



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**(POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES)**

“PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE ALEACIONES  
AMORFAS  $Fe_{91-x}Zr_5Nb_4B_x$  ( $X = 10, 15, 20, 25, 30$ )”

**T E S I S**

QUE PARA OPTA POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA

**IMCT. JONATHAN ZAMORA MENDIETA**

TUTOR

Dr. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES.

(INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES)

MÉXICO, D.F.

ENERO 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO**

<b>PRESIDENTE</b>	Dr. Raúl Alejandro Valenzuela Monjaras
<b>PRIMER VOCAL</b>	Dr. José Israel Betancourt Reyes
<b>SEGUNDO VOCAL</b>	Dr. Gerardo Vázquez Fonseca
<b>TERCER VOCAL</b>	Dra. Andrea Luisa Aburto Espina
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Margarita Rivera Hernández

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Instituto de Investigaciones en Materiales,  
Universidad Nacional Autónoma de México.

**ASESOR DE TESIS**

Dr. José Israel Betancourt Reyes.

## DEDICATORIA

---

A mis padres:

Gracias, por su ayuda y comprensión en todo momento, sin esperar nada a cambio. Por tener tantos momentos maravillosos que he pasado a su lado, por brindarme todo su amor y apoyo a lo largo de mi vida. Me han inculcado y enseñado todo lo que soy como persona e hijo, mis principios, mis valores, mi empeño y perseverancia, por todo eso y más, mil gracias.

A mis hermanos:

Gracias por alentarme para seguir adelante como siempre les ha caracterizado, por apoyar mis ocurrencias, por sus críticas constructivas y el continuo aprendizaje en lo personal y profesional.

Con amor y cariño.

Jonathan Zamora Mendieta.

## AGRADECIMIENTOS

---

- A CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de Maestría.
- Al Dr. José Israel Betancourt Reyes, por su dirección y apoyo en la realización de este trabajo así como por los viáticos proporcionados con el proyecto interno IIM 12-15 para asistir al International Materials Research Congress (IMRC) 2012.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por abrirme las puertas de sus aulas y laboratorios para poder realizar mis estudios de Maestría y el presente trabajo de tesis.
- Al programa PAEP por su apoyo para asistir al IMRC 2012 para difundir los resultados del presente trabajo y por la adquisición de material para el desarrollo del mismo.
- A la Dra. Herlinda Montiel y Dr. Ignacio Figueroa por ser parte de mi comité tutorial y por su apoyo durante mis estudios.
- Al Dr. Pedro Bosch (IIM) y al Profesor Víctor Hugo Lara (UAM), por su ayuda en las mediciones para obtener la RDF.
- Al Dr. Félix Sánchez (UAEH), por las mediciones de Termomagnetización.
- Al Dr. Gabriel Lara (IIM), por su ayuda en la síntesis del material (melt-spinning).
- A la Dra. Josefina Arellano (IIM) e Ing. Carlos Flores (IIM), por la preparación de muestras por FIB y caracterización en TEM.
- A la M. en C. Adriana Tejeda (IIM), por la caracterización de rayos X.
- Al I.Q. Esteban Fregoso y a la QFB. Damaris Cabrero (IIM), por la caracterización de mTGA y DSC respectivamente.
- Al equipo de trabajo de materiales Magnéticos; Dr. Raúl Valenzuela, Raúl, Ulises, Leo, Yess, Gaby, Bere y Vero.
- Por último pero no por eso menos importante, a mis amigos y compañeros que han estado a mi lado en estos últimos años, gracias por todo su apoyo y sus consejos.

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	iv
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>OBJETIVO</b> .....	2
<b>CAPÍTULO 1. ALEACIONES AMORFAS</b> .....	3
<b>1.1 Definición</b> .....	3
<b>1.2 Antecedentes Historicos</b> .....	3
<b>1.3 Desarrollo de Aleaciones Amorfas</b> .....	4
<b>1.3.1 Criterios Generales para la Formacion Vítre</b> a.....	7
<b>1.3.2 Transición Vítre</b> a .....	7
<b>1.3.3 Habilidad para la Formación Vítre</b> a.....	9
<b>1.4 Metodos de Preparación</b> .....	11
<b>1.4.1 Solidificación Ultra-rápida</b> .....	11
<b>1.4.2 Temple en Baño de Agua Giratoria</b> .....	12
<b>1.4.3 Proceso de Deposición por Vapor</b> .....	12
<b>1.5 Propiedades Magnéticas de Aleaciones Amorfas</b> .....	12
<b>1.5.1 Momento Magnético y Temperatura de Curie</b> .....	13
<b>1.5.2 Anisotropía y Magnetostricción en Aleaciones Amorfas</b> .....	14
<b>1.6 Propiedades Mecánicas</b> .....	17
<b>1.7 Aplicaciones de Aleaciones Amorfas</b> .....	18

---

<b>CAPÍTULO 2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Origen del Momento Magnético .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2 Definiciones y Unidades Básicas .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3 Clasificación de Materiales Magnéticos .....</b>	<b>22</b>
<b>2.4 Interacción de Intercambio .....</b>	<b>25</b>
<b>2.5 Anisotropía Magnética.....</b>	<b>26</b>
<b>2.5.1 Anisotropía Magnetocristalina.....</b>	<b>27</b>
<b>2.5.2 Anisotropía Inducida.....</b>	<b>29</b>
<b>2.5.3 Anisotropía de Forma .....</b>	<b>30</b>
<b>2.6 Magnetostricción .....</b>	<b>30</b>
<b>2.7 Dominios Magnéticos .....</b>	<b>31</b>
<b>2.7.1 Paredes de Dominio.....</b>	<b>32</b>
<b>2.8 Mecanismos de Magnetización.....</b>	<b>32</b>
<b>CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>36</b>
<b>3.1 Síntesis del Material.....</b>	<b>36</b>
<b>3.2 Caracterización Microestructural.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).....</b>	<b>37</b>
<b>3.2.1.1 Función de Distribución Radial (RDF).....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) .....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.3 Análisis Diferencial de Barrido (DSC).....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.4 Análisis Termogravimétrico Magnético (mTGA).....</b>	<b>41</b>
<b>3.3 Caracterización de Propiedades Magnéticas.....</b>	<b>42</b>

---

3.3.1 Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM).....	42
3.3.2 Espectroscopias de Inductancias.....	44
<b>CAPÍTULO 4. ANALISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>47</b>
<b>4.1 Caracterización Microestructural.....</b>	<b>47</b>
4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	47
4.1.1.1 Función de Distribución Radial (RDF).....	48
4.1.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	56
4.1.3 Análisis Térmico.....	58
<b>4.2 Propiedades Magnéticas.....</b>	<b>60</b>
4.2.1 Curvas de Magnetización.....	60
4.2.2 Temperatura de Curie ( $T_c$ ).....	62
4.2.3 Espectroscopias de Inductancias.....	63
4.2.4 Mediciones de Termomagnetización ( $Fe_{81}Zr_5Nb_4B_{10}$ ).....	67
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>73</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>75</b>
<b>Anexo 1. Definiciones y unidades basicas (H, M, B, <math>\mu</math>, <math>\chi</math>).....</b>	<b>80</b>
<b>Anexo 2. Diagrama de fase B-Zr.....</b>	<b>82</b>
<b>Anexo 3. Curvas DSC.....</b>	<b>83</b>
<b>Anexo 4. Curvas mTGA.....</b>	<b>88</b>
<b>Anexo 5. Tabla de valores de (MCE).....</b>	<b>93</b>

## RESUMEN

Las aleaciones amorfas han sido objeto de intensa investigación desde la década de 1980, debido a su carácter magnético ultrablando, lo que ha permitido la exploración de interesantes aplicaciones tecnológicas en dispositivos para la conversión de energía electromagnética en energía mecánica y para el procesamiento de señales, así como para transformadores de potencia, magnetómetros, electrónica de potencia, sensores magnéticos y en las telecomunicaciones. En general, existen dos familias de aleaciones amorfas que muestran el mejor rendimiento magnético sobre las propiedades magnéticas blandas: Fe-B-(Cu, Nb)-Si basados en aleaciones amorfas (también conocidos como familia "Finemet") y Fe-B-(Zr, Nb)-B (la familia "Nanoperm"). La familia Finemet exhibe buenas propiedades magnéticas a alta frecuencia ( $> 500$  kHz) junto con una magnetización de saturación alta y altas temperaturas de Curie, que son comparables a algunos de los mejores materiales amorfos basados en Co. Por otra parte, la familia Nanoperm se distingue por sus pérdidas de energía muy bajas y sus altos valores de permeabilidad magnética a frecuencias bajas ( $< 100$  kHz).

En este trabajo se presenta un estudio sistemático de la evolución microestructural y propiedades magnéticas de un miembro de la familia de aleación Nanoperm, las aleaciones  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 25, 30$ ). Se obtuvieron lingotes maestros de cada composición por medio del horno de arco eléctrico en el cual se fundieron los elementos constituyentes en una atmósfera controlada de argón. Las cintas metálicas para todas las composiciones se prepararon a partir del proceso de solidificación ultra-rápido en atmósfera de argón y usando una velocidad en la rueda de 35 m/s. La difracción de rayos X (XDR,  $\text{Cu-K}\alpha$  radiación,  $\lambda = 1,7903$  Å y la radiación  $\text{Mo-K}\alpha$ ,  $\lambda = 0,711$  Å) indicaron que los patrones de la estructura de la serie de composición consisten principalmente en una fase amorfa con la cristalización parcial para la concentración creciente B. La caracterización térmica a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC) estos experimentos confirmaron la reducción de la fase amorfa y la mejora de la estabilidad térmica de las muestras de aleación con  $x > 10$ . La función de distribución radial (RDF), calculada a partir de los patrones de difracción de rayos X obtenidos con radiación de  $\text{Mo-K}\alpha$ , permite la resolución de la configuración a primeros vecinos. Los primeros picos se atribuyeron a las distancias B-B (1,6 Å), Fe-Fe (2,5 Å) y Zr-Nb (3,2 Å), que son indicativos de una estructura vítrea de la aleación con  $x = 10$ , mientras que para  $x = 30$ , los pares de Fe-Fe fueron consistentes con la estructura característica bcc de tipo cristalino de la fase  $\alpha$ -Fe. Por otra parte, las propiedades magnéticas de la serie de aleaciones, la magnetización de saturación ( $M_s$ ) y la temperatura de Curie ( $T_c$ ) (determinado por la magnetometría de muestra vibrante (VSM) y análisis termogravimétrico magnético (mTGA), respectivamente), mostraron, en general, una tendencia creciente al aumentar el contenido de B, como resultado de la variación de las distancias Fe-Fe y la configuración a primeros vecinos, estos afectan al acoplamiento de la interacción de intercambio y por tanto, la  $T_c$  y

la  $M_s$ . En contraste, la permeabilidad de baja frecuencia exhibe un comportamiento decreciente debido al aumento de los defectos en la superficie de la aleación con el aumento del contenido de B, que tiene una fuerte influencia en la dinámica de la magnetización de las aleaciones estudiadas. Estas propiedades magnéticas fueron correlacionadas con la evolución microestructural observada por DRX y TEM. Finalmente, una interesante variación de entropía magnética de hasta 4,0 J/kgK se encontró para la muestra  $Fe_{81}Zr_5Nb_4B_{10}$ , lo que abre la posibilidad para explorar estos tipos de aleaciones para aplicaciones de refrigeración magnética.

**ABSTRACT**

Amorphous alloys have been the subject of intense research since the 1980's due to their ultrasoft magnetic character, which has allowed the exploration of interesting technological applications in devices for conversion of electromagnetic energy into mechanic energy and for signal processing, as well as for power transformer, flux-gate magnetometers, power electronics, magnetic sensors, and telecommunications. In general, there are two families of amorphous alloys showing the best magnetic performance concerning soft magnetic properties: Fe-B-(Cu,Nb)-Si based amorphous alloys (also known as "Finemet" family) and Fe-B-(Zr,Nb)-B (the "Nanoperm" family). The Finemet family exhibits good magnetic properties at high frequencies ( $> 500$  kHz) together with high saturation magnetization and high Curie temperatures, which are comparable to some of the best Co-based amorphous materials. On the other hand, the Nanoperm family is distinguished by their very low energy losses and their high magnetic permeability values at low frequencies ( $< 100$  kHz).

In this work, we report a systematic study on the microstructural evolution and magnetic properties of a member of the Nanoperm alloy family, namely,  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$  alloys ( $x = 10, 15, 20, 25, 30$ ). Master ingots of each composition were obtained by means of arc-melting of the elemental constituents in a titanium-gettered argon atmosphere. Metallic ribbons for all the compositions were prepared from melt-spinning process in argon atmosphere and using a wheel speed of 35 m/s. X-ray diffraction (XRD,  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$  and  $\text{Mo-K}\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.711 \text{ \AA}$ ) patterns indicated that the structure across the compositional series consist mainly of amorphous phase with partial crystallization for increasing B concentration. Thermal characterization via differential scanning calorimetry (DSC) experiments confirmed the reducing amorphous phase and the enhancement of the thermal stability for alloy samples with  $x > 10$ . The radial distribution function (RDF), calculated from the X-ray diffraction patterns obtained with  $\text{Mo-K}\alpha$  radiation, and affords the resolution of the nearest-neighbor configuration. The first peaks were attributed to the distances B-B ( $1.6 \text{ \AA}$ ), Fe-Fe ( $2.5 \text{ \AA}$ ) and Zr-Nb ( $3.2 \text{ \AA}$ ), which were indicative of a glassy structure for the alloy with  $x = 10$ , while for  $x = 30$ , the Fe-Fe pairs were consistent with the bcc-type crystalline structure characteristic of the  $\alpha$ -Fe phase. On the other hand, the magnetic properties of the alloy series, namely the saturation magnetization ( $M_s$ ) and the Curie temperature ( $T_c$ ) (determined by vibrating sample magnetometer VSM and magnetic thermogravimetric analysis mTGA, respectively), showed in general an increasing tendency with increasing B content, as a result of the variation of the Fe-Fe distances and the first-neighbour configuration, both affecting the exchange interaction coupling and hence,  $T_c$  and  $M_s$ . In contrast, the low-frequency permeability exhibited a decreasing behavior due to the increase of defects on the alloy surface with increasing B content, which has a strong influence on the magnetization dynamics of the studied alloys. These magnetic properties were correlated with the microstructural evolution observed by XRD and TEM. Finally, interesting magnetic entropy variation of up to  $4.0 \text{ J/kgK}$  were found for the  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$  sample, which opens the possibility for exploring these kinds of alloys for magnetic refrigeration applications.

## INTRODUCCIÓN

---

Las cintas metálicas de aleaciones amorfas han sido objeto de investigación desde hace varios años debido a su carácter magnético ultrablando, lo cual permite interesantes aplicaciones tecnológicas en dispositivos para la conversión de energía electromagnética en energía mecánica y para señales de procesamiento; electrónica de potencia, acondicionamiento de potencia eléctrica, sensores magnéticos, telecomunicaciones y electrónica en general.

Tradicionalmente, las aleaciones amorfas metal de transición-metaloides son las más explotadas para aplicaciones magnéticas suaves debido a su muy bajo campo coercitivo (del orden de decenas de mA), su alta magnetización de saturación (0.5-1.8 T), su alta permeabilidad magnética (10000-100000) y su mínima o nula anisotropía. Estas cualidades son resultado en gran parte de la ausencia de defectos cristalinos o fronteras de grano que dificultan el movimiento de paredes magnéticas. Además poseen propiedades mecánicas importantes como alta dureza y resistencia a la fractura, lo que posibilita su aplicación en dispositivos expuestos a desgaste continuo. El estudio de aleaciones amorfas magnéticas suaves Fe-Si ha sido ampliamente reportado en la literatura especializada, en la que permanecen aún como materia de discusión los procesos de magnetización, su relación con las propiedades estructurales del material y el entendimiento apropiado de la histéresis y las pérdidas magnéticas. Al agregar B a la composición original Fe-Si se incrementan tanto la temperatura de transición vítrea como la de cristalización, lo que mejora considerablemente la estabilidad del amorfo. Modificaciones a la composición original con metales de transición (Cr o Ni) o metales refractarios (Nb, Zr) afectan principalmente las propiedades magnéticas y mecánicas, ya que modifican básicamente los arreglos de corto alcance en el material. Adicionalmente, mediante tratamientos térmicos cuidadosos, es posible devitrificar el material para obtener aleaciones nanocristalinas, cuya microestructura consiste en una distribución policristalina isotrópica con tamaño de grano promedio por debajo de los 100 nm. En estas condiciones, se observan efectos relevantes tanto a nivel microestructural como en el desempeño magnético y mecánico del material.

En este trabajo de investigación se presenta un estudio sistemático sobre la evolución microestructural y las propiedades magnéticas de aleaciones  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 25, 30$ ) con contenidos variables de B, obtenidas mediante solidificación ultra-rápida. El análisis por difracción de rayos X indica que las aleaciones contienen una fase mayoritariamente amorfa, favorecida por la rapidez de enfriamiento que puede alcanzar hasta  $10^6$  K/s. En cuanto a las propiedades magnéticas, determinadas mediante magnetometría de muestra vibrante, se encontró que tanto la magnetización de saturación como la temperatura de Curie de las aleaciones aumentan en función del contenido de B debido a la variación de interacción de intercambio entre los pares Fe-Fe provocada por el

cambio en las distancias interatómicas de dicho pares atómicos, sugerida a su vez por los resultados de la función de distribución radial.

## **OBJETIVO**

Determinar el efecto del contenido variable de Boro en la distribución de fases y las propiedades magnéticas de aleaciones amorfas  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$ .

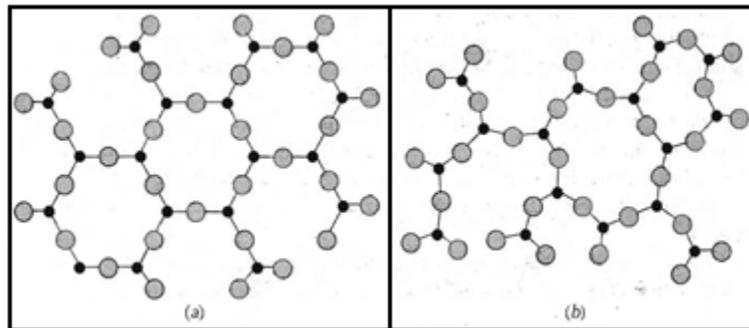
## CAPÍTULO 1. ALEACIONES AMORFAS

### 1.1 DEFINICIÓN

Una aleación amorfa es un sólido cuyos átomos carecen de arreglo periódico de largo alcance [1-2]. Estos materiales también se denominan *amorfos* o líquidos subenfriados, puesto que la estructura atómica asemeja a un líquido.

El que un sólido adquiera la forma cristalina o amorfa depende de la facilidad con la que la estructura atómica al azar del líquido se pueda transformar en un estado ordenado durante la solidificación. Los sólidos amorfos, al igual que los líquidos y gases, son isotrópicos, es decir, sus propiedades son iguales en todas las direcciones. Esto es debido a la falta de regularidad en el ordenamiento atómico, lo que determina que todas las direcciones sean equivalentes. Los amorfos son fases metaestables, lo que genera en muchos casos propiedades físicas (mecánicas, térmicas y magnéticas) significativamente diferentes a la de un material cristalino [3].

La comparación entre una estructura cristalina y una amorfa se ilustra en la Fig. 1.1



**Fig. 1.1.** Esquemas bidimensionales de una estructura de  $\text{SiO}_2$ : a) cristalina, b) amorfa [4].

### 1.2 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

En 1960 se desarrolló una técnica de fabricación de materiales amorfos mediante solidificación ultrarrápida a partir del estado líquido usando velocidades de enfriamiento del orden de  $10^5 - 10^6$  K/s aproximadamente, con la que Duwez y colaboradores lograron amorfizar la aleación  $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$  [5-6]. Más tarde, la compañía “Allied Chemical Company” produjo el primer material amorfo comercial en 1973 con el nombre de “Metglas” ( $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ) [7].

En general, la composición base para obtener aleaciones amorfas magnéticas es  $MT_{100-x}M_x$ , donde MT indica un metal de transición (Fe, Co o Ni) y M corresponde a un metaloide (generalmente B), cuyo contenido varía entre  $10 < x < 25$ . En este contexto, las aleaciones amorfas se pueden agrupar en aleaciones base Fe, base Co y base Fe-Ni. A continuación se describen algunas características de cada grupo.

#### Aleaciones base Fe

Estas aleaciones contienen ~80 % at. de Fe, y son las aleaciones que presentan los valores más grandes de inducción a saturación. Se han reportado valores de magnetización de saturación del orden de 1.5 T a 1.8 T al variar el porcentaje del metaloide, con valores de magnetostricción muy grande del orden de  $\lambda_s > 10 \times 10^{-6}$  [8]. Estas aleaciones presentan permeabilidades magnéticas razonables a alta frecuencia.

#### Aleaciones base Co

Contienen ~68 % at. de Co, presentan magnetostricción casi nula ( $\lambda_s \sim 0$ ), lo que las hace insensibles a las tensiones mecánicas. Poseen valores de magnetización de saturación intermedia, en el intervalo de 0.5 a 0.8 T y cuentan con permeabilidades muy altas (del orden de  $10^4$  o más) y campos coercitivos pequeños (0.4 A/m).

#### Aleaciones base Fe-Ni

Estas aleaciones presentan valores de magnetización de saturación intermedio (de entre 0.7 T y 1.0 T) y tienen una magnetostricción menor en comparación a las base Fe ( $\lambda_s < 10 \times 10^{-6}$ ) [8]. El contenido de Ni estabiliza la formación del amorfo y mejora su ductilidad, facilitando el conformado de las aleaciones.

### **1.3 DESARROLLO DE ALEACIONES AMORFAS**

Para explicar, describir y predecir la formación del estado amorfo en aleaciones metálicas se han propuesto criterios de tipo estructural, termodinámico y cinético. En el criterio estructural se toma en cuenta el arreglo geométrico atómico, los enlaces y el efecto del tamaño del átomo. Rawson [9] y Cahn [10] han propuesto varios modelos geométricos de este tipo. El criterio termodinámico se enfoca a describir la habilidad de una aleación para formar un vidrio metálico mediante el enfriamiento ultra-rápido de un líquido, tomando en cuenta las condiciones para suprimir la cristalización dentro del líquido superenfriado. Por

otra parte, el criterio cinético considera la velocidad de enfriamiento en relación con la cinética de cristalización. Este criterio fue desarrollado por Turnbull y Coehen [11-12].

Dentro del criterio estructural, el modelo microcristalino considera que los materiales amorfos consisten de innumerables regiones diminutas con orden cristalino de corto alcance, las cuales están inmersas en una matriz amorfa. Las funciones de distribución radial calculadas para estos modelos dan un acuerdo razonable con los datos experimentales [13-15].

Por su parte, el modelo de empaquetamiento denso aleatorio (RCP por sus siglas en inglés) considera los átomos como esferas duras y asume un orden de corto alcance, el cual ha sido de gran interés a escala microscópica, ya que representa uno de los modelos más acertados para la comprensión de la estructura de un metal amorfo, ya que permite calcular funciones de distribución radial más realistas que el modelo microcristalino [12]. En el modelo RCP se generan racimos de esferas compactas (Fig. 1.2). Las primeras cuatro esferas forman un tetraedro regular, al cual se le unen 5 racimos más con la misma configuración, con una esfera dura en la punta de cada uno de los tetraedros. De esta forma se obtiene la mayor densidad posible.

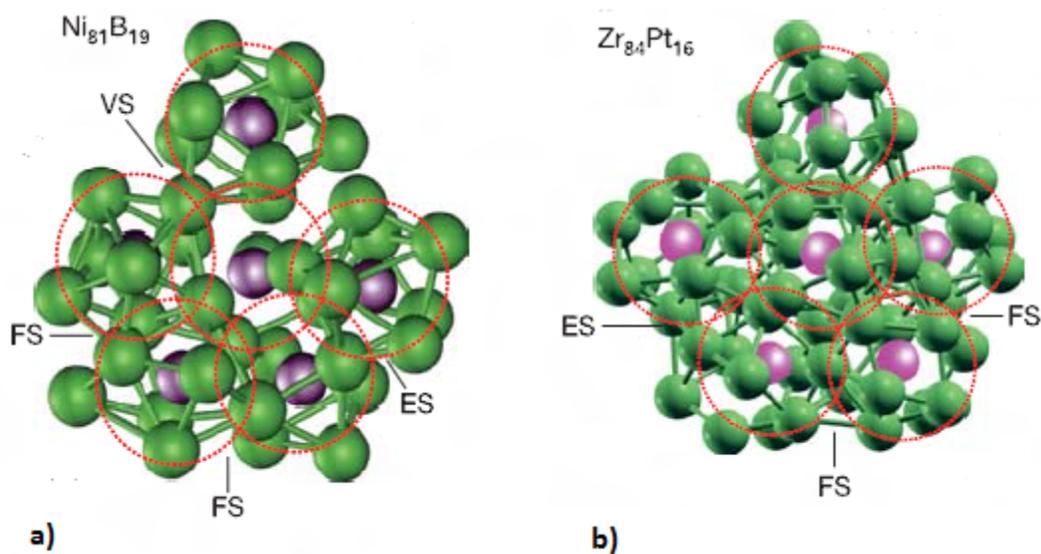


**Fig. 1.2.** Modelo de empaquetamiento denso aleatorio (RCP), generada por computadora [12].

El modelo RCP describe bien metales monoatómicos y aleaciones en la que sus especies constituyentes tengan tamaños atómicos similares. Sin embargo, no proporciona una visión del ordenamiento de corto y mediano alcance (SRO y MRO por sus siglas en ingles), el cual se observa en sistemas amorfos multicomponentes que presentan velocidades de enfriamiento muy bajas [12]. Sin embargo, este modelo no es preciso para detallar

aleaciones metal-metaloide en las cuales el ordenamiento de corto alcance químico es mayor.

Sheng y colaboradores [16], presentaron recientemente un esquema alternativo al esquema de empaquetamiento compacto para entender la estructura a nivel atómico de aleaciones amorfas binarias que tienen diferentes radios atómicos. Los resultados muestran que un empaquetamiento icosaédrico de orden 5 es un patrón de ordenamiento más congruente para la conexión entre aglomerados a corto alcance en los materiales amorfos que en un empaquetamiento de tipo clúster (Fig. 1.3). En esta figura, FS, ES y VS denotan conexión en cara, borde y vértice respectivamente. Con el esquema de empaquetamiento cluster – cluster, se puede extender una simetría traslacional apreciable a escala de 1 – 2 nm en aleaciones amorfas.



**Fig. 1.3.** Representación de la conexión entre clústeres que muestran una simetría de orden 5 para las aleaciones: a)  $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$  y b)  $\text{Zr}_{84}\text{Pt}_{16}$ . [16]

De los modelos estructurales antes descritos, el empaquetamiento denso aleatorio de esferas (RCP), es hasta ahora el que mejor describe y que puede dar cuenta de las estructuras amorfas de la mayoría de los vidrios metálicos. La información experimental concuerda especialmente con este modelo teórico [14-15].

El cociente de radios atómicos entre el átomo más grande y el más pequeño en la mayoría de aleaciones amorfas varían entre 0.79 y 1.41 [17]. En general, cuando se agrega un porcentaje pequeño (hasta 4%at) de elementos de átomos pequeños, como el B y Si (con radio atómico menor a 0.12 nm), o átomos grandes (como el Y y Sm con radios atómicos mayores a 0.18 nm), la habilidad para la formación vítrea aumenta notablemente [18].

Por ejemplo, la inclusión de átomos pequeños (átomos de B en las aleaciones base Fe-B-Si) favorecen la habilidad de formación vítrea (GFA por sus siglas en inglés) debido a la formación de pares atómicos Fe-B, C-B y Si-B con energías de mezclado negativas más altas, las cuales estabilizan la fase líquida [19]. Así mismo, el Si ayuda de forma significativa a la formación vítrea de estas aleaciones debido a su radio atómico menor (respecto al átomo de Fe). Dicho efecto ha beneficiado al microaleamiento con Si y en otras aleaciones como Cu-Ti-Zr-Ni [20].

Por su parte, la adición de átomos grandes y pequeños respecto al elemento constituyente mayoritario, en general favorece la habilidad para la formación vítrea de las aleaciones al contribuir a la supresión de la cristalización [21]

### **1.3.1. CRITERIOS GENERALES PARA LA FORMACIÓN VÍTREA**

En base a datos recopilados en las investigaciones de aleaciones amorfas, Inoue [22-25] planteó tres reglas empíricas para la formación de aleaciones amorfas:

1. Las aleaciones deben contener al menos tres componentes. Lo que favorece al desorden topológico en el fundido, disminuyendo la posibilidad de cristalización.
2. Debe existir una diferencia significativa de tamaño atómico entre los elementos constituyentes del sistema de la aleación (de al menos el 12%), lo que dificulta la difusión atómica y por consiguiente, previene la nucleación de fases cristalinas.
3. La entalpia de mezclado entre los primeros constituyentes de la aleación debe ser negativa, lo que resulta en una energía de enlace menor y por consiguiente una mayor estabilidad de la fase líquida.

### **1.3.2. TRANSICIÓN VÍTREA**

La transición vítrea es el rasgo distintivo de los sólidos amorfos producidos por el congelamiento de la fase líquida y consiste en la transición continua (es decir, sin cambios abruptos) en el volumen específico del material. Esto puede lograrse en principio, en toda clase de materiales siempre y cuando el líquido sea enfriado a una velocidad lo suficiente alta como para suprimir la nucleación y el crecimiento de cristales [26], lo cual hace que su viscosidad aumente y la movilidad de las especies atómicas por las cuales está constituido

disminuya drásticamente. Debido a esto, los líquidos formadores de vidrio metálico deben contar con una alta viscosidad a alta temperatura [27].

En la Fig. 1.5 se ilustra el comportamiento del volumen vs temperatura de una fase amorfa y una cristalina.

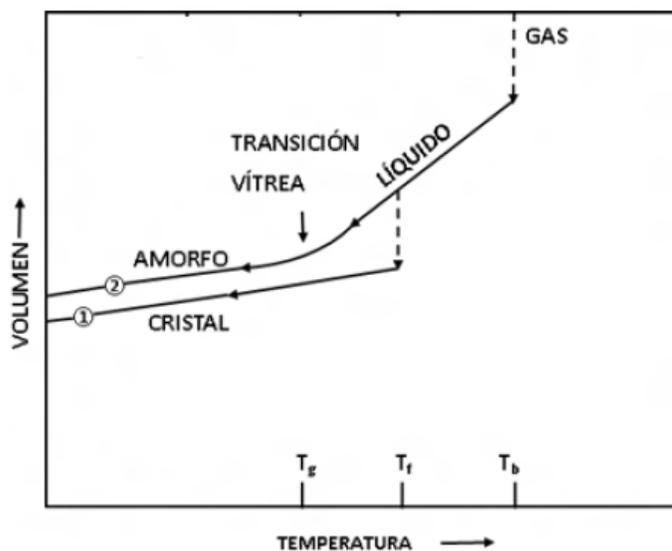


Fig. 1.5. Diagrama de volumen vs temperatura para un material cristalino (1) y un amorfo (2).

El primer cambio drástico que se puede observar en la gráfica es el cambio de fase vapor-líquido a la temperatura de ebullición \$T\_b\$. Al continuar con el proceso de enfriamiento tendrá lugar a la transición de líquido-sólido, de manera discontinua, para resultar como un sólido cristalino y de manera continua, lo que dará lugar a la formación de un sólido amorfo. Es decir, cuando el líquido cristaliza de la forma normal, se presenta una discontinuidad del volumen en la temperatura de fusión \$T\_f\$. Cuando el enfriamiento tiende a ser lo suficiente rápido, entonces el volumen de la fase del líquido subenfriado continúa disminuyendo hasta alcanzar la transición vítrea \$T\_g\$ en esta situación no se presenta una discontinuidad del volumen, ya que se observa una expansión térmica característica de la formación de un sólido amorfo.

Para clasificar la transición vítrea, es necesario observar los cambios en el calor específico a presión constante (\$C\_p\$), el cual da la medida de calor absorbido frente al aumento de temperatura, la cual se expresa de la siguiente forma:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (1.1)$$

donde  $dQ$  es el calor absorbido por unidad de masa del material debido al cambio de temperatura  $dT$  y  $S$  la entropía del material. A continuación se esquematiza (Fig. 1.6) la  $C_p(T)$  para dos materiales diferentes.

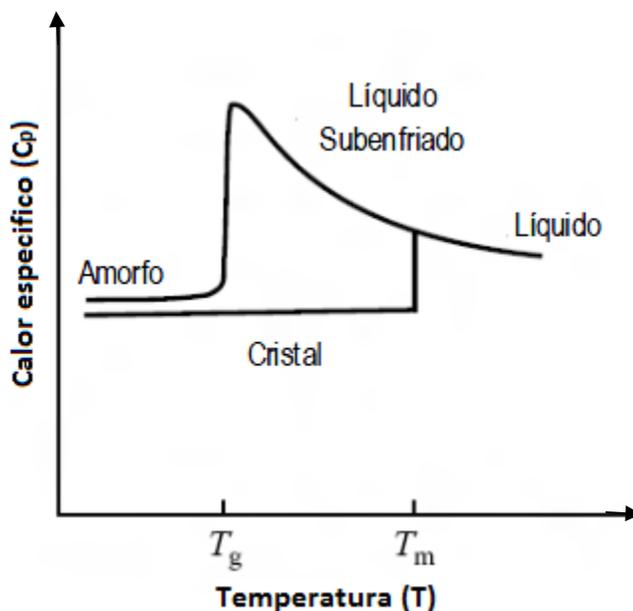


Fig. 1.6. Calor específico para la formación de un material amorfo y un cristalino.

En el caso del material amorfo se puede observar la formación de un escalón en  $T_g$  a diferencia del comportamiento del material cristalino, donde la temperatura de fusión  $T_f$  y el calor específico ( $C_p$ ) divergen debido al calor de fusión necesario para el cambio de fase ( $dQ$  es finito pero  $dT = 0$  durante la transición). Es importante entender que esta “transición” no es una transición de fase termodinámica, si no que su origen es estrictamente cinético, debido a que el valor de  $T_g$  depende de la velocidad de enfriamiento.

