplazamiento de las paredes magnéticas, lo que se refleja principalmente en la notoria disminución de μ_{in} de 860 a 180 entre $x=0$ y $x=10$ y en el amortiguamiento del desplazamiento de paredes magnéticas conforme aumenta el contenido de Ge. De la misma manera, las propiedades magnéticas intrínsecas como la M_s y T_C resultaron muy dependientes de la concentración de Ge.
- Las medidas de RFM permitieron la determinación de las direcciones fáciles de magnetización, así como el acoplamiento de fases magnéticas nanocristalinas y amorfas y la determinación de propiedades intrínsecas del material (H_K y M_s). El acoplamiento de las fases nanocristalinas y amorfa coincidió con la dirección fácil de magnetización, mientras que H_K disminuyó progresivamente conforme el contenido de Ge aumenta en las aleaciones.

Conclusiones Complementarias (Ver Anexos 3 y 4)

- Se notó una clara influencia de los tratamientos térmicos en las propiedades magnéticas, principalmente al tamaño de grano resultante de cada tratamiento y su efectividad en el anclaje de las paredes magnéticas. En general, la máxima permeabilidad magnética se obtuvo para temperaturas de 400°C y tiempos de 5 minutos.
- La dureza de las aleaciones depende del contenido de Ge y del grado de cristalización de las aleaciones, alcanzándose para la aleación más cristalina ($x=10$) un valor de dureza Vickers de 1141.

ANEXO 1 DIAGRAMAS DE FASES [9]

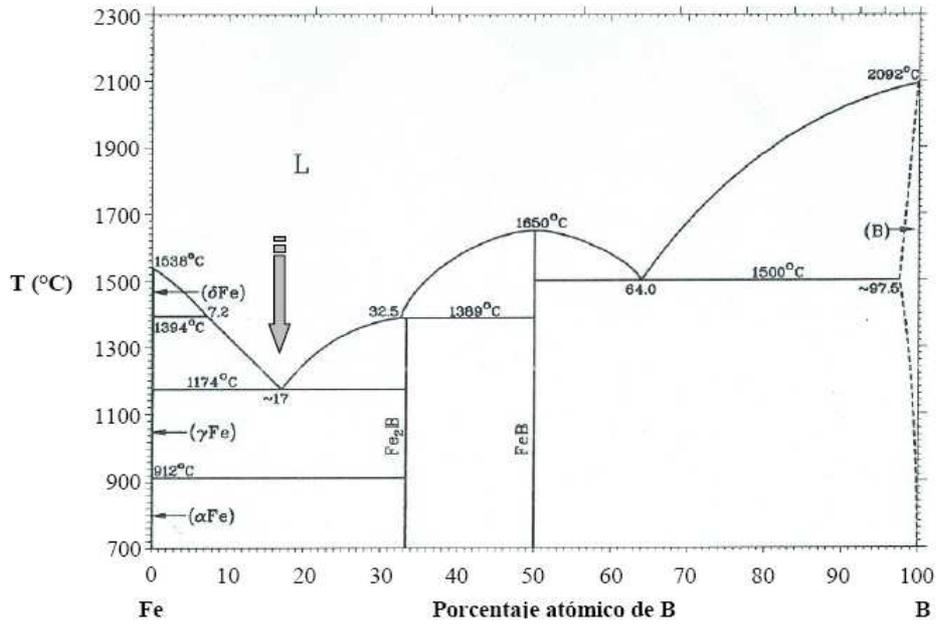


Figura 69. Diagrama de fase para el sistema binario Fe-B.

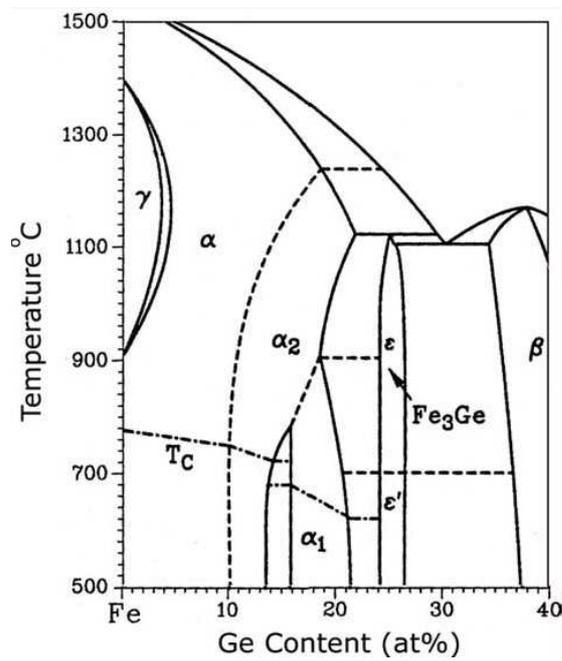


Figura 70. Diagrama de fase para el sistema binario Fe-Ge.

