

**“Microestructura, propiedades magnéticas y  
mecánicas de aleaciones amorfas y compuestas  
FeBSi aleadas con elementos de transición”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA  
DE MATERIALES**

**PRESENTA**

**M. en C. SANDRO BÁEZ PIMIENTO.**

**TUTOR: DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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. Gerardo Vázquez Fonseca.
<b>Primer Vocal:</b>	Dra. Margarita Rivera Hernández.
<b>Segundo Vocal:</b>	Dr. José Israel Betancourt Reyes.
<b>Tercer Vocal:</b>	Dra. María Herlinda Montiel Sánchez.
<b>Secretario:</b>	Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

Lugar donde se realizo la tesis:

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

Tutor de tesis:

**DR. JOSÉ ISRAEL BETANCOURT REYES**

A mi Padre eterno por permitirme conocer lo maravilloso del mundo.

A mis padres María del Rosario y Álvaro, mis hermanos Adriana, Álvaro Ariel y Sonia Milena, y mis sobrinos Nicolás Ariel y Álvaro Reinel, por permitirme ver en cada uno lo hermoso y bello de nuestra existencia.

A mi esposa María Elena por su amor, cariño, apoyo y comprensión expresados durante esta etapa de mi vida.

Con cariño, Sandro.

## RECONOCIMIENTOS

El autor expresa sus reconocimientos a:

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ofrecerme una educación gratuita y de excelencia.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por brindarme la oportunidad de superarme académicamente en sus aulas y laboratorios.

A la Coordinación de Estudios de Posgrado (CEP) por la beca otorgada para realización de mis estudios de Doctorado.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por la beca otorgada para la culminación de mis estudios de Doctorado durante el periodo de enero a abril de 2010.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) Numero IN119603-3 por la beca otorgada durante el periodo de febrero a julio de 2005 bajo el proyecto “*Desarrollo de materiales ferromagnéticos amorfos y nanoestructurados*”

Al Programa de Apoyo a Estudiantes de Posgrado (PAEP) por los apoyos económicos tanto para la compra de los materiales de laboratorio que permitieron el buen desarrollo de la presente investigación, como para mi participación en los diversos congresos nacionales e internacionales en los cuales se dieron a conocer los resultados de la misma.

Al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitirme utilizar sus equipos e instalaciones durante la estancia de investigación.

## AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos a:

El Dr. José Israel Betancourt Reyes que fungió como mi tutor principal y depositó en mi toda su confianza y apoyo a lo largo de estos años para la realización de esta tesis.

El Dr. Ricardo Vera Graziano por su valioso apoyo en el inicio y transcurso de mis estudios de Doctorado.

Los miembros de mi Comité Tutoral el Dr. Raúl Valenzuela Monjarás y el Dr. Arturo Barba Pingarrón por sus observaciones y apoyo durante la realización de esta investigación.

El Dr. Manuel Vázquez Villalabeitia por su apoyo y coordinación en la realización de la estancia de investigación.

Mis amigos Ana Laura Pérez, Sandra Luz Castañón, Gustavo Gómez Sosa, Eduardo Peralta, Guillermo Manuel Herrera y Ulises Miranda por su invaluable amistad.

El Dr. Gabriel Ángel Lara por la enseñanza e instrucciones que me ofreció en el manejo de los equipos utilizados para la preparación y producción de las diferentes aleaciones desarrolladas.

La Dra. Elizabeth Chavira y el Dr. Stephen Muhl por facilitarme los equipos necesarios para la preparación y caracterización de las aleaciones desarrolladas.

La M. en C. Adriana Tejeda, M en C. Omar Novelo Peralta, M. en C. Esteban Frago Israel, M. en C. Hermilo Zarco y al Ing. Carlos Flórez Morales por su colaboración en la respectiva caracterización de las aleaciones en estudio.

El Ing. Jesús Camacho por el apoyo técnico brindado a este trabajo.

A la Lic. Carmen Vázquez Caballero por su apoyo en el departamento de recursos humanos del IIM.

El Sr. Miguel Pineda y todos sus colaboradores en el taller que con su trabajo hicieron posible que este proyecto se realizara de la mejor manera posible.

Mis compañeros del IIM por el valioso afecto recibido.