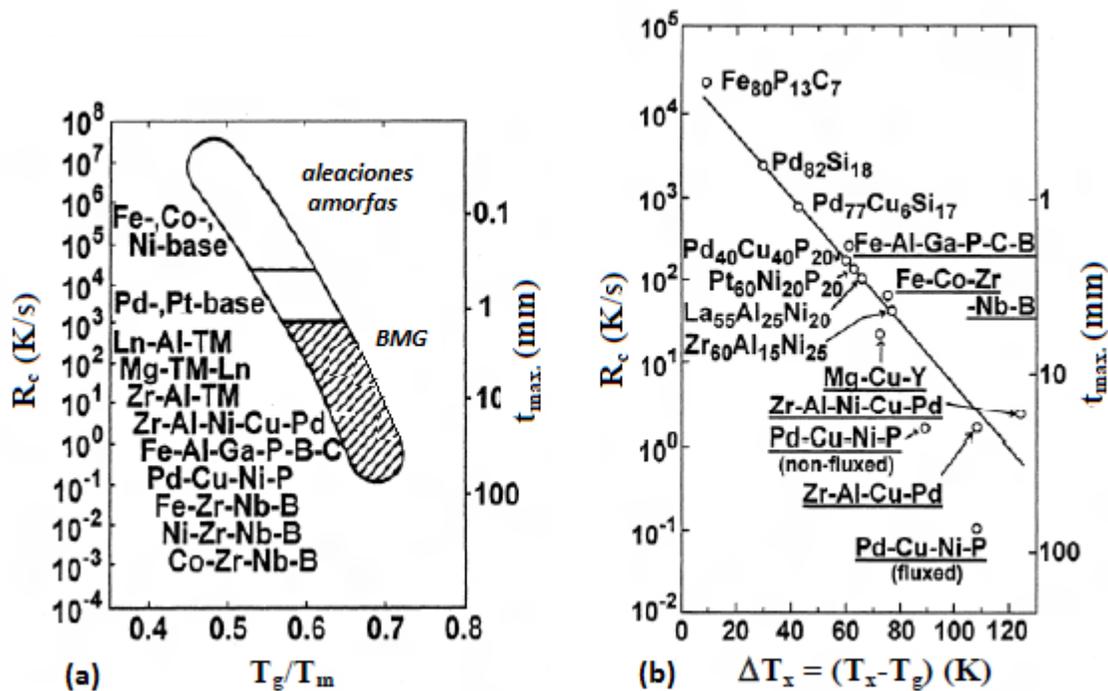
La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en sistemas metálicos se puede determinar mediante técnicas de análisis térmico, como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés), que a partir de esta se puede obtener la curva de calor específico ( $C_p$ ) vs Temperatura ( $T$ ).

### 1.3.3 HABILIDAD PARA LA FORMACIÓN VÍTREA

La habilidad para la formación vítrea (GFA por sus siglas en inglés) de un material se pueden definir como la capacidad del material para alcanzar el estado vítreo o amorfo. La formación vítrea consiste en un proceso de competencia entre el líquido superenfriado y la fase cristalina [28]. No todas las aleaciones metálicas pueden ser transformadas a la condición vítrea. A pesar de esta condición, hay una gran variedad de aleaciones metálicas vítreas sintetizadas en sistemas binarios, ternarios, cuaternarios o de orden superior [29]. 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 [11,30], predijo que la

relación descrita por la temperatura de transición vítrea reducida,  $T_{rg} = \frac{T_g}{T_m}$ , se puede usar como un criterio para cuantificar la GFA de una aleación amorfa en forma de laminilla o cinta metálica [31]. Con base en la teoría de nucleación, Turnbull sugirió que  $\frac{T_g}{T_m} = \frac{2}{3}$ , la nucleación de la fase cristalina se suprime por completo.

Otra forma de cuantificar la GFA es a través de la región de líquido superenfriado  $\Delta T_x (\Delta T_x = T_x - T_g)$  [32], 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 líquida subenfriado sugiere que la fase vítrea producida es muy estable. Otro método es el que se ha propuesto como  $T_{rg} = T_g / T_l$  [33], donde  $T_l$  es la temperatura de compensación (*liquidus*). La importancia de estos parámetros se ilustra en la Fig. 1.7.



**Fig. 1.7.** (a) Relación entre la velocidad de enfriamiento crítico para la formación vítrea ( $R_c$ ), espesor máximo de la muestra para la formación vítrea ( $t_{m\acute{a}x}$ ) y la temperatura de transición vítrea reducida ( $T_{rg} = T_g/T_m$ ), para aleaciones amorfas. (b) Relación entre  $R_c$  y  $t_{m\acute{a}x}$  con respecto al intervalo de temperatura de la región de líquido superenfriado  $\Delta T_x$ , para las aleaciones amorfas [34].

Se sabe que entre mayor GFA, más baja es la velocidad crítica o más grande la sección transversal de las muestras amorfas. Sin embargo, Lu y Liu [18,35] afirman que la GFA está relacionada con dos aspectos en particular; la estabilidad de la fase líquida y la resistencia a la cristalización por parte del material amorfo. 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 material producido. En este sentido, los mecanismos fundamentales para el mejoramiento de la GFA de acuerdo a estos factores pueden resumirse de la siguiente manera [18]:

1. Incremento en la estabilidad de la fase líquida debido a la disminución en la formación de enlaces fuertes entre los pares de átomos constituyentes del líquido.
2. Incremento en la estabilidad de la fase líquida mediante la disminución del punto de fusión.
3. Eliminación de la fase cristalina por la supresión de impurezas.
4. Desestabilización de la fase cristalina como resultado de la disminución en la cinética de nucleación y crecimiento de cristal.

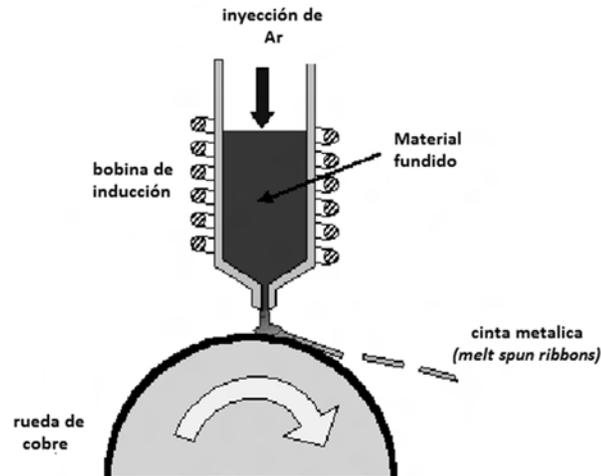
Sumado lo anterior, una medida de la GFA corresponde a la velocidad de enfriamiento crítica  $R_c$ , por debajo de la cual no ocurre nucleación durante el proceso de solidificación, por lo tanto un  $R_c$  baja, permite una GFA alta.

## **1.4. MÉTODOS DE PREPARACIÓN**

Existen diferentes técnicas experimentales para la obtención de materiales amorfos. A continuación se describen algunos de ellos.

### **1.4.1 SOLIDIFICACIÓN ULTRA-RÁPIDA (MELT-SPINNING)**

El proceso consiste en colocar un lingote del material dentro de un tubo de crisol de cuarzo, fundir la aleación por inducción y posteriormente eyectarla sobre una rueda de cobre en movimiento a altas velocidades (típicamente 3000 rpm)(Fig. 1.8). Esta rueda está hecha de cobre, lo cual permite extraer una gran cantidad de calor. La eyección del material fundido se puede hacer variando la presión de eyección, el ángulo de incidencia, el diámetro del orificio del crisol y la velocidad de la rueda. El material resultante queda en forma de cinta metálica muy delgada (en promedio 20  $\mu\text{m}$  de espesor).



**Fig.1.8.** Esquema de la técnica de solidificación ultra-rápida (melt-spinning).

#### 1.4.2. TEMPLE EN BAÑO DE AGUA GIRATORIA

Esta técnica consiste en fundir la aleación por inducción y luego eyectarla sobre una corriente de agua en movimiento para obtener la aleación en forma de alambres muy largos con diámetros típicos entre 70 y 160  $\mu\text{m}$ . En este caso, la eyección del material fundido se puede hacer variando la presión de eyección, el ángulo de incidencia del fundido, el diámetro del orificio del crisol y la velocidad de la corriente de agua.

#### 1.4.3. PROCESO DE DEPOSICIÓN POR VAPOR

Fue la primera forma reportada para la obtención de una fase amorfa. Esta técnica usada para sintetizar materiales amorfos en pequeñas cantidades, principalmente para investigaciones científicas, aplicaciones magnéticas y electrónicas. Incluyen por ejemplo “*sputtering*” o 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 el sustrato frío [36].

### 1.5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE ALEACIONES AMORFAS

Las aleaciones amorfas presentan en general propiedades magnéticas que comprenden bajo campo coercitivo  $H_c$ , alta magnetización de saturación  $M_s$  y alta permeabilidad magnética  $\mu$ , además de muy baja o nula anisotropía magnética. Estas cualidades se deben en gran parte a la ausencia de defectos cristalinos tales como límite de grano y dislocaciones, ya que estos defectos dificultan el movimiento de las paredes magnéticas. El desorden químico, incrementa la resistividad en un orden de  $1.5 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ , tres veces más que en las

estructuras cristalinas [37]. Los espesores de las cintas contribuyen a la reducción de disipación por corrientes de Eddy.

### 1.5.1. MOMENTO MAGNÉTICO Y TEMPERATURA DE CURIE

Los momentos magnéticos considerablemente grandes se pueden conseguir en aleaciones amorfas, típicamente basadas Co, Fe y Ni. Esto refleja el hecho que el efecto principal del estado amorfo es la dilución de la interacción magnética por la presencia de metaloides, en lugar de la falta de un orden de largo alcance (desorden posicional). Una concentración de 20%at de un metaloide se necesita con el fin de obtener una fase amorfa estable. En general, se han demostrado que la temperatura de Curie, depende fuertemente del contenido del metaloide. Los materiales amorfos con base Fe muestran que la transición de Curie incrementa a medida que incrementa el contenido metaloide. Una gráfica de este comportamiento sobre una concentración del metaloide se muestra en la Fig. 1.9. La dependencia de  $T_c$  no es monótona ya que presenta un máximo de aproximadamente 35%at de B [38].

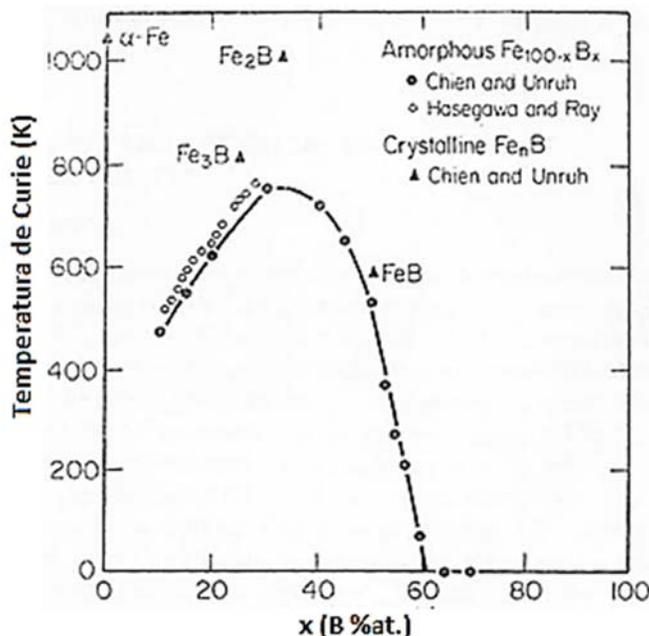


Fig. 1.9. Temperatura de Curie de aleaciones Fe-B como función de contenido de B [Adaptada de ref 38].

Este comportamiento se puede explicar en términos de un cambio en la coordinación local de los átomos de Fe. Como la concentración de átomos de boro decrece, el orden a corto alcance de átomos de hierro tiende a adoptar la configuración de la estructura FCC, con un número de coordinación 12 (en lugar de 8, como en el arreglo BCC), y una distancia promedio más corta Fe-Fe. El decremento en las distancias promedio Fe-Fe, lleva a un cambio en la integral de intercambio [38]. Los datos de momentos magnéticos en estas aleaciones se pueden describir cualitativamente en el modelo de Friedel [39]. En este modelo se considera un 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  $\mu_{av}$  de la concentración de la matriz de solvente  $\mu_{matriz}$  y del soluto  $\mu_{sol}$ :

$$\mu_{av} = \mu_{matriz} - \Delta Z C \mu_{sol} \quad (1.2)$$

donde  $\Delta Z$  es la diferencia de valencia entre los átomos del soluto y la matriz, y  $C$  es la concentración del soluto.

El punto actual de Curie de las aleaciones amorfas también dependen sobre su estado estructural. La  $T_c$  aumentara en unos 10 K entre el estado *as-cast* y el estado de relajación por pequeños cambios en esfuerzos, topológicos y orden de corto alcance.

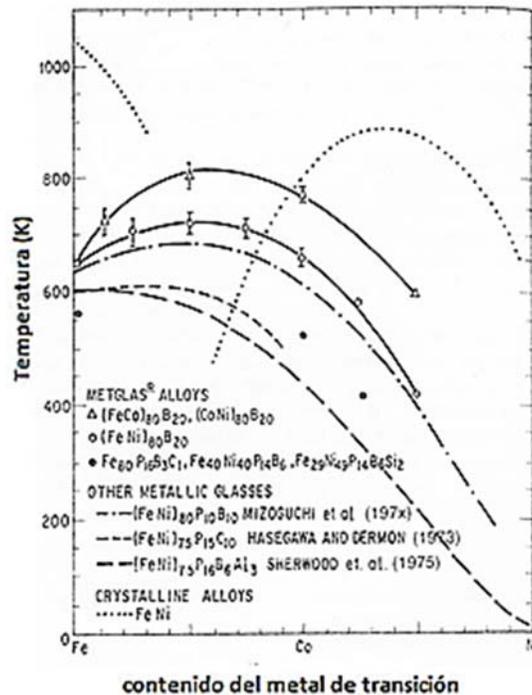


Fig. 1.10. Temperatura de Curie para aleaciones de metales de transición con boro, como una función de composición del metal de transición [Adaptada de ref 38].

### 1.5.2. ANISOTROPÍA Y MAGNETOSTRICCIÓN EN ALEACIONES AMORFAS

La anisotropía magnética es esencialmente una correlación entre pares atómicos. Esta correlación también define una dirección particular para el acoplamiento de los espines, en la que la energía de anisotropía es mínima (un eje de fácil magnetización). En materiales cristalinos con orden de largo alcance, el eje de fácil magnetización coincide con una dirección del cristal. En fases amorfas, existe un orden local, pero debido a la falta de un orden de largo alcance, este adopta una orientación aleatoria [40]. La anisotropía aleatoria juega un papel importante en las propiedades magnéticas de aleaciones amorfas. Las aleaciones amorfas ferromagnéticas por lo tanto tienden a ser especialmente materiales magnéticamente blandos.

Sin embargo, hay algunas otras fuentes de anisotropía magnética, tales como; la anisotropía de forma y la inducida. La anisotropía Inducida es con frecuencia el resultado de una contribución magneto-elástica y esfuerzos residuales asociados a la alta velocidad de enfriamiento, durante la preparación de la fase amorfa. También se puede crear una anisotropía significativa mediante tratamientos termo-mecánicos sobre el material “as-cast”. Esto es posible porque las fases amorfas son sensibles al ordenamiento direccional monoatómico como se reporta en aleaciones Fe-Ni-B por Luborsky y colaboradores [41].

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 importante debido a su alta movilidad y fuerte interacción química con los metales T (metales de transición 3d) [40, 42]. La anisotropía magnética también puede ser inducida por el tratamiento térmico de recocido, pero en lugar de aplicar campo magnético, se aplican esfuerzos mecánicos [43].

La anisotropía tiene una dependencia fuerte con los esfuerzos mecánicos, la cual se expresa como:

$$E_{\sigma} = (3/2)\lambda_s \text{sen}^2\theta \quad (1.3)$$

donde  $E_{\sigma}$  es la energía magneto-elástica,  $\lambda_s$  es la magnetostricción de saturación y  $\theta$  es el ángulo que tiende a cambiar desde la dirección fácil como un resultado del esfuerzo. Debido al proceso de solidificación ultra-rápido para preparar aleaciones amorfas, los esfuerzos internos están siempre presentes en muestras “as-quenched”, que pueden ser estimadas típicamente en los rangos de 50 – 100 MPa. Tales esfuerzos pueden reducirse mediante un proceso de recocido a temperaturas por debajo de la temperatura de cristalización.

Por otra parte la magnetostricción es una propiedad importante de todos los materiales magnéticos en general y de las aleaciones amorfas en particular. Esta propiedad depende fuertemente de la composición, como se ilustra en la Fig. 1.11. Esta figura muestra la variación de la magnetostricción  $\lambda_s$  para los sistemas de aleación (Fe, Co, Ni) con un contenido del B 20%. Una línea importante en esta grafica es la línea de  $\lambda_s = 0$ , donde la reducción de magnetostricción lleva a menor anisotropía y una fuerte disminución en coercitivo. La desventaja en esta línea de composiciones es la reducción en la magnetización de saturación.

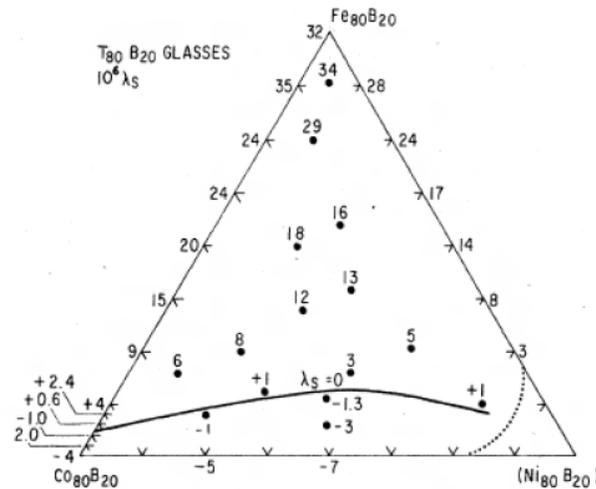


Fig. 1.11. Magnetostricción a temperatura ambiente para las aleaciones amorfas  $(\text{FeCoNi})_{80}\text{B}_{20}$ [44].

A continuación se muestran algunos ejemplos de diversas aleaciones amorfas en bulto y en cinta, con sus respectivas propiedades magnéticas.

Tabla 3. Propiedades magnéticas de cintas amorfas “Vitrovac ®” [7]

Aleaciones Amorfas “Vitrovac ®”					
Aleación	$M_s$ (T)	$T_c$ (°C)	$\lambda_s(10^{-6})$	$\mu_r^{max}$	$H_c$ (A/m)
7505 (base Fe)	1.5	420	30	$10^5$	4
6025 (base Co)	0.55	250	0.3	$6 \times 10^5$	0.4
4040 (Fe-Ni)	0.8	260	8	$25 \times 10^4$	1

Tabla 4. Propiedades magnéticas de varios tipos de aleaciones amorfas [8].

Aleaciones amorfas			
Aleación	$\lambda_s(10^{-6})$	$M_s$ (T)	$H_c$ (A/m)
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{15}\text{Si}_5$	30	1.15	0.004
$\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}(\text{Mo, Si, B})_{22}$	8	0.75	0.003
$\text{Fe}_{29}\text{Ni}_{49}(\text{P, B, Si})_{22}$	3	0.50	0.001
$\text{Co}_{58}(\text{Ni, Fe})_{15}(\text{Si, B})_{27}$	-1 a 1	0.55	0.0005
$\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{27}$	-3.5	0.7	0.0025
$\text{Co}_{66}\text{Ni}_{10}\text{B}_{14}\text{Si}_8$	-8	0.95	

Tabla 5. Propiedades magnéticas de varios tipos de aleaciones amorfas en bulto [45].

Aleaciones amorfas en Bulto					
Aleación	$T_c$ (K)	$B_s$ (T)	$\mu_c$ ( $\times 10^3$ )	$H_c$ (A/M)	$\lambda_s$ (ppm)
<b>Fe<sub>73</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub></b>	~600	1.07	3.6	12.7	
<b>Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>1</sub></b>	~600	1.14	3.2	0.5	
<b>Fe<sub>80</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (aq)</b>		1.1	5.8	1.3	31
<b>Fe<sub>80</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (ann 723 K)</b>		1.34	22	1.1	
<b>Fe<sub>76</sub>Al<sub>4</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (ann 723 K)</b>		0.96	2.6	12.7	30
<b>Fe<sub>74</sub>Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (aq)</b>		1.24	21	2.6	
<b>Fe<sub>74</sub>Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>12</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub></b>		0.91	1.9	19.1	21
<b>Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub></b>	605	1.14	19	6.4	
<b>Fe<sub>74</sub>Al<sub>5</sub>P<sub>11</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub></b>		1.07	9	5.1	2
<b>Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>P<sub>11</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub></b>	590				
<b>Fe<sub>72</sub>Al<sub>5</sub>P<sub>11</sub>C<sub>6</sub>B<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub></b>					
<b>Fe<sub>73</sub>Al<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub></b>	606	1.26		82	
<b>Fe<sub>80</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub></b>					
<b>Fe<sub>75</sub>Al<sub>5</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub></b>					
<b>Fe<sub>78</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>C<sub>5</sub>B<sub>4</sub></b>					
<b>Fe<sub>56</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Zr<sub>2</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>20</sub></b>	508	0.71	18-20	1.7	10
<b>Fe<sub>56</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Zr<sub>2</sub>Ta<sub>8</sub>B<sub>20</sub></b>	538	0.85	17.4	1.5	14
<b>Fe<sub>56</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Zr<sub>10</sub>B<sub>20</sub></b>	567	0.96	17.7	2.4	

## 1.6. PROPIEDADES MECÁNICAS

La ausencia de ordenamiento de largo alcance elimina la existencia de muchos defectos, tales como dislocaciones, defectos puntuales, fronteras de grano, etc. Las propiedades mecánicas de metales, y en particular las deformaciones plásticas, dependen directamente de la formación y desplazamiento de las dislocaciones. En metales amorfos la resistencia a la ruptura se acerca mucho al valor teórico de  $\sigma_f$  es del orden de  $E/50$  [46] ( $E$  es el módulo de Young), el cual representa la energía necesaria para romper los enlaces interatómicos.

Cuando las aleaciones amorfas se aproximan a la temperatura de cristalización, ellos llegan a ser frágiles. De hecho, las aleaciones amorfas que contienen P tienden a ser altamente frágiles. En contraste, las aleaciones amorfas basadas en Ni no son quebradizos encima de la cristalización. En general, el carácter dúctil-frágil de las aleaciones refleja la naturaleza de la contraparte de un cristal [38].

Se ha demostrado que las aleaciones amorfas presentan el fenómeno de endurecimiento por ablandamiento [47]. El ablandamiento y formación de bandas de corte en aleaciones amorfas se atribuye a una disminución local de la viscosidad del amorfo [48]. Por tanto se

han dado varias razones para explicar este fenómeno, una de ellas es la producción local del volumen libre debido a la dilatación de flujo, la evolución local de orden estructural, la redistribución de esfuerzos asociados y el calentamiento local.

Uno de los más importantes atributos de las aleaciones amorfas es su alta resistencia mecánica. Que claro que las aleaciones amorfas son muy resistentes mecánicamente, con altas resistencias a la fluencia, alcanzando valores de hasta 5 GPa. La deformación a la fluencia está alrededor del 2% para la mayoría de aleaciones. Pero como se ha mencionado anteriormente las aleaciones amorfas presentan muy baja ductilidad y la deformación plástica es virtualmente cero.

Así como la resistencia del metal cristalino se puede determinar a partir del esfuerzo de Peierls (esfuerzo debido al movimiento interno de las dislocaciones) la resistencia a la fractura de las aleaciones amorfas está determinada por la resistencia del enlace atómico [49]. Esto es a causa de que la aleación amorfa no contiene ninguno de los defectos de un cristal. Por esto mismo es de suponer que la resistencia de las aleaciones amorfas está estrechamente relacionado con los parámetros físicos que se determinan a partir de la energía de cohesión de los átomos, es decir, el módulo elástico y el coeficiente de expansión térmica.

### **1.7. APLICACIONES DE ALEACIONES AMORFAS**

Las aleaciones amorfas poseen una combinación única de propiedades físicas, que permiten una amplia variedad de aplicaciones. La ausencia de anisotropía magnetocristalina, la factibilidad para inducir anisotropía a un grado considerable, el control sobre la magnetostricción a través de la composición, una resistencia eléctrica mejorada, la posibilidad de producir nanocristalización, agregando su estabilidad a la corrosión, proporciona muchas herramientas para adaptarse a proponer aplicaciones novedosas [38].

Las aleaciones amorfas se utilizan en mecánica y para señales de procesamiento; electrónica de potencia, acondicionamiento de potencia eléctrica, sensores magnéticos, telecomunicaciones y electrónica en general [45,50].

## CAPÍTULO 2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

### 2.1 ORIGEN DEL MOMENTO MAGNÉTICO

Las cargas eléctricas en movimiento producen campos magnéticos. En general, el momento magnético de los átomos resulta del movimiento orbital del electrón entorno al núcleo y del movimiento de giro del electrón (conocido como espín) alrededor de su propio eje [7].

Un concepto clave en la descripción de los electrones en los átomos es su onda natural, introducido por De Broglie en 1925. El momento de una partícula de masa  $m$  y velocidad  $v$  puede ser representado por una onda con longitud de onda  $\lambda$ ,  $\lambda = h / mv$ , y energía cinética  $E_c = hv$ , donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  Js) y  $v$  es la frecuencia [51].

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

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

donde  $e$  es la carga del electrón,  $m_e$  la masa del electrón,  $\hbar = h/2\pi$  y  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío.

Se produce una corriente asociada al movimiento del electrón que esta acoplado en su órbita [52], la cual se expresa como:

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{e}{T} = \frac{ev}{2\pi r} \quad (2.2)$$

donde  $T = 2\pi r/v$ . A partir de la Ec. 2.2 se puede determinar el momento magnético el cual está asociado a la corriente y queda expresado de la siguiente manera:

$$\mu = I(\text{área}) = \frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{1}{2} evr \quad (2.3)$$

El momento angular  $\bar{l}$  describe la parte angular del movimiento que efectúan los electrones alrededor del núcleo. El movimiento angular total  $\bar{L}$  para un átomo, se define como la suma de los momentos angulares  $\bar{l}_i$  de los  $i$  electrones por los cuales está compuesto [53]:

$$\bar{L} = \sum_i \bar{l}_i \quad (2.4)$$

Retomando la definición del momento angular  $\bar{L}$ , podemos relacionar la velocidad del electrón  $v$  y el radio de la órbita  $r$ , con el momento angular  $L$  como a continuación se muestra [54]:

$$L = m_e v r^2 \quad (2.5)$$

Usando la ecuación anterior, se puede expresar el momento magnético del electrón en función del momento angular  $L$  como sigue:

$$\mu = \frac{e}{2m} L \quad (2.6)$$

Por lo tanto, se obtiene la relación que establece que el momento magnético es proporcional al momento angular  $L$ , el cual esta cuantizado. La unidad mínima de momento magnético corresponde al “*magnetón de Bohr*”.

Por su parte el momento espín  $\bar{s}$ , corresponde a la rotación de cada electrón sobre su mismo eje, el cual es también un momento angular. El momento angular del espín total  $\bar{S}$ , se define como la suma de todos los momentos de espín  $\bar{s}_i$  que conforman al sistema [53]:

$$\bar{S} = \sum_i s_i \quad (2.7)$$

En la mayoría de elementos, el momento magnético de los electrones se cancela entre sí, debido al principio de exclusión de Pauli, el cual establece que cada orbita electrónica puede ser ocupada por dos electrones de espín contrario. Sin embargo, los átomos de los metales de transición, como Fe, Co y Ni contienen orbitales incompletos en los que el momento magnético no se cancela, sino más bien, presentan un momento magnético resultante.

## 2.2 DEFINICIONES Y UNIDADES BÁSICAS

La generación de campos magnéticos se debe al movimiento de cargas, como ocurre cuando una corriente fluye en un circuito en el que se crea un campo magnético en una determinada dirección. Por lo tanto, un campo magnético  $H$  se puede generar mediante un bobinado de  $N$  vueltas y longitud  $l$ , por lo cual se para una corriente  $I$ . Dicho campo está dado por [55]:

$$H = \mu_0 n I \quad (2.8)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío ( $12.57 \times 10^{-7} \text{H/m}$ ) y  $n=N/L$ .

La magnetización se define como el momento magnético por unidad de volumen:

$$M = \frac{m}{V} \quad (2.9)$$

La magnetización  $M$  representa la contribución a la inducción magnética  $B$  que se produce dentro del material, debido a la magnetización que está presente en el mismo. Por lo tanto,

la inducción magnética  $B$  está dada por la contribución del campo aplicado  $H$  y la magnetización  $M$ .

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.10)$$

Se puede obtener la relación de  $M$  y  $H$  mediante la siguiente expresión:

$$M = \chi H \quad (2.11)$$

Esto indica que la magnetización  $M$  es proporcional al campo externo aplicado  $H$ . La medición a la respuesta magnética de la intensidad de un campo magnético  $H$  está dada por la susceptibilidad magnética  $\chi$ . La susceptibilidad magnética es adimensional y esta dada por:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.12)$$

Retomando las ecuaciones 2.11 y 2.12 y sustituyendo a la magnetización en términos de susceptibilidad  $\chi$ , la inducción magnética  $B$  se relaciona con  $\chi$  como sigue:

$$B = \mu_0(1 + \chi)H \quad (2.13)$$

donde se puede definir como la permeabilidad  $\mu$  del material:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (2.14)$$

Combinando las ecuaciones 2.13 y 2.14, se puede observar también la proporcionalidad de  $B$  y  $H$ :

$$B = \mu H \quad (2.15)$$

La permeabilidad magnética en general no es una constante, pero depende del valor del campo  $H$ .

Se define la permeabilidad magnética relativa  $\mu_r$ , de un medio, en términos de la permeabilidad magnética del vacío  $\mu_0$ :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.16)$$

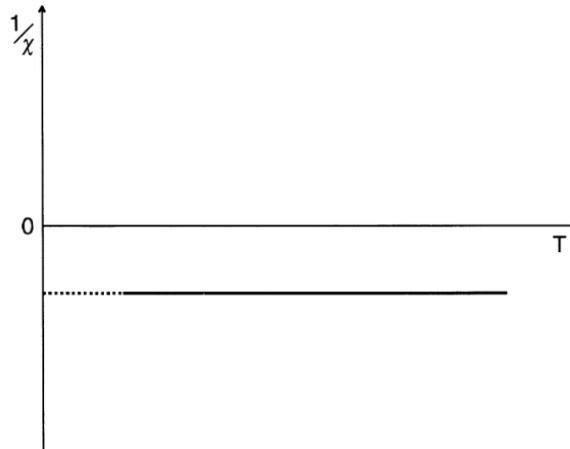
La relación correspondiente entre la permeabilidad y la susceptibilidad es la siguiente (ver Anexo 1, para más parámetros y unidades en los sistemas cgs y SI):

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi \quad (2.17)$$

### 2.3 CLASIFICACIÓN DE MATERIALES MAGNÉTICOS

Es posible clasificar todos los materiales con base en la susceptibilidad magnética  $\chi$  como se describe a continuación.

**Diamagnético:** Tipo de magnetización caracterizada por una susceptibilidad magnética pequeña y negativa ( $\chi \approx -10^{-5} - 10^{-6}$ ) [56]. Los átomos cuentan con las capas de electrones llenas y la  $\chi$  es independiente de la temperatura. Existen materiales conocidos como diamagnetos perfectos los cuales presentan una  $\chi = -1$ , la cual se observa en la Fig. 2.1. La susceptibilidad de estas sustancias presentan una componente diamagnética que es originada debido al movimiento de los electrones en los orbitales completamente llenos. Ejemplo de materiales diamagnéticos: Cloruro de Sodio (NaCl), Oxido de Cobre (CuO), H<sub>2</sub>.

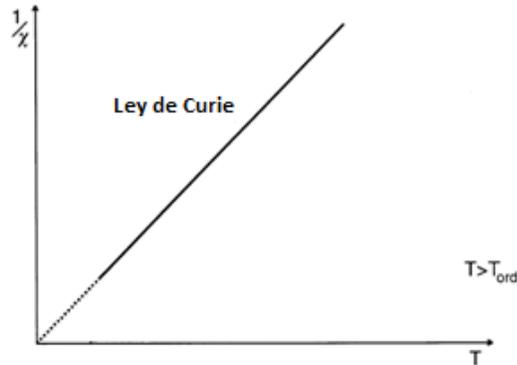


**Figura 2.1** Dependencia de la temperatura del inverso de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ) de un material diamagnético.

**Paramagnético:** En este tipo de materiales se tiene al menos un electrón desapareado y tienen una susceptibilidad pequeña pero positiva ( $\chi \approx +10^{-3} - +10^{-5}$ ) [56]. El paramagnetismo es una forma de magnetismo que aparece sólo con la aplicación de un campo magnético. En ausencia de un campo magnético externo, los dipolos magnéticos que componen el material están orientados al azar, pero cuando aplicamos un campo magnético, dichos dipolos tienden a alinearse en la dirección del campo aplicado. Esta alineación se ve afectada por la temperatura, de forma que si se calienta el material, la agitación térmica contrarresta el efecto del campo magnético, es decir, los momentos magnéticos tienden a orientarse de manera aleatoria. Esta dependencia de la temperatura es conocida como ley de Curie.