ANEXO 2: DETERMINACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE CURIE

1. $x=0.0$

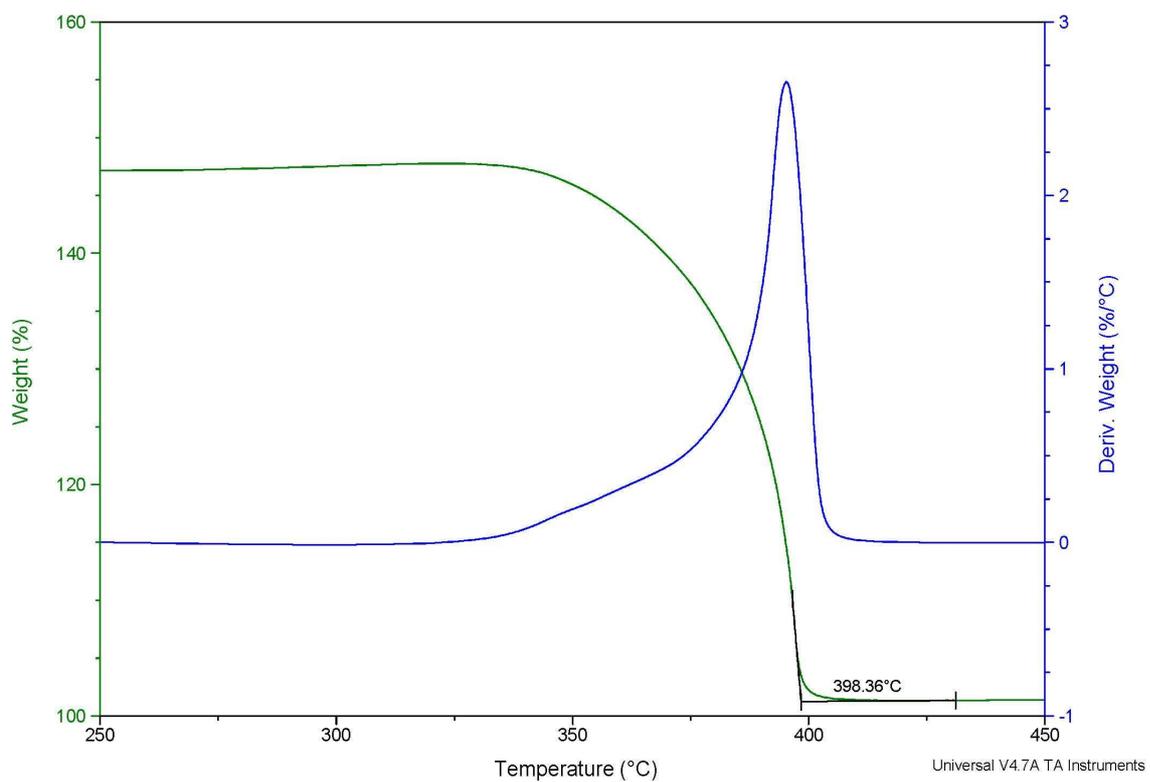
Sample: Ge-0
Size: 3.1020 mg
Method: Ramp