Los empleados del Instituto de Investigaciones en Materiales.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	2
1. ALEACIONES AMORFAS.....	3
1.1. OBTENCIÓN DE ALEACIONES AMORFAS.....	3
1.1.1. Enfriamiento ultrarrápido en rueda de cobre.....	3
1.1.2. Colado en molde de cobre.....	4
1.1.3. Temple en baño de agua giratoria.....	4
1.1.4. Método Taylor Ulitovsky.....	4
1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES AMORFAS.....	5
1.3. CRITERIOS GENERALES PARA LA FORMACIÓN DE ALEACIONES AMORFAS EN BULTO (BMG).....	6
1.4. LA TRANSICIÓN VÍTREA.....	7
1.5. ESTABILIDAD TÉRMICA.....	8
1.6. HABILIDAD PARA LA FORMACIÓN VÍTREA.....	9
1.7. EL MICROALEAMIENTO Y LA GFA.....	12
1.7.1. Efecto de átomos pequeños.....	12
1.7.2. Efecto de átomos grandes.....	13
1.7.3. Adición de átomos grandes y pequeños.....	13
1.8. TERMODINÁMICA, CINÉTICA Y ESTRUCTURA DE LOS BMG.....	13
1.8.1. Aspectos termodinámicos.....	14
1.8.2. Aspectos cinéticos.....	15
1.8.3. Aspectos estructurales.....	17
1.9. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS BMG.....	22
1.10. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS BMG.....	25
1.10.1. Origen de la baja coercitividad de los vidrios metálicos.....	28

1.10.2. Momento magnético y temperatura de Curie.....	29
2. TECNICAS EXPERIMENTALES.....	32
2.1. MICROESTRUCTURA.....	32
2.1.1. Densidad.....	32
2.1.2. Difracción de Rayos X.....	32
2.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido.....	32
2.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	32
2.1.5. Análisis Térmico Diferencial.....	33
2.2. PROPIEDADES FÍSICAS.....	33
2.2.1. Propiedades Magnéticas. ....	33
Ciclos de histéresis.....	33
Análisis Termogravimétrico Magnético.....	34
Espectroscopia de impedancias.....	34
Magnetoimpedancia.....	35
2.2.2. Propiedades mecánicas.....	36
Ensayos de dureza Vickers.....	36
3. RESULTADOS Y DISCUSION.....	37
3.1. DISEÑO DE LAS ALEACIONES.....	37
3.2. PREPARACION DE LAS ALEACIONES AMORFAS Y COMPUESTAS.....	38
3.2.1. Aleaciones amorfas en forma de cinta.....	39
Caracterización microestructural.....	39
Propiedades magnéticas.....	43
3.2.2. Aleaciones amorfas en forma de microalambre y microhilo recubierto con vidrio..	49
Aleaciones de composición $Fe_{72}B_{19,2}Si_{4,8}Ta_4$ .....	50
Aleaciones de composición $Fe_{72}B_{19,2}Si_{4,8}Y_4$ .....	54
3.2.3. Aleaciones en forma de cilindro.....	56



Caracterización microestructural.....	57
Propiedades magnéticas.....	61
3.2.4. Aleamiento con cobalto de las aleaciones compuestas en bulto.....	64
Efecto del Co en la microestructura de las aleaciones.....	64
Efecto del Co en la estabilidad térmica de las aleaciones.....	68
Efecto del Co en las propiedades magnéticas de las aleaciones.....	71
Efecto del Co sobre la dureza de las aleaciones.....	74
4. CONCLUSIONES.....	77
BIBLIOGRAFÍA.....	79
ANEXOS.....	85

## LISTA DE FIGURAS

Pág.