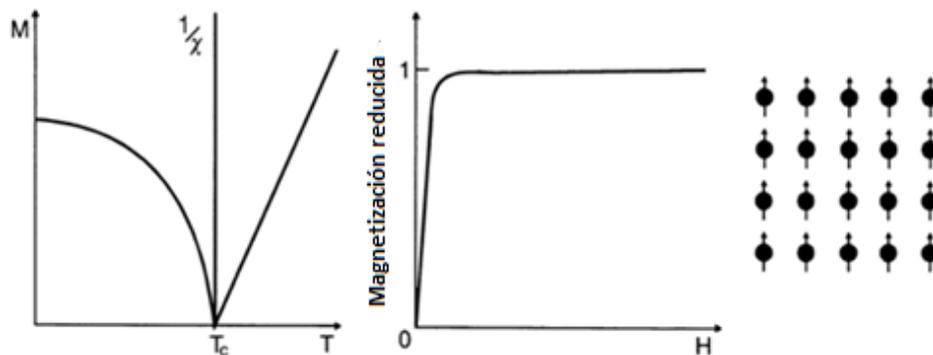
$$\chi_m = \frac{C}{T} \tag{2.18}$$

En la Fig. 2.2 se ilustra el comportamiento de un material paramagnético con la  $T$ . Un tipo de paramagnetismo - Paramagnetismo de Pauli - se debe a los momentos magnéticos de la conducción de electrones y en ese caso la susceptibilidad es prácticamente constante con la temperatura. No cuentan con magnetización espontanea debido a que sus momentos magnéticos están orientados de forma aleatoria. Ejemplo de materiales paramagnéticos: Al, Li, Na [53].



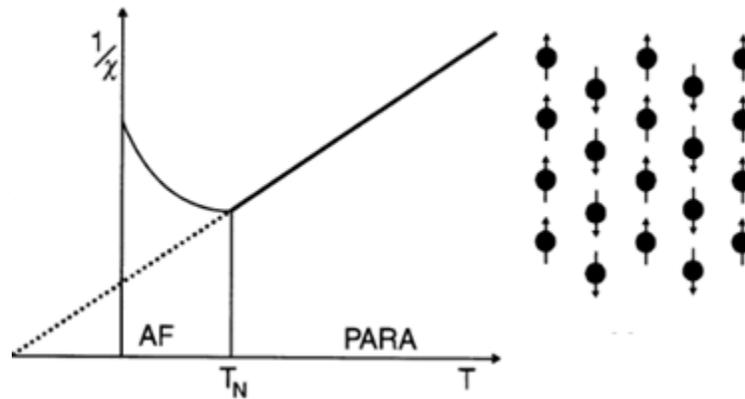
**Figura 2.2** Dependencia de la temperatura de la inversa de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ) de un material paramagnético (Ley de Curie).

**Ferromagnético:** Son materiales que cuentan con las capas de electrones semi-llenas, y por lo tanto presentan magnetización espontanea, ya que los momentos magnéticos, aun en ausencia de campo magnético externo, se encuentran orientados de manera paralela. La susceptibilidad magnética en estos materiales es mucho mayor a 1.0 (de  $10^3$  o superior). Sin embargo, al someter a estos materiales a un aumento de temperatura, la agitación térmica se hace significativa hasta llegar al punto de evitar la interacción de intercambio, lo que provoca un cambio de comportamiento del material pasando de ferromagnético a paramagnético, (véase la Fig.2.3). Esta temperatura critica es conocida como temperatura de Curie. Ejemplos de materiales Ferromagnéticos: Hierro, Níquel, Cobalto, Gadolinio.



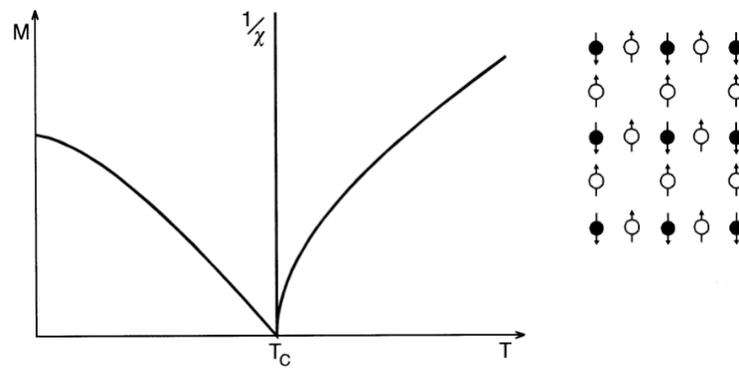
**Figura 2.3** Dependencia de la temperatura de la magnetización  $M$  de un material Ferromagnético, dependencia de la inversa de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ), y dependencia de la magnetización sobre un campo aplicado, también representación esquemática del ferromagnetismo, con ejemplo de materiales Ferromagnéticos.

**Antiferromagnético:** En este tipo de materiales los momentos magnéticos se alinean de forma antiparalela, con una magnetización resultante igual a cero. Por encima de la temperatura del ordenamiento (conocida como temperatura de Néel  $T_N$ ), el inverso de la susceptibilidad sigue una dependencia lineal (ver Fig. 2.4). Ejemplos de ello son  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}_3\text{Mn}$ .



**Figura 2.4** Representación esquemática de la dependencia de temperatura con respecto a la magnetización  $M$  en un material antiferromagnético, con variación de la inversa de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ); representación esquemática de antiferromagnetismo.

**Ferrimagnético:** En este ordenamiento magnético dos o más especies magnéticas (átomos o iones) diferentes coexisten con momentos magnéticos antiparalelos y de diferente magnitud, por lo que la magnetización resultante es distinta de cero (véase Fig. 2.5). Ejemplos de ello son magnetita,  $\text{FeO} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{GdFe}_2$ . Granate  $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$



**Figura 2.5** Dependencia de la temperatura con respecto a la magnetización  $M$  de un material Ferrimagnético, y la inversa de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ); y representación esquemática de ferrimagnetismo.

## 2.4 LA INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO

En 1928 Heisenberg demostró que el hecho que puedan darse distintas orientaciones entre los momentos magnéticos implica una fuerte interacción entre ellos, la cual denomino “fuerzas de intercambio”, las cuales son de origen cuántico. Cerca de un año antes, la nueva mecánica ondulatoria había sido aplicada al problema de la molécula de hidrógeno, es decir, el problema de explicar por qué dos átomos de hidrógeno se unen para formar una molécula estable. Cada uno de estos átomos se compone de un solo electrón en movimiento sobre el tipo más simple de núcleo, un solo protón. Para un par particular de átomos, situadas a una cierta distancia, hay ciertas fuerzas electrostáticas atractivas (entre los electrones y los protones) y las fuerzas repulsivas (entre los dos electrones y entre los dos protones) que pueden ser calculados por la ley de Coulomb. Pero existe aún otra fuerza, no clásica, que depende de la orientación relativa de los espines de los dos electrones. Esta es la fuerza de intercambio. Si los espines son antiparalelos, la suma de todas las fuerzas es atractiva y una molécula estable se deforma; la energía total de los átomos es entonces menor para una determinada distancia de separación que para distancias más pequeñas o más grandes. Si los espines son paralelos, los dos átomos se repelen entre sí. La fuerza de intercambio es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli, aplicada a los dos átomos en su conjunto. Este principio establece que dos electrones pueden tener la misma energía sólo si tienen espines opuestos. Así, dos átomos de hidrógeno pueden llegar tan cerca que sus dos electrones pueden tener la misma velocidad y ocupar casi la misma región del espacio, es decir, tienen la misma energía, siempre y cuando estos electrones tengan espín opuesto. Si sus espines son paralelos, los dos electrones tienden a permanecer separados. La energía electrostática (Coulomb) se modifica por las orientaciones del espín, lo que significa que la fuerza de intercambio es fundamentalmente de origen electrostático [57].

El término "intercambio" surge de la siguiente manera. Cuando los dos átomos son adyacentes, se puede considerar un electrón 1 en movimiento alrededor de un protón 1, y un electrón 2 moviéndose alrededor de un protón 2. Pero los electrones son indistinguibles, y como también debemos considerar la posibilidad de que dos electrones intercambian lugares, el electrón 1 se mueve alrededor del protón 2 y el electrón 2 alrededor del protón 1 [57].

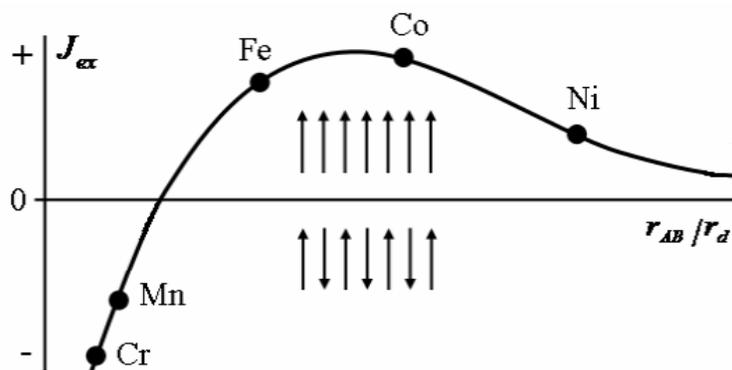
La energía de interacción entre dos átomos, con momentos de espín  $S_i$  y  $S_j$  e integral de intercambio  $J_{ex}$ , se expresa como:

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_i \cdot S_j = -2J_{ex}S_iS_j \cos \theta \quad (2.19)$$

donde  $E_{ex}$  es la energía de intercambio y depende de la orientación relativa de los espines vecinos  $S_i$  y  $S_j$ .

El intercambio de electrones se lleva a cabo a una frecuencia muy alta, alrededor de  $10^{18}$  veces por segundo en la molécula de hidrógeno. El intercambio de energía constituye una parte importante de la energía total de muchas moléculas y del enlace covalente en muchos sólidos.

En 1933 Bethe calculo las integrales de intercambio  $J_{ex}$  para los metales Fe, Co, Ni, Cr y Mn, en función de su distancia interatómica ( $r_{AB}$ ) y el radio de sus orbitales 3d ( $r_d$ ). La esquematización de estos resultados se muestra en la Fig. 2.6 y se conoce como curva de Bethe-Slater. Esta curva predice que el Fe, Ni y Co son Ferromagnéticos al obtener una  $J_{ex} > 0$ , mientras que el Mn y Cr son antiferromagnéticos con  $J_{ex} < 0$ .



**Figura 2.6.** Curva Bethe-Slater que define el signo de la integral de intercambio para ordenamientos Ferromagnético y antiferromagnético.

## 2.5 ANISOTROPÍA MAGNÉTICA

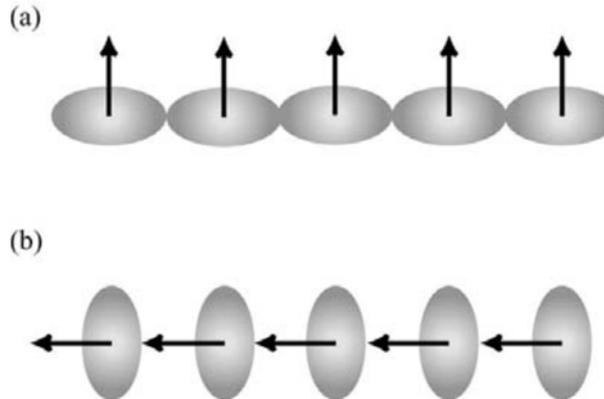
El término "anisotropía magnética" se refiere a la dependencia de las propiedades magnéticas con la dirección en la que se miden. La magnitud y el tipo de anisotropía magnética afectan las propiedades tales como la magnetización y curvas de histéresis en los materiales magnéticos, por lo que la anisotropía magnética es un factor importante para determinar la idoneidad de un material magnético para una aplicación particular. La anisotropía puede ser intrínseca al material, como resultado de la química del cristal, de la forma del material, o bien, puede ser inducida mediante un proceso de transformación. Los diferentes tipos de anisotropía magnética se pueden enlistar como sigue:

- Anisotropía magnetocristalina.
- Anisotropía inducida.
  - Recocido magnético.
  - Anisotropía laminar.
- Anisotropía de forma.

Las cuales se detallaran a continuación.

### 2.5.1 ANISOTROPÍA MAGNETOCRISTALINA

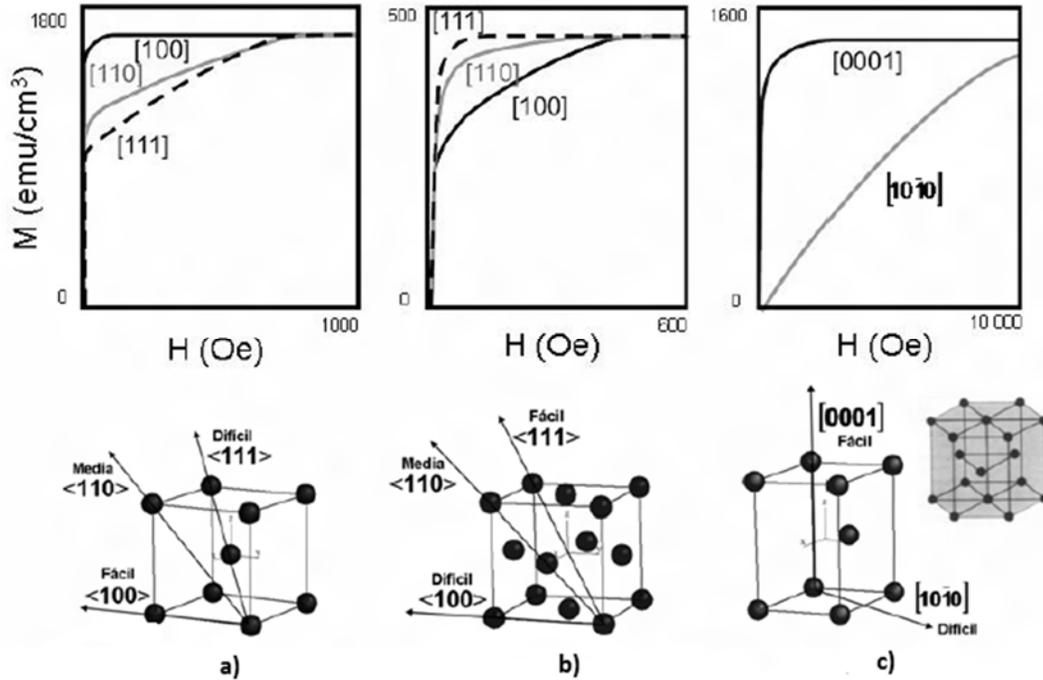
La energía necesaria para hacer girar el sistema de espín de un dominio desde la dirección fácil es en realidad la energía necesaria para superar el acoplamiento espín-órbita, por lo que, cuando un campo aplicado  $H$  trata de reorientar la dirección del espín del electrón, el orbital también tiene que ser reorientado. Sin embargo, el orbital en general está fuertemente acoplado a la red, por lo que el intento de girar el eje requiere de energía magnética suministrada por el campo  $H$ .



**Figura 2.7.** La interacción entre espín y orbita.

La Figura 2.7 (a) ilustra el origen de la anisotropía magnetocristalina. Los momentos magnéticos están alineados a lo largo del eje fácil (vertical), con los componentes orbitales, que no son esféricos debido al acoplamiento spin-órbita, alineados con sus ejes longitudinales a lo largo del eje horizontal. Para ese cristal particular, esta disposición orbital es energéticamente favorable. La Fig. 2.7 (b) muestra el resultado de forzar a los espines magnéticos alinearse a lo largo del eje horizontal mediante la aplicación de un campo magnético externo. Los componentes orbitales ya no tienen traslape favorable entre sí o con la red.

En cristales cúbicos, los ejes de fácil magnetización están sobre las direcciones  $\langle 100 \rangle$  ó  $\langle 111 \rangle$  y en cristales hexagonales en la  $\langle 0001 \rangle$ . Esto quiere decir que es más fácil magnetizar a estos cristales en sus direcciones preferenciales mediante un campo magnético externo, como se muestra en la Fig. 2.8.



**Figura 2.8.** Curvas de magnetización y direcciones cristalográficas principales para monocristales (a) hierro-bcc, (b) níquel-fcc y (c) cobalto-hcp

La energía de anisotropía puede ser expresada en términos de una expansión de cosenos directores  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  de la magnetización de saturación relativos a los ejes cristalográficos como sigue:

$$E_k = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.20)$$

Aquí  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de anisotropía. En general,  $K_1 \gg K_2$ , de modo que  $K_1$  se considera como el valor representativo para  $E_k$ .

En los cristales uniaxiales (con solo un eje de fácil magnetización), la energía de anisotropía se expresa en términos del seno del ángulo  $\theta$  que se forman entre el eje de magnetización y el eje cristalográfico que coincide con el eje único de fácil magnetización.

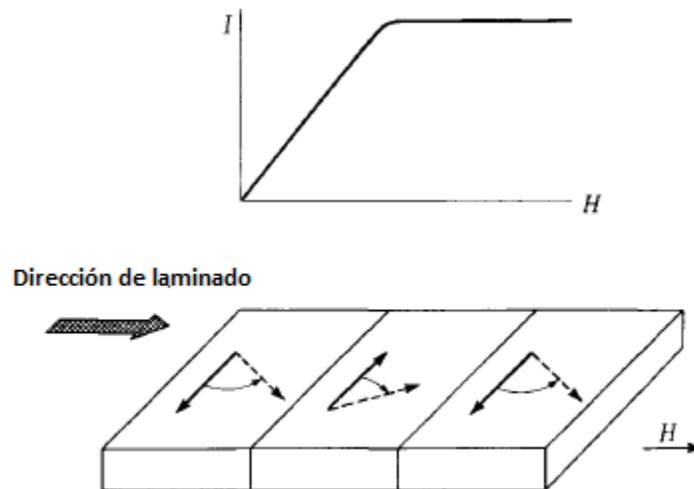
$$E_k = k_1 \text{sen}^2\theta + k_2 \text{sen}^4\theta + \dots \quad (2.21)$$

Para este caso  $k_1$  es positiva y en su contra parte  $k_2$  es negativa. Los cristales hexagonales son ejemplo típico de cristales uniaxiales debido a que solo cuentan con un eje de fácil magnetización y este corresponde al eje cristalográfico  $c$ .

### 2.5.2 ANISOTROPÍA INDUCIDA

La anisotropía magnética inducida no es intrínseca a un material, sino más bien es producto de un tratamiento (por ejemplo, recocido), con características direccionales. Hay un gran potencial para la ingeniería de las propiedades magnéticas que utilizan estos tratamientos, debido a que tanto la magnitud de la anisotropía como su orientación pueden modificarse mediante los tratamientos apropiados. Algunos ejemplos son los siguientes:

- **Recocido magnético**  
El término "recocido magnético" se refiere al calentamiento y enfriamiento lento de una muestra en presencia de un campo magnético. En las aleaciones metálicas esto crea un eje de fácil magnetización paralela al campo aplicado. Este proceso induce anisotropía debido a que causa orden direccional.
- **Anisotropía laminar**  
La anisotropía magnética también se puede obtener por laminado en frío de aleaciones metálicas. Por ejemplo, la aleación "isoperm"  $Fe_{50}Ni_{50}$ , puede ser laminada en frío con el plano (001) en la lámina y [100] como la dirección de laminación, lo que se escribe convencionalmente como (001) [100]. Después de recristalizar, el laminado posterior reduce el espesor al 50%, lo que crea una anisotropía uniaxial grande, con el eje fácil en el plano de la lámina y perpendicular a la dirección de laminación. Este proceso se ilustra en la Fig. 2.9



**Fig. 2.9.** Curva de magnetización y estructura de dominio de la aleación *isoperm* después de ser sometida a laminación en frío en la dirección [100].

### 2.5.3 ANISOTROPÍA DE FORMA

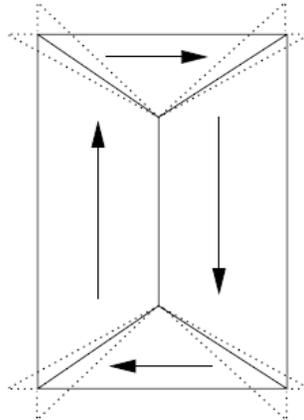
Aunque la mayoría de los materiales muestran alguna anisotropía magnetocristalina, una muestra policristalina sin orientación preferente de sus granos no tendrá anisotropía cristalina general. Sin embargo, sólo si la muestra es exactamente esférica se magnetiza en la misma medida en todas las direcciones. Si la muestra no es esférica, entonces será más fácil para magnetizar a lo largo de un eje longitudinal. Este fenómeno se conoce como anisotropía forma.

### 2.6 MAGNETOSTRICCIÓN

Cuando un material ferromagnético está magnetizado aparece un cambio en su longitud conocido como magnetostricción. Algunos materiales tales como hierro (Fig.2.10) se elongan a lo largo de la dirección de magnetización y se dice que tienen una magnetostricción “positiva”. Otros, como el níquel, se contraen y tienen una magnetostricción “negativa”. Para la mayoría de los materiales el cambio de longitud es muy pequeña - decenas de partes por millón  $\lambda_s \approx 10^{-5}$ - pero son suficientes para influir en la estructura de dominios.

En 1842 James Joule descubrió el efecto de magnetostricción y lo cuantificó mediante el cambio de longitud  $\Delta l/l$  del material [58]. Así entonces, la magnetostricción  $\lambda_s$  de un material se puede definir como:

$$\lambda_s = \frac{\Delta l}{l} \tag{2.22}$$

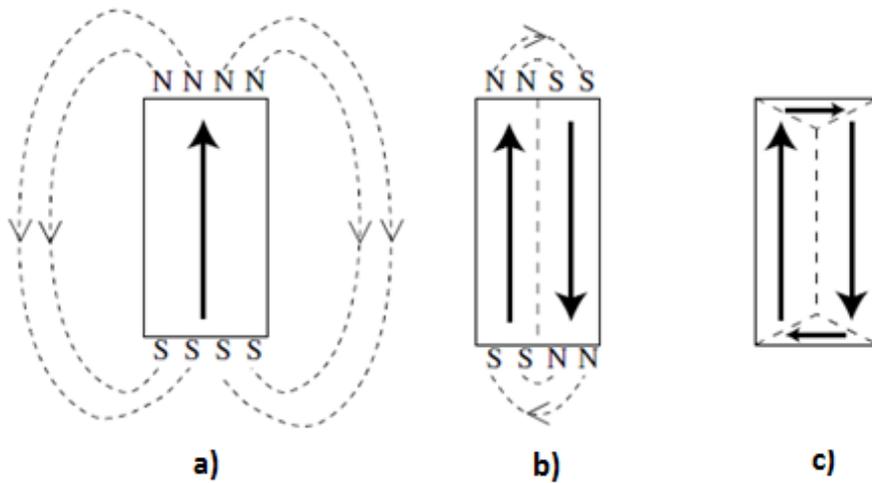


**Figura 2.10** Magnetostricción en los dominios de cierre triangulares en una muestra de hierro bcc. Las líneas punteadas muestran las formas que los dominios adoptan en la ausencia de sus vecinos, obligando a los dominios a encajar (líneas continuas), las cuales generan un costo de energía.

## 2.7 DOMINIOS MAGNÉTICOS

Los dominios magnéticos son pequeñas regiones en los materiales ferromagnéticos en el que todos los dipolos magnéticos se alinean paralelamente entre sí. Cuando un material ferromagnético está en su estado desmagnetizado, los vectores de magnetización en diferentes dominios tienen orientaciones tales que el promedio de la magnetización total tienda a cero. El proceso de magnetización hasta la saturación provoca que todos los dominios se orienten en la misma dirección.

La formación de dominios permite a un material ferromagnético minimizar su energía magnética total, la cual contiene términos de intercambio, magnetocrystalina y magnetostática. La energía magnetostática es la energía interna producida por la magnetización  $M$  del material (Fig. 2.11a). La energía magnetostática se puede reducir mediante la reducción del campo de desmagnetización externo; una manera de hacer esto es dividir el bloque dentro de dominios, como se muestra en la Fig. 2.11 (b). Aquí, el campo externo es bajo, de modo que el bloque es capaz de hacer menos trabajo, y (a la inversa) se almacena menos energía magnetostática. Por supuesto, los momentos magnéticos en el límite entre los dos dominios no son capaces de alinearse en paralelo, por lo que la formación de dominios incrementa la energía de cambio del bloque. Para reducir la energía magnetostática a cero, se necesita un patrón de dominio que no deja polos magnéticos en la superficie del bloque. Una forma de lograr esto se muestra en la Fig. 2.11 (c) [59].



**Figura 2.11** Reducción de energía magnetostática por formación de dominios en un Ferromagnético.

### 2.7.1 PAREDES DE DOMINIO

Los límites entre dos dominios magnéticos contiguos en materiales ferromagnéticos se llaman paredes de dominio, las cuales pueden ser clasificadas en paredes de Bloch (Fig. 2.12a) y paredes de Néel (Fig. 2.12 b). En general estas regiones miden algunas micras de espesor. La anchura de las paredes de dominio se determina por el equilibrio entre las contribuciones de energía magnetocrystalina y de interacción. La energía de intercambio se minimiza si los momentos magnéticos adyacentes son paralelos, o tan cerca como sea posible. Esto favorece al ancho de las paredes, de modo que el cambio en el ángulo de los momentos entre planos de átomos adyacentes puede ser tan pequeño como sea posible. Por su parte, la anisotropía magnetocrystalina se minimiza si los momentos se alinean lo más estrechamente posible a los ejes fáciles, por lo que esta contribución favorece una pared magnética de longitud mínima o cero incluso.

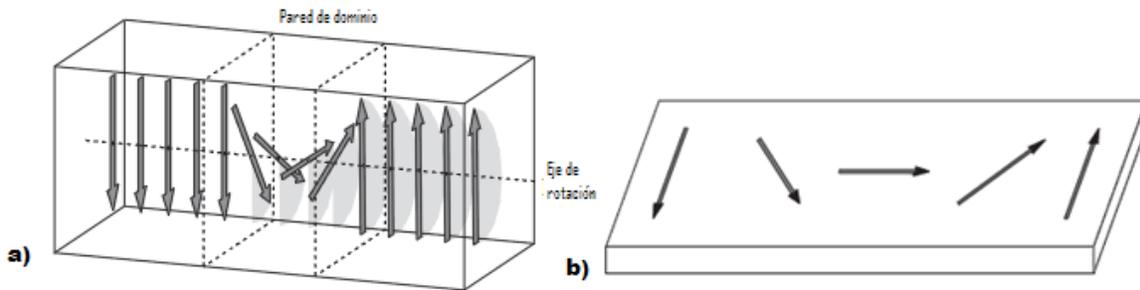
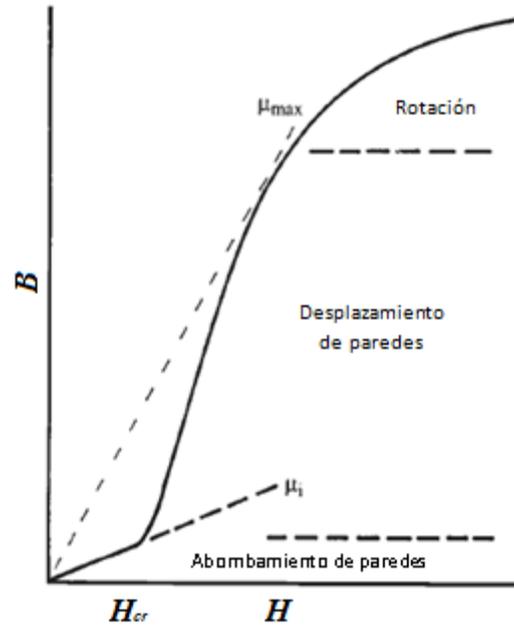


Fig. 2.12. Esquema de una pared de dominio tipo a) Bloch 180° y b) Néel 90°.

### 2.8 MECANISMOS DE MAGNETIZACIÓN

El cambio de magnetización de un material bajo un campo externo  $H$ , es resultado de tres principales mecanismos de magnetización, a saber: abombamiento reversible de paredes, desplazamiento de paredes y rotación de espines (Fig. 2.13) los cuales se describirán a continuación.



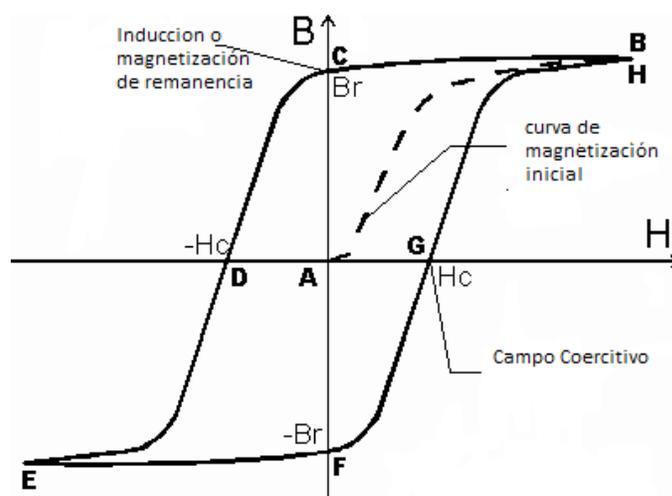
**Figura 2.13** Representación esquemática del ciclo de magnetización inicial; mostrando los mecanismo de magnetización.

Al inicio de la curva de magnetización, es decir, desde  $H = 0$  hasta  $H = H_{cr}$ , las paredes de dominio magnético se consideran como “ancladas” y se pueden deformar como membranas flexibles bajo la “presión” del campo aplicado  $H$ ; en el balance de energía, el incremento de la energía total de la pared (debido al incremento en el área de superficie de la pared) se supera por el incremento de la energía potencial (como un incremento de los momentos magnéticos en la dirección del campo). Una característica importante de la magnetización producida por el abombamiento de la pared es que es reversible, por lo que curva  $M-H$  es lineal en esta primera sección (Fig. 2.13). Las paredes recobran su forma plana cuando el campo  $H$  se hace cero. Además de ser reversible, la permeabilidad en ese rango particular del campo tiende a ser constante y se conoce como permeabilidad inicial  $\mu_i$ .

Cuando el campo aplicado  $H$  alcanza el valor crítico  $H_{cr}$  se observa un cambio significativo en la curva de magnetización debido al incremento notorio de la  $M$ . Este aumento marcado en la magnetización se atribuye al desanclado y desplazamiento de las paredes magnéticas bajo el efecto del campo aplicado  $H$ . La permeabilidad magnética es ahora función no lineal del campo aplicado  $H$ . Los volúmenes de magnetización que producen las paredes desplazadas son significativamente más grandes que los producidos por las paredes ancladas, lo que ocasiona una mayor pendiente en la gráfica  $M(H)$ . El incremento posterior en el campo aplicado  $H$  continúa desplazando paredes de dominio hasta que todos los dominios con orientaciones opuestas al campo han sido sustituidos por dominios con direcciones paralelas al  $H$ . Sin embargo, aun para valores de  $H$  relativamente altos puede haber algunos pocos dominios con ninguna de las dos orientaciones, opuestas ni paralelas, por lo que, para alcanzar el estado de saturación (en el que el material llega a ser un

monodominio orientado a lo largo a la dirección del campo), se requiere el mecanismo de rotación. Ese mecanismo de magnetización toma lugar a campos altos; eso involucra altas energías porque el campo tiene que superar el campo de anisotropía para producir una inversión del spin. En contraste, el movimiento de la pared de dominio ocurre por la inversión progresiva por una pequeña fracción de espines, desde una dirección fácil a otra [54, 60].

El ciclo de histéresis es una representación gráfica de los diferentes mecanismos por los que pasa el material ferromagnético a lo largo del ciclo de trabajo al aplicar campo magnético externo variante. En una curva de histéresis se pueden determinar las siguientes propiedades (Fig. 2.14):



**Fig. 2.14** Curva de magnetización inicial (línea punteada) y ciclo de histéresis (línea continua)

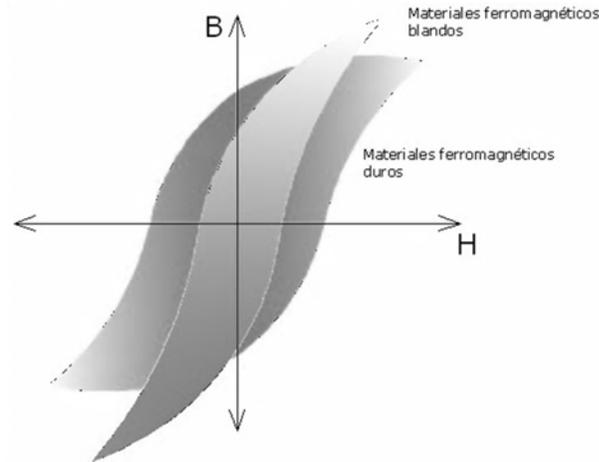
**Magnetización de saturación:** Comprende a la magnetización con todos los momentos magnéticos alineados en la misma dirección.

**Campo de remanencia:** es el campo magnético residual del material que queda al pasar de  $H_{m\acute{a}x}$  a  $H = 0$ .

**Campo coercitivo:** Es la energía necesaria para llevar a cero la magnetización del material mediante un campo de desmagnetización  $H$  aplicado después de saturar el material.

Los materiales magnéticos pueden también ser clasificado con base en sus curvas de histéresis como magnéticamente “blandos” o “duros” (Fig. 2.15). Los materiales magnéticamente “blandos” tienen campo coercitivo y magnetización remanente pequeños ( $H_c < 100$  Oe), por lo cual en presencia de campos magnéticos pequeños llegan a su

magnetización de saturación. Por su parte los materiales magnéticamente “duros” son aquellos que presentan curva de histéresis muy anchas, es decir,  $H_c > 1000$  Oe, esto indica que deben ser sometidos a campos magnéticos  $H$  muy grandes para poder alcanzar la magnetización de saturación.



**Fig. 2.15.** Comparación de los ciclos de histéresis característicos para un material blando y un material duro.

## CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 3.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL. SOLIDIFICACIÓN ULTRA-RÁPIDA

Se obtuvo la serie de aleaciones  $Fe_{91-x}Zr_5Nb_4B_x$  ( $x= 10, 15, 20, 25, 30$ ) mediante la técnica de solidificación ultra-rápida (“*melt-spinning*”), Esta técnica de preparación de aleaciones ya se describió en la sección (1.4.1). El proceso seguido en este trabajo de tesis fue el siguiente.

Se prepararon lingotes maestros de 3 g (*o botones*, Fig. 3.1) mediante un horno de arco eléctrico (Fig. 3.2), a partir de los metales Fe, Zr, Nb y B mezclados en cantidades estequiométricas para formar las composiciones deseadas en una atmosfera controlada de Argón.