TGA

File: F:\TMA\DIANA\Ge0 analysis

Run Date: 01-Feb-2011 10:36

Instrument: TGA Q500 V20.8 Build 34



2. x=2.5

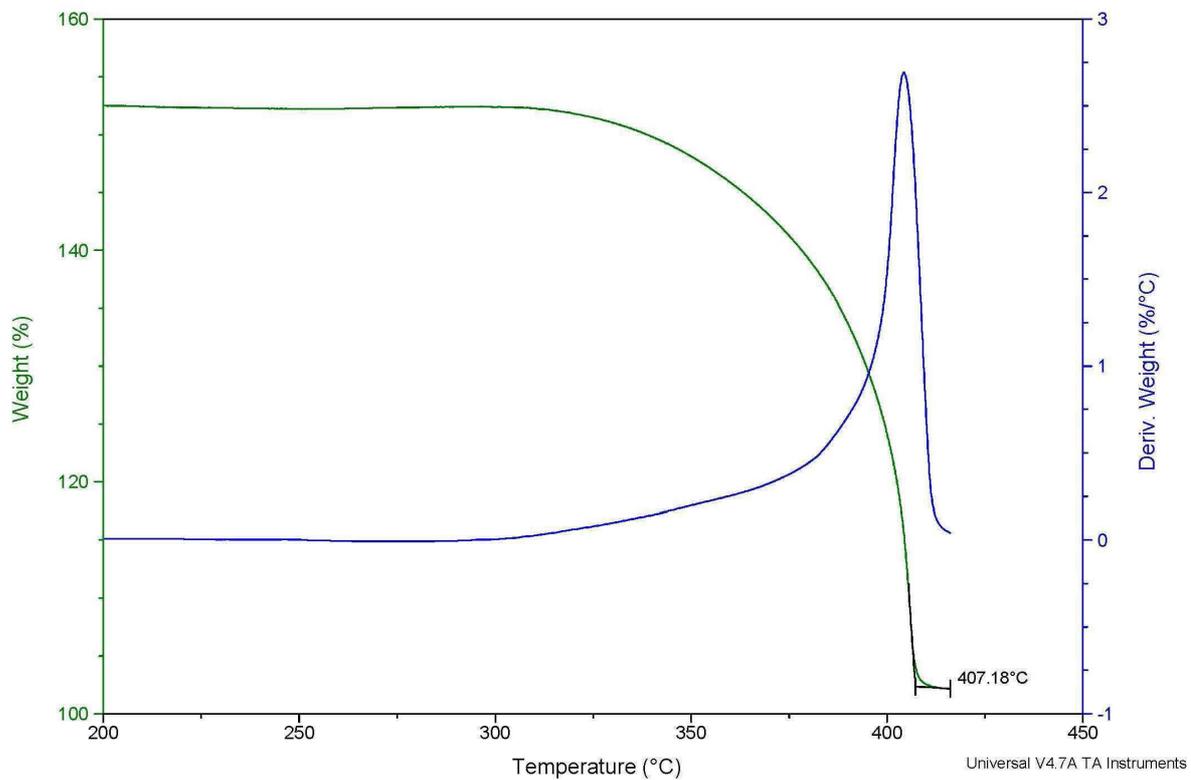
Sample: Ge-25
Size: 2.1860 mg
Method: Ramp

TGA

File: F:\TMA\DIANA\Ge25.004 analysis

Run Date: 01-Feb-2011 15:56

Instrument: TGA Q500 V20.8 Build 34



3. x=5.0

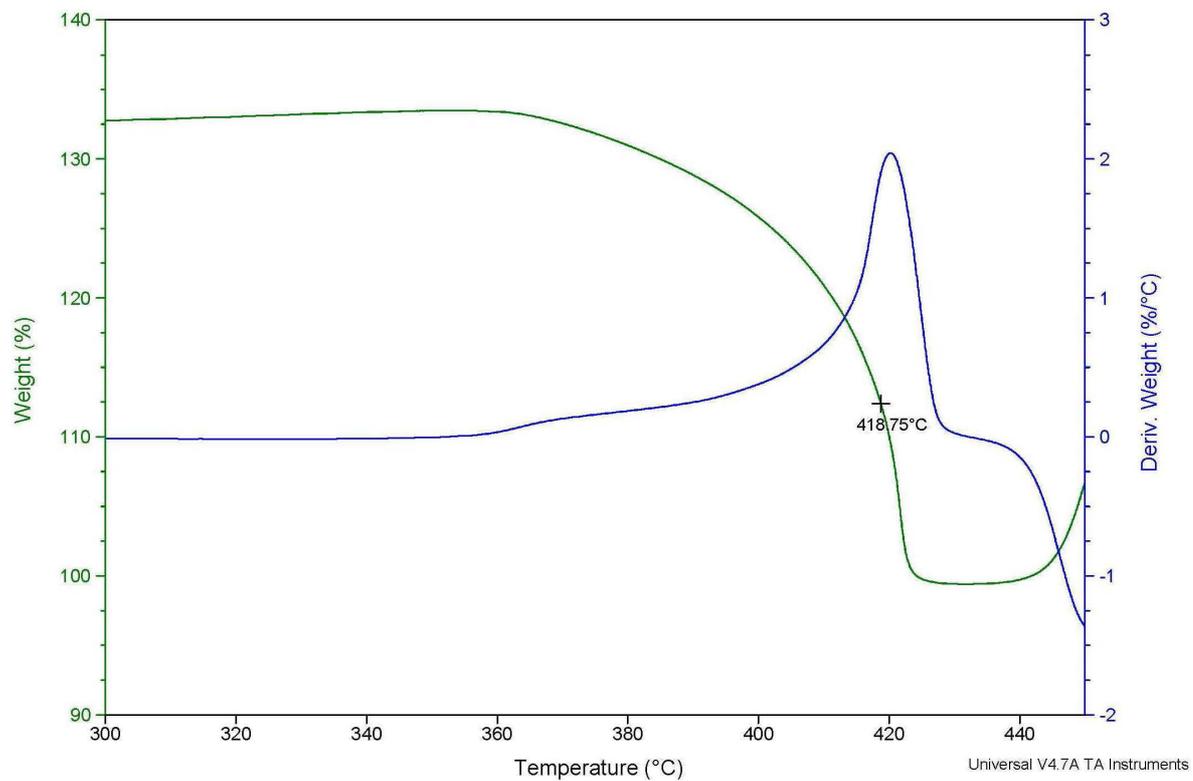
Sample: Ge-5
Size: 2.1040 mg
Method: Ramp