- Figura 1. Representación esquemática de los métodos de solidificación rápida: (a) Enfriamiento en rueda de cobre y (b) Colado en molde de cobre.....4
- Figura 2. Representación esquemática de los métodos de solidificación rápida: (a) Temple en baño de agua giratoria, (b) Taylor Ulitovsky y (c) Microhilo compuesto.....5
- Figura 3. Componentes de aleación para aleaciones amorfas en bulto. MT y LTM representan los metales de transición pertenecientes a los grupos IV-VI y VII-VIII en la tabla periódica, respectivamente, y Ln corresponde a los elementos del grupo de los lantánidos.....5
- Figura 4. Determinación experimental de la  $T_g$  en aleaciones amorfas: (a)  $T_g$  de la aleación  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  en curvas  $C_p(T)$  medidas a varias velocidades de calentamiento ( $T_g=663$  K), (b) Volumen específico de las fases vítrea, líquida y sólida de la aleación  $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  ( $T_g=576$  K), (c) Diferencia de entalpía de las fases líquida (triángulos), vítrea (cuadros) y sólida (círculos) de la aleación  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  ( $T_g=663$  K) y (d) Viscosidad de la aleación  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  en el intervalo de subenfriamiento ( $T_g=620$  K).....8
- Figura 5. Relación entre la velocidad de enfriamiento crítico para la formación vítrea ( $R_c$ ), espesor máximo de la muestra para la formación vítrea ( $t_{max}$ ) y la temperatura de transición vítrea reducida ( $T_{rg}=T_g/T_m$ ), para aleaciones amorfas en bulto. Se muestran como comparación, los datos de aleaciones amorfas en cinta metálica las cuales requieren muy altas velocidades de enfriamiento para la formación vítrea.....10
- Figura 6. Relación entre  $R_c$ ,  $t_{max}$  y el intervalo de temperatura de la región de líquido superenfriado  $\Delta T_x$ , para aleaciones amorfas en bulto BMG, únicamente.....11
- Figura 7. Patrones de DRX de cintas amorfas  $\text{Zr}_{80}\text{Pt}_{20}$  preparadas a  $25\text{m/s}$ . El contenido de oxígeno varía de  $184$  a  $4737\text{ppm}$ , lo que favorece la supresión de fases cristalinas hasta  $1053\text{ppm}$ , para después permitir de nuevo la nucleación y crecimiento de cristales.....12
- Figura 8. (a) Entropía y (b) Energía libre de Gibbs, calculadas para el fundido subenfriado  $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ , con respecto a la fase cristalina.....15
- Figura 9. Comparación de la viscosidad de varios líquidos formadores de vidrio metálico, clasificados como espesos o fluidos.....16

Figura 10. Esquema de una estructura amorfa RCP de una porción de 100 átomos, generada por computadora.....	17
Figura 11. (a) Esquema de la estructura amorfa CRN de la aleación $As_2Se_3$ , (b) Esquema de la estructura cristalina de la aleación $As_2Se_3$ .....	18
Figura 12. Modelos correspondientes a la estructura atómica de los vidrios metálicos: (a) Metal-Metal, (b) Metal-Metaloide (1. Unidad atómica observada en aleaciones Fe-Ln-B (Ln=Sm, Tb, Dy, Nd, etc.) y 2. Unidad atómica observada en aleaciones Fe-M-B (M=Ta, Y, Zr, Nb, etc.) y (c) Pd-Metaloide (1. agrupo atómico visto en aleaciones Pd-Ni-P correspondiente a un prisma trigonal compuesto de tres mitades de octaedro y 2. Grupo atómico observado en aleaciones Pd-Cu-P correspondiente a un dodecaedro).....	19
Figura 13. Ilustración de una porción del modelo de unidades atómicas empacados densamente que forman la celda unitaria: (a) representación bidimensional en el plano (100) que indica el empaquetamiento atómico alrededor del soluto, y (b) Representación tridimensional de una porción de la celda unitaria en donde las esferas rosadas representan al solvente $\Omega$ , las azules al soluto $\alpha$ , las moradas al soluto $\beta$ y las anaranjadas al soluto $\gamma$ .....	21
Figura 14. Morfología de la fractura de dos superficies opuestas de la aleación amorfa $Pd_{0.795}Au_{0.04}Si_{0.165}$ producida en ensayos de tensión: (a) Parte superior y (b) parte inferior.....	22
Figura 15. Micrografía de la huella producida por indentación en la aleación amorfa $Pd_{0.82}Si_{0.18}$ con una carga de 50g.....	23
Figura 16. Relación entre las propiedades mecánicas de algunos BMG típicos. (a) Esfuerzo a la fractura en tensión $\sigma_f$ y (b) Dureza Vickers $H_v$ . Ambas como función del módulo de Young.....	24
Figura 17. Imágenes in situ de la punta de la grieta producida por fractura en una muestra sometida a tensión.....	24
Figura 18. (a) Representación del ciclo de histéresis y (b) curva de magnetización inicial.....	25
Figura 19. Clasificación de los materiales ferromagnéticos: (a) Blandos y (b) Duros.....	27
Figura 20. Esquema del modelo bidimensional para la formación de dipolos cuasi-dislocación en aleaciones amorfas, por la aglomeración de defectos puntuales tipo vacancias, en regiones planares.....	28