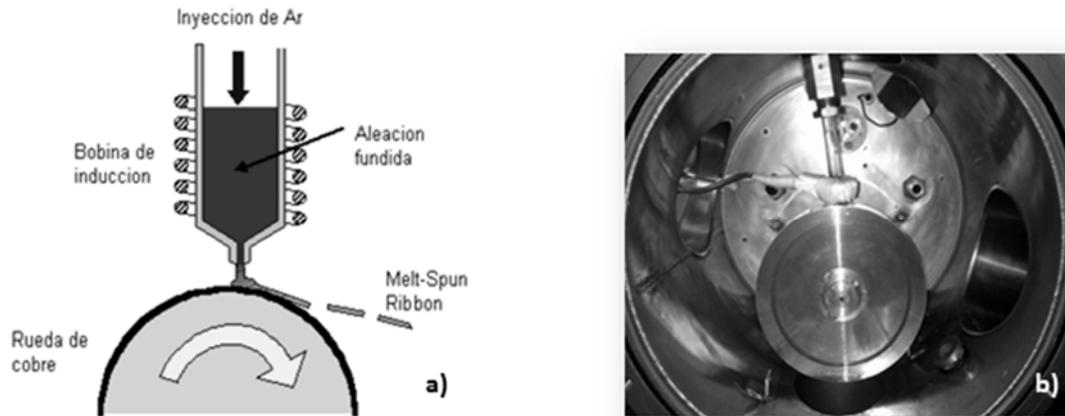


Fig. 3.1. Crisol con lingotes obtenidos.



Fig. 3.2. Horno de arco eléctrico.

Posteriormente el lingote se colocó dentro de un crisol de cuarzo, el cual posee un orificio de 0.5 mm de diámetro por donde se inyectará el material fundido. El crisol, a su vez, se coloca dentro de las espiras de una bobina inductora para fundir el material haciendo pasar una corriente eléctrica (Fig. 3.3 (b)). El crisol se coloca con un ángulo de  $11^\circ$  con respecto a la rueda de cobre. Estos componentes se encuentran dentro de una cámara al vacío con una atmosfera controlada de Argón. Posteriormente, se ejerce una presión (de 5 PSI) con el mismo gas (Argón) para eyectar el material fundido fuera del crisol haciendo contacto con la rueda de cobre con una velocidad tangencial de 35 m/s. Debido al alto coeficiente de transferencia térmico del momento angular de la rueda, se generan velocidades de enfriamiento del orden de  $10^4$  a  $10^7$  K/s, lo cual permite la obtención del material amorfo evitando la nucleación[61] obteniéndose el material en forma de cintas metálicas con las siguientes dimensiones: 0.9 mm de ancho, 20-30  $\mu$ m de espesor y hasta 25 cm de largo como se puede observar en la figura 3.4.



**Fig. 3.3.** a) Esquema del proceso de solidificación ultra-rápido, b) Equipo de solidificación ultra-rápido.



**Fig. 3.4.** Cintas metálicas amorfas obtenidas por solidificación ultra-rápida.

## 3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

### 3.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (manteniendo la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio (Fig. 3.5). Debido a la simetría de la agrupación de átomos, la

difracción del haz incidente, da lugar a un patrón de intensidades que pueden interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg[62].

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \tag{3.1}$$

donde  $n$  es un numero entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia [63].

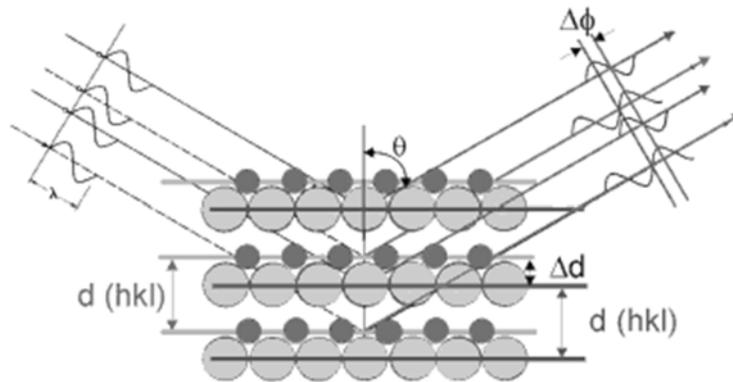


Fig. 3.5. Modelo de Bragg para describir la posición de los picos de un patrón de difracción [64].

Cada clase de material tiene un patrón de difracción único que pueden ser referidos ya sea al ángulo de incidencia  $\theta$  o la distancia interplanar  $d$  (Fig. 3.6).

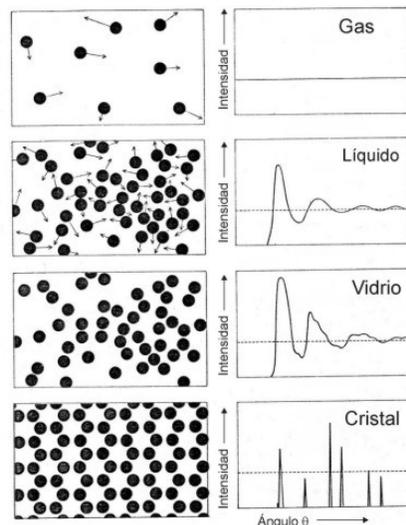


Fig. 3.6. Difractogramas de diversos estados en un material monoatómico [64].

En este estudio se obtuvieron los patrones de difracción del material con un difractómetro marca Siemens modelo D5000 (Fig. 3.7), utilizando una fuente de Co-K $\alpha$  cuya longitud de onda es igual a 1.7903 Å. Las mediciones se llevaron a cabo en un tiempo de 2 hrs., en un

intervalo de medición del ángulo de incidencia de 15.0° a 100.0°, con un paso de 0.020° y un tiempo de medición de 1.7 s por paso. El voltaje de operación fue de 35 kV y la corriente de 20 mA.



Fig. 3.7. Difractómetro Siemens D5000.

### 3.2.1.1 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL (RDF)

La función de distribución radial (RDF por sus siglas en inglés), permite establecer una relación entre las distancias interatómicas más probables presentes en el compuesto y la forma del patrón de difracción. Los picos que caracterizan a la RDF corresponden a las distancias interatómicas más probables presentes en el material, los cuales se pueden atribuir a las distancias entre parejas de átomos a partir de datos conocidos. El análisis de la RDF mediante XRD convencional no identifica a que pareja de átomos se debe la distancia observada, sólo permite asociar un valor a dicha distancia

En un sólido amorfo los átomos tienen vecinos permanentes, pero no hay ninguna estructura que se repita, sólo existen configuraciones locales. Sin embargo, los átomos tienen tamaños bien definidos y hay distancias de mínimo acercamiento. Por lo tanto, los sólidos amorfos, de manera similar a los líquidos, presentan una estructura de corto alcance bien definida referida a un origen que se encuentra en el centro de un átomo promedio [65]. Una función de distribución radial puede ser usada para caracterizar la distribución atómica en aleaciones amorfas [66]. La RDF se expresa como:

$$4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (3.2)$$

donde  $\rho(r)$  es el número de átomos por unidad de volumen a una distancia  $r$  de la referencia del átomo. Al tomar como origen un átomo particular, esta función contiene el número promedio de átomos entre  $r$  y  $r + dr$ .

Experimentalmente, los patrones de difracción se deben obtener hasta un valor  $s$  ( $s = 4\pi s \sin\theta / \lambda$ ) tan grande como sea posible, usando una radiación monocromática. En este estudio, para alcanzar dichos valores, se utilizó un difractor Siemens D500 con una fuente de radiación de Mo-K $_{\alpha}$  ( $\lambda=0.711 \text{ \AA}$ ), a un paso de  $0.5^{\circ}$  por minuto.

### 3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

En la microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) se hace incidir un haz de electrones de densidad de corriente uniforme sobre una muestra y si la muestra es lo suficientemente delgada, parte de los electrones de este haz son transmitidos a través de ella (atravesan la muestra), mientras que de la parte restante del haz, una se dispersa y la otra interactúa produciendo distintos fenómenos tales como emisión de luz, emisión de electrones secundarios, emisión de rayos X [67], etc. 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 las muestras de TEM depende de la muestra a analizar y de la información que se desea obtener. Se utilizan para este fin técnicas electroquímicas, adelgazamiento iónico o mecánico [68].

Las muestras fueron preparadas mediante el sistema de haz de iones focalizado (por sus siglas en inglés FIB) JEOL JEM-9320 del cual se obtuvieron “*lamelas*” siendo esta su principal aplicación operado a 30 kV y una corriente de 2  $\mu\text{A}$ . Este sistema permite obtener cortes y desbastes ultrafinos (decenas de nanómetros) en base a un haz de iones de Galio focalizado. Cuenta con una resolución menor a 6 nm y una corriente de prueba a 30 nA, el cual determina la velocidad de desbaste (quitar partes duras o ásperas del material que se va a trabajar). Posee una amplia gama de voltajes de operación y movimiento del portamuestra en 5 ejes, siendo C y Pt el tipo de material para este equipo. El análisis en TEM se llevó a cabo en un microscopio JEOL JEM-1200 EX operado a 120 kV.

### 3.2.3 ANÁLISIS DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Esta es una técnica de análisis térmico en la cual la diferencia de 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. A partir de estas curvas se pueden determinar las entalpías de transición y las transiciones de fase.

El análisis térmico diferencial se realizó para obtener las temperaturas de cristalización ( $T_x$ ). Las pruebas se realizaron en un equipo TA Instruments modelo SDT Q600 en el intervalo de temperatura de 10°C a 700°C.

### 3.2.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO MAGNÉTICO (mTGA)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo), bajo la acción de un campo magnético. El campo magnético se aplica mediante un imán colocado justo debajo de la muestra, en la base de la termobalanza. La atracción del imán sobre la muestra es registrada como un aumento en el peso del material y, conforme aumenta la temperatura, dicha atracción va disminuyendo paulatinamente debido al debilitamiento del estado ferromagnético del material hasta la temperatura de Curie ( $T_c$ ), en la que la muestra pasará al estado paramagnético donde el imán deja de atraer a la muestra, lo que se registra en el equipo como pérdida de peso. La temperatura a la que ocurre esta disminución notable de peso es en  $T = T_c$ . La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición. Las mediciones experimentales se realizaron en una termobalanza TA Q500HR (Fig. 3.8), en el intervalo de temperatura de 50°C hasta 700°C a una velocidad de 10°C/min.

Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización [69].

La balanza de *modo nulo* es la más utilizada en TG. En ella se asegura que la muestra permanezca siempre en la misma zona del horno independientemente de los cambios de masa.

El control de la temperatura se regula mediante programadores especiales que permiten un amplio intervalo de velocidades de calentamiento, a lo que se conoce como experimentos dinámicos. También se pueden realizar experimentos en los que se mantenga una temperatura constante durante un determinado tiempo, a lo que se le conoce como experimentos isotérmicos [70].

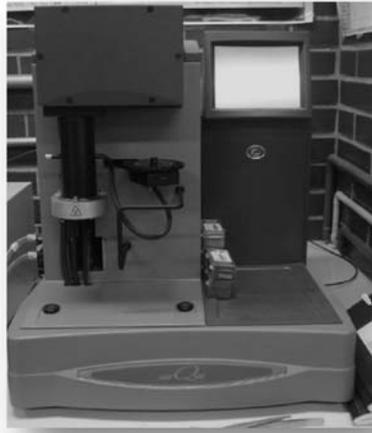


Fig. 3.8. Termobalanza TA Q500HR.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS

#### 3.3.1 MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés) es un instrumento que mide con gran precisión el momento magnético de muestras de pequeñas dimensiones.

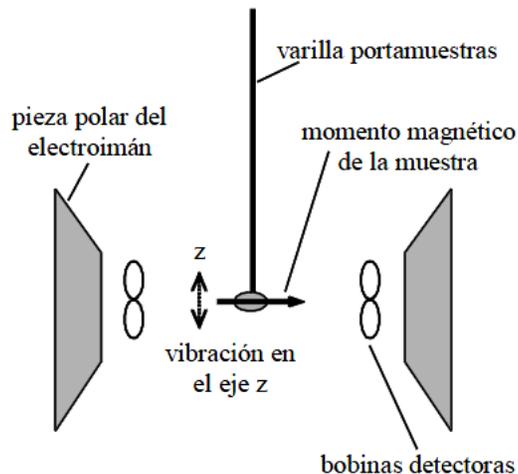


Fig. 3.9. Esquema del arreglo experimental de las muestras en el VSM [71].

En la figura 3.9 se esquematiza la configuración que se empleó para realizar las pruebas de caracterización magnética. Como se observa en la figura, la muestra se sujeta en el extremo de una varilla y se sitúa en el espacio que hay entre un arreglo existente entre los polos de

un electroimán y las bobinas detectoras. El otro extremo del porta muestras está unido a un motor que hace vibrar verticalmente la muestra a una frecuencia conocida. La variación espacial del momento magnético de la muestra induce un voltaje en las bobinas detectoras proporcional a la frecuencia y amplitud de oscilación. Esta señal es detectada de manera síncrona por un *amplificador lock-in*. Mediante la comparación con una señal de referencia que tiene la misma frecuencia de oscilación, se extrae la componente principal, que es la componente proporcional al momento magnético.

La intensidad del campo magnético externo es aplicada por un electroimán alimentado por una fuente de corriente, y es medido mediante una punta Hall conectada al equipo de medición.

En la caracterización magnética de este estudio, se empleó un magnetómetro de muestra vibrante modelo LDJ 9600, véase figura 3.10, aplicando un campo máximo de 10000 Oe, al cual fueron sometidas nuestras muestras (*as-quenched*), a temperatura ambiente llevando a cabo estadística para la obtención de la Magnetización de saturación  $M_s$  y Campo coercitivo  $H_c$  de las cintas amorfas.



**Fig. 3.10.** Magnetómetro de Muestra vibrante modelo LDJ 9600.

### 3.3.2 ESPECTROSCOPIAS DE INDUCTANCIAS

El equipo utilizado para realizar mediciones de espectroscopia de impedancia, fue el Analizador de impedancias Hewlett- Packard HP4192 A (5-13 Mhz), (Fig. 3.11). Cuando el material es excitado por un campo magnético alterno  $h_{ac}$  a diferentes frecuencias, éste genera diferentes procesos de magnetización. Esta técnica permite separar los diferentes mecanismos de magnetización en función de la frecuencia  $f$ , a saber: abombamiento reversible de pared magnética, desplazamiento irreversible de pared magnética y rotación de espín.



**Fig. 3.11.** Analizador de impedancias Hewlett- Packard HP4192 A (5-13 Mhz)

A frecuencias bajas de campo aplicado  $h_{ac}$  hay tres mecanismos de magnetización activos en el material: deformación reversible de pared de dominio magnético, desplazamiento irreversible de pared y rotación de espín. Los procesos de polarización más lentos son el desplazamiento y la deformación reversible de pared, los cuales poseen una constante de tiempo más grande y conforme aumenta la frecuencia del  $h_{ac}$ , dejan de contribuir a la magnetización, ya que presentan una dispersión de tipo relajación [54,72]. La deformación reversible de pared involucra un "abombamiento" de tipo elástico, el cual produce una variación de magnetización constante y proporcional a la intensidad de campo  $h_{ac}$ , lo que define la "permeabilidad inicial" del material.

Por su parte, el desplazamiento de una pared de dominio produce la inversión direccional de un gran número de espines, lo que se traduce en una variación importante de la magnetización y por tanto, de la permeabilidad magnética. Este mecanismo de magnetización implica la siguiente secuencia de subprocesos: abombamiento, desanclaje, desplazamiento, reanclaje y desabombamiento de pared de dominio magnética.

Respecto a las frecuencias en que se encuentran estos mecanismos, el proceso de desplazamiento irreversible de pared puede permanecer activo hasta frecuencias del orden de 50 kHz o menos, mientras que el abombamiento reversible de paredes se caracteriza por una constante de tiempo más corta, ya que puede subsistir hasta el rango de 1 MHz (dependiendo del material). Por otro lado, la rotación de espines posee la constante de tiempo más corta de los tres mecanismos, por lo que permanece activo hasta el intervalo de los GHz, donde de hecho se presenta ya el fenómeno de resonancia ferromagnética. En una gráfica esquemática, estos tres procesos se pueden distinguir como se indica en la Fig. 3.12

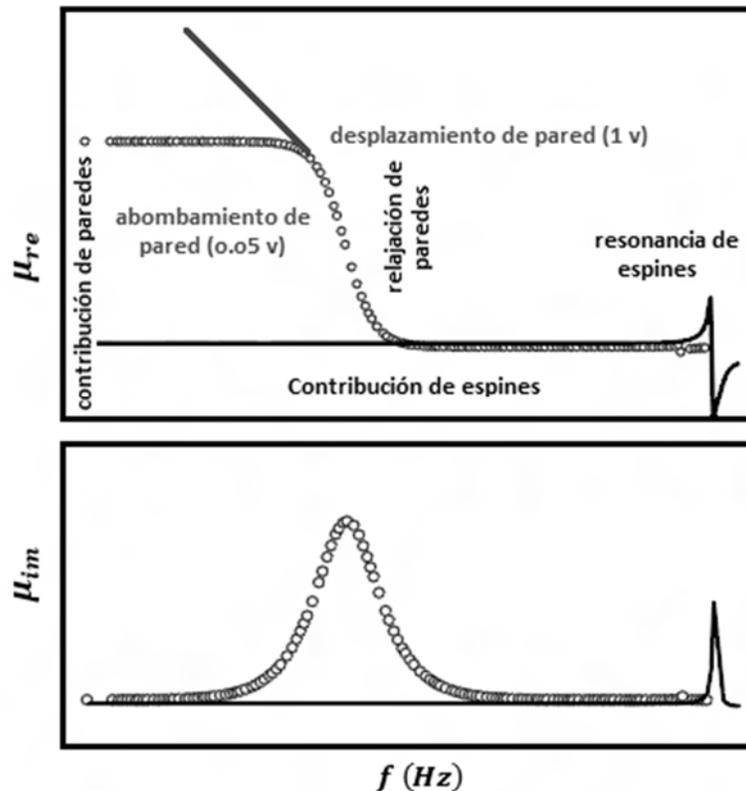


Fig. 3.12. Espectroscopia magnética, mostrando los diferentes mecanismos de magnetización.

Una manera de obtener información sobre estos procesos de magnetización se logra por medio de mediciones de la permeabilidad  $\mu$  y relacionándola mediante la siguiente ecuación:

$$\mu^* = -\frac{iZ^*}{\omega} \quad (3.3)$$

donde  $\mu^* = \mu_{re} + i\mu_{im}$  es la permeabilidad compleja, la cual se relaciona a través de la Impedancia  $Z^*$ ,  $\omega$  es la frecuencia angular e  $i = \sqrt{-1}$ .

$$G = \frac{l}{N^2S} \quad (3.4)$$

donde  $G$  es un factor geométrico dependiente de las dimensiones de la cinta (ancho, largo y espesor). En esta ecuación  $L$  es la longitud de la muestra,  $N$  el número de espiras de la bobina y  $S$  es la sección transversal de la muestra.

Las mediciones de espectroscopia de inductancias, se realizaron en las muestras con las diversas composiciones en *as-quenched* en el analizador de impedancias antes mencionado. El rango de operación fue el que proporciona el equipo entre 5 y 13 Mhz. La configuración empleada fue la geométrica longitudinal la cual se somete a una corriente en un embobinado de 77 espiras con una longitud de 51.4 mm y 12.5 mm de diámetro externo, como se puede apreciar en la figura 3.13.



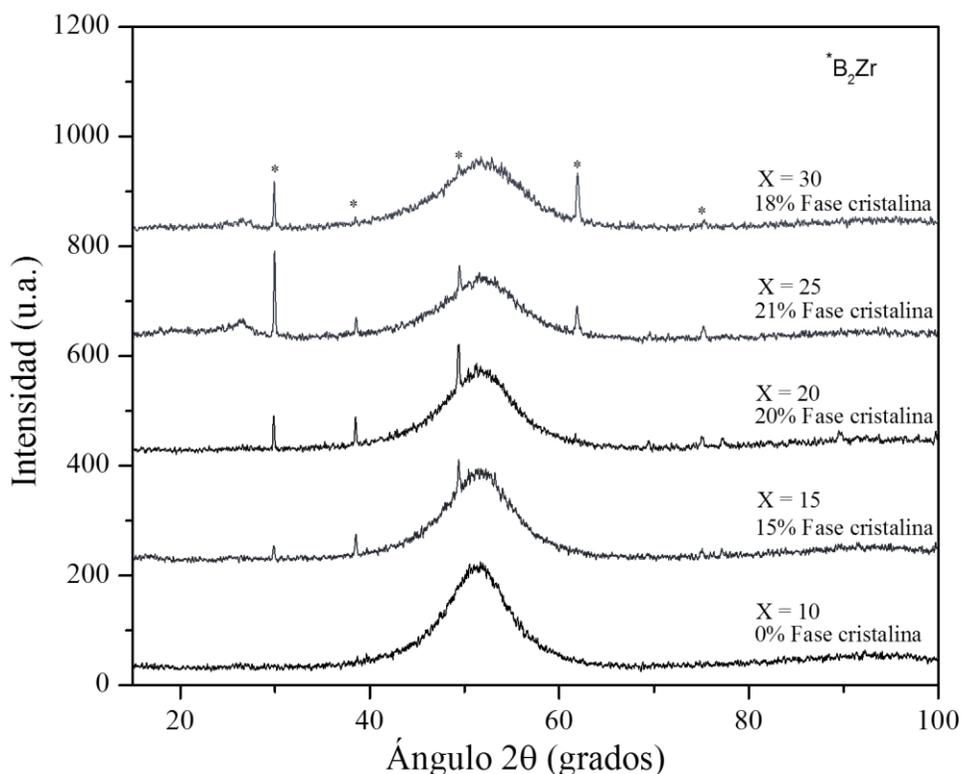
Fig. 3.13. Geometría longitudinal, para la medición de EI.

## CAPITULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

#### 4.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Los difractogramas de rayos X para todas las composiciones estudiadas se muestran en la Fig. 4.1. Se observa que para todas las aleaciones predomina la fase amorfa ya que en todos los patrones aparece una absorción difusa que abarca en valores de  $2\theta$  desde  $45^\circ$  hasta casi  $60^\circ$  y con un máximo en  $2\theta \approx 51^\circ$ , lo cual corrobora la distribución aleatoria de los átomos en el material. Sin embargo, se observa también que para las composiciones  $x \neq 10$  aparecen unos picos pequeños en las posiciones  $2\theta = 29^\circ, 38^\circ, 49^\circ, 61^\circ$  y  $75^\circ$ , lo que nos muestra la presencia de una fase secundaria cristalina, la cual corresponde a  $B_2Zr$  según la ficha [PCPDF#03-065-3389]. La aparición de esta fase puede deberse a que el  $B_2Zr$  es un compuesto intermetálico de alta temperatura, como se observa en el diagrama de fases B-Zr (Anexo 2), el cual puede estabilizarse por medio del proceso de solidificación ultra-rápida usada para obtener las aleaciones en estudio. Se observa que la intensidad de estos picos aumenta al aumentar la adición de B y por tanto la presencia de esta fase secundaria. Esta distribución de fases concuerda con la reportada por Yao et. al. en aleaciones similares [73].



**Fig. 4.1.** Patrones de difracción de rayos X de la serie de aleaciones amorfas  $Fe_{91-x}Zr_5Nb_4B_x$  ( $x = 10, 15, 20, 25, 30$ ).

Para estimar la fracción de fase secundaria cristalina presente dentro de la matriz amorfa, se calculó el área total bajo la curva de cada difractograma, a la cual se restó el área de la matriz amorfa. Esta diferencia es indicativa del porcentaje correspondiente a la fase cristalina en cada aleación, obteniéndose los siguientes resultados: Para  $x = 15$  se estimó un 15% de fase cristalina,  $x = 20$  cuenta con un 20%,  $x = 25$  un 21% y  $x = 30$  con un 18% de fase cristalina. Según este criterio, la muestra  $x = 25$  contiene una fracción de fase cristalina mayor en comparación a las otras composiciones.

El aumento de la fracción cristalina con el contenido de B involucra también una reducción del contenido de éste elemento en la matriz amorfa. Esta variación en el contenido de B de cada aleación influye también en el orden de corto alcance en cada composición [73].

#### 4.1.1.1 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

En la Fig.4.2 se presenta la gráfica de la Función de Distribución Radial (RDF por sus siglas en inglés), obtenidos para la composición de la aleación amorfa  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$ , así como la descripción de los picos más importantes y su relación con las distancias a primeros vecinos. Para asociar las distancias a primeros vecinos, se tomaron como referencia los trabajos de Aykol et. al. [74], Ohkubo et. al. [75], Matsubara et. al. [76], tomando como base los resultados reportados en estos mismos, así como los parámetros de red calculados para cada una de las celdas unitarias de los elementos involucrados en la aleación.

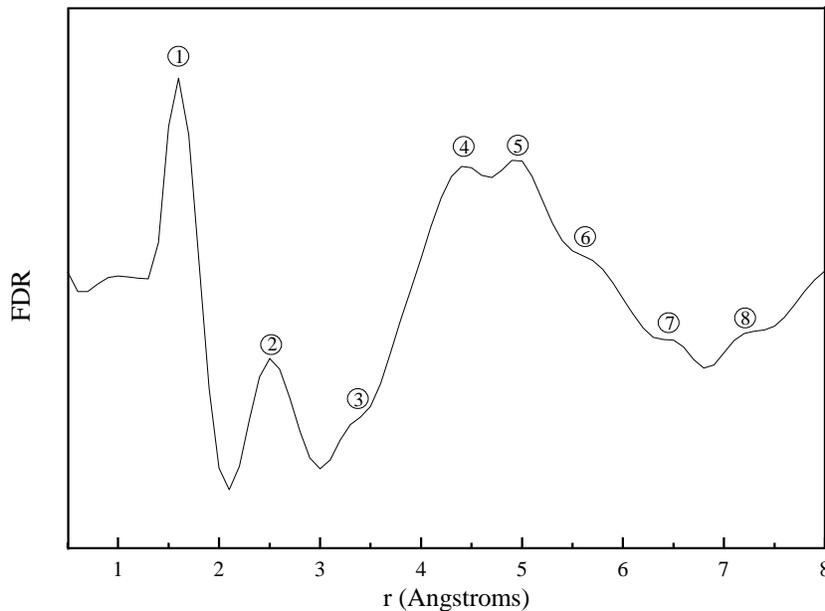


Fig. 4.2. RDF para la aleación amorfa  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$ .

El primer pico a la distancia de 1.6 Å se atribuye a un enlace B-B según lo reportado en la literatura [77]. El pico 2 a 2.5 Å se atribuye a un enlace a primeros vecinos del tipo Fe-Fe en una estructura cúbica BCC [74-76]. A la distancia 3.3 Å se presenta más que un pico, un “hombro“, lo cual sugiere que hay un arreglo atómico Zr-Nb de acuerdo al cálculo de los parámetros de red para las celdas unitarias de Zr y Nb, donde posiblemente existe sustitución de algunos átomos de Fe por este tipo de enlace.

Por su parte, el cuarto pico a la distancia de 4.4 Å pertenece a un enlace Fe-B [74], lo cual se debe muy probablemente a la sustitución de átomos de Fe por B, la cual permite la formación del enlace Fe-B. Debido a que el B posee un menor radio que el Fe, una mayor cantidad a los átomos sustituidos puede alojarse.

El quinto pico a la distancia de 4.9 Å pertenece a un enlace Fe-Fe [74-75]. Para el sexto pico se puede apreciar el valor de 5.7 Å, el cual corresponde a un enlace del tipo Fe-B (de 5.7 Å [74]). Por su parte, el pico (7) indica una distancia de 6.5 Å, el cual se puede asociar a un enlace Fe-Fe [75]. Por último el pico (8) pertenece tiene una distancia de 7.3 Å, el cual se aproxima al valor reportado de 7.2 Å para un enlace de tipo Fe-Zr-B [75], éste sugiere que la red se encuentra relajada debido a una mayor cantidad de átomos de B en el cúmulo.

Los resultados RDF para toda la serie de aleaciones se muestran en la Fig.4.3, la cual se describe en detalle a continuación, donde se toma como referencia a  $x = 10$  para su descripción, donde se le asigna un número correlativo a aquel pico que no se encuentra en la primera composición ( $x = 10$ ), pero si en alguna otra ( $x = 15, 20, 25, 30$ ).

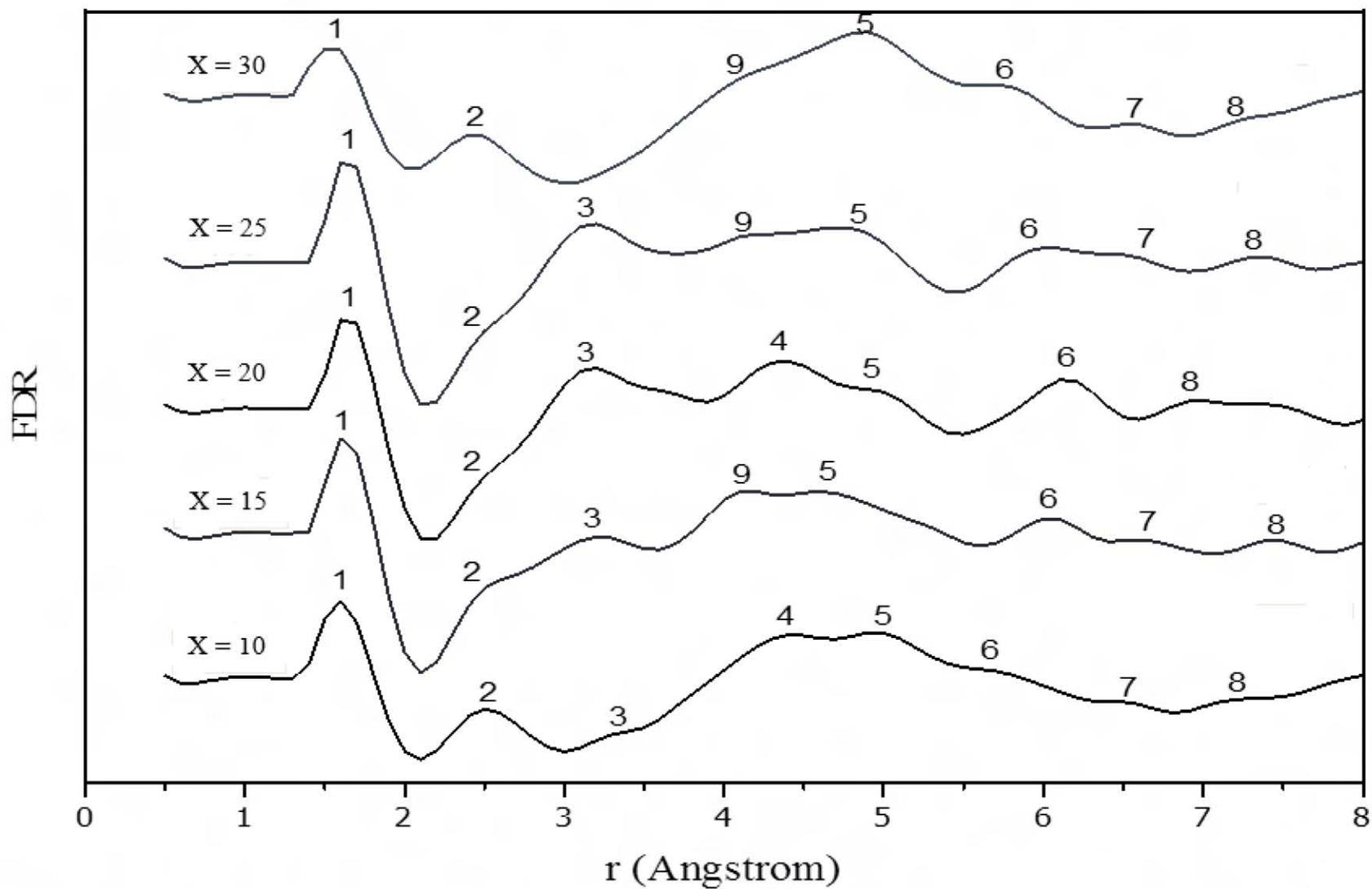


Fig. 4.3. FDR para de la serie de aleaciones  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$  ( $x=10, 15, 20, 25, 30$ ).

Los picos 1 y 2 están presentes en toda la serie, sin embargo para la muestra  $x = 15$ ,  $x = 20$  y  $x = 25$  pasan de un pico bien definido (2) a un “hombro” debido a la sustitución de Fe por B, ya que en este pico el enlace pertenece a Fe-Fe, mientras que en  $x = 30$  al presentar un 18% de fase cristalina ( $B_2Zr$ ) provoca el incremento de enlaces Fe-Fe.

El pico 3 se va recorriendo de 3.3 Å a 3.2 Å a medida que aumenta el contenido de Boro formando un enlace Zr-Nb, lo que sugiere que hay difusión entre los enlaces de Nb-Nb (3.30 Å) y Zr-Zr (3.23 Å), sustituyendo posiblemente a átomos de Fe y al suceder esto provoca desorden deformando la estructura a esa distancia, y para  $x = 30$  no se encuentra presente, por lo tanto, en esta muestra no se forman este tipo de entidades (Zr-Nb).

#### **Aleación $Fe_{76}Zr_5Nb_4B_{15}$ ( $x = 15$ )**

El pico 4 no se encuentra presente para esta composición. En cuanto al quinto pico se observa que indica una distancia de 4.6 Å, atribuida a Zr, ya que el pico 3 se atribuyó al arreglo Zr-Nb. El pico 6 se atribuye a un enlace Fe-B para todas las aleaciones a una distancia de 6.0 Å [74]. Se puede observar que para el séptimo pico el enlace es Fe-Fe (6.5 Å) [75].

El octavo pico muestra una distancia de 7.5 Å, la cual es una aproximación bastante cercana a la distancia reportada en la literatura 7.6 Å para el par Fe-B [74], sin embargo esta distancia reportada por la referencia fue obtenida de manera teórica por medio de simulación de Monte Carlo [74], lo cual permite suponer que exista un margen de error de  $\pm 0.2$  Å, por lo que el resultado de 7.5 Å estaría dentro de dicho margen para poder asociar a este enlace a un par Fe-B.