TGA

File: F:\TMA\DIANA\Ge5.analysis

Run Date: 01-Feb-2011 19:23

Instrument: TGA Q500 V20.8 Build 34



4. x=7.5

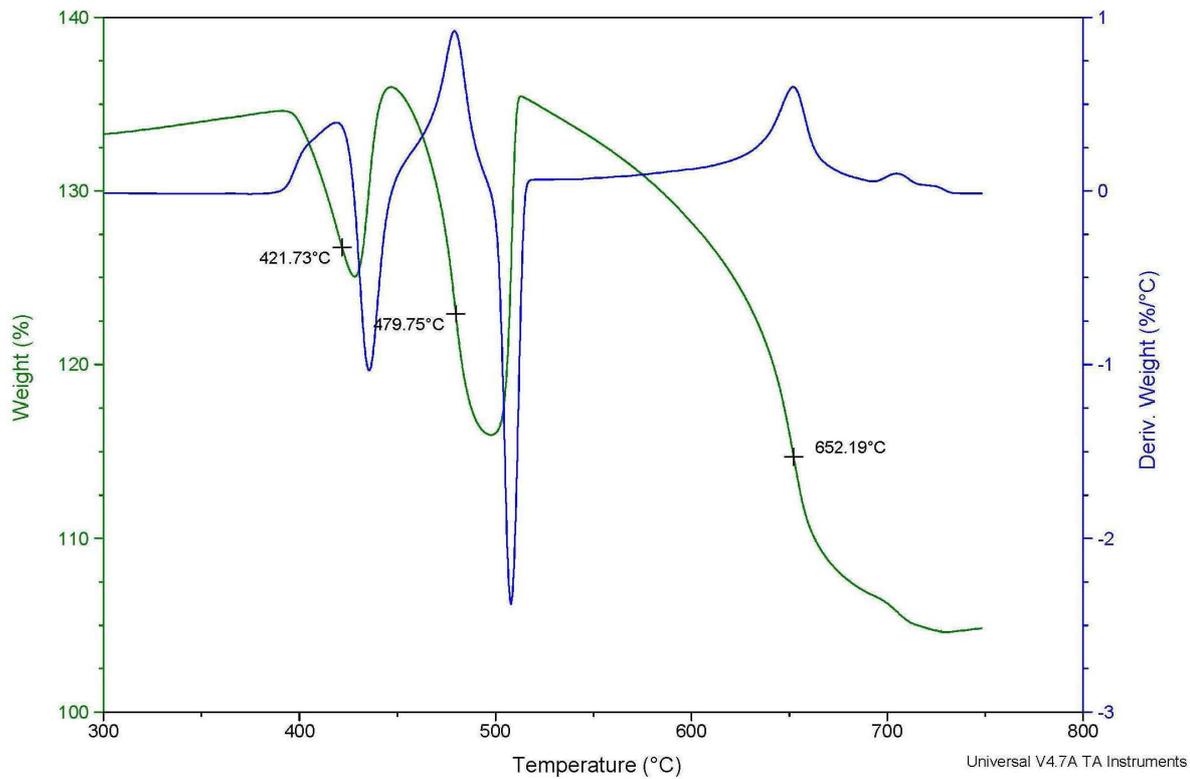
Sample: Ge-75
Size: 1.7310 mg
Method: Ramp