Figura 21. Variación del momento magnético, $\mu$ y la temperatura de Curie, $T_c$ , con el contenido de metaloide en aleaciones base hierro.....	29
Figura 22. Esquema del sistema utilizado para las medidas M-H en microalambres y microhilos recubiertos.....	33
Figura 23. Procesos de magnetización en función de la frecuencia: (a) desplazamiento de la pared de dominio magnético, (b) abombamiento reversible de la pared de dominio magnético y (c) relajación de la pared de dominio magnético.....	34
Figura 24. Esquema general utilizado para las medidas de Espectroscopia de Impedancias.....	35
Figura 25. Esquema general utilizado para las medidas de Magnetoimpedancia.....	36
Figura 26. Diagrama de fases para sistema binario Fe-B.....	37
Figura 27. Cintas amorfas obtenidas por la técnica de solidificación ultrarrápida en rueda de cobre: (a) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$ y (b) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ .....	39
Figura 28. Patrones de difracción de Rayos X de las aleaciones amorfas en forma de cinta: (a) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$ y (b) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ .....	39
Figura 29. Microscopía electrónica de barrido de la aleación $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$ . a) 500x, b) 1000x y c) 2.5kx.....	40
Figura 30. Microscopía electrónica de barrido de la aleación $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ . a) 500x, b) 1000x y c) 2.5kx.....	40
Figura 31. Micrografía TEM de la aleación amorfa $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ .....	40
Figura 32. Curvas DTA de las aleaciones amorfas: (a) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$ y (b) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ , obtenidas a una velocidad de calentamiento de 10 $K/min$ .....	41
Figura 33. Temperaturas de fusión y de liquidus de las aleaciones: (a) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$ y (b) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ .....	42
Figura 34. Curvas de M(H) de las aleaciones amorfas: (a) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$ y (b) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ .....	43
Figura 35. Curvas MTGA de las aleaciones amorfas: (a) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$ y (b) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ a una velocidad de calentamiento de 10 $K/min$ .....	44
Figura 36. Curvas Espectroscópicas para campo longitudinal $H_{ac}$ de las aleaciones amorfas: (a) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$ y (b) $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ a 0.8V.....	46

Figura 37. Curvas de MI a baja y alta frecuencia para la aleación amorfa $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Ta}_4$ .....	47
Figura 38. Curvas de MI a baja y alta frecuencia para la aleación amorfa $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Y}_4$ .....	47
Figura 39. Aleaciones amorfas de composición $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Ta}_4$ : (a) Microalambre obtenido por la técnica de temple en baño de agua giratoria y (b) Microhilo recubierto con vidrio obtenido por la técnica de Taylor Ulitovsky (Fotografías obtenidas en microscopio óptico a 20x aumentos).....	49
Figura 40. Aleación amorfa de composición $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Y}_4$ en forma de microalambre obtenido por la técnica de temple en baño de agua giratoria (Fotografía obtenida en microscopio óptico a 20x aumentos).....	50
Figura 41. Curvas de M(H) de la aleación amorfa $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Ta}_4$ : (a) En forma de microalambre y (b) En forma de microhilo recubierto con vidrio.....	51
Figura 42. Representación del proceso de biestabilidad en un microhilo base FeBSi: (a) Núcleo magnetizado en dirección positiva con rotación positiva de sus dominios magnéticos radiales externos, (b) Inversión del núcleo por el desanclaje y propagación de la pared única de dominio magnético, (c) Núcleo magnetizado en dirección negativa con rotación negativa de sus dominios magnéticos radiales externos y (d) Inversión del núcleo por el desanclaje y propagación de la pared de dominio magnético.....	51
Figura 43. Curvas espectroscópicas en campo longitudinal de la aleación amorfa $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Ta}_4$ : (a) En forma de microalambre y (b) En forma de microhilo recubierto con vidrio, ambas a 1V.....	52
Figura 44. Curvas de MI a baja y alta frecuencia para la aleación amorfa $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Ta}_4$ en forma de microalambre.....	53
Figura 45. Curva de MI a baja y alta frecuencia para la aleación amorfa $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Ta}_4$ en forma de microhilo recubierto con vidrio.....	53
Figura 46. Curva de M(H) de la aleación amorfa $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Y}_4$ en forma de microalambre.....	54
Figura 47. Curvas espectroscópicas en campo longitudinal de la aleación amorfa $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Y}_4$ en forma de microalambre a 1V.....	55
Figura 48. Curvas de MI a baja y alta frecuencia para la aleación amorfa $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Y}_4$ en forma de microalambre.....	56