Por último, la aparición de un nuevo pico (9) se asocia a un enlace Fe-Fe con una distancia de 4.1 Å [74], el cual es un pico que no aparece en la composición  $x = 10$ .

#### **Aleación $Fe_{71}Zr_5Nb_4B_{20}$ ( $x = 20$ )**

En el siguiente pico (4) se tiene un enlace Fe-B a una distancia 4.39 Å [74] con una ligera contracción con respecto a  $x = 10$ . Con respecto al quinto pico, se tiene un enlace Fe-Fe (4.9 Å) [74-75].

Se muestra una excepción (pico 6) con respecto al resto de las composiciones debido a que se observa un ligero aumento en la distancia obtenida con un valor de 6.1 Å a causa de la sustitución por un átomo ya que los siguientes cúmulos corresponden a este tipo de enlace Fe-B (6 Å [75]). En esta composición no se observa el séptimo pico, mostrando un cúmulo de Fe-B mayor que en las demás composiciones en las cuales tienen un par Fe-Fe entre los pares Fe-B.

El pico (8) interpretado para esta composición obtuvo una distancia de 7 Å. Esta longitud es más próxima a la reportada de 6.9 Å por un enlace Fe-B [74-75], lo que permite suponer

que hay mayor sustitución de átomos de B por los de Fe, indicando así una pequeña relajación.

Por último, la aparición del pico 9 el cual no aparece en  $x = 10$  se encuentra desplazado a  $3.5 \text{ \AA}$  [75], lo que hace pensar que existe una contracción debida a la sustitución en los cúmulos de Fe presentes [75].

#### **Aleación $\text{Fe}_{66}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{25}$ ( $x = 25$ )**

En esta composición no se observa el pico 4 debido a que esta composición presenta una mayor fase cristalina ( $\text{B}_2\text{Zr}$ ) lo cual implica que una parte importante de B se aloja en esa fase impidiendo la formación del enlace Fe-B. El quinto pico cuenta con un valor de  $4.7 \text{ \AA}$  y aunque el Nb se reporta a una distancia de  $4.66 \text{ \AA}$ , se atribuye a una distancia de Fe relajada por la sustitución con B, ya que el Fe-Fe tiene un valor de  $4.9 \text{ \AA}$  a segundos vecinos [74-75].

El pico 6 se atribuye a un enlace Fe-B a una distancia de  $6.0 \text{ \AA}$  el cual es congruente con los valores reportados de  $6.0 \text{ \AA}$  [74].

Se puede observar que para el séptimo pico se puede asociar a un enlace Fe-Fe, pero presenta una posible contracción debido que el valor obtenido fue de  $6.4 \text{ \AA}$  y el valor en la referencia es de  $6.5 \text{ \AA}$  [75].

La distancia del pico 8 el valor es de  $7.4 \text{ \AA}$ , lo que indica también que la red se puede encontrar contraída o relajada, ya que este valor se encuentra en medio de los valores obtenidos en las distintas composiciones y que han sido identificadas de acuerdo a las distancias reportadas en la literatura  $7.6 \text{ \AA}$  [74] y  $7.2 \text{ \AA}$  [75]. Sin embargo, sigue manteniendo un enlace tipo Fe-B.

Al igual que en el resto de las composiciones el pico 9 no se encuentra en la composición  $x = 10$ , el cual se asocia a un enlace Fe-Fe con una distancia de  $4.1 \text{ \AA}$  [74].

#### **Aleación $\text{Fe}_{61}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{30}$ ( $x = 30$ )**

En esta composición no se observan los picos 3 y 4 probablemente a la fase cristalina con la que cuenta la composición. La distancia del pico 5 ( $4.8 \text{ \AA}$ ) sugiere que los cúmulos de Fe son más “puros” ya que la distancia reportada es de  $4.9 \text{ \AA}$  [74-75].

El siguiente pico (6) se le atribuye un enlace Fe-B a una distancia de  $5.7 \text{ \AA}$  el cual es congruente con valores reportados en aleaciones similares [74]. En el séptimo pico pertenece a un enlace Fe-Fe ( $6.5 \text{ \AA}$ ) [75].

La última distancia interpretada para esta composición es del pico 8 tiene una distancia de  $7.3 \text{ \AA}$  al igual que  $x = 10$ , este valor es aproximado al valor de  $7.2 \text{ \AA}$  el cual pertenece a un Fe-Zr-B de acuerdo a la literatura [75]. Esta distancia sugiere que la red se encuentra contraída debido a una mayor cantidad de átomos de B en el cúmulo.

El pico 9 en esta composición tiene un enlace Fe-Fe con una distancia de 4.1 Å, el cual es congruente con la referencia [74] al igual que en las demás composiciones con excepción de  $x = 10$ .

De los resultados anteriores se observa que las distancias de los picos marcados del 1 al 4 coinciden plenamente con los reportados en la literatura (Tabla 3), mientras que de las distancias asociadas a los picos 5-9 se puede determinar que existe una variación de las distancias Fe-Fe y Fe-B que indican un proceso de relajación-contracción en la estructura, lo cual se muestra en la Tabla 1. Estas variaciones en el orden de corto alcance pueden tener un efecto determinante sobre la  $M_s$  de las aleaciones de estudio tal como ha sido propuesto para las aleaciones amorfas base Fe-B, tanto desde el punto de vista teórico [78] como experimental [79-80].

Tabla 1. Variaciones en los enlaces RDF

Pico No.	Composición X=	Distancia(Å) (este trabajo)	Distancia (Reportada) (Å)	Tipo de enlace	Efecto en la red
9	20	3.5	4.1 [75]	Fe-Fe	Contracción
5	25	4.7	4.9 [74-75]	Fe-Fe	Contracción
6	20	6.1	5.7 [75]	Fe-B	Relajación
7	25	6.4	6.5 [74]	Fe-Fe	Contracción
8	10	7.3	7.2 [74]	Fe-Zr-B	Relajación
8	20	7	6.9 [74-75]	Fe-B	Relajación
8	25	7.4	7.6-7.2 [74-75]	Fe-B	Contracción-relajación
8	30	7.2	7.3 [74]	Fe-Zr-B	Contracción

Estos resultados permiten proponer una descripción estructural y posibles arreglos de clusters como se mencionó en el capítulo 1.3, tal y como lo ha reportado Ohkubo [75] con el análisis del poliedro de Voronoi, para la formación de estructuras poliédricas rodeadas de átomos centrales como Fe-Zr-B. Por ejemplo, en aleaciones amorfas Fe-B, la estructura prisma con un átomo central de B ha sido observada en muchos estudios de difracción [80]. Estos ordenamientos proporcionan una visión del ordenamiento de corto y mediano alcance (SRO y MRO por sus siglas en inglés). Por su parte, la formación de clusters con forma geométrica de icosaedros ha sido estudiada en detalle mediante simulaciones de Monte Carlo [74, 82].

Los resultados obtenidos mediante la técnica conocida como Función de Distribución Radial permiten corroborar que el material se encuentra conformado principalmente por una fase amorfa cuyo arreglo propuesto es en forma de cúmulos, ya que al cotejar los resultados obtenidos, mostrados en la Tabla 2, con los datos reportados en la literatura [74-76] (Tabla 3), se permite proponer un arreglo de corto alcance a primeros vecinos que

concuenda con las distancias atómicas correspondientes a los arreglos atómicos presentados en la misma tabla.

Tabla 2. Comparación de datos experimentales RDF:

<b>Resultados Obtenidos RDF</b>						
# pico	Pares atómicos	Este trabajo <i>Fe<sub>81</sub>Zr<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>10</sub></i>	Este trabajo <i>Fe<sub>76</sub>1Zr<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>15</sub></i>	Este trabajo <i>Fe<sub>71</sub>Zr<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>20</sub></i>	Este trabajo <i>Fe<sub>66</sub>Zr<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>25</sub></i>	Este trabajo <i>Fe<sub>61</sub>Zr<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>30</sub></i>
1	B-B	1.6 Å	1.6 Å	1.6 Å	1.6 Å	1.6 Å
2	Fe-Fe	2.5 Å	2.5 Å	2.5 Å	2.5 Å	2.5 Å
3	(Zr-Nb)	3.3 Å	3.2 Å	3.2 Å	3.2 Å	---
“9”	Fe-Fe	--	4.1 Å	3.5 Å	4.1 Å	4.1 Å
4	Fe-B	4.4 Å	---	4.39 Å	---	---
5	Zr-Zr* Fe-Fe	4.9 Å	4.6 Å*	4.9 Å	4.7 Å	4.8 Å
6	Fe-B	5.7 Å	6 Å	6.1 Å	6 Å	5.7 Å
7	Fe-Fe	6.5 Å	6.5 Å	--	6.4 Å	6.5 Å
8	Fe-B	7.3 Å	7.5 Å	7 Å	7.4 Å	7.3 Å

Los parámetros de red calculados en este trabajo corresponden a las distancias para cada uno de los elementos que comprenden la serie de aleaciones. Estas distancias son las siguientes: 1.5 Å (B-B), 2.48 Å (Fe-Fe), 3.23 Å (Zr-Nb) y 4.6 Å (Zr-Zr)\*.

A continuación se presenta una tabla con los valores reportados en la literatura donde se puede observar que dichos valores concuerdan con los obtenidos en este trabajo.

Tabla 3. Valores reportados en la literatura.

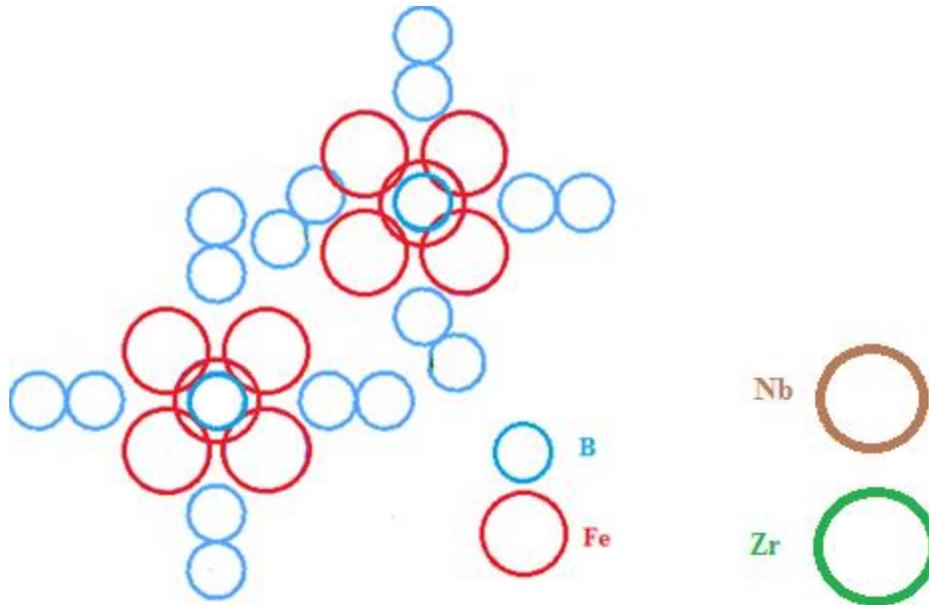
Aykol et. al. [74]				Ohkubo et. al. [75]		
Experimental <i>Fe-B</i>	Experimental <i>Fe-Fe</i>	Simulación <i>MC Fe-B</i>	Simulación <i>MC Fe-Fe</i>	Experimental <i>Fe-Zr-B</i>	Teórico <i>Fe-Fe</i>	Teórico <i>Fe-Zr</i>
2.2 Å	--	2.2 Å	--	2 Å	--	--
--	2.5 Å	--	2.5 Å	2.5 Å	2.5 Å	--
2.8 Å	3.1 Å	--	--	--	--	3 Å
--	3.4 Å	--	--	--	3.5 Å	3.5 Å
3.8 Å	--	3.8 Å	--	--	--	--
--	4.1 Å	--	4.1 Å	4.2 Å	4.2 Å	4.2 Å
4.5 Å	--	4.4 Å	--	--	--	--
--	4.9 Å	--	4.9 Å	4.9 Å	4.9 Å	5 Å
6 Å	--	5.7 Å	--	--	--	--
--	6.4 Å	--	6.4 Å	6.5 Å	6.5 Å	6.5 Å
6.9 Å	--	6.9 Å	--	7.2 Å	--	6.9 Å
7.8 Å	7.9 Å	7.6 Å	7.8 Å	--	--	--
--	--	--	--	8.8 Å	8.7 Å	8.7 Å
--	--	--	--	10.9 Å	10.9 Å	--

Tabla 3 (Continuación)

Matsubara et. al. [76]	
<i>Experimental Fe-Zr-B</i>	<i>Experimental Fe-Nb-B</i>
<b>2.12 Å Fe-B</b>	2.14 Å Fe-B
<b>2.44 Å Zr-B</b> <b>2.54 Å Fe-Fe<sub>1</sub></b>	2.40 Å Nb-B 2.53 Å Fe-Fe <sub>1</sub>
<b>2.85 Å Fe-Fe<sub>2</sub></b> <b>2.9 Å Fe-Zr<sub>1</sub></b>	2.83 Å Fe-Fe <sub>2</sub> 2.81 Å Nb-Fe <sub>1</sub>
<b>3.36 Å Fe-Zr<sub>2</sub></b>	3.35 Å Fe-Nb <sub>2</sub>

En la FDR como se describió y mostró, presenta un ordenamiento a corto alcance y por tanto podemos proponer las distancias y el posible arreglo de los átomos involucrados en la aleación, partiendo de una celda tipo BCC perteneciente al Fe (círculos rojos) y a su vez el átomo central de la celda esta en sitio octaédrico con respecto al B (círculos azules). Teniendo la posibilidad de sustitución de átomos de Fe por átomos de Zr-Nb, ya que al tener un radio semejante este deforma ligeramente la estructura de la celda, lo cual se puede apreciar en la Fig. 4.4. A partir de este modelo propuesto se genera la estructura amorfa con la repetición aleatoria de la celda del Fe (BCC) debido a que es el solvente de la aleación, al convertirse el B en un segundo solvente, este también forma un arreglo, como ya se mencionó antes y debido a la sustitución de los átomos de Fe por los del soluto (Zr-Nb) esto provoca efectos de contracción-expansión que se muestran en la Tabla 1. El cual posteriormente desaparece debido a la estructura característica de los materiales amorfos (orden aleatorio).

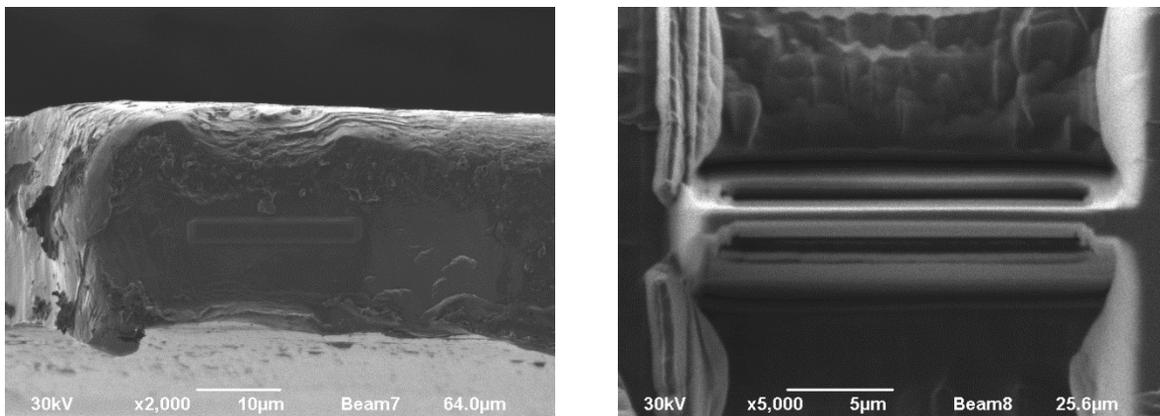
Con este estudio se ha podido conjuntar el comportamiento de la microestructura con las propiedades magnéticas, en este caso la interacción de intercambio ( $J_{ex}$ ) la cual se ve afectada e influye directamente en las propiedades magnéticas como se explicara en la sección de propiedades magnéticas.



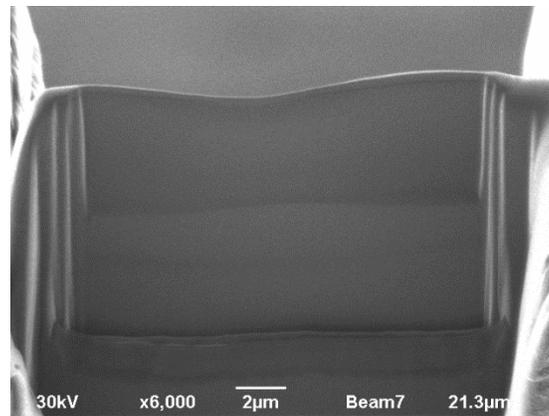
**Fig. 4.4.** Estructura propuesta para la aleación amorfa  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$  a partir de una celda BCC perteneciente al Fe en sitio octaédrico con el B y posibles sustituciones de Fe por Zr y Nb. La estructura amorfa se genera al repetir esta celda aleatoriamente y tomando en cuenta los efectos de contracción-expansión descritos en la Tabla 1.

#### 4.1.2 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Para la obtención de micrografías TEM se prepararon “*lamelas*” obtenidas por haz de iones focalizado (FIB, *Focus Ion Beam*) de la aleación  $x = 10$  (Fig. 4.5, y Fig. 4.6), mientras que para  $x = 30$  se molió debido a la fragilidad del material.

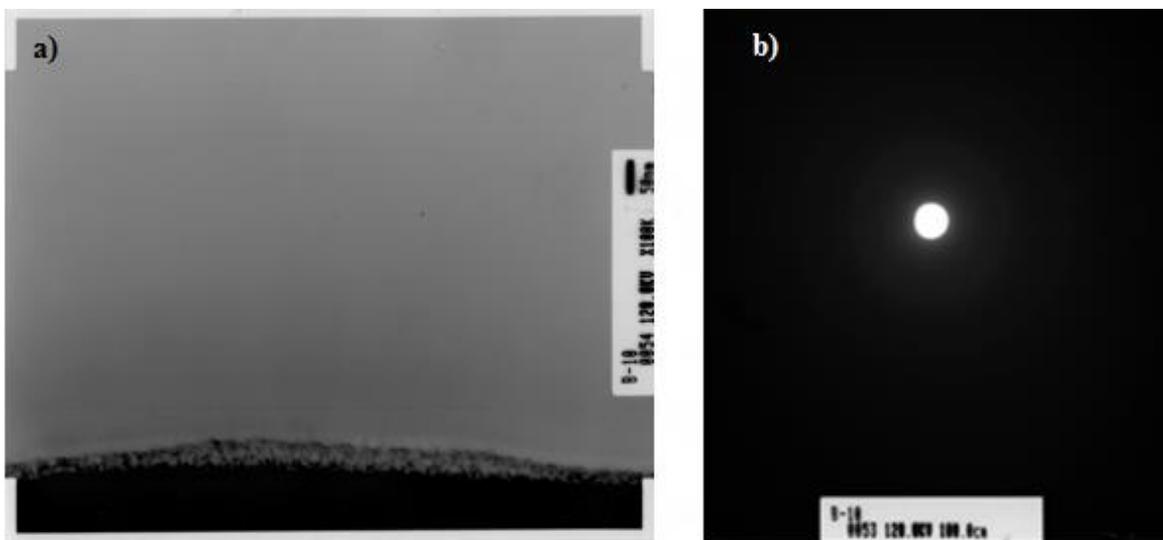


**Fig. 4.5.** Micrografía de la aleación amorfa  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$  al comenzar el desbaste de la muestra.



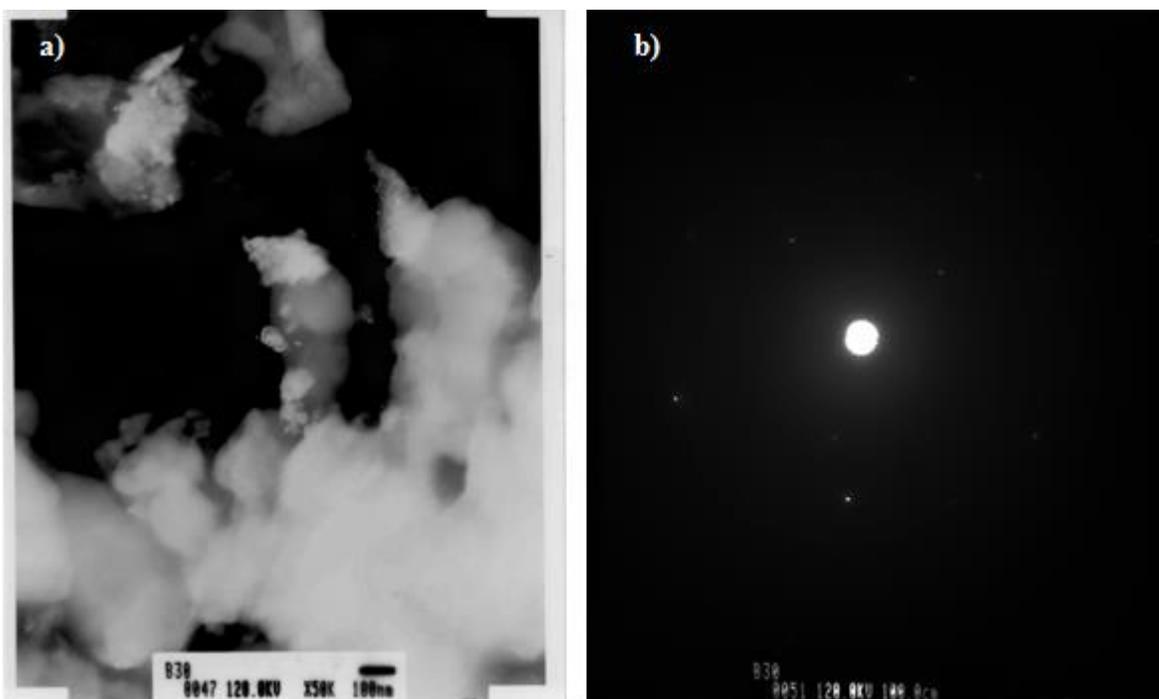
**Fig. 4.6.** Obtención de la “lamela” para ser examinada en TEM.

Para la aleación  $x = 10$  (Fig. 4.7 (a)) presenta una estructura ausente de fases cristalinas y un patrón de difracción compuesto de halos difusos (Fig. 4.7 (b)), estas características son típicas de los materiales amorfos, lo cual es congruente con los resultados obtenidos en XRD.



**Fig. 4.7.** Micrografía TEM de la aleación amorfa  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$  a) campo claro (la zona cristalina observada es debido a la cubierta de platino) b) Patrón de difracción.

La Fig. 4.8 muestra la estructura cristalina de la aleación  $\text{Fe}_{61}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{30}$  que se encuentra de forma inmersa dentro de la matriz amorfa.



**Fig. 4.8.** Micrografía TEM de la fase cristalina de la aleación  $\text{Fe}_{61}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{30}$  a) campo oscuro b) patrón de difracción el cual comienza a mostrar anillos definidos junto con unos cristales.

### 4.1.3 ANÁLISIS TÉRMICO

Para las aleaciones amorfas  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 25, 30$ ) se obtuvieron las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Fig. 4.9). Todas las curvas exhiben un sólo pico exotérmico, donde se puede apreciar la zona de inicio de cristalización ( $T_x$ ). La gráfica de  $T_x$  en función del contenido de B se observa en la Fig. 4.10.

Como se puede observar para  $x = 10$  comienza con una temperatura de cristalización de  $588.62^\circ\text{C}$  y una energía de entalpía de  $115.2 \text{ J/g}$ , mientras que para  $x = 15$  decrece ligeramente la temperatura de cristalización ( $557.86^\circ\text{C}$ ) con el contenido de B contando con una energía de entalpía de  $13.5 \text{ J/g}$ . Para  $x = 20$  la  $T_x$  aumenta con respecto a la composición anterior a una temperatura de  $566.52^\circ\text{C}$  y una energía de entalpía de  $58.39 \text{ J/g}$ . Por su parte,  $x = 25$  refleja el incremento de B en la temperatura de cristalización siendo esta de  $588.80^\circ\text{C}$  y su energía de entalpía de  $35.17 \text{ J/g}$ . Por último,  $x = 30$  de igual forma que desde  $x = 15$  exhibe un crecimiento gradual con respecto al B y por tanto un incremento en su  $T_x$  ( $617.98^\circ\text{C}$ ) contando con una energía de entalpía de  $62.26 \text{ J/g}$  (para ver detalladamente las curvas DSC para cada una de las aleaciones ir al Anexo 3).

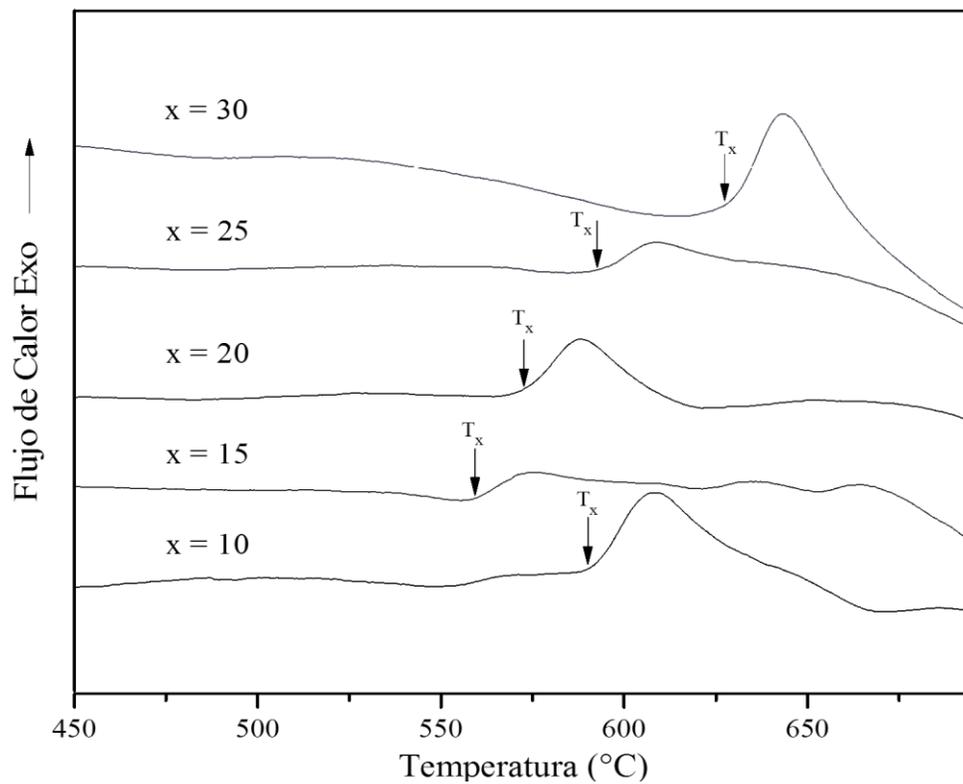


Fig. 4.9. Curvas DSC para la serie de aleaciones amorfas  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 25, 30$ ).

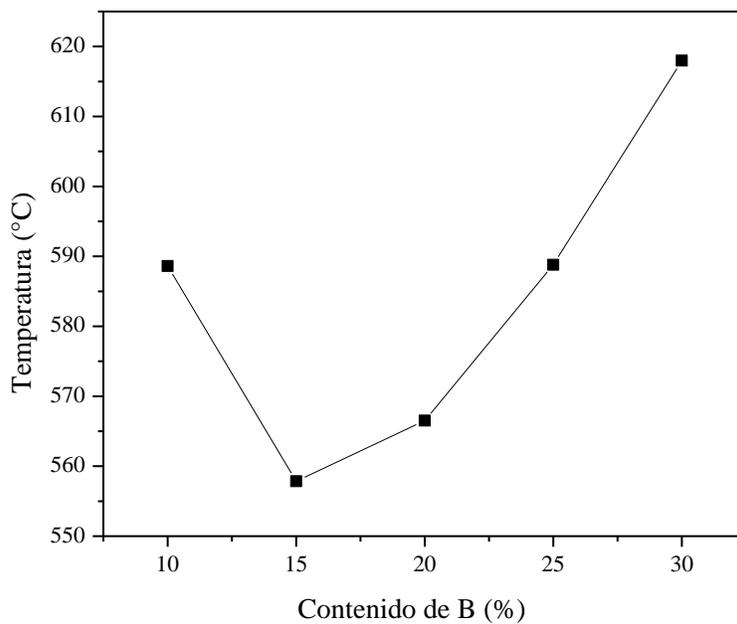


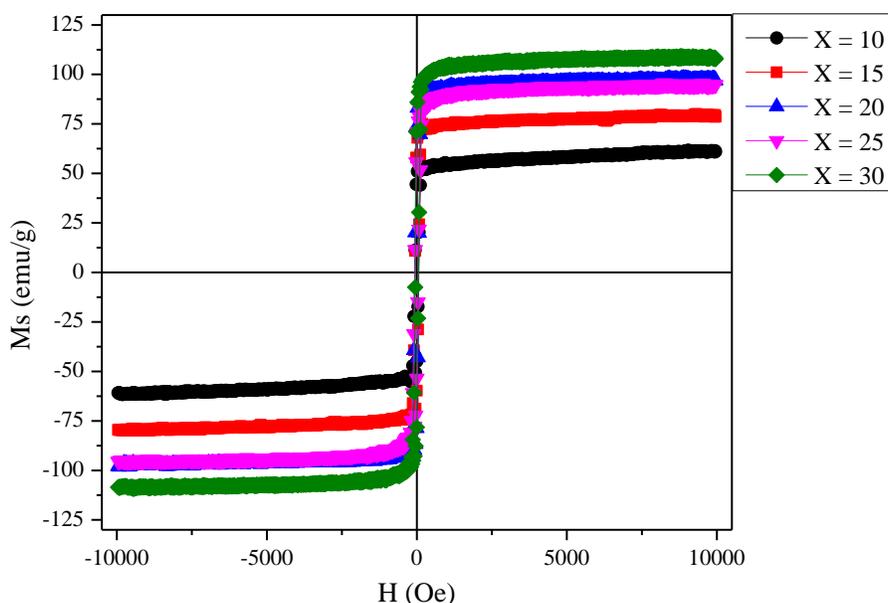
Fig. 4.10. Variación del parámetro  $T_x$  con respecto al contenido de B.

Estos resultados coinciden muy cercanamente con reportes previos en aleaciones amorfas tipo FeZrNbB [73], CoNiZrNbB [83] y CoNiZrB [84], en los cuales se indica que para contenidos de B < 20 %at, estas aleaciones amorfas cristalizan en un modo primario, como se puede verificar en el termograma de la aleación  $x = 15$  (Anexo 3), en donde se pueden observar otros eventos de cristalización después del primero, mientras que para  $x \geq 20$ , el modo de cristalización es de tipo eutectoide. La disminución observada para  $T_x$  entre  $x = 10$  y  $x = 15$  puede atribuirse a una disminución de la estabilidad térmica del material, la cual se ha reportado en términos de la disminución tanto de la región de líquido superenfriado  $\Delta T_x$  como de la temperatura de transición vítrea reducida  $T_{gr}$  en el mismo sistema de aleaciones  $Fe_{91-x}Zr_5Nb_4B_x$  [73]. Así mismo, el aumento en  $T_x$  para  $x > 15$  refleja el mejoramiento de la estabilidad térmica de las aleaciones conforme aumenta el contenido de B, lo cual coincide plenamente con los parámetros  $\Delta T_x$  y  $T_{gr}$  para la misma serie  $Fe_{91-x}Zr_5Nb_4B_x$  [73].

## 4.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

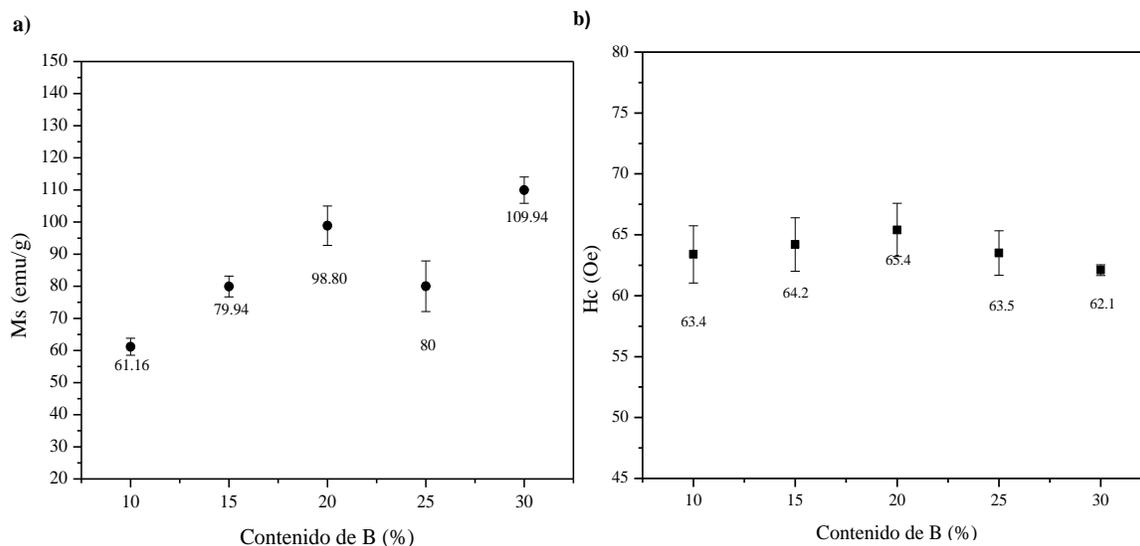
### 4.2.1 CURVAS DE MAGNETIZACIÓN

En la Fig. 4.11 se muestran las curvas de histéresis que se obtuvieron para todas las aleaciones  $Fe_{91-x}Zr_5Nb_4B_x$ . Se observa en general que el comportamiento magnético de todas las aleaciones corresponde a materiales ferromagnéticos suaves, es decir, curvas de  $M(H)$  muy delgadas con campos coercitivos  $H_c$  muy pequeños y valores de magnetización de saturación  $M_s \geq 40$  emu/g.