TGA

File: F:\TMA\DIANA\Ge75b.007

Run Date: 02-Feb-2011 19:17

Instrument: TGA Q500 V20.8 Build 34



5. x=10.0

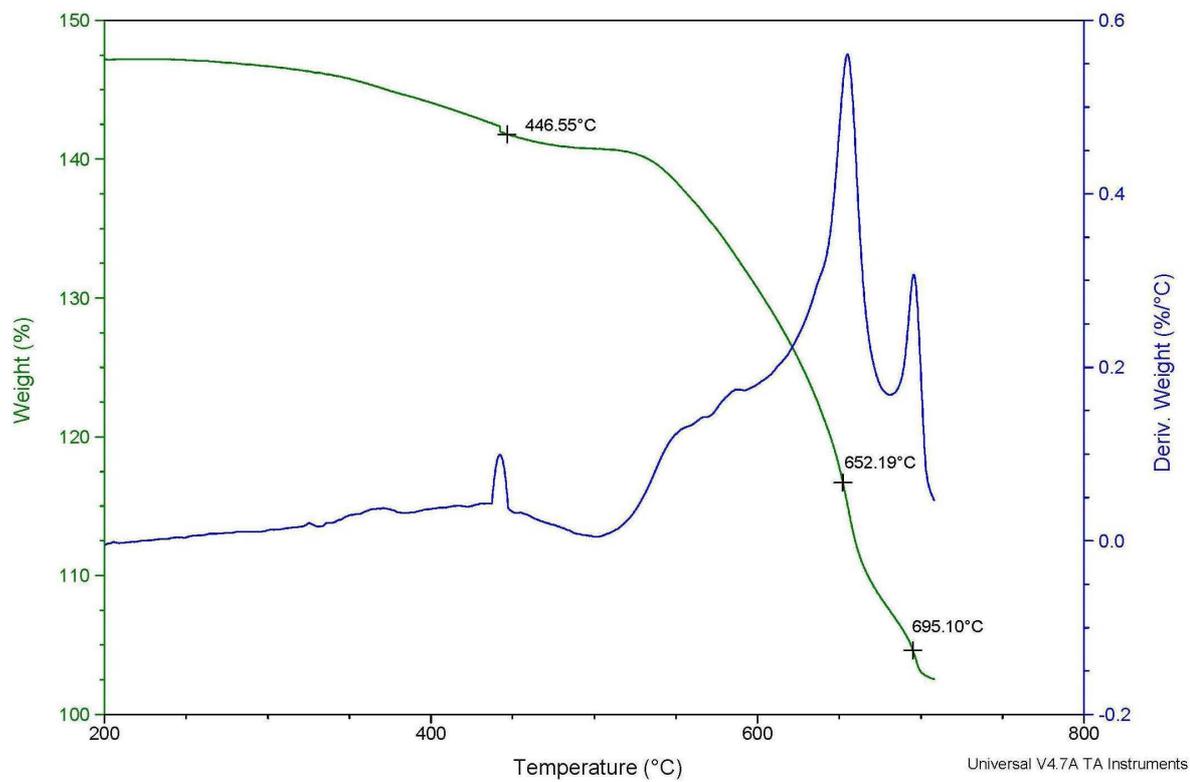
Sample: Ge-10
Size: 3.3390 mg
Method: Ramp

TGA

File: F:\TMA\DIANA\Ge-10.001

Run Date: 02-Feb-2011 12:22

Instrument: TGA Q500 V20.8 Build 34



ANEXO 3: TRATAMIENTO TÉRMICO (TT)

El efecto de tratamientos térmicos (TT) variables en la microestructura y la permeabilidad magnética de la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ en estado "as-cast" se monitoreó mediante las técnicas de microscopía de transmisión y espectroscopía de inductancia.

Los TT se fijaron a cuatro temperaturas (300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C) con tiempos variables de duración para todas las composiciones. A continuación se presenta la microestructura de la aleación amorfa $x=0$ a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, 300 y 500°C a un tiempo de 5 min, por considerarse un tiempo crítico.

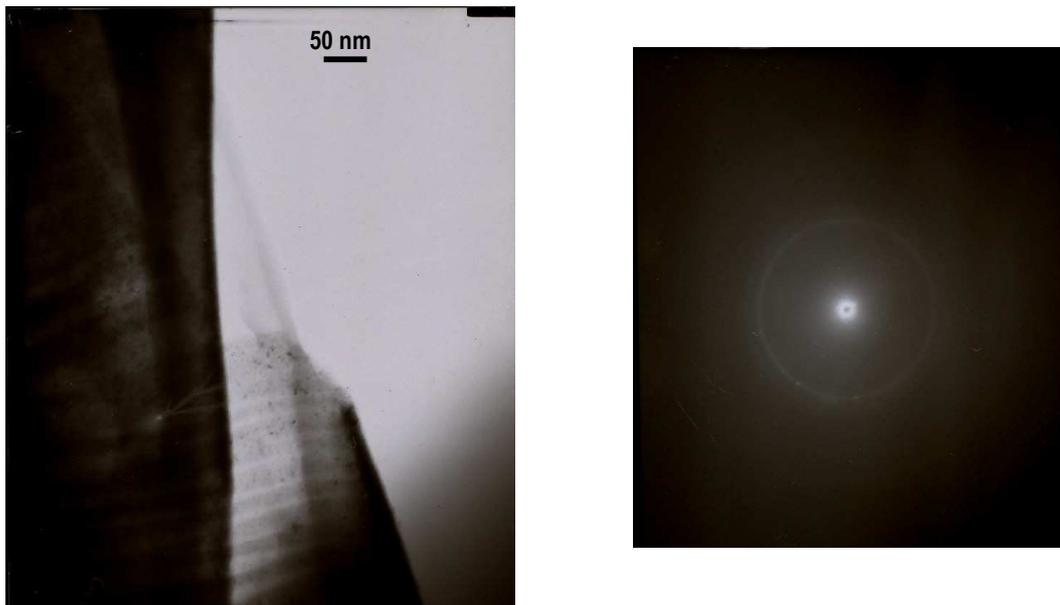


Figura 69. Micrografía TEM para la aleación amorfa $x=0$ con 5 minutos de tratamiento térmico a 300 °C a) campo claro, b) Patrón de difracción. Comienza la formación de nanocristales del orden de 2 a 3 nm.