Figura 49. Sistema de cobre macizo enfriado con agua diseñado y construido para la obtención de los cilindros metálicos: (a) Camisa, (b) Masa de cobre y (c) Molde de cobre cónico.....	56
Figura 50. Aleaciones compuestas en forma de cilindro obtenidas por la técnica de colado en molde de cobre: (a) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .....	57
Figura 51. Patrones de difracción de Rayos X de las aleaciones amorfas en forma de cilindro de diámetro 2 mm: (a) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .....	57
Figura 52. Microscopía electrónica de barrido de la aleación $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ . a) 2.5kx, b) 5kx y c) 25kx.....	58
Figura 53. Microscopía electrónica de barrido de la aleación $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ . a) 2.5kx, b) 5kx y c) 10kx.....	58
Figura 54. Micrografía TEM de la fase amorfa en la aleación compuesta $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ : (a) Campo claro mostrando la ausencia de fase cristalina y (b) Patrón de difracción mostrando únicamente halos difusos de la fase vítrea.....	59
Figura 55. Micrografía TEM de la fase cristalina en la aleación compuesta $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ : (a) Campo claro mostrando la presencia de la fase cristalina $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ en forma de dendritas y (b) Patrón de difracción indexado mostrando los planos (110), (200) y (220) de la fase $\text{Fe}_{90}\text{Si}_{10}$ .....	59
Figura 56. Curvas DTA de las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ a una velocidad de calentamiento de 10 <i>K/min</i> .....	60
Figura 57. Curvas de M(H) de las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .....	61
Figura 58. Curvas MTGA de las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ a una velocidad de calentamiento de 10 <i>K/min</i> .....	62
Figura 59. Curvas Espectroscópicas en campo longitudinal de las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ a 0.6V.....	63
Figura 60. Patrones de difracción de Rayos X de la serie de aleaciones compuestas $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{9.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ en forma de cilindro con diámetro 2 mm y cuyos símbolos corresponden a las siguientes fases: • $\text{Fe}_{42}\text{Ta}_{58}$ , ▲ $\text{Fe}_{34}\text{Ta}_{66}$ y ▼ $\text{Fe}_{23.6}\text{Ta}_{76.4}$ .....	65
Figura 61. Patrones de difracción de Rayos X de la serie de aleaciones compuestas $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{9.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ en forma de cilindro con diámetro 2 mm.....	66

Figura 62. Cantidad de fase amorfa en función del contenido de Co en las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .....	67
Figura 63. Microscopía electrónica de barrido de la aleación $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ a 5kx. (a) $x=12\%$ y (b) $x=16\%$ .....	68
Figura 64. Efecto del contenido de Co sobre la temperatura de transición vítrea $T_g$ en las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .....	68
Figura 65. Efecto del contenido de Co sobre la temperatura de inicio a la cristalización $T_x$ en las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .....	69
Figura 66. Efecto del contenido de Co sobre la GFA de la fase amorfa evaluada mediante el parámetro $\gamma$ en las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .....	70
Figura 67. Efecto del contenido de Co sobre la $M_s$ en las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .....	71
Figura 68. Efecto del contenido de Co sobre el campo coercitivo $H_c$ en las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .....	72
Figura 69. Efecto del contenido de Co sobre la temperatura de Curie de la fase amorfa $T_c$ en las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .....	73
Figura 70. Efecto del contenido de Co sobre la dureza Vickers $H_v$ en las aleaciones compuestas: (a) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ y (b) $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .....	74
Figura 71. Microscopía electrónica de barrido de la aleación $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ a 5kx. (a) $x=0\%$ y (b) $x=8\%$ .....	75
Figura 72. Microscopía electrónica de barrido de la aleación $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ a 5kx. (a) $x=0\%$ y (b) $x=8\%$ .....	76

## LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Propiedades físicas de sistemas BMG's: $T_g$ =Temperatura de transición vítrea, $T_x$ =Temperatura de inicio a la cristalización, $\Delta T_x$ =Región de líquido superenfriado, $T_{rg}$ =Temperatura de transición vítrea reducida, $\sigma_f$ =Esfuerzo de fractura, $E$ =Módulo de Young y $H_v$ =Dureza Vickers.....	6
Tabla 2. Propiedades magnéticas y estabilidad térmica de algunas aleaciones amorfas en forma de cinta: $\Delta T_x$ =Habilidad para la formación vítrea, $M_s$ =Magnetización de saturación y $H_c$ =Campo coercitivo.....	30
Tabla 3. Propiedades magnéticas y estabilidad térmica de algunos BMG's: $\Delta T_x$ =Habilidad para la formación vítrea, $M_s$ =Magnetización de saturación, $H_c$ =Campo coercitivo, $H_v$ =Dureza Vickers y $\mu_e$ =Permeabilidad.....	31
Tabla 4. Sistemas binarios seleccionados que cumplen las reglas empíricas propuestas por Inoue y Lin.....	38
Tabla 5. Estabilidad térmica y GFA de las aleaciones amorfas $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}M_4$ (M=Ta, Y) obtenidas por la técnica de solidificación ultrarrápida en rueda de cobre: $T_g$ =Temperatura de transición vítrea, $T_x$ =Temperatura de inicio a la cristalización, $T_m$ =Temperatura de fusión, $T_l$ =Temperatura de liquidus, $T_{rg}$ =Temperatura de transición vítrea reducida, $\Delta T_x$ =Región de líquido superenfriado y parámetro $\gamma$ .....	43
Tabla 6. Propiedades magnéticas de las aleaciones amorfas $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}M_4$ (M=Ta, Y) obtenidas por la técnica de solidificación ultrarrápida en rueda de cobre: $M_s$ =Magnetización de saturación, $H_c$ =Campo coercitivo, $T_c$ =Temperatura de Curie, $\mu_i$ =Permeabilidad inicial magnética, $f_x$ =Frecuencia de relajación y cociente $\Delta Z/Z$ =Magnetoimpedancia.....	48
Tabla 7. Propiedades térmicas y GFA de la fase amorfa de las aleaciones compuestas $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}M_4$ (M=Ta, Y) obtenidas por la técnica de solidificación rápida de colado en molde de cobre: $T_g$ =Temperatura de transición vítrea, $T_x$ =Temperatura de inicio a la cristalización, $\Delta T_x$ =Región de líquido superenfriado y parámetro $\gamma$ .....	61
Tabla 8. Propiedades magnéticas de las aleaciones compuestas $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}M_4$ (M=Ta, Y) obtenidas por la técnica de solidificación rápida en molde de cobre: $M_s$ =Magnetización de saturación, $H_c$ =Campo coercitivo, $T_c$ =Temperatura de Curie, $\mu_i$ =Permeabilidad magnética y $f_x$ =Frecuencia de relajación.....	64
Tabla 9. Puntos eutécticos que forman los pares Co-M (M=Fe,B,Si,Ta,Y).....	66



Tabla 10. Parámetros empíricos propuestas por Inoue y Lin para los sistemas binarios  
Co-M (M=Ta, Y).....67

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A.....	85
Anexo B.....	86
Anexo C.....	87
Anexo D.....	88

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se determinó la habilidad para la formación vítrea (GFA por sus siglas en inglés) y las propiedades magnéticas y mecánicas de aleaciones amorfas y compuestas de composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{M}_4$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Y}$ ). Asimismo, se estudió el efecto de adiciones de cobalto en diferentes proporciones sobre las diferentes propiedades.

Las aleaciones estudiadas incluyeron la siguiente variedad de geometrías y técnicas de preparación: aleaciones amorfas en forma de cinta, de composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{M}_4$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Y}$ ) obtenidas por medio de la técnica de enfriamiento ultrarrápido en disco de cobre. Aleaciones amorfas en forma de microalambre y microhilo recubierto con vidrio de composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{M}_4$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Y}$ ), obtenidas por la técnica de temple en baño de agua giratoria y la técnica Taylor Ulitovsky, respectivamente. Aleaciones compuestas (amorfo-cristalino) en forma de cilindros de 2 y 3 mm de diámetro y de 3 a 5 cm de longitud de composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{M}_4$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Y}$ ) y  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{M}_4$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Y}$  y  $x=0-16\%$ ) preparadas mediante la técnica de colado en molde de cobre.

Las aleaciones se caracterizaron a nivel microestructural con difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis térmico diferencial (DTA). Se midieron sus propiedades magnéticas mediante ciclos de histéresis (VSM), análisis termogravimétrico magnético (MTGA), espectroscopía de inductancias (SI) y magnetoimpedancia (MI). También se determinaron sus valores de dureza mediante ensayos de dureza Vickers.

Todas las aleaciones presentaron excelente estabilidad térmica con temperaturas de cristalización  $T_x$  mayores a los 1110 K, así como elevada temperatura de transición vítrea  $T_g$  superior a los 1050 K. La habilidad para la formación vítrea GFA, monitoreada a través del parámetro  $\gamma$  fue superior a 0.40. En cuanto a las propiedades magnéticas, se observan valores considerablemente altos de magnetización de saturación  $M_s$  en general, mayores a 1 T, así como temperaturas de Curie altas de la fase amorfa, en general, superior a los 500 K. Por su parte, los valores de microdureza Vickers fueron en general superiores a los 1200  $\text{Kg/mm}^2$  (11.77 GPa).