**Fig. 4.11.** Ciclos de histéresis para la serie de aleaciones amorfas  $Fe_{91-x}Zr_5Nb_4B_x$  ( $x=10, 15, 20, 25, 30$ ),

La variación de los parámetros magnéticos antes mencionados ( $M_s$  y  $H_c$ ) con respecto al contenido de B se presenta a continuación.

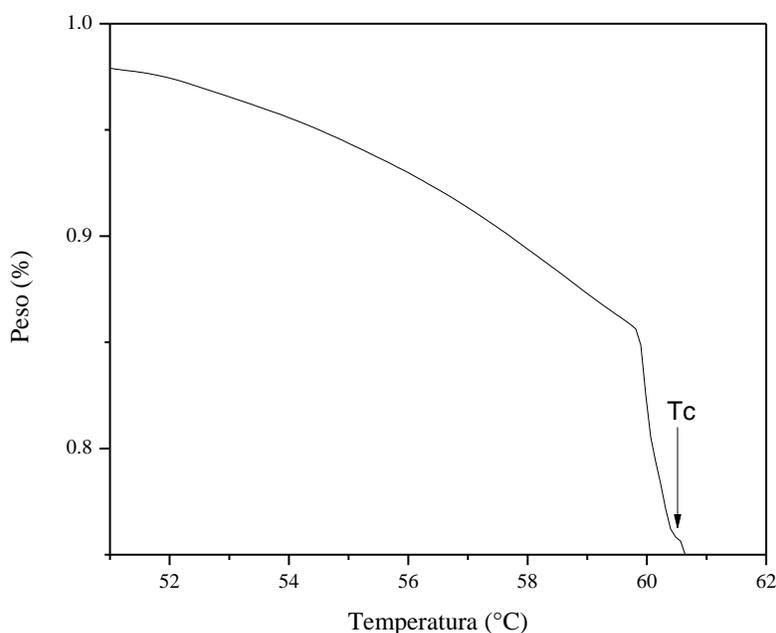


**Fig.4.12.** a)  $M_s$  en función del contenido de B para la serie  $Fe_{91-x}Zr_5Nb_4B_x$  b)  $H_c$  en función del contenido de B para la serie  $Fe_{91-x}Zr_5Nb_4B_x$ .

La  $M_s$  muestra una tendencia creciente conforme aumenta la concentración de B (Fig. 4.12(a)). La reducción que se observa en  $x = 25$  se debe a la concentración ligeramente más alta de la fase secundaria presente, en comparación a las otras muestras, como se describió en el apartado 4.1. Al realizar este estudio y obtener los resultados, estos se asociaron con la FDR (sección 4.1.1.1) mediante la cual se determinó las distancias a primeros vecinos de los elementos involucrados en la aleación, ésta exhibe cómo se forma mayor cantidad de pares Fe-Fe beneficiando a la interacción de intercambio ( $J_{ex}$ ) y no sólo con la formación de estos enlaces, también con la interacción con los enlaces Fe-B encontrados. El claro ejemplo es que para  $x = 10$  sólo se cuenta con 3 pares Fe-Fe a primeros vecinos con otros enlaces (B-B, Nb-Zr, ver Tabla 2), mientras que para la última composición  $x = 30$ , se tiene 4 enlaces Fe-Fe, pero estos se conjuntan formando un pequeño nanocristal de prácticamente Fe “puro” con un total de 6 pares de Fe-Fe (4) o Fe-B (2) (ver Tabla 2), lo que hace que el cluster mejore las propiedades magnéticas del material. Por su parte, los valores de campo coercitivo  $H_c$  presentaron una tendencia a aumentar ligeramente entre  $x = 10$  y  $x = 20$  (63 a 64 Oe), para luego disminuir ligeramente para  $x = 25$  y 30 (64 a 62 Oe) (Fig. 4.12(b)).

#### 4.2.2 TEMPERATURA DE CURIE ( $T_c$ )

En la Fig. 4.13 se muestra la curva mTGA para la muestra  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$ . La  $T_c$  se registra como pérdida de peso, la cual resulta de la disminución en la atracción magnética entre la muestra (que pasa al estado paramagnético) y el imán (0.3 T) localizado por debajo de la termobalanza.



**Fig. 4.13.** Curva de mTGA para la aleación  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$ .

La Fig. 4.14 muestra que la temperatura de Curie ( $T_c$ ) aumenta de forma sistemática con el contenido de Boro (para observar las curvas de toda la serie de aleación ver Anexo 4). Dado que la  $T_c$  depende fuertemente de la distancia entre los átomos de Fe, es posible atribuir a la cristalización parcial del material conforme aumenta el contenido de B, un rearrreglo del ordenamiento atómico de corto alcance, lo que determina la variación de  $T_c$ . Esta variación del arreglo de corto alcance es congruente con los resultados de RDF. La distancia Fe-Fe influye directamente en la integral de intercambio ( $J_{ex}$ ) entre los átomos de Fe y por tanto en la  $T_c$  [85]. Las distancias interatómicas Fe-Fe son muy sensibles a la composición y a los esfuerzos internos residuales [86-87], los cuales afectan también la  $T_c$ .

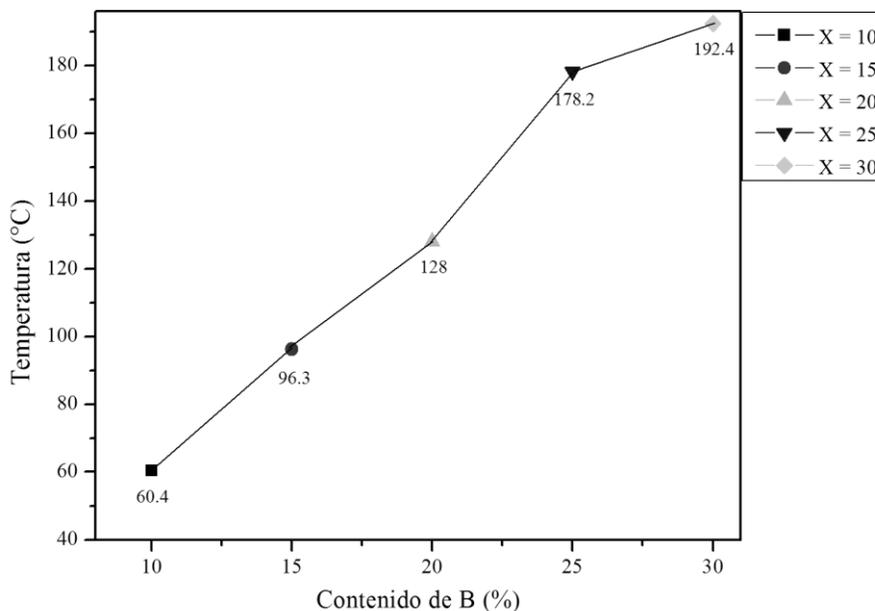


Fig. 4.14. Temperatura de Curie en función del contenido de B para la serie  $Fe_{91-x}Zr_5Nb_4B_x$

### 4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INDUCTANCIAS

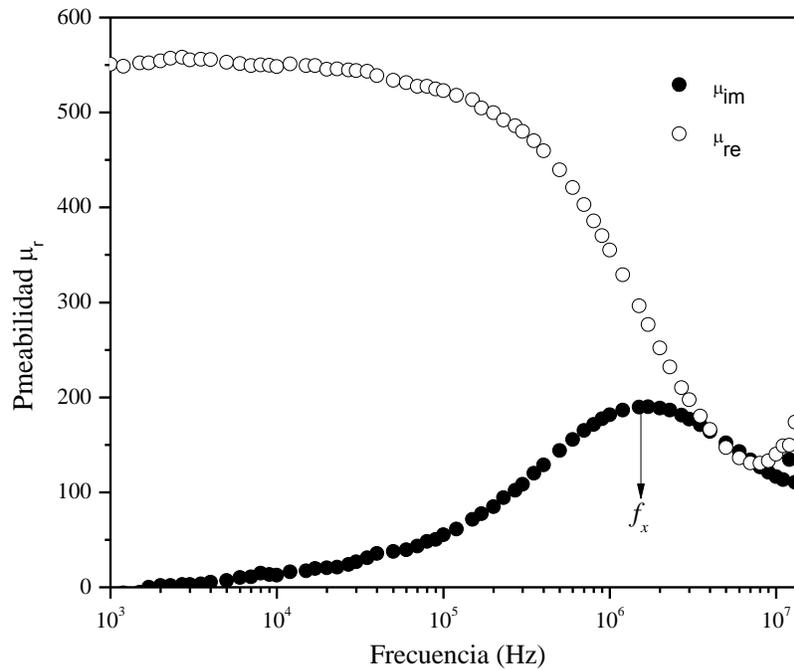
A continuación se presentan los resultados obtenidos de la técnica de espectroscopia de impedancias. Esta técnica permite estudiar el comportamiento de la permeabilidad magnética en función de la frecuencia ( $f$ ) mediante curvas espectroscópicas  $\mu_{re}(f)$  y  $\mu_{im}(f)$ , las cuales describen los mecanismos de magnetización activos a lo largo de intervalo de frecuencias [88] a través de la siguiente relación [50, 89-90]:

$$\mu^* = -G \frac{iZ^*}{\omega} \quad (4.1)$$

donde  $G$  es un factor geométrico dependiente de las dimensiones de la cinta

En la Fig. 4.15 se muestran las componentes real e imaginaria de la permeabilidad compleja  $\mu^*$  en función de la frecuencia  $f$ . Se observa que para la composición  $Fe_{81}Zr_5Nb_4B_{10}$ , la componente  $\mu_{re}$  muestra un comportamiento constante tipo meseta para  $f < 1 \times 10^5$  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 observado en este intervalo ( $\mu_{re} = 550$ ) se asocia con el valor de permeabilidad inicial del material [88-89]. Conforme  $f$  aumenta, se nota claramente la disminución paulatina de  $\mu_{re}$ , lo cual corresponde a un proceso de relajación en el que la deformación reversible de las paredes de dominio se va desfasando del campo aplicado  $h_{ac}$ , de manera que al valor de la frecuencia crítica conocida como “frecuencia de relajación”  $f_x$  dicha deformación reversible ya no está activa como mecanismo de magnetización. Para  $f$

$> f_x$ , el proceso de magnetización que permanece activo es la rotación de espín, cuya constante de tiempo más alta permite seguir las excitaciones de  $h_{ac}$ . Por su parte, la componente imaginaria ( $\mu_{im}$ ) para la misma composición se relaciona con pérdidas magnéticas del proceso de magnetización del material [88-89]. El valor del máximo de la componente  $\mu_{im}$ , coincide con la  $f_x$ . Para la aleación con  $x = 10$  la  $f_x$  es de 1.5 MHz.

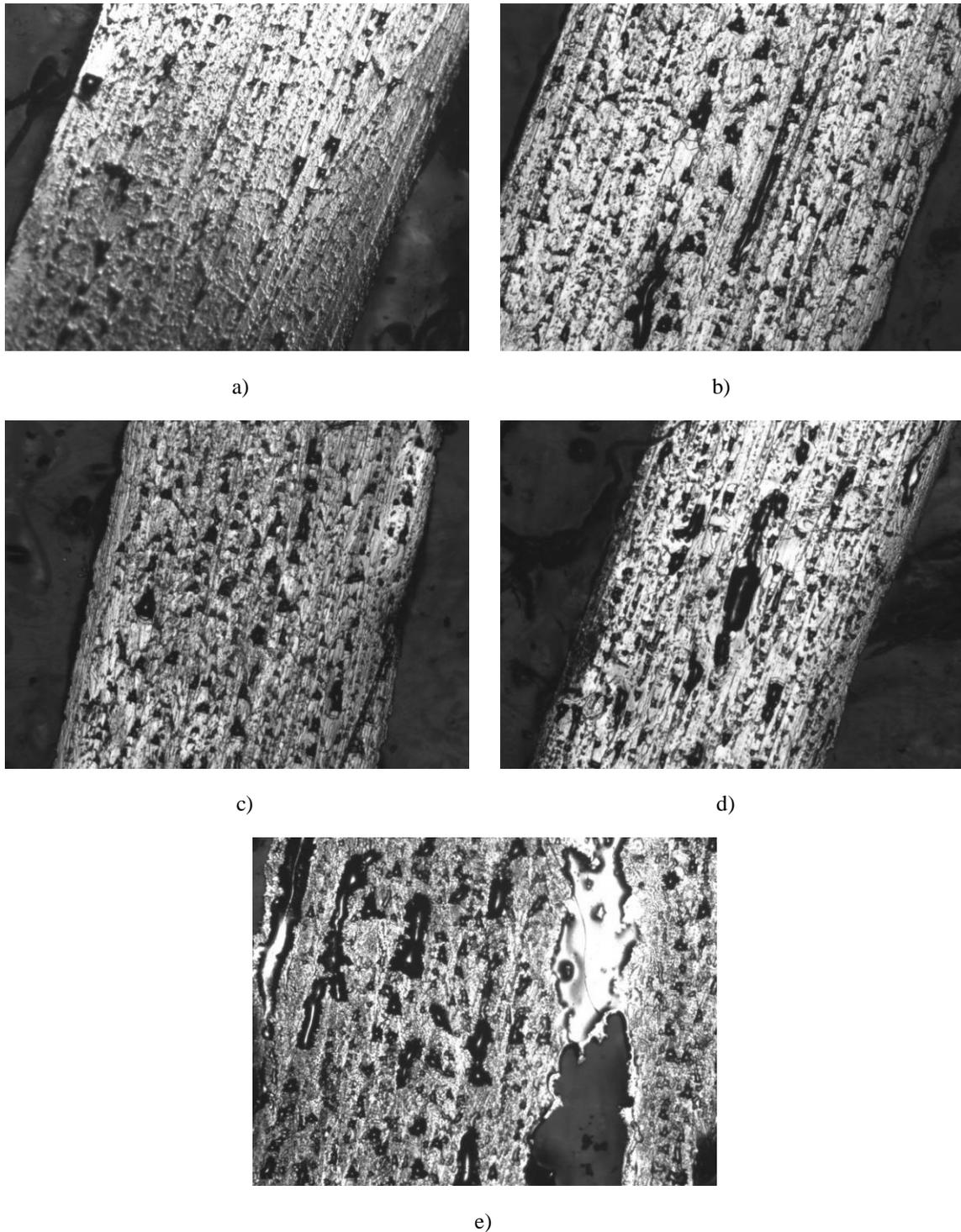


**Fig. 4.15.** Curvas Espectroscópicas  $\mu_{re}$ ,  $\mu_{im}$  de la aleación  $Fe_{81}Zr_5Nb_4B_{10}$

En la Fig. 4.16 (a) se muestra el efecto del contenido de B sobre la  $\mu_{re}$  para toda la serie de aleaciones  $Fe_{91-x}Zr_5Nb_4B_x$ . La permeabilidad real disminuye de forma progresiva entre  $x = 10$  y  $x = 20$ , pasando de 550 a 350, mientras que para  $x = 25, 30$  se presenta un descenso drástico con valores de  $\mu_{re}$  menor a 10. La  $f_x$  presenta una tendencia similar decreciente, desde  $f_x = 1.5$  MHz para  $x = 10$  hasta  $f_x = 1.3$  Mhz para  $x = 30$  (Fig. 4.16 (b)).

**Fig. 4.16.** Curvas Espectroscópicas en el campo longitudinal de la serie  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 25, 30$ ): a) Permeabilidad real y b) permeabilidad imaginaria.

La disminución drástica de la permeabilidad magnética puede asociarse a los defectos superficiales que aparecen en las muestras debido al proceso de solidificación ultra-rápido empleado, como se observa en la serie de micrografías siguientes.



**Fig. 4.17.** Micrografías de los defectos superficiales de las cintas amorfas de la serie  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$ : a)  $x = 10$ , b)  $x = 15$ , c)  $x = 20$ , d)  $x = 25$  y e)  $x = 30$ .

En la micrografía correspondiente a  $x = 10$  (Fig. 4.17 (a)) se puede observar los defectos superficiales típicos que se producen, observados en cintas amorfas obtenidas por melt-spinning, debido a la formación de burbujas, las cuales producen depresiones o cavidades en la superficie del material [91]. Conforme el contenido de B aumenta, estas cavidades se van haciendo más marcadas, en particular para las muestras  $x = 25$  (Fig. 4.17 (d)) y  $x = 30$  (Fig. 4.17 (e)), en las cuales se observan defectos de mayor magnitud, incluyendo agujeros muy notorios. Estas cavidades afectan la formación y la dinámica de las paredes de dominio magnético tal y como lo reflejan la reducción de la permeabilidad magnética observada.

Otro efecto del aumento del contenido de B es en la distribución de la anisotropía magnética a través del acoplamiento magnetoelástico, como se describe en detalle a continuación.

El término de anisotropía magnetoelástica ( $E_\lambda$ ) se asocia a la formación de direcciones preferenciales de magnetización en función de los esfuerzos residuales ( $\sigma$ ) acumulados en el material durante el proceso de solidificación ultra-rápida a través de la magnetostricción ( $\lambda_s$ ) de cada aleación, a través de la ecuación [90]:

$$E_\lambda = \frac{3}{2} \sigma \lambda_s \quad (4.2)$$

En este contexto, el contenido creciente de B parece provocar una disminución progresiva de la  $\lambda_s$  en la serie  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$ , la cual a su vez determina una dirección preferencial de magnetización que se va alejando progresivamente de la dirección longitudinal en cada cinta, lo que provoca una distribución de dominios diferente en cada composición. Específicamente, se espera un número decreciente de dominios magnéticos longitudinales, lo que resultaría en valores de  $\mu_{re}$  decrecientes, tal y como lo indica la Fig. 4.16 (a). La dependencia de la magnetostricción con el contenido variable de B se ha reportado previamente en cintas amorfas FeB por G. Vlasák et. al. [92].

#### 4.2.4. MEDICIONES DE TERMOMAGNETIZACIÓN ( $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$ )

Para la aleación  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$  se efectuaron mediciones de magnetización  $M$  en función de la temperatura  $T$  (conocidas también como “termomagnetización”). Para estos experimentos se coloca la muestra dentro de un horno tubular acoplado a un controlador de temperatura y se aplica un campo  $H$  fijo de 300 Oe. El valor de  $M$  se registra variando la temperatura desde 30 °C hasta 100 °C. En la Fig.4.18 se muestra la curva  $M(T)$ , en la cual se indica la temperatura de Curie a 60 °C. Esta temperatura se calculó mediante la derivada de primer orden de la curva  $M(T)$  (incluida en la misma Fig.4.18 como gráfica adicional). Es importante destacar que este valor de  $T_c$  coincidió plenamente con el obtenido en la Fig.4.13 correspondiente a una técnica experimental completamente distinta (mTGA).

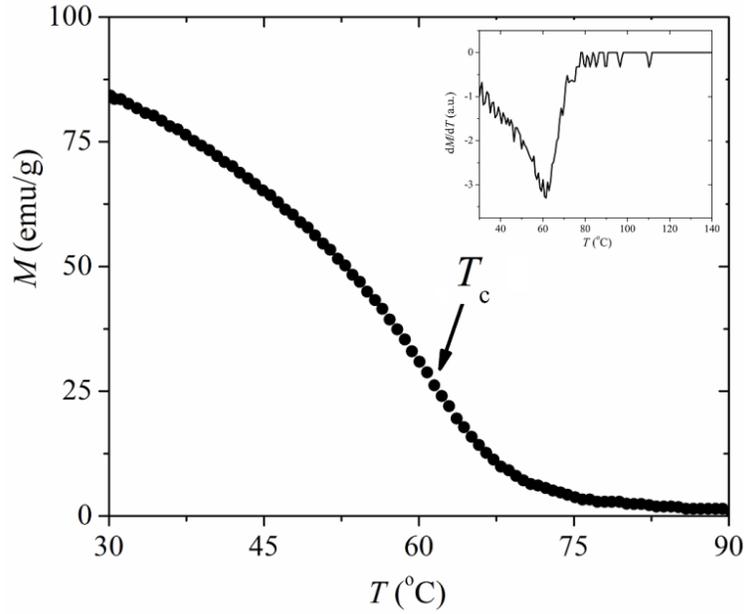
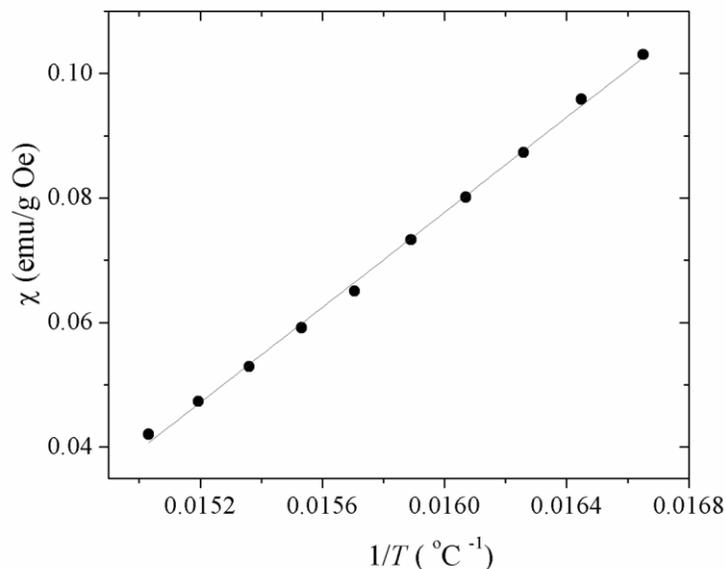


Fig. 4.18. Curva de termomagnetización  $M(T)$  para la aleación  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$ .

A partir de la curva  $M(T)$  se puede establecer la susceptibilidad magnética  $\chi = M/H$  usando la curva  $M(T)$  y  $H = 300$  Oe. En el intervalo  $T > T_c$ ,  $\chi(T)$  se puede aproximar de forma lineal mediante la gráfica  $\chi$  vs  $1/T$  (Fig.4.19) para aplicar la Ley de Curie-Weiss (Ec. 4.3). La constante  $C$  de la Ec. 4.3 a su vez se relaciona con el momento magnético efectivo  $\mu_{ef}$  de la aleación según la Ecuación [55].

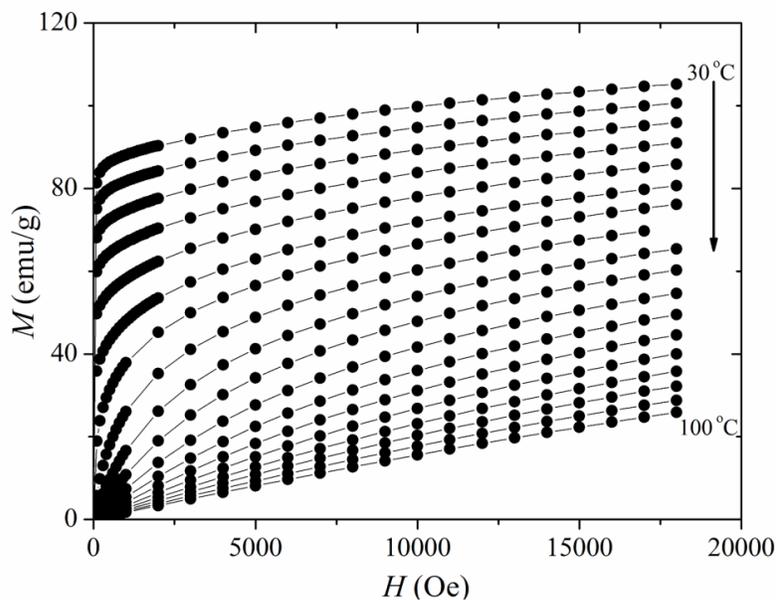
$$\mu_{ef} = \sqrt{\frac{3k_B C}{N\mu_0\mu_B^2}} \quad (4.3)$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann ( $=1.3806 \times 10^{-16}$  erg/°C),  $N$  corresponde al número de átomos por gramo ( $= N_A/W$ ;  $N_A$ = número de Avogadro=  $6.022 \times 10^{23}$  atom/mol;  $W$  = peso molecular),  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío ( $=1$  en el sistema c.g.s.) y  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr ( $= 9.2732 \times 10^{-21}$  emu). De acuerdo a estos valores, y considerando la constante  $C = 38.19 \pm 0.53$  emu °C/ g Oe obtenida del ajuste por mínimos cuadrados de la Fig. 4.19, el momento efectivo de la aleación  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$  resulta de  $1.59 \mu_B$  por átomo de Fe.



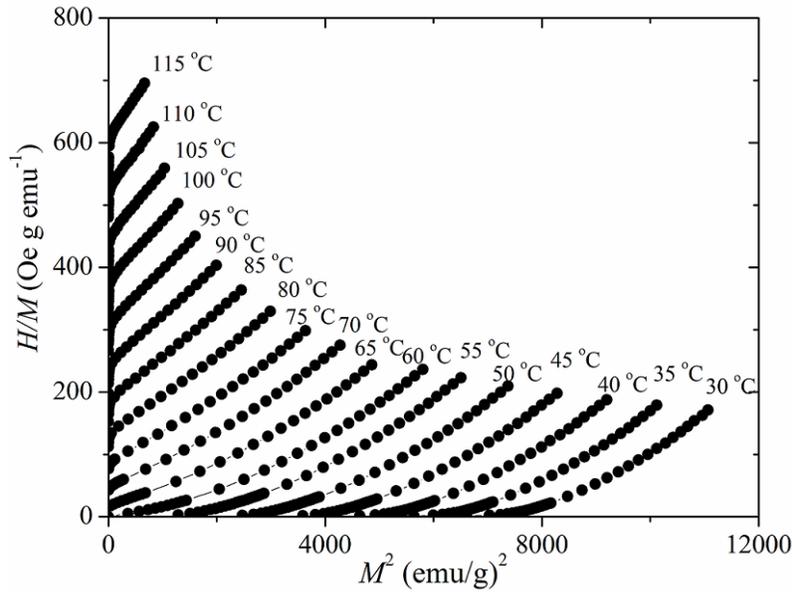
**Fig.4.19.** Curva  $\chi$  vs  $1/T$  para la aleación  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$  para el intervalo  $T > T_c$ . La línea recta corresponde al ajuste por mínimos cuadrados, del cual resulta la pendiente  $C = 38.19 \pm 0.53$  [emu °C/ g Oe] con un factor  $R^2 = 0.998$ .

Otra modalidad de mediciones de termomagnetización consiste en registrar las curvas iniciales de magnetización (es decir, desde  $H = 0$  hasta  $H = H_{\text{max}}$ ) variando la temperatura antes y después del punto de Curie  $T_c$ . Estos datos se presentan en la Fig. 4.20 como “isotermas de magnetización”, es decir, un barrido de temperaturas con curvas de magnetización  $M(H)$  a una temperatura fija. En estas curvas se observa la disminución gradual de  $M$  conforme la muestra se acerca a  $T_c$ .



**Fig. 4.20.** Isotermas de magnetización  $M(H)$  para la aleación  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$ .

A partir de las isothermas de la Fig.4.20 es posible construir las curvas de Arrot  $H/M$  vs  $M^2$  de la Fig.4.21. Estas curvas permiten identificar el orden de la transición magnética que ocurre a la  $T_c$  en el marco de la aproximación de campo molecular y la teoría de Landau para transiciones de fase [57]. En este contexto, la pendiente positiva de las curvas de Arrot para  $T > T_c$  es indicativa de una transición de segundo orden [93], la cual ocurre a la temperatura de la curva de Arrot que pasa por el origen. La  $T_c$  según este criterio está entre 60 °C y 65 °C, muy cercana al valor determinado según las gráficas mTGA y  $M(H)$ .



**Fig.4.21.** Curvas de Arrot para la aleación  $Fe_{81}Zr_5Nb_4B_{10}$ . La pendiente positiva de estas curvas indica que la transición ferromagnética es de segundo orden.

Un resultado muy cercano a los datos de termomagnetización de la aleación  $Fe_{81}Zr_5Nb_4B_{10}$  es el efecto magnetocalórico (MCE por sus siglas en inglés), el cual se refiere al cambio en la temperatura (en condiciones adiabáticas) de un material magnético ante la aplicación de un campo externo  $H$ . Este fenómeno fue descubierto por primera vez en 1881 por Warburg [94] y después independientemente explicado por Debye y Giaque en 1926 y 1927 respectivamente [95-96].

En términos termodinámicos, el MCE tiene su origen en la entropía total  $S(H,T)$  de un material magnético, la cual, a presión constante, contiene los siguientes términos: la entropía asociada al orden magnético  $S_m(H,T)$ , la entropía asociada a la red cristalina  $S_l(T)$  y la contribución de los electrones  $S_e(T)$ :

$$S(H,T) = S_m(H,T) + S_l(T) + S_e(T) \quad (4.4)$$

Al aplicar al sistema un campo magnético externo  $H_1$  a partir de  $H_0 = 0$  en condiciones adiabáticas (es decir, la entropía total se mantiene constante:  $\Delta S(T,H) = S(T_1, H_1) - S(T_0, H_0) = 0$ ) en un proceso reversible, y dado que la aplicación del campo magnético implica una disminución de la entropía magnética  $S_m(H,T)$  (debido a la alineación de los momentos magnéticos en la dirección de  $H$ ) entonces, para mantener la condición  $\Delta S(H,T) = 0$ , los dos últimos términos de la Ec. 4.4 deben aumentar, lo que implica un aumento en la temperatura del material.

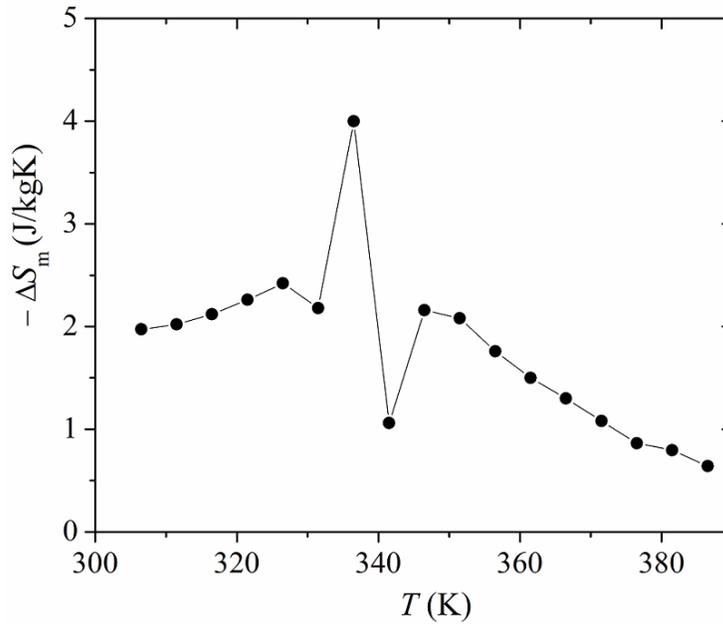
En este contexto, el MCE se puede caracterizar mediante el cálculo de  $\Delta S_m$ . Una forma de obtener  $\Delta S_m$  es considerando las relaciones de Maxwell para un sistema magnético con parámetros internos  $S, M, V$  y variables externas  $T, H, p$  [97]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (4.5)$$

De donde se observa que, mediante la integración con respecto a  $H$  (considerando un proceso isotérmico) se obtiene:

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \quad (4.6)$$

Este resultado permite el cálculo del cambio en la entropía magnética  $\Delta S_m$  para la aleación  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$  mediante las isothermas de la Fig.4.20, el cual se muestra en la Fig. 4.22 obtenida experimentalmente. En esta gráfica se observa que  $\Delta S_m$  alcanza un pico en 336 K (62 °C), lo cual indica el valor de  $T_c$  muy próximo al mencionado anteriormente. Este valor de  $\Delta S_m$  es comparable con el reportado en aleaciones amorfas similares de tipo Fe-Zr, FeNiZr y FeCoSiB, con valores de  $\Delta S_m$  de entre 1.0 y 5.6 J/kgK [98].



**Fig.4.22.** Cambio de la entropía magnética  $\Delta S_m$  para la aleación  $Fe_{81}Zr_5Nb_4B_{10}$ .

Estos resultados indican que en aleaciones FeZrNbB se favorece de manera significativa el efecto magnetocalórico (MCE) ya que en general, en aleaciones amorfas base Fe-B, dicho efecto magnetocalórico no rebasa valores de entropía magnética de 2.0 J/Kg K (ver Anexo 5).

---

## CONCLUSIONES

---

1. La serie de aleaciones  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$  presentó una microestructura cuya fase principal es mayoritariamente amorfa, con presencia menor de la fase secundaria ( $\text{B}_2\text{Zr}$ ), la cual es un compuesto intermetálico de alta temperatura que puede estabilizarse por medio del proceso de solidificación ultra-rápida.
2. La función de distribución radial mostró que a primeros vecinos el ordenamiento de los enlaces es aleatorio, el cual incluye enlaces B-B (1,6 Å), Fe-Fe (2,5 Å) y Zr-Nb (3,2 Å). Sin embargo, a mayor distancia interatómica, se comienza a formar un patrón de enlaces Fe-Fe, Fe-B, Fe-Fe, Fe-B, lo que muestra un ordenamiento de nanocristales. La muestra de esto es que para  $x = 10$  sólo se cuenta con 3 pares Fe-Fe a primeros vecinos con otros enlaces (B-B, Nb-Zr), mientras que para  $x = 20$ , se tiene la misma cantidad de enlaces Fe-Fe y 3 pares Fe-B y para  $x = 30$  se forman 4 enlaces de Fe-Fe, los cuales se conjuntan formando un pequeño nanocristal de Fe bcc, con un total de 4 pares Fe-Fe y 2 pares Fe-B. La formación de estos nanocristales de Fe beneficia las propiedades magnéticas del material.
3. La temperatura de cristalización  $T_x$  mostró una disminución entre  $x = 10$  y  $x = 15$  que refleja una disminución de la estabilidad térmica del material. Para  $x > 15$ ,  $T_x$  aumenta progresivamente como resultado del mejoramiento de la estabilidad térmica de las aleaciones conforme aumenta el contenido de B.
4. La magnetización de saturación  $M_s$  presentó también una clara dependencia con el contenido de B, consecuencia de la variación de las interacciones Fe-Fe provocadas por el incremento en el contenido de B y la cristalización parcial provocada por el mismo.
5. La temperatura de Curie  $T_c$  aumentó con el contenido de B debido a la modificación de las distancias interatómicas Fe-Fe, lo cual influye en la interacción de intercambio entre los átomos magnéticos de Fe. La interacción de intercambio es directamente proporcional a la temperatura de Curie.
6. La disminución de la permeabilidad magnética que se presenta en el material a mayor contenido de B puede asociarse al aumento de defectos superficiales que aparecen en las muestras conforme aumenta el contenido de B. Estos defectos tienen una fuerte influencia en la formación y la dinámica de las paredes de dominio magnético.