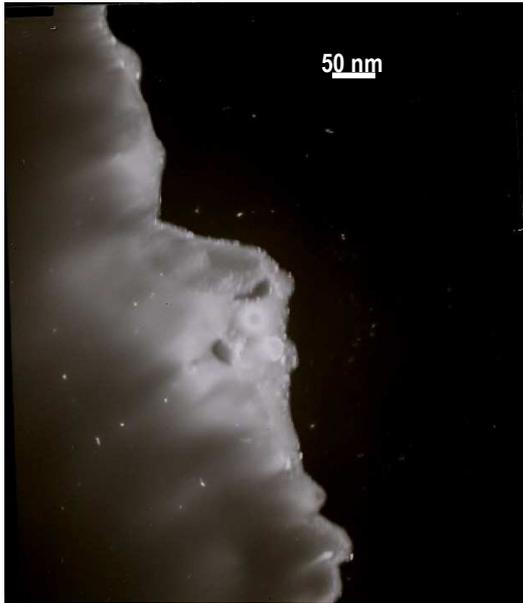
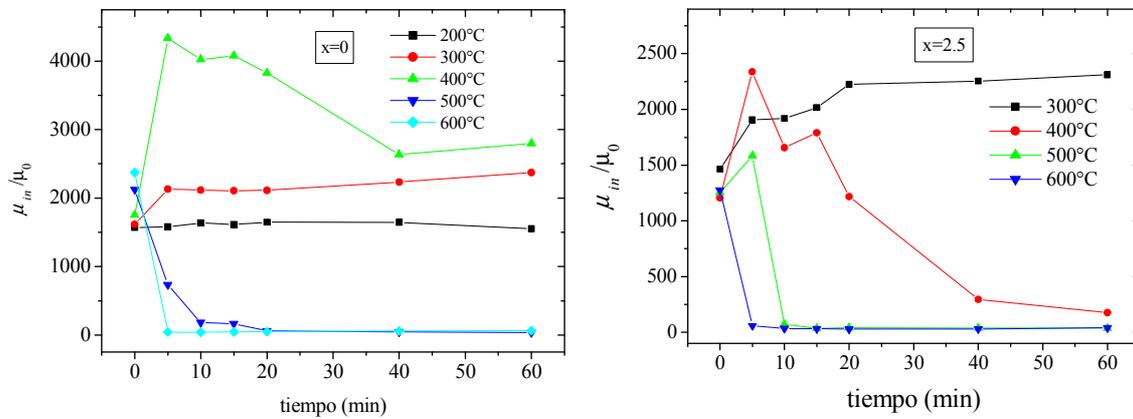


Figura 70. Micrografía TEM para la aleación amorfa $x=0$ con 5 minutos de tratamiento térmico a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ a) campo oscuro, b) Patrón de difracción. Se observan nanocristales que en general presentan tamaños del orden de 10 nm .