## INTRODUCCIÓN

El interés en el desarrollo de aleaciones amorfas ha cobrado un renacido auge desde los años 90 cuando se comenzaron a reportar una gran variedad de aleaciones amorfas tales como sistemas base Zr, Mg, Fe, La, Ti y Cu, con una gran habilidad para la formación vítrea y propiedades fisicoquímicas notables. Entre estos materiales, las aleaciones base hierro son probablemente las más importantes comercialmente debido no solo a que el hierro es uno de los recursos naturales más abundantes, sino también por su bajo costo, excelentes propiedades magnéticas, alta resistencia mecánica y gran resistencia a la corrosión. Desde el anuncio de la primera aleación amorfa en bulto base hierro por Inoue y sus colaboradores en 1995 (es decir, de una aleación capaz de amorfizar en geometría de cilindro de más de un milímetro de diámetro y varios centímetros de longitud), se han dedicado muchos esfuerzos para mejorar la GFA y las propiedades físicas, químicas y mecánicas de este tipo de aleaciones. Aunque las aplicaciones para estos materiales son aún limitadas como materiales estructurales, sus propiedades magnéticas suaves notables les dan grandes expectativas en el campo de los materiales funcionales tal como microcomponentes electrónicos y como elementos activos en dispositivos para transducción y de tipo sensor. Por otra parte, la adición de elementos microaleantes tiene efectos importantes en la formación vítrea y las propiedades de las aleaciones amorfas en general. Esta adición consiste en agregar elementos de cierto tipo en cantidades pequeñas (menores al 4 %*at*). La adición de elementos de átomos pequeños como el B y Si o átomos grandes como el Y y Sc son más efectivos para aumentar la GFA, debido a que se disminuye la difusividad atómica y por consiguiente se detiene la formación de fases cristalinas. Por su parte, al no existir fase cristalina alguna en la aleación, se elimina por completo la presencia de dislocaciones, lo que permite un aumento considerable en sus propiedades mecánicas. A su vez, dependiendo del tipo de átomo agregado, es posible que se genere una variación considerable en las propiedades magnéticas de estas aleaciones. En particular, el aleamiento con átomos de cobalto favorece la GFA ya que forma pares atómicos con energías de mezclado negativas entre los átomos constituyentes de la aleación. Además, el cobalto presenta un radio atómico similar al del átomo de hierro, lo que implica variaciones muy pequeñas en la diferencia de radios atómicos entre los elementos constituyentes. Asimismo, el cobalto presenta una mayor temperatura de Curie (1388 K) y mayor dureza (207 Kg/mm<sup>2</sup>) respecto del hierro (1043 K y 140 Kg/mm<sup>2</sup>, respectivamente) por lo que es posible obtener una aleación con mejores propiedades magnéticas y mecánicas.

En este proyecto de investigación se diseñaron y prepararon aleaciones amorfas y compuestas base hierro de composición FeBSiM (M=Ta,Y,Co) obtenidas mediante técnicas de solidificación rápida y ultrarrápida. De igual manera, se estudiaron sus propiedades microestructurales, magnéticas y mecánicas.

## 1. ALEACIONES AMORFAS

Una aleación amorfa es un sólido cuyos átomos carecen de arreglo periódico de largo alcance[1,2]. La primer síntesis de una fase amorfa en una aleación en forma de laminilla ultradelgada (con espesores típicos inferiores a  $30\mu m$ ) se realizó en 1960, con la composición  $Au_{75}Si_{25}$  mediante la técnica de enfriamiento ultrarrápido por impacto, la cual puede lograr velocidades de enfriamiento de hasta  $10^6 K/s$ [2,3]. Este trabajo pionero mostró que los procesos de nucleación de la fase cristalina pueden evitarse en algunas aleaciones fundidas, lo que produce una estructura como la de un líquido congelado o vidrio metálico[4]. A partir de entonces, se han reportado una gran variedad de composiciones en aleaciones amorfas[5].

Más tarde, se comprobó que los vidrios metálicos pueden obtenerse también en formas más extensas que las laminillas originales, lo que se conoció como aleaciones amorfas en “bulto” (“Bulk Metallic Glasses” o BMG), para los cuales, el fundido se puede colar en moldes cilíndricos de diámetro mayor a un milímetro. El primer BMG preparado por la técnica de colado por succión fue la aleación ternaria Pd-Cu-Si, reportada por Chen y colaboradores en 1974[6]. Desde entonces, los BMG se han convertido en una clase de materiales metálicos de gran interés tecnológico y científico debido a sus combinaciones inusuales de propiedades físicas, químicas y mecánicas como son: alta permeabilidad magnética, baja coercitividad, alta resistencia a la corrosión y alta resistencia mecánica[7].