7. Las mediciones de termomagnetización obtenidas para la aleación  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$ , permitieron obtener resultados como la curva  $M(T)$ , en la cual se determinó la  $T_c$  de la aleación, la cual coincidió plenamente con la obtenida por medio de la técnica mTGA. A partir de esta misma curva  $M(T)$  se calculó la susceptibilidad magnética de la aleación en función de la temperatura, a partir de la cual se determinó el momento efectivo de la aleación ( $1.59 \mu_B$  por átomo de Fe). A partir de las isothermas de magnetización se obtuvieron curvas de Arrot, las cuales indicaron que la transición magnética que ocurre a la  $T_c$  es de segundo orden.
  
8. Para la aleación  $\text{Fe}_{81}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_{10}$ , las mediciones de termomagnetización permitieron también calcular el efecto magnetocalórico, el cual mostró una variación de entropía magnética significativa de hasta  $4,0 \text{ J/kgK}$ . Este resultado sugiere la posibilidad de explorar este tipo de aleaciones amorfas para aplicaciones de refrigeración magnética.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1]. A. Inoue, *Acta Mater.* 48 (2000) 279-306.
- [2]. R. Zallen. *The physics of amorphous solids*, A. Wiley-Interscience Publication USA (1983).
- [3]. T. Egami, *Magnetic amorphous alloys: Physics and Technological applications*, Report on Physics progress, 47 (1984) 1601-1725.
- [4]. W. D. Callister, “*Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales*”, Ed. Reverté, S.A., Barcelona (1995), pp. 60-61.
- [5]. W. Klement, R.H. Willens., P. Duwez, *Nature* 187 (1960) 869.
- [6]. R. Babilas, R Nowosielski, *Archives of Mater. Sci. and Eng.*, 44 (2010) 5-27.
- [7]. K. H. J. Buschow & F. R. De Boer, “*Physics of Magnetism and Magnetic Materials*”, Ed. Kluwer Academic Publisher, (1983) pp. 1-47, 147-163.
- [8]. H. Warlimont and R. Boll, *J. Magn. and Magn. Mat.*, 26 (1982) 97-105.
- [9]. H. Rawson, *Inorganic Glass-Forming System*, New York: Academic (1967).
- [10]. R. W. Cahn, *Nature*, 259 (1976) 271-1.
- [11]. D. Turnbull and M. H. Cohen, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1049-1054.
- [12]. M. H. Cohen and D. Turnbull, *Nature*, 203 (1964) 964.
- [13]. H. S. Chen, *Glassy Metals*, Reports Prog. Phys., 43 (1980).
- [14]. American Society for Metals, “*METALLIC GLASSES*”, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, (1978) pp. 97-160.
- [15]. S. R. Elliott, “*Physics of amorphous materials*”, Ed. Longman Scientific & Technical copublished in the United States with John Wiley & Sons, Inc., New York, second edition (1990) pp. 71-169.
- [16]. H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai y E. Ma, *Nature*, (2006) 419-425.
- [17]. R. W. Cahn, “*Metallic Glasses. In Glasses and Amorphous Materials*”, Ed. J. Zarzycki. Vol 9 of *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, Weinheim, Germany: VCH, (1991) pp. 493-548.
- [18]. C. T. Liu and Z. P. Lu., *Intermetallics*, 13 (2005) 415-418.

- [19]. A. Inoue and X. M. Wang, *Acta Mater.* 48 (2000) 1383.
- [20]. H. Choi-Yim, R. Busch and L. W. Johnson, *J. App. Phys.* 83 (1998) 7993].
- [21]. C. T. Liu, M. F. Chisholm and M. K. Miller, *Intermetallics* 10 (2002) 1105.
- [22]. A. Inoue, A. Takeuchi and T. Zhang, *Metall. Mater. Trans.*, 29A (1998) 1776.
- [23]. A. Inoue, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A42 (1996) 1-11.
- [24]. A. Inoue, *Proc. Jpn. Acad.*, B73 (1997) 19-24.
- [25]. A. Inoue, "Bulk Amorphous Alloys: Preparation and Fundamental Characteristics", Vol. 4, Materials Science Foundation. Uetikon-Zurich, Switzerland UK USA (1998).
- [26]. P. G. Debenedetti and F. H. Stlinger, *Nature*, 410 (2001) 259.
- [27]. L. Batezatti, A. Castellero and P. Rizzi, *J. Non.-Crys. Sol.*, 353 (2007) 3318-3326.
- [28]. A. Inoue, W. Zhang, T Zhang and K. Kurosaka , *J. Mater. Resp.* 16 (2001) 2836.
- [29]. H. Jones, C. Suryanarayana, *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 705-753.
- [30]. D. Turnbull, *Contemporary Physics* 10 (1969) 437.
- [31]. D. Turnbull and J. Fisher, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 71.
- [32]. Z. P. Lu, H. Bei and C. T. Liu, *Intermetallics*, 15 (2007) 618.
- [33]. Z. P. Lu, Y. Li and, S. C., Ng. *J. Non-Cryst. Sol.*, 270 (2000) 103.
- [34]. A. Inoue, K. Hashimoto, "Amorphous and Nano-crystalline Materials: Preparation, Properties, and Applications", *Advances in Materials Research*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2001)
- [35]. Z. P. Lu and C. T. Liu, *Acta Mater.* 50 (2002) 3501-3512.
- [36]. Dahlgren, S. D. "Vapor quenching techniques. In *Proceedings of Third International Conference on Rapidly Quenched Metals (RQIII)*", Ed. B. Cantor, Vol. 2 (1978) pp. 34-37.
- [37]. Craik, J. Derek, "Magnetism: Principles and Applications", (1995) pp. 20-115.
- [38]. R. Valenzuela, "Advances in Non-Crystalline Solids: Metallic Glass Formation, Magnetic Properties and Amorphous Carbon Films", Ed. H. Montiel and G. Alvarez Transworld Research Network (2010) pp. 59-84.
- [39]. J. Friedel, G. Leman, *J. App. Phys.*, supplement vol. 32 (1961) No. 3.

- [40]. V. Allia, F. Vianai, IEEE Trans. Magn. MAG-14 (1978) 1050.
- [41]. F. E. Luborsky, "In amorphous Magnetism II", L. Hasgawa, Plenum Press, New York (1977) pp. 345.
- [42]. J.J. Becker, IEEE Trans. Magn. MAG-14 (1978) 938.
- [43]. R. C. O'Handley, "Modern Magnetic Materials", John Wiley and Sons, New York (2000).
- [44]. R. C. O'Handley, Phys. Rev. B18 (1978) 930.
- [45]. M.E. McHenry et. al., Progress in Materials Science, 44 (1999) 291-433.
- [46]. T. Zhang, K. Kurosaka and A. Inoue, Mater. Trans. JIM 42 (2001) 2042.
- [47]. R. Bhowmick, R. Raghavan. Acta Mater. 54 (2006) 4221-4228.
- [48]. C. Suryanarayana, A. Inoue, Bulk Metallic Glasses, C. R. C Press (2009) pp.363.
- [49]. H. S. Chen, Rep. Prog. Phys. 43 (1980) 353-432.
- [50]. I. Betancourt, Materials, Vol. 4 (2011) 37-54.
- [51]. N.A Spaldin, "Magnetic Materials Fundamental and Applications", Ed. Cambridge segunda edición (2011).
- [52]. M. A. Wahab. "Solid States Physics Structure and Properties of Materials", segunda edición (2005), pp. 505.
- [53]. Chin-Wen Chen, "Magnetism and Magnetic of Soft Magnetic Materials", North-Holland Publishing Company (1997), pp. 75-82.
- [54]. R. Valenzuela, "Magnetic Ceramics", Ed. Cambridge, primera edición (1994).
- [55]. B.D Culity, "Introduction to Magnetic Materials", Ed. Wiley segunda edición (1999).
- [56]. J. P. Jakubovics, "Magnetism and Magnetic Materials", Ed. Cambridge segunda edición (1994).
- [57]. A.P Guimaraes, "Magnetism and Magnetic Resonance in Solids", Ed. Wiley - Interscience Publication (1998).
- [58]. J. M .D Coey, "Magnetism and Magnetic Materials", Ed. Cambridge (2010).
- [59]. Nicola A. Spalding, "Magnetic Materials", Segunda edición (2010).

- [60]. S. Chikazumi, "Physics of Ferromagnetism", Ed. Oxford Science Publications (1997).
- [61]. A. Mendoza, "Nanocrystalización de la cinta amorfa de  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Mo}_3\text{Cu}$  y su influencia en las propiedades magnéticas", Tesis de Maestría, ESFM-IPN (2009).
- [62]. <http://www.ehu.es/imacris/PIE06/web/DRXP.htm> [Consulta Mayo 2012].
- [63]. M. G. Rodriguez, "La difracción de los rayos X", Alhambra, España (1962).
- [64]. [http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05.html) [Consulta Julio 2012].
- [65]. P. Bosch, V.H. Lara, "Difracción y fluorescencia de rayos X", Ed. Terracota, primera edición (2010).
- [66]. F. Luborsky, "Amorphous ferromagnets. Hanbook of Ferromagnetic Materials", Vol. 1, Ed. By E.P. Wohlfarth, North-Holland, Amsterdam, (1980) pp. 451-530.
- [67]. L. Reimer, H. Kohl, "Transmission Electron Microscopy", Ed. Springer, N.Y. quinta edición (2008).
- [68]. R. Hellborg, H. J. Whitlow, Yanwen Zhang, "Ion Beams in Nanoscience and Technology", Ed. Springer, primera edición (2009).
- [69]. [http://www.upct.es/sait/\\_sit/html/recursos\\_termogravimetria.htm](http://www.upct.es/sait/_sit/html/recursos_termogravimetria.htm) [Consulta Mayo 2012].
- [70]. <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf> [Consulta Mayo 2012].
- [71]. A. González, "Magnetismo de nanocristales de cobalto en una matriz amorfa", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2004).
- [72]. R. Valenzuela. Revista Cubana de Física, 19 (2002) pp. 81-84.
- [73]. B. Yao, Y. Shang, L. Si, H. Tan and Y. Li. J. of Alloys and Comp., 370 (2004) 1-7.
- [74]. M. Aykol, A. O. Mekhrabov, M. V. Akdeniz, Act. Mater., 49 (2001) 4069-4077.
- [75]. T. Ohkubo, H. Kai, A. Makino, Y. Hirotsu, Mat. Sci. and Eng. A312 (2001) 274-283.
- [76]. E. Matsubara, S. Sato, M. Imafuku, T. Nakamura, H. Koshihara, A. Inoue, Y. Waseda, Mat. Sci. and Eng., A312 (2001) 136-144.
- [77]. [http://www.webelements.com/boron/atom\\_sizes.html](http://www.webelements.com/boron/atom_sizes.html).
- [78]. B. W. Corb, R. C. O'Handley and N. J. Grant, Phys. Rev. B 27 (1983) 636.
- [79]. E. M. Michael, A. W. Matthew and E. L. David, Prog. Mater. Sci., 44 (1999) 291-433.

- [80]. R. Hasegawa and R. Ray, *J. App. Phys.* 49 (1978) 4174.
- [81]. P.H. Gaskell, *J. Non-Cryst. Solids* 32 (1979) 207
- [82]. Chang-Myeon Lee, Kyoung-Won Park, Byeong-Joo Lee, Yoji Shibutani and Jae-Chul Lee, *Scripta Mater.* 61 (2009) 911-914.
- [83]. A. Inoue, H. Koshiba, T. Zhang and A. Makino, *JIM*, 38 (1997) 577-582.
- [84]. A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi and A. Takeuchi, *JIM*, 38 (1997) 359-362.
- [85]. R. Valenzuela, *J. Magn. and Magn. Mat.* 294 (2005) 239-244.
- [86]. M. L. Fdez.-Gubieda, A. Garcia-Arribas, J. M. Barandiaran, R. Lopez Antón, I. Orue, P. Gorria, S. Pizzini and A. Fontaine, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 5746.
- [87]. J. M. Barandiaran, P. Gorria, I. Orue, M. L. Fdez.-Gubieda, F. Plazaola and A. Hernando, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 3026.
- [88]. R. Valenzuela, *Materials Research Syposium Vol. 699* (1983) 636.
- [89]. R. Valenzuela, *Journal of Alloys and Compounds* 369 (2004) pp. 40.
- [90]. R. Valenzuela, “The frequency response of magnetic materials, *Magnetic Materials: Current topics in amorphous wires, hard magnetic alloys ceramics, characterization and modeling*”, Ed. (I. Betancourt), Researcher SignPost, Kerala, India (2007) pp.1.
- [91]. E. M. Gregory, “Magnetic Properties”, *Metallic Glasses*; American Society for Metals, Metals Park, Ohio 1978 pp. 275-303
- [92]. G. Vlasák et. al, *Journal of Electrical Engineering*, Vol. 57 NO 8/S, (2006) 118-121.
- [93]. S. K. Banerjee, *Physics Letters*, 12 (1964) 16-17.
- [94]. E. Warburg, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 13, 141 (1881).
- [95]. P. Debye, *Ann. Phys.*, 81, 1154 (1926).
- [96]. W. F. Giaouque, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1864 (1927).
- [97]. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneider, Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 44.
- [98]. A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, “The magnetocaloric effect and its applications”, *Institute of Physics, Bristol*, 2003.
- [99]. *Alloy Phase Diagrams Vol. 3. ASM Handbook*, 1992.

Definiciones y unidades básicas de (H, M, B,  $\mu$ ,  $\chi$ )

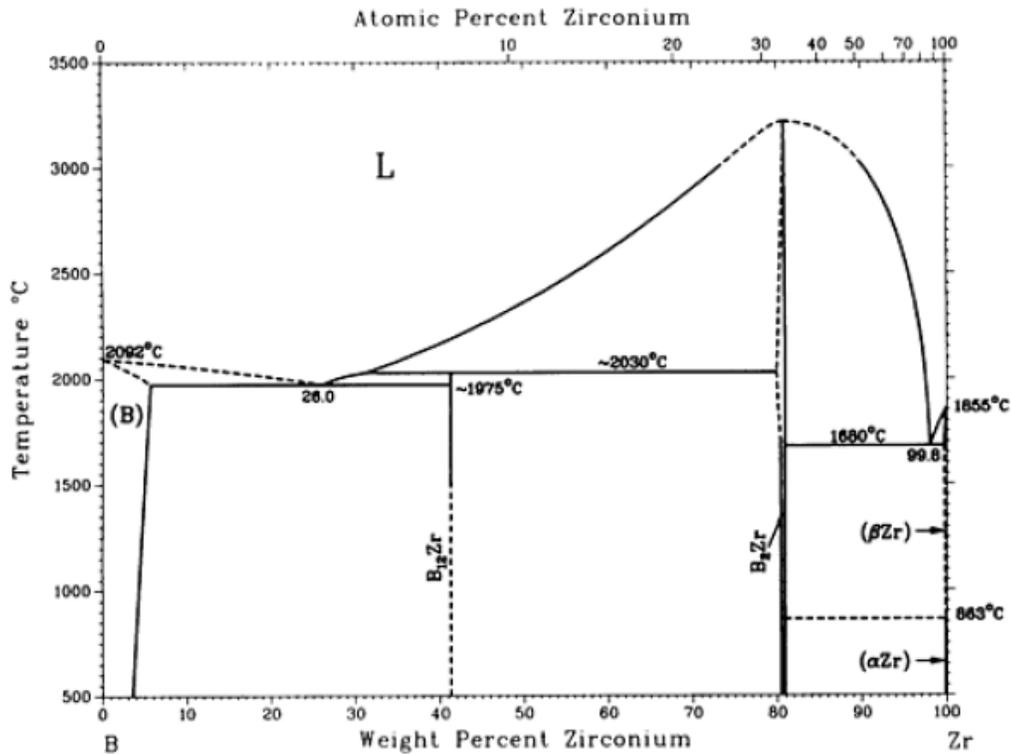
Parámetro	Símbolo	Definición	Unidades cgs	Unidades SI
Inducción magnética	B	Inducción magnética, Gauss (G) $B = h + 4\pi M$  Una inducción magnética de 1 T genera una fuerza de 1 N/m en un conductor que lleva una corriente de 1 A, perpendicular a la dirección de la inducción. $B = (H + M)$ $B = \mu_0 H + 1$	G	T (Wb/m <sup>2</sup> )
Intensidad del campo magnético	H	Intensidad de campo magnético, Oesterd (Oe). Un campo de 1 Oe ejerce una fuerza de 1 dina. (El sistema cgs es basado sobre polos magnéticos).  Intensidad de campo magnético (SI). Unidad: amper por metro, A/m. A campo de 1 A/m es producido por un solenoide infinitamente largo con n vueltas por metro de la bobina, que transporta una corriente de 1/n, A.	Oe	Am <sup>-1</sup>
Magnetización	M	Definida como momento magnético por unidad de volumen.	Erg G <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> o emu cm <sup>-3</sup>	Am <sup>-1</sup>
Polarización magnética	J	$J = \mu_0 M$ (S.I); $J = 4\pi M$ (cgs)	G	T
Momento magnético	m	Se puede expresar el momento magnético del electrón en función del momento angular: $\mu = \frac{e}{2m} L$	erg G <sup>-1</sup> ( $\equiv$ emu)	JT <sup>-1</sup> ( $\equiv$ Am <sup>2</sup> )
Magnetización específica	$\sigma$	$M/d$ , con $d =$ densidad in g/cm <sup>3</sup>	emu g <sup>-1</sup>	A m <sup>2</sup> Kg <sup>-1</sup> <sup>1</sup> ( $\equiv$ JT <sup>-1</sup> Kg <sup>-1</sup> )

Flujo magnético	$\Phi$	$\Phi = BA$ Donde A= área de sección transversal	Mx (maxwell)	Wb (weber)
Densidad de energía magnética	E	$u_m = \frac{U_m}{Al} = \frac{B^2}{2\mu_o}$	erg cm <sup>-3</sup>	-----
Susceptibilidad magnetica	$\chi$	$\chi = M/H$ Es adimensional ya que ambos M y H se dan en A/m	emu/Oe g	A/m
Susceptibilidad masa	$\chi_g$	$\frac{\chi}{d}$ con d la densidad en g/cm <sup>3</sup> en SI	erg G <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> Oe <sup>-1</sup>	m <sup>3</sup> Kg <sup>-1</sup>
Susceptibilidad molar	$\chi_{mol}$	$\chi_m W$ con W el peso molecular	emu mol <sup>-1</sup> Oe <sup>-1</sup>	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Permeabilidad magnética	$\mu$	La permeabilidad magnética, B / H. Adimensional; además, como $\mu_o=1$ en el sistema cgs, $\mu$ tiene el mismo valor que el permeabilidad relativa $\mu_r$ . En el sistema cgs, el permeabilidad y la susceptibilidad están relacionadas por: $\mu = 1 + 4\pi\chi$  En el SI, $\mu/\mu_o$ . Adimensional. $\mu_r = 1 + \chi$	G Oe <sup>-1</sup>	Hm <sup>-1</sup>
Permeabilidad relativa	$\mu_r$	$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_o}$	-----	-----
Permeabilidad del vacio	$\mu_o$	$\mu_o = 12.56 \times 10^{-7}$ H/m	G Oe <sup>-1</sup>	Hm <sup>-1</sup>
Constante de anisotropía	K	$E_k = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots$ (cristales cúbicos) $E_k = k_1 \text{sen}^2\theta + k_2 \text{sen}^2\theta + \dots$ (cristales hexagonales)	erg cm <sup>-3</sup>	Jm <sup>-3</sup>

## ANEXO 2

## DIAGRAMA DE FASES DE B-Zr

La aparición de la fase  $B_2Zr$  la cual es un compuesto intermetálico de alta temperatura, como se observa en el diagrama de fases B-Zr [99], el cual puede estabilizarse por medio del proceso de solidificación ultra-rápida usada para obtener las aleaciones en estudio.



B-Zr crystallographic data

Phase	Composition, wt% Zr	Pearson symbol	Space group
(B)	~0	$hR105$	$R\bar{3}m$
$B_{12}Zr$	40.9	$cF52$	$Fm\bar{3}m$
$B_2Zr$	80 to 83.8	$hP3$	$P6/mmm$
$(\beta Zr)$	99.8 to 100	$cI2$	$Im\bar{3}m$
$(\alpha Zr)$	~100	$hP2$	$P6_3/mmc$

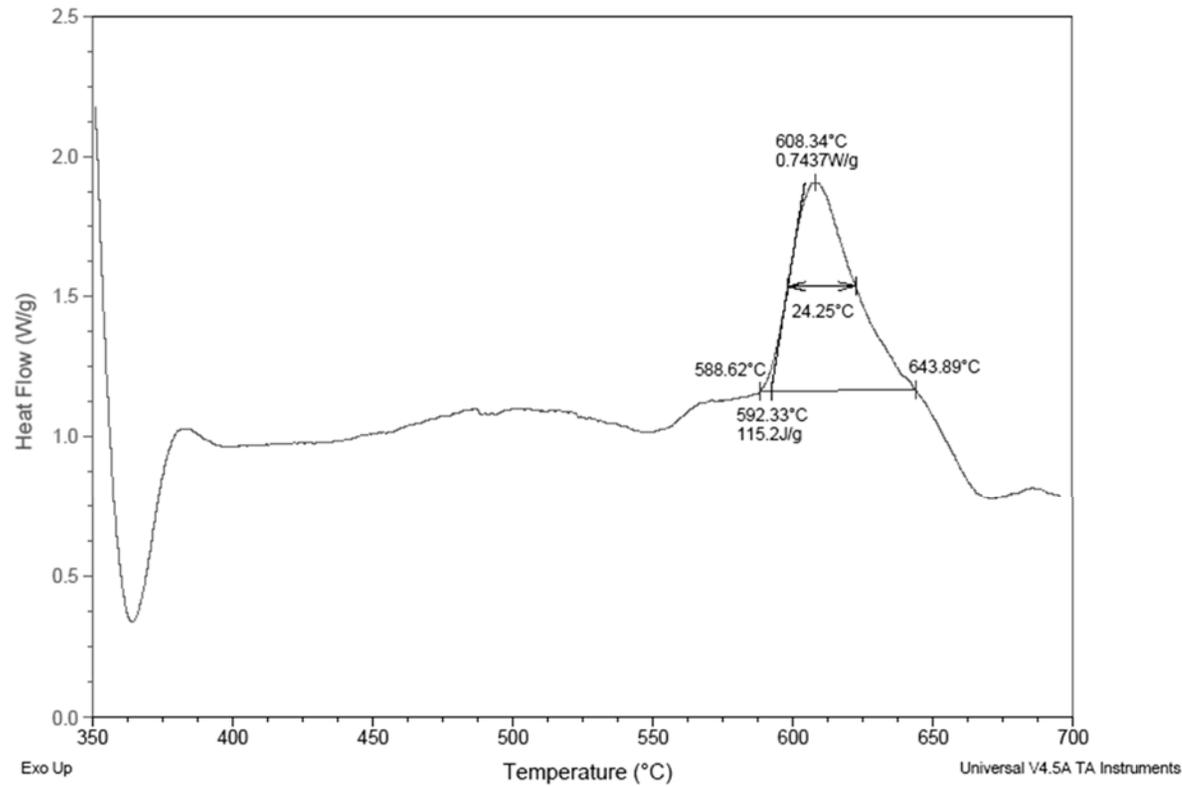
## CURVAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) PARA SERIE DE ALEACIONES AMORFAS $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$ ( $x = 10, 15, 20, 25, 30$ ).

DSC  $x = 10$ .

Sample: B10 SDT 10 N2(09NOV12)  
Size: 1.0810 mg  
Method: Ramp  
Comment: Porta muestra de alumina

DSC-TGA

File: C:\...B10 SDT 10 N2(09NOV12).002  
Operator: D Cabrero  
Run Date: 09-Nov-2012 15:47  
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101



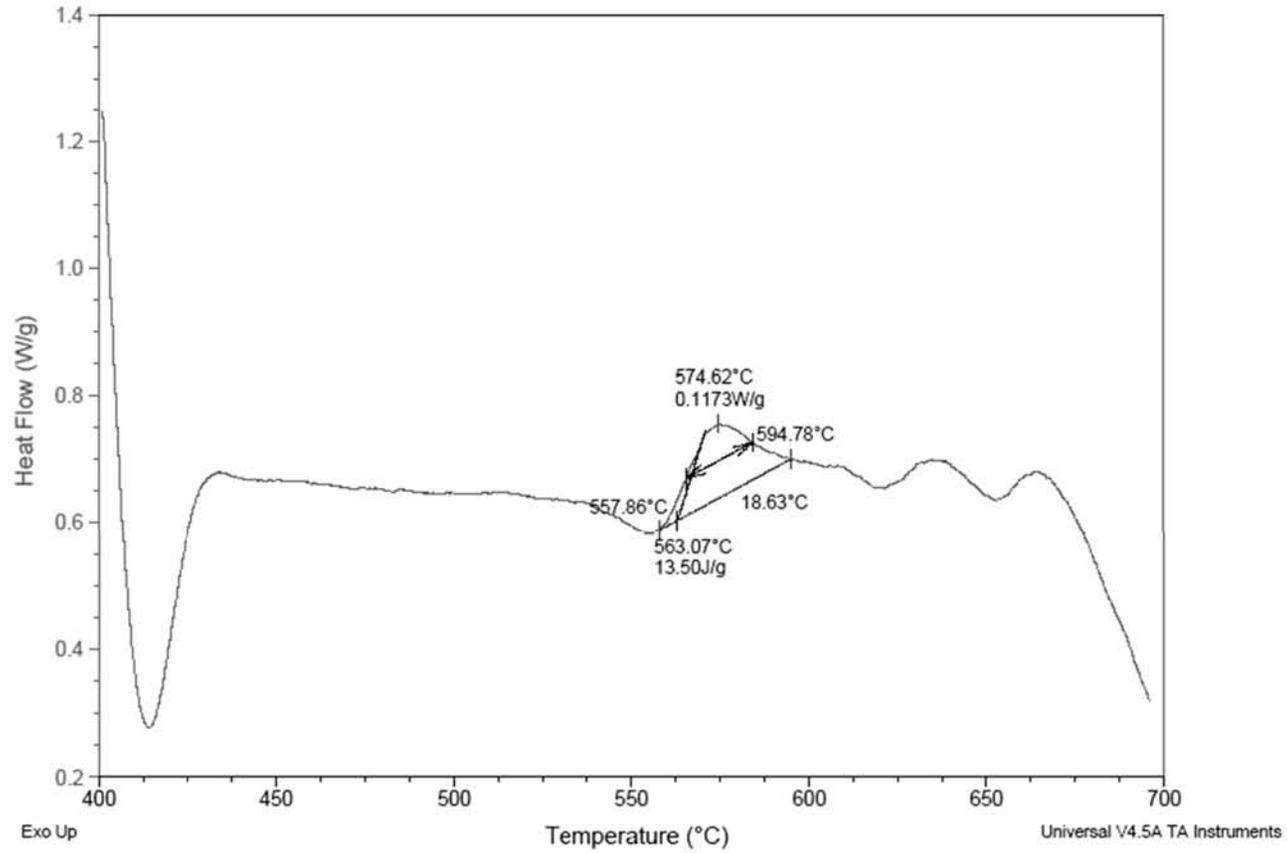
ANEXO 3

DSC x = 15.

Sample: B15 SDT 10 Ar(13NOV12)  
 Size: 1.6810 mg  
 Method: Ramp  
 Comment: Porta muestra de alumina

DSC-TGA

File: C:\...B15 SDT 10 Ar(13NOV12).001  
 Operator: D Cabrero  
 Run Date: 13-Nov-2012 10:55  
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

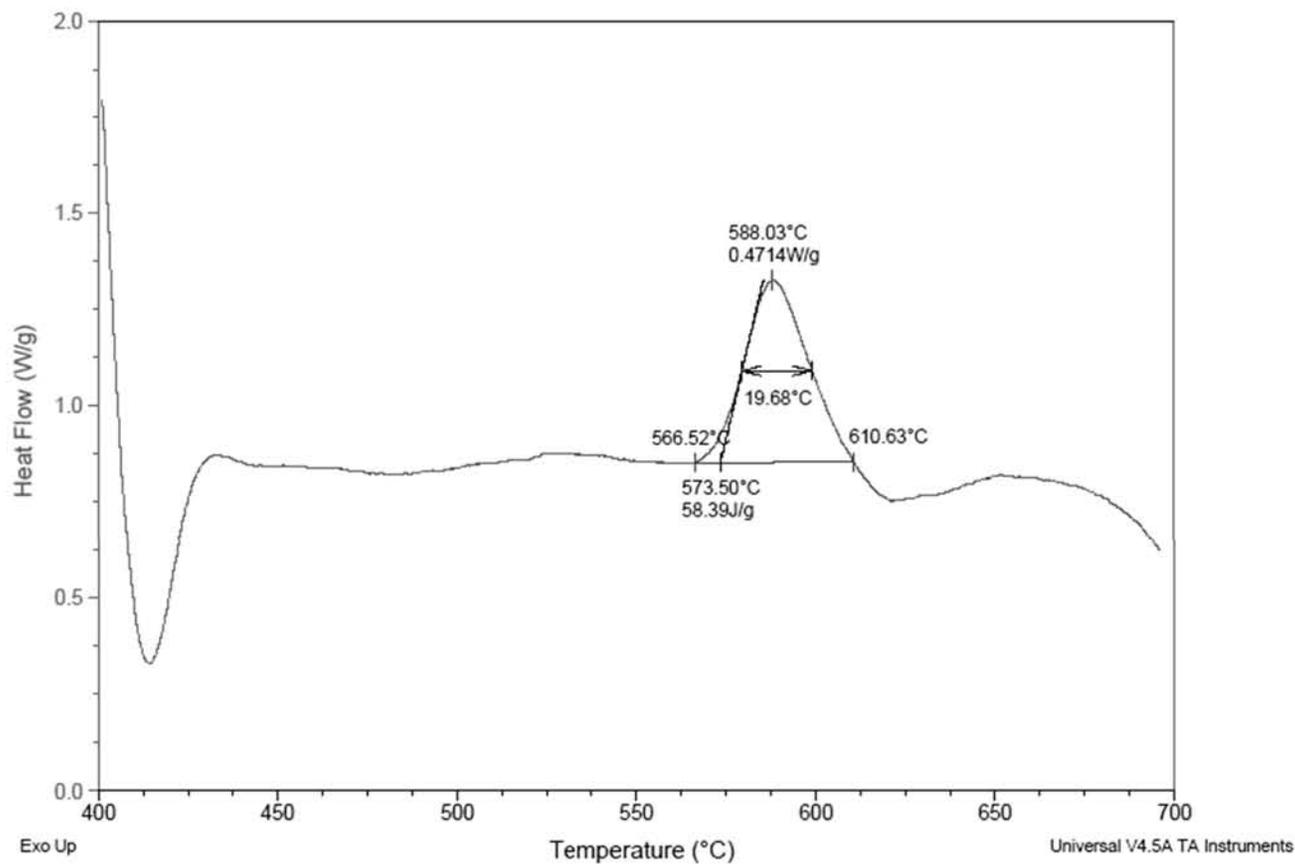


## DSC x = 20.

Sample: B20 SDT 10 Ar(13NOV12)  
Size: 1.2340 mg  
Method: Ramp  
Comment: Porta muestra de alumina

## DSC-TGA

File: C:\...B20 SDT 10 Ar(13NOV12).001  
Operator: D Cabrero  
Run Date: 13-Nov-2012 12:13  
Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

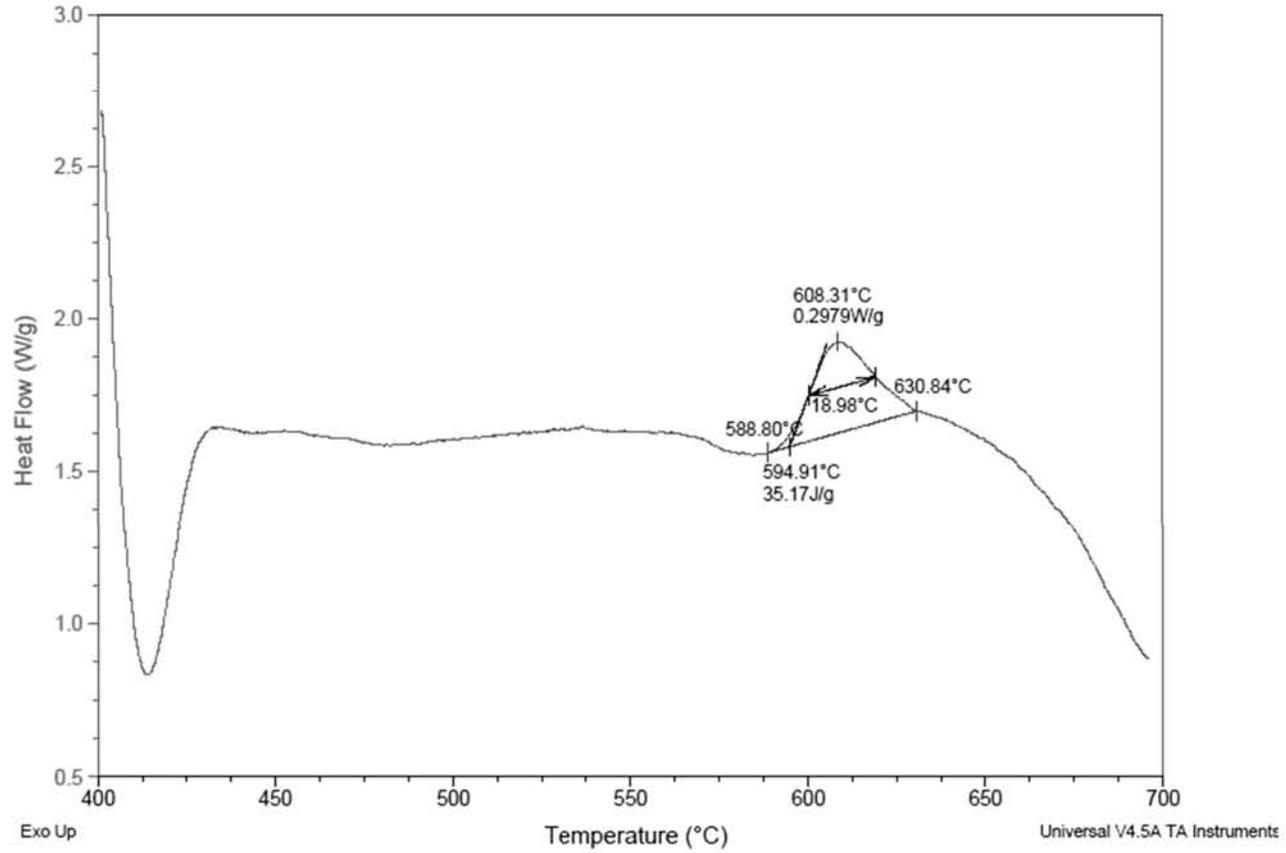


DSC x = 25.