La influencia de los TT en la μ_{in} se muestra en la Figura 71



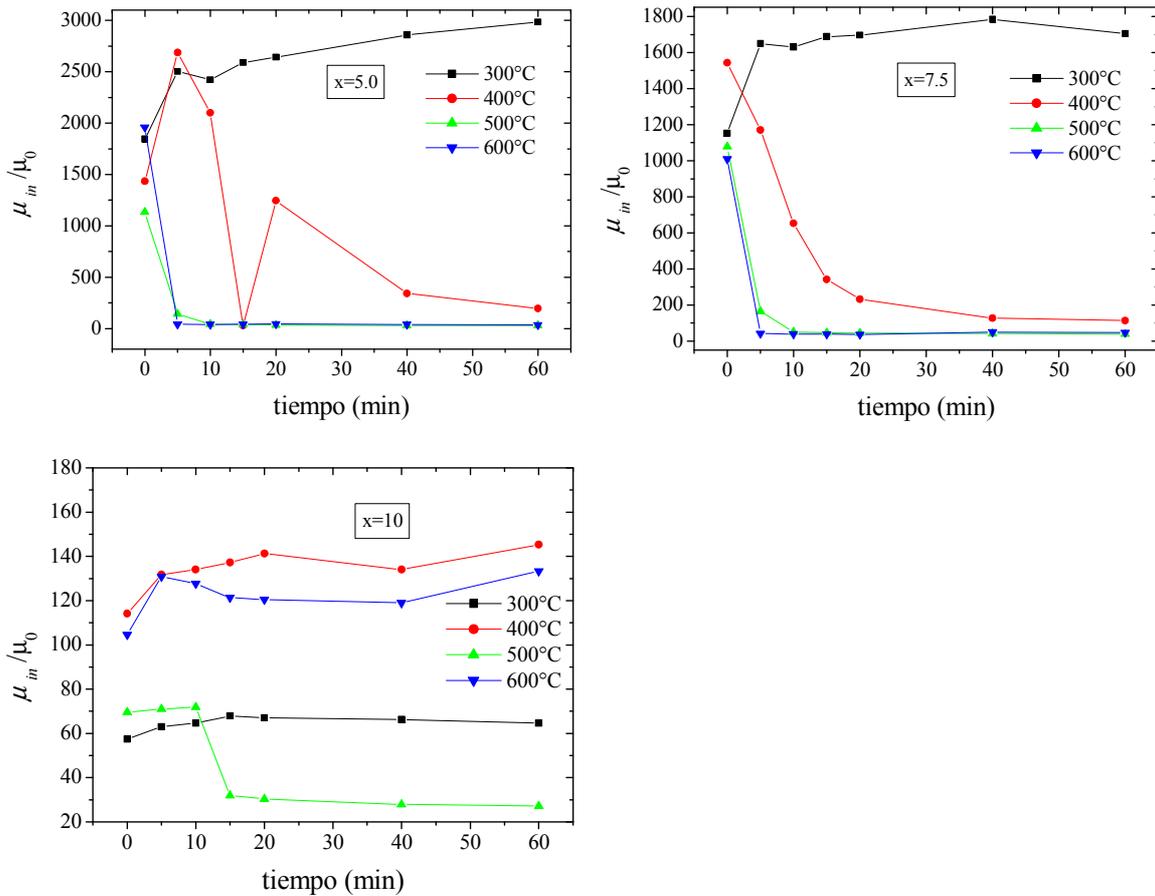


Figura 71. Permeabilidad relativa de la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ a diferentes tratamientos térmicos.

De las curvas anteriores, se observa que las mejores condiciones de tratamiento térmico para obtener la mejor respuesta magnética del material (alta permeabilidad inicial) se dan para tiempos cortos de 5 minutos y temperaturas de 400 °C para las composiciones de $x=0$ y $x=2.5$, para los que observan valores de μ_{in} de hasta 4500 y 2500, respectivamente. Para $x=5.0$ y $x=7.5$ se necesita una temperatura menor equivalente a 300 °C y un tiempo de 60 y 40 minutos respectivamente. Para $x=10$ la tendencia no es tan clara, ya que se presenta un ablandamiento magnético inicial para terminar en un endurecimiento magnético drástico para temperaturas de 500 °C.

En las temperaturas de 500 °C y 600 °C y tiempos mayores de 5 min, se registra una caída drástica de la permeabilidad en general para todas las composiciones. Lo anterior se explica a que a éstas temperaturas se favorece la nucleación y el crecimiento de cristales de gran tamaño que actúan como puntos de anclaje que impiden el libre movimiento de las paredes magnéticas y en consecuencia, una reducción notable de la μ_{in} . En las situaciones en las que existe un endurecimiento magnético menos significativo, por ejemplo para $x=0$ y $x=2.5$ a 400 °C y 10 minutos de tratamiento térmico, la aparición de núcleos de cristalización es gradual y el tamaño de cristal es menor, probablemente debido a que en ésta etapa del tratamiento térmico se presenta menos población de cristales y muy separados entre ellos. El crecimiento gradual de éstos

cristales con el tiempo de TT y la temperatura induce un mayor número de puntos de anclaje, lo que inhibe el libre desplazamiento de las paredes magnéticas y por lo tanto se presenta un endurecimiento magnético.

El ablandamiento magnético (es decir, un aumento notorio en la μ_{in}) que se observa a temperaturas de 400°C y tiempos de 5 minutos, se debe a que la cristalización del material ocurre en el régimen nanométrico, con tamaños de cristal menores a 5 nm. En el marco del modelo de anisotropía aleatoria [37-38], este tamaño de grano favorece el acoplamiento de intercambio entre los nanocristales y la matriz amorfa, lo que produce una reducción notable de la anisotropía magnética del material y por ende, un ablandamiento magnético que debe reflejarse con valores de μ_{in} mayores. De hecho, en dicho modelo, la constante de anisotropía magnetocristalina depende inversamente del tamaño de grano [37-38]. Esto se ha reportado previamente en muchos sistemas de aleaciones, como por ejemplo en la aleación $Fe_{75}Cu_1Nb_2Si_{13}B_9$ para la que se obtuvo un máximo de permeabilidad corresponde a una temperatura de 800 °C y un tiempo de 1 hora [39]. De la Figura 69a (campo claro) se intuye que empieza la formación de nanocristales del orden de 2 a 3 nm dentro de la matriz amorfa, el tamaño de cristal tan pequeño resulta en un patrón de difracción algo difuso. Finalmente a un tratamiento térmico de 500 °C (Figura 70) se observan nanocristales de mayor tamaño del orden de 10 nm y un patrón de difracción más definido.

ANEXO 4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Dureza Vickers

Se realizó para determinar la resistencia a la penetración que experimenta cada una de las aleaciones amorfas. En el ensayo de dureza, se realiza una indentación estática sobre la muestra con cargas máximas de 1 kgf. Debido al tamaño de la indentación se requieren microscopios de precisión para medirlas y de esta forma relacionarlas con el valor de dureza del material. En el presente estudio, se utilizó un microdurómetro modelo HMV-2 ASSY Shimadzu Corp, aplicando cargas de indentación de 50 g con un tiempo de aplicación de la carga de 20 s. Se hicieron 10 medidas por muestra.

La Figura 72 muestra la dureza Vickers H_v de la serie de aleaciones $Fe_{80}B_{10}Si_{10-x}Ge_x$. Se observa una tendencia inicial prácticamente constante alrededor de $H_v = 760$ desde $x=0.0$ hasta $x=7.5$. La precipitación de la fase cristalina Fe_3Ge resulta en un marcado incremento de la dureza para la muestra con $x=10$, en la que se alcanza un valor final de 1141 Vickers. El efecto en la dureza de una fase cristalina embebida en una matriz amorfa está fuertemente relacionado con el tamaño de los cristales y a la composición de la matriz amorfa residual [40]. De hecho, los nanocristales dispersos en la matriz amorfa interactúan con las bandas de corte que se ocurren durante la deformación del material, actuando como barreras para su propagación [40]. Por tanto, una microestructura compuesta nanocristales+matriz amorfa favorece las propiedades mecánicas.

La deformación plástica está relacionada con la fracción de volumen de las fases intermetálicas [41]. Finalmente, debido a que la resistencia de la interfase cristal-matriz amorfa no influye significativamente en la dureza del compuesto (aunque podría afectar la tenacidad y la resistencia tensil), los dos factores más importantes que determinan la dureza de éstos materiales son la mezcla de fases y el cambio de composición de la fase amorfa [40]. Para la serie de aleaciones estudiada en este trabajo de investigación, los resultados indican que la cristalización progresiva del material lo va haciendo más frágil.

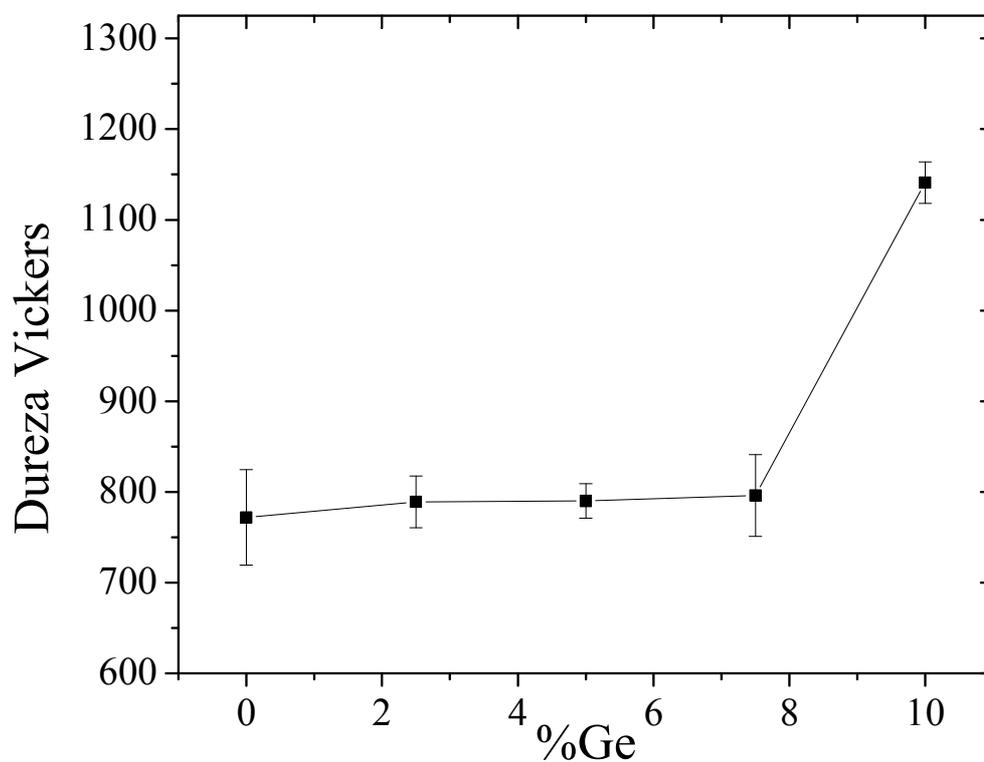


Figura 72. Dureza Vickers de la serie de aleaciones $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$ en función del contenido de Ge.

Los valores de dureza encontrados son similares a otras aleaciones base Fe, como por ejemplo $\text{Fe}_{70}\text{B}_{20}\text{Zr}_{10}$ (1140) o $\text{Fe}_{70}\text{B}_{20}\text{Nb}_{10}$ (1020) [42].