Sample: B25 SDT 10 Ar(13NOV12)  
 Size: 0.8460 mg  
 Method: Ramp  
 Comment: Porta muestra de alumina

DSC-TGA

File: C:\...B25 SDT 10 Ar(13NOV12).001  
 Operator: D Cabrero  
 Run Date: 13-Nov-2012 15:16  
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

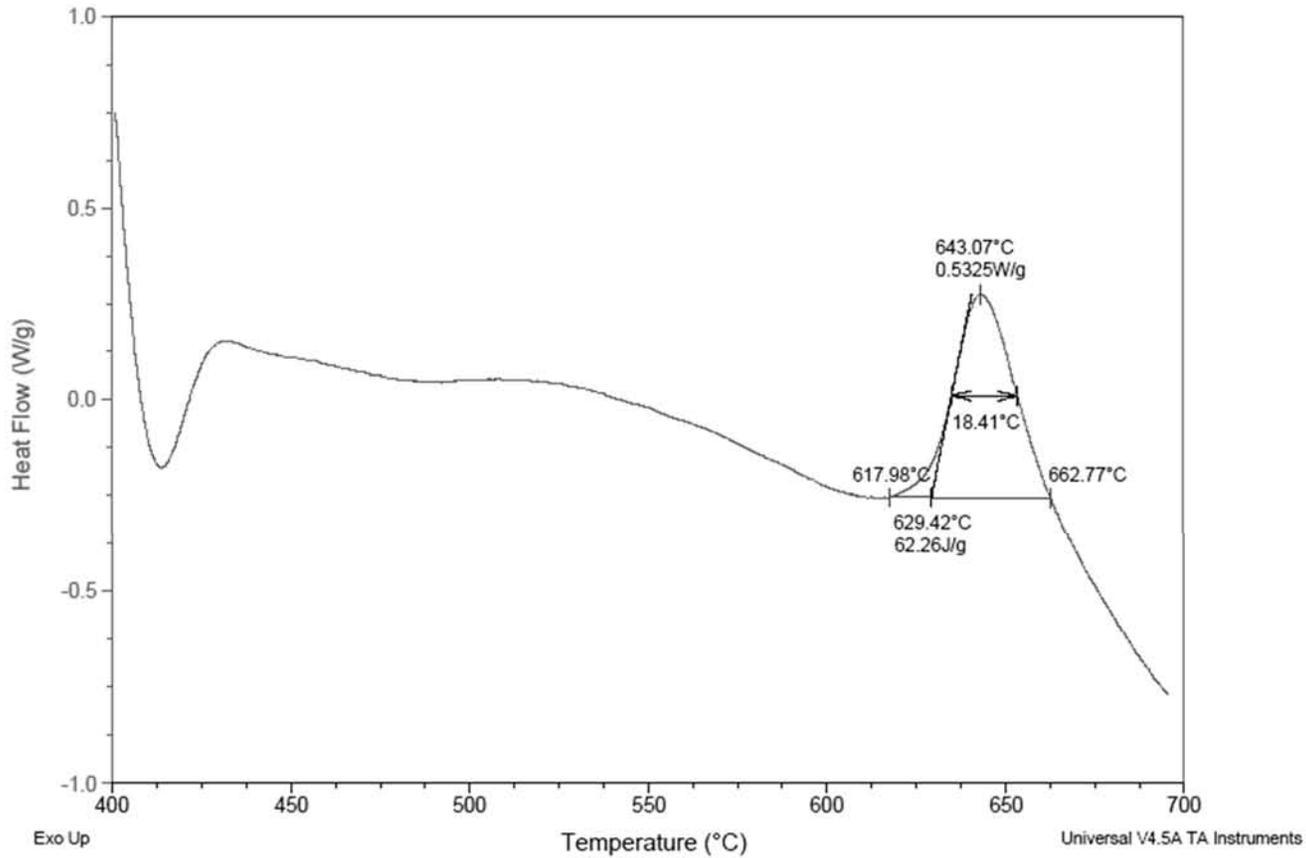


DSC x = 30.

Sample: B30 SDT 10 Ar(13NOV12)  
 Size: 1.9710 mg  
 Method: Ramp  
 Comment: Porta muestra de alumina

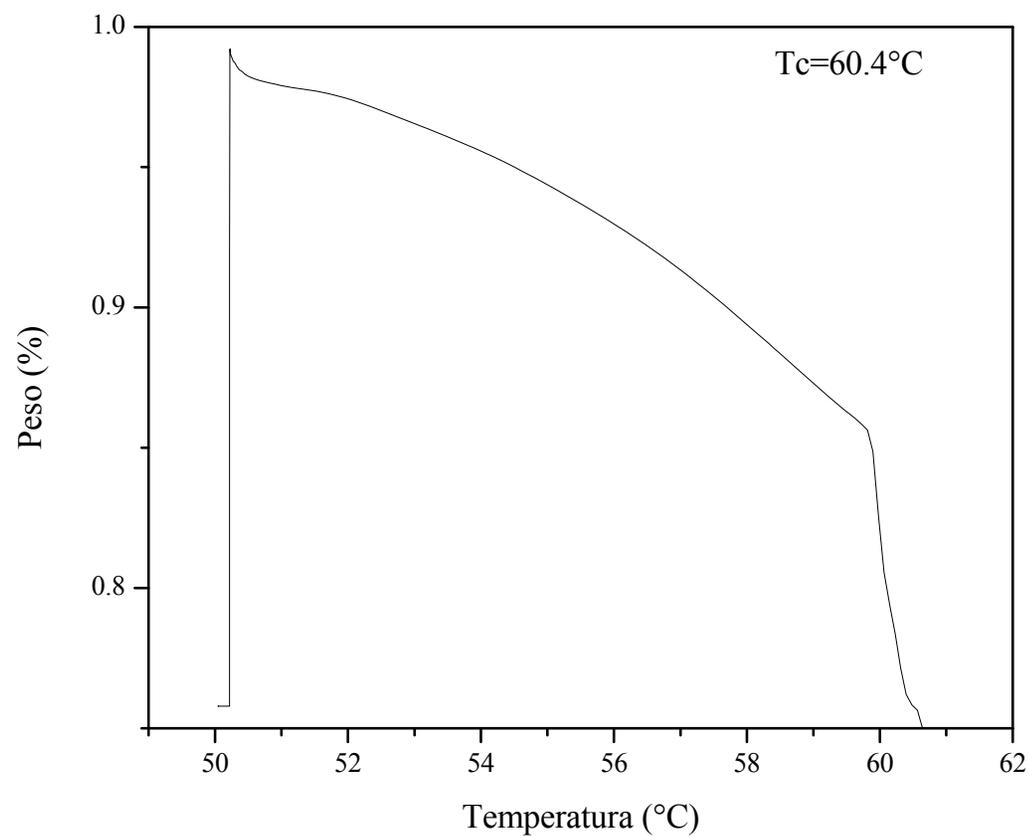
DSC-TGA

File: C:\...B30 SDT 10 Ar(13NOV12).001  
 Operator: D Cabrero  
 Run Date: 13-Nov-2012 16:36  
 Instrument: SDT Q600 V8.3 Build 101

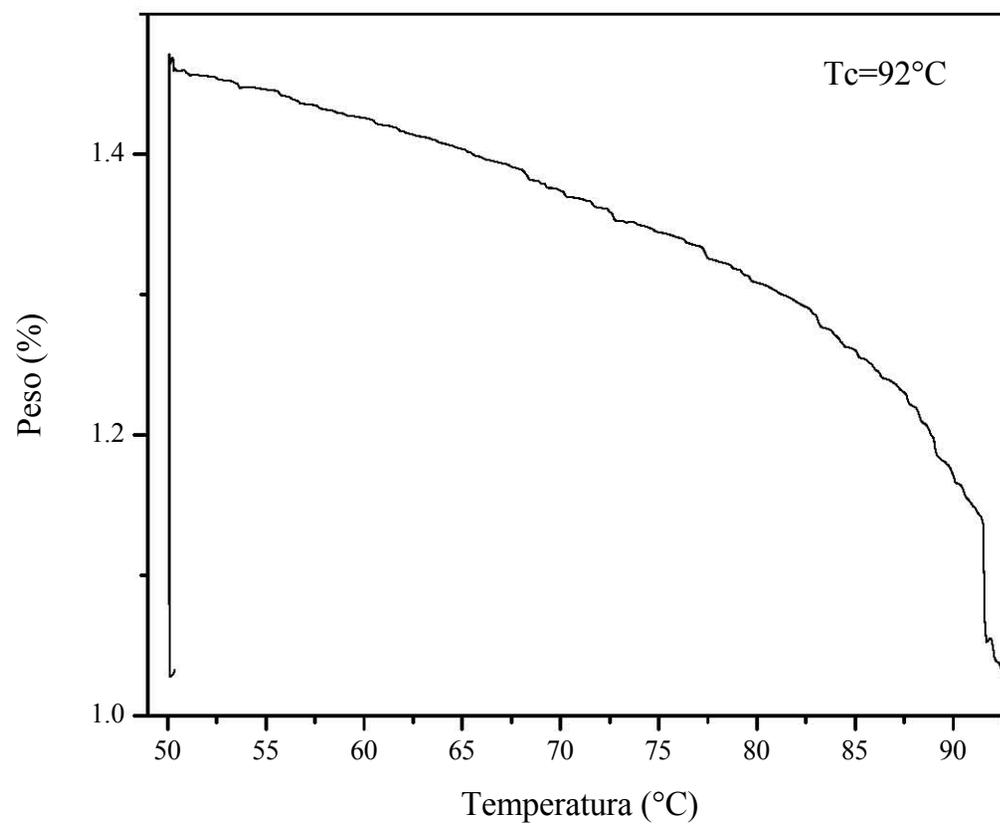


**CURVAS DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO MAGNÉTICO (mTGA) PARA SERIE DE ALEACIONES AMORFAS  $\text{Fe}_{91-x}\text{Zr}_5\text{Nb}_4\text{B}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 25, 30$ ).**

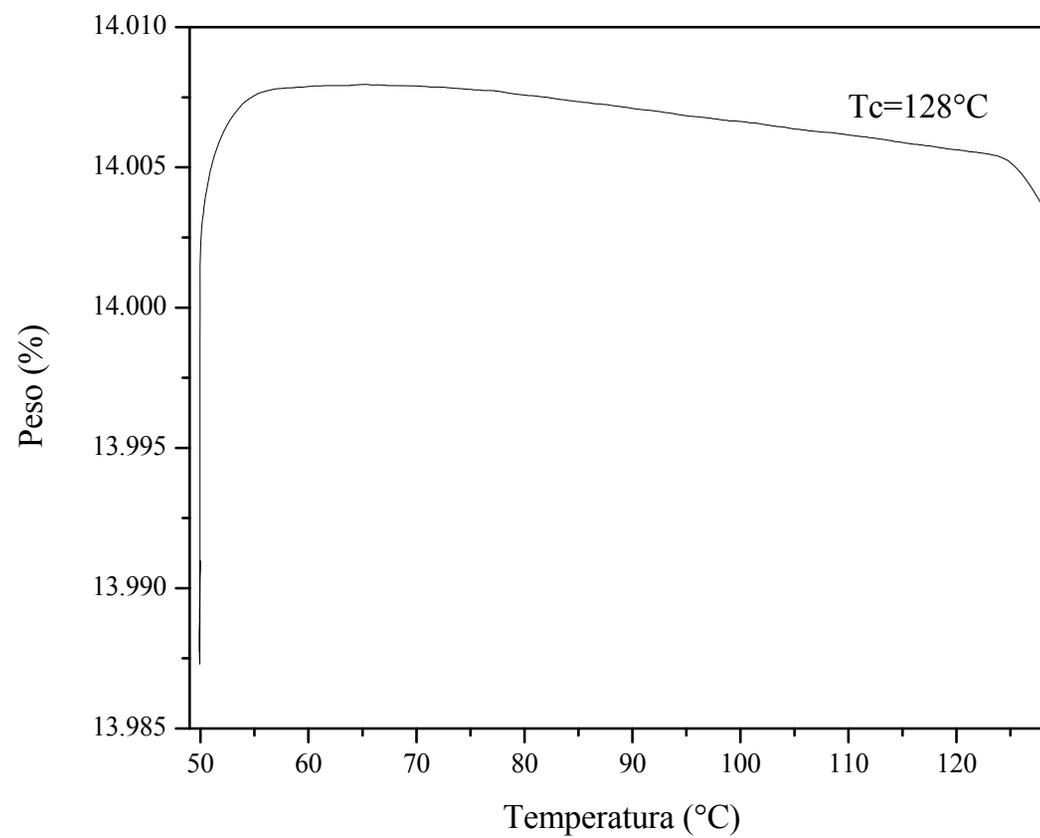
**mTGA  $x = 10$ .**



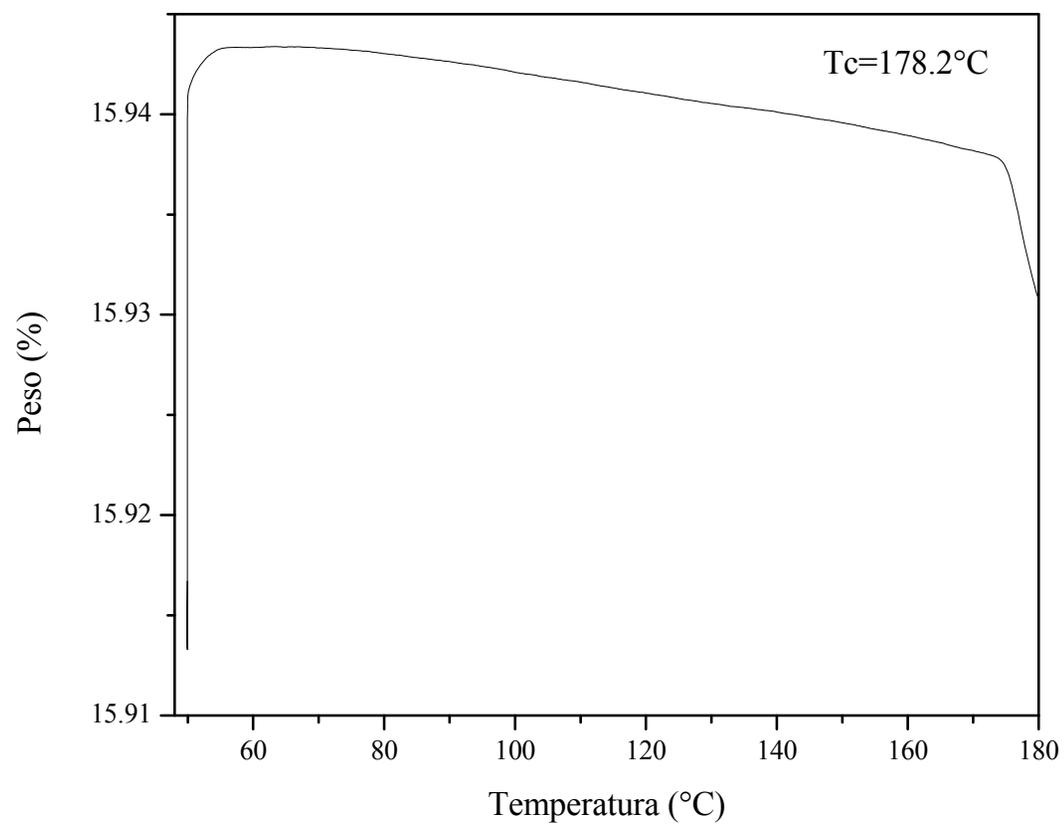
mTGA x = 15.



mTGA x = 20.



mTGA x = 25.



mTGA x = 30.

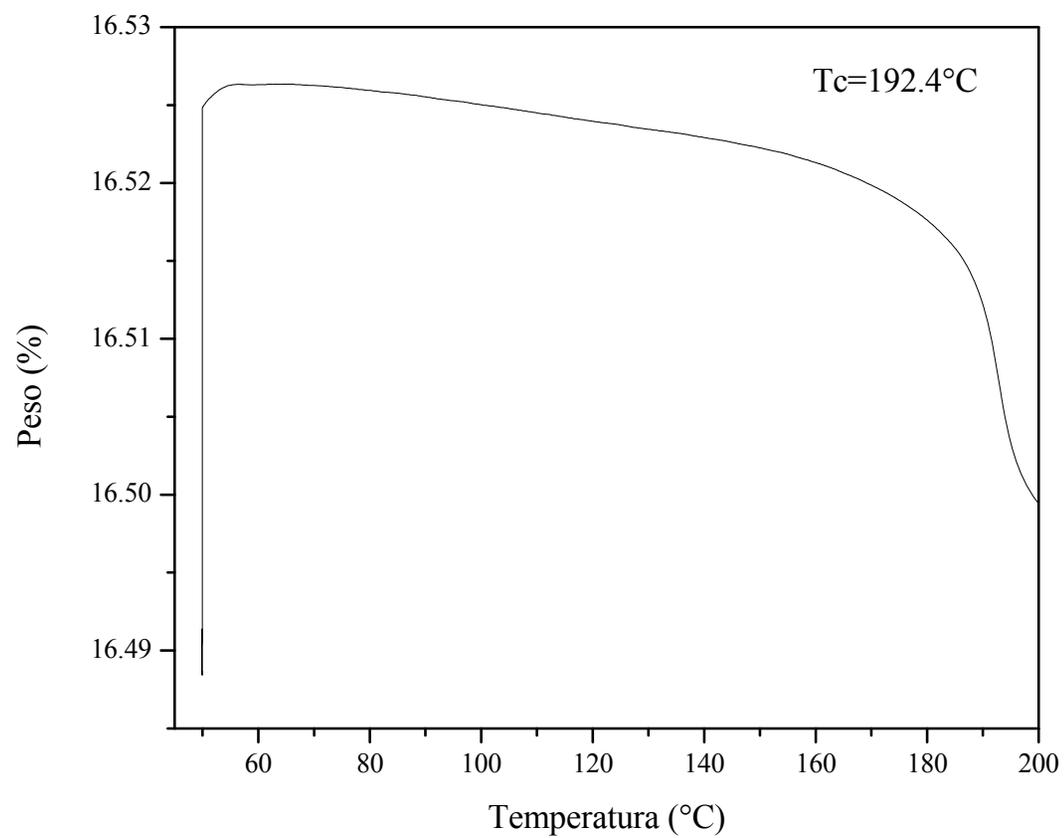


TABLA DE VALORES PARA EL EFECTO MAGNETOCALORICO (MCE) EN MATERIALES AMORFOS.

Amorphous alloys	Structure	Transition order	T (K)	$\Delta H$ (T)	$ \Delta S $ ( $J kg^{-1} K^{-1}$ )	RCP ( $J kg^{-1}$ )	$\Delta T_{ad}$ (K)	REF
NdFeAl	amorphous	SOPT	110	a)2 b)5	a)2.98 b)5.65			(97)
Fe <sub>80</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>10</sub>	amorphous	SOPT	365	1	1.47			(98)
Fe <sub>75</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>15</sub>	amorphous	SOPT	390	1	1.30			(98)
Fe <sub>85</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>5</sub>	amorphous	SOPT	318	1	1.20			(98)
Fe <sub>84</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>5</sub> Co <sub>1</sub>	amorphous	SOPT	330	1	1.10			(98)
Fe <sub>82</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>5</sub> Co <sub>3</sub>	amorphous	SOPT	365	1	1.10			(98)
Fe <sub>80</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>5</sub> Co <sub>5</sub>	amorphous	SOPT	402	1	1.10			(98)
Fe <sub>84</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>5</sub> Mn <sub>1</sub>	amorphous	SOPT	300	1	1.08			(98)
Fe <sub>82</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>5</sub> Mn <sub>3</sub>	amorphous	SOPT	273	1	1.04			(98)
Fe <sub>84</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>5</sub> Cr <sub>1</sub>	amorphous	SOPT	313	1	1.03			(98)
Fe <sub>70</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>20</sub>	amorphous	SOPT	405	1	1.02			(98)
Fe <sub>82</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>5</sub> Cr <sub>3</sub>	amorphous	SOPT	297	1	1.02			(98)
Fe <sub>80</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>5</sub> Mn <sub>5</sub>	amorphous	SOPT	258	1	0.99			(98)
Fe <sub>80</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>5</sub> Cr <sub>5</sub>	amorphous	SOPT	285	1	0.92			(98)
Fe <sub>71.5</sub> Co <sub>8.25</sub> Ni <sub>8.25</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub>	amorphous	SOPT	568	1.5	1.95	131		(99)
Fe <sub>66</sub> Co <sub>11</sub> Ni <sub>11</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub>	amorphous	SOPT	628	1.5	1.77	132		(99)
Fe <sub>77</sub> Co <sub>5.2</sub> Ni <sub>5.4</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub>	amorphous	SOPT	488	1.5	1.77	126		(99)
Fe <sub>82.5</sub> Co <sub>7.75</sub> Ni <sub>2.75</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub>	amorphous	SOPT	398	1.5	1.41	166		(99)
Fe <sub>88</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>4</sub> Cu <sub>1</sub>	amorphous	SOPT	295	1.5	1.32	166		(99)
(Fe <sub>80</sub> Co <sub>15</sub> Cr <sub>5</sub> ) <sub>91</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>2</sub>	amorphous	SOPT	425	1	1.40			(100)
(Fe <sub>90</sub> Co <sub>5</sub> Cr <sub>5</sub> ) <sub>91</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>2</sub>	amorphous	SOPT	375	1	1.30			(100)
(Fe <sub>85</sub> Co <sub>5</sub> Cr <sub>10</sub> ) <sub>91</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>2</sub>	amorphous	SOPT	325	1	1.10			(100)
(Fe <sub>75</sub> Co <sub>15</sub> Cr <sub>10</sub> ) <sub>91</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>2</sub>	amorphous	SOPT	400	1	1.00			(100)
Fe <sub>91</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>2</sub>	amorphous	SOPT	225	1	0.75			(100)
Fe <sub>70</sub> B <sub>4</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>10</sub>	amorphous	SOPT	588	1.5	1.65	99		(101)
Fe <sub>56</sub> Co <sub>14</sub> B <sub>6</sub> Cu <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>10</sub>	amorphous	SOPT	578	1.5	1.46	93		(101)
Fe <sub>43</sub> Co <sub>20</sub> B <sub>8</sub> Cu <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>10</sub>	amorphous	SOPT	548	1.5	1.22	82		(101)
Fe <sub>39</sub> Co <sub>40</sub> B <sub>9</sub> Cu <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>10</sub>	amorphous	SOPT	498	1.5	0.93	72		(101)
Fe <sub>17</sub> Co <sub>52</sub> B <sub>10</sub> Cu <sub>1</sub> Si <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>10</sub>	amorphous	SOPT	398	1.5	0.72	61		(101)

Supplemental Material: Annu. Rev. Mater. Res. 2012. 42

doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100356

*The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models*

Franco et al.

$\text{Fe}_5\text{Co}_{63}\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{10}$	amorphous	SOPT	318	1.5	0.58			(101)
$\text{Fe}_{78}\text{Co}_5\text{Zr}_6\text{B}_{10}\text{Cu}_1$	amorphous	SOPT	488	1.5	1.60	125		(102)
$\text{Fe}_{83}\text{Zr}_6\text{B}_{10}\text{Cu}_1$	amorphous	SOPT	398	1.5	1.40	143		(102)
$\text{Fe}_{79}\text{Zr}_{11}\text{B}_{10}$	amorphous	SOPT	365	1.8	1.73			(103)
$\text{Fe}_{89}\text{Zr}_{11}$	amorphous	SOPT	263	1.8	1.30			(103)
$\text{Fe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}$	amorphous	SOPT	237	1.4	1.37			(104)
$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$	amorphous	SOPT	299	1.5	1.44			(105)
$\text{Fe}_{79}\text{Nb}_7\text{B}_{14}$	amorphous	SOPT	372	1.5	1.07			(105)
$\text{Fe}_{72}\text{Nb}_7\text{B}_{20}$	amorphous	SOPT	419	1.5	0.97			(105)
$\text{Fe}_{75}\text{Gd}_5\text{Cr}_8\text{B}_{12}$	amorphous	SOPT	400	1.5	0.95	73		(106)
$\text{Fe}_{79}\text{Gd}_1\text{Cr}_8\text{B}_{12}$	amorphous	SOPT	355	1.5	1.42	153		(106)
$\text{Fe}_{78}\text{Gd}_3\text{Cr}_8\text{B}_{12}$	amorphous	SOPT	383	1.5	1.18	95		(106)
$\text{Fe}_{77}\text{Gd}_3\text{Cr}_8\text{B}_{12}$	amorphous	SOPT	378	1.5	0.92	79		(106)
$\text{Fe}_{72}\text{Gd}_8\text{Cr}_8\text{B}_{12}$	amorphous	SOPT	412	1.5	0.80	45		(106)
$\text{Fe}_{69}\text{Gd}_{11}\text{Cr}_8\text{B}_{12}$	amorphous	SOPT	413	1.5	0.48	20		(106)
$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_{10}\text{B}_5$	amorphous	SOPT	300	1.5	1.39			(107)
$\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$	amorphous	SOPT	285	5	3.30	646		(108)
$\text{Fe}_{91}\text{Zr}_7\text{B}_2$	amorphous	SOPT	230	5	2.80	575		(108)
$\text{Fe}_{80.5}\text{Nb}_7\text{B}_{12.5}$	amorphous	SOPT	363	0.7	0.72			(109)
$\text{Fe}_{81}\text{Nb}_7\text{B}_{12}$	amorphous	SOPT	363	0.7	0.70			(110)
$\text{Fe}_{77.5}\text{Cr}_3.5\text{Nb}_7\text{B}_{12}$	amorphous	SOPT	279	0.7	0.67			(110)
$\text{Fe}_{91}\text{Zr}_9$	amorphous	SOPT	223	1.5	1.22			(111)
$\text{Fe}_{81}\text{Y}_{10}\text{Zr}_9$	amorphous	SOPT	470	1.5	1.12			(111)
$\text{Fe}_{86}\text{Y}_5\text{Zr}_9$	amorphous	SOPT	284	1.5	0.89			(111)
$\text{Fe}_{76}\text{Cr}_8\text{Cu}_1\text{B}_{15}$	amorphous	SOPT	401	1.5	1.21	132		(112)
$\text{Fe}_{76}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{B}_{15}$	amorphous	SOPT	355	1.5	1.07	139		(112)
$\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$	amorphous	SOPT	243	5	2.96			(113)
$\text{Fe}_{86}\text{Mn}_4\text{Zr}_{10}$	amorphous	SOPT	228	5	2.51			(113)
$\text{Fe}_{84}\text{Mn}_6\text{Zr}_{10}$	amorphous	SOPT	218	5	2.29			(113)
$\text{Fe}_{82}\text{Mn}_8\text{Zr}_{10}$	amorphous	SOPT	210	5	2.87			(114)
$\text{Fe}_{80}\text{Mn}_{10}\text{Zr}_{10}$	amorphous	SOPT	195	5	2.33			(114)
$\text{Fe}_{79}\text{Nb}_5\text{B}_{15}\text{Cu}_1$	amorphous	SOPT	425	1.5	1.12			(115)
$\text{Fe}_{77}\text{Nb}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$	amorphous	SOPT	385	1.5	1.09			(115)
$\text{Fe}_{75}\text{Nb}_9\text{B}_{15}\text{Cu}_1$	amorphous	SOPT	345	1.5	0.95			(115)
$\text{Fe}_{77}\text{Cr}_8\text{B}_{15}$	amorphous	SOPT	378	1.5	1.11	115		(116)
$\text{Fe}_{80}\text{Cr}_8\text{B}_{12}$	amorphous	SOPT	328	1.5	1.07	61		(116)
$\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{10}\text{B}_{20}$	amorphous	SOPT	458	1.5	1.11	118		(117)
$\text{Fe}_{65}\text{Mn}_{15}\text{B}_{20}$	amorphous	SOPT	340	1.5	0.87	98		(117)

Supplemental Material: Annu. Rev. Mater. Res. 2012. 42  
doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100356

*The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models*  
Franco et al.

$\text{Fe}_{60}\text{Mn}_{20}\text{B}_{20}$	amorphous	SOPT	210	1.5	0.60	83		(117)
$\text{Fe}_{56}\text{Mn}_{34}\text{B}_{20}$	amorphous	SOPT	170	1.5	0.53	68		(117)
$\text{Fe}_{79}\text{Nb}_5\text{B}_{15}\text{Cu}_1$	amorphous	SOPT	430	1.5	1.10			(118)
$\text{Fe}_{77}\text{Nb}_7\text{B}_{15}\text{Cu}_1$	amorphous	SOPT	390	1.5	1.09			(118)
$\text{Fe}_{75}\text{Nb}_9\text{B}_{15}\text{Cu}_1$	amorphous	SOPT	335	1.5	0.95			(118)
$\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_2\text{Mo}_2\text{Cu}_1\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$	amorphous	SOPT	488	1.5	1.08	94		(119)
$\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_3\text{Mo}_4\text{Cu}_1\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$	amorphous	SOPT	478	1.5	1.06	96		(119)
$\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_2\text{Mo}_3.5\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$	amorphous	SOPT	468	1.5	1.05	98		(119)
$\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_3.5\text{Mo}_4\text{Cu}_{0.5}\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$	amorphous	SOPT	468	1.5	1.04	100		(119)
$\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_2\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$	amorphous	SOPT	468	1.5	1.04	106		(119)
$\text{Fe}_{81.6}\text{Mo}_4\text{Zr}_{3.2}\text{Nb}_{3.3}\text{B}_{6.8}\text{Cu}_1$	amorphous	SOPT	235	1	0.75			(120)
$\text{Fe}_{77}\text{Cr}_9\text{Nb}_3\text{B}_{36}\text{Cu}_1$	amorphous	SOPT	310	0.6	0.50			(121)
$\text{Fe}_{64}\text{Mn}_{14.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$	amorphous	SOPT	363	0.8	0.59	57		(122)
$\text{Fe}_{64}\text{Mn}_{14.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$	amorphous	SOPT	353	0.8	0.58	56		(122)
$\text{Fe}_{64}\text{Mn}_{14.3}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$	amorphous	SOPT	413	0.8	0.57	50		(122)
$\text{Fe}_{64}\text{Mn}_{14}\text{Co}_1\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$	amorphous	SOPT	463	0.8	0.51	67		(122)
$\text{Fe}_{64}\text{Mn}_{15}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$	amorphous	SOPT	313	0.8	0.51			(122)
$\text{Fe}_{79}\text{B}_{12}\text{Cr}_8\text{La}_1$	amorphous	SOPT	348	a)1.5 b)1.8	a)0.93	a)66	b)1.3	a)(123) b)(124)
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Cr}_8\text{Ce}_2$	amorphous	SOPT	325	a)1.5 b)1.8	a)0.84	a)82	b)1.4	a)(123) b)(124)
$\text{Fe}_{75}\text{B}_{17}\text{Cr}_8\text{La}_5$	amorphous	SOPT	345	1.5	0.84	79		(123)
$\text{Fe}_{75}\text{B}_{17}\text{Cr}_8\text{Ce}_5$	amorphous	SOPT	295	a)1.5 b)1.8	a)0.83	a)75	b)1.4	a)(123) b)(124)
$\text{Fe}_{70}\text{B}_{12}\text{Cr}_8\text{Ce}_{10}$	amorphous	SOPT	225	1.5	0.67	61		(123)
$\text{Fe}_{70}\text{B}_{12}\text{Cr}_9\text{La}_{10}$	amorphous	SOPT	335	1.5	0.66	60		(123)
$\text{Fe}_{70}\text{Gd}_{10}\text{Cr}_8\text{B}_{12}$	amorphous	SOPT	405	1.5	0.66	32		(123)
$\text{Fe}_{65}\text{B}_{17}\text{Cr}_8\text{La}_{15}$	amorphous	SOPT	345	1.5	0.53	55		(123)
$\text{Fe}_{65}\text{B}_{17}\text{Cr}_8\text{Ce}_{15}$	amorphous	SOPT	135	1.5	0.45	31		(123)
$\text{Fe}_{74}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{17}$	amorphous	SOPT	345	1.5	0.93	76		(125)
$\text{Fe}_{71}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{20}$	amorphous	SOPT	386	1.5	0.92	107		(125)
$\text{Fe}_{70}\text{Mo}_8\text{Cu}_1\text{B}_{18}$	amorphous	SOPT	316	1.5	0.92	51		(125)
$\text{Fe}_{90}\text{Sc}_{10}$	amorphous	SOPT	175	1.5	0.75			(126)
$\text{Fe}_{60}\text{Cr}_{14}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$	amorphous	SOPT	235	3	0.9			(127)
$\text{Fe}_{57}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$	amorphous	SOPT	150	3	0.6			(127)
$\text{Fe}_{57}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13}\text{B}_9$	amorphous	SOPT	156	6	1			(128)
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{22.5}\text{Fe}_{17.5}\text{P}_{20}$	amorphous	SOPT	94	5	0.58			(129)

\*assuming density of 7.5 g/cm<sup>3</sup>