### 1.1. OBTENCIÓN DE ALEACIONES AMORFAS

Existen diferentes técnicas experimentales para preparar aleaciones amorfas. A continuación se mencionan algunas de ellas.

**1.1.1. Enfriamiento ultrarrápido en rueda de cobre.** Este método consiste en fundir la aleación por inducción y luego eyectarla sobre una rueda de cobre en movimiento para obtener la aleación en forma de cinta. La eyección del metal 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 rueda. El material resultante queda en forma de cinta metálica muy delgada (aproximadamente  $20\mu m$ , típicamente), lo que en inglés se denomina “melt spun ribbons”. En la Figura 1a se muestra un esquema de la técnica.

**1.1.2. Colado en molde de cobre.** Este método consiste en fundir la aleación por inducción y luego inyectarla en un molde de cobre provisto de un agujero en su parte central, para de esta manera obtener cilindros metálicos de varios milímetros de diámetro. Aquí, la inyección del metal fundido se hace directamente sobre el orificio del molde y se puede variar la presión de inyección, el diámetro del orificio del crisol y el diámetro del orificio en el molde. En la Figura 1b se muestra un esquema de la técnica. Una variante de esta técnica consiste en succionar (en vez de inyectar) el fundido hacia un molde de cobre mediante diferencia de presión (“suction casting”).

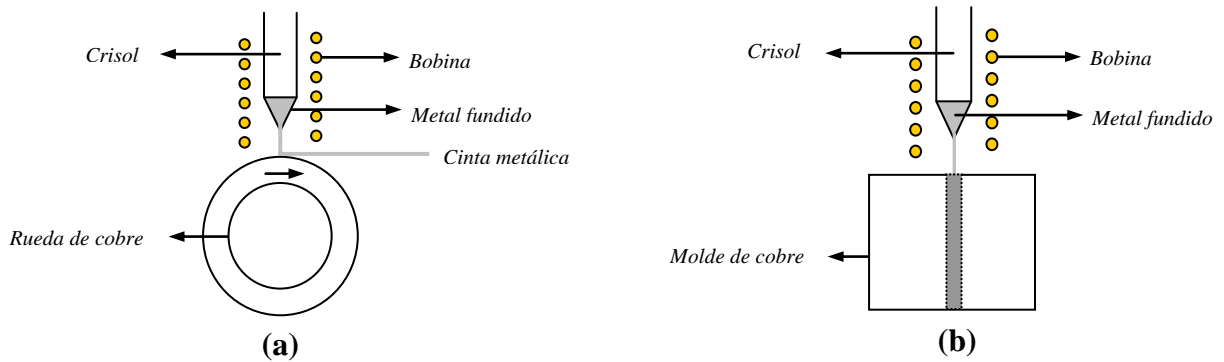


Figura 1. Representación esquemática de los métodos de solidificación rápida: (a) Enfriamiento en rueda de cobre y (b) Colado en molde de cobre.

**1.1.3. Temple en baño de agua giratoria.** Este método consiste en fundir la aleación por inducción y luego inyectarla sobre una corriente de agua en movimiento para obtener la aleación en forma de alambres muy largos con diámetros típicos de entre  $70 \mu m$  y  $160 \mu m$ . En este caso, la inyección del metal fundido se puede hacer variando la presión de inyección, el ángulo de incidencia del fundido, el diámetro del orificio del crisol y la velocidad de la corriente de agua. En la Figura 2a se muestra un esquema de la técnica.

**1.1.4. Método Taylor-Ulitovsky.** Este método consiste en colocar la aleación dentro de un tubo de vidrio Pyrex para luego fundir el conjunto (aleación y tubo) por inducción de tal forma que al jalarlo por su parte inferior se forme un hilo metálico recubierto con vidrio, como se muestra en las Figuras 2b y 2c, y así obtener “microhilos” compuestos, con núcleo metálico muy reducido (de entre  $1 \mu m$  y  $20 \mu m$  de diámetro) y recubrimiento de vidrio de espesor variable. El recubrimiento de vidrio en los microhilos obtenidos por la técnica Taylor Ulitovsky confiere al hilo metálico propiedades muy importantes como aislamiento eléctrico y protección a la corrosión, además induce esfuerzos adicionales sobre el núcleo metálico[8]. Estos esfuerzos adicionales dependen de la composición química, de la relación de diámetros entre el núcleo metálico y el recubrimiento de vidrio (a mayor espesor de vidrio mayor número de esfuerzos)[9] y de los cambios en la temperatura que producen variaciones en los coeficientes de expansión térmica[10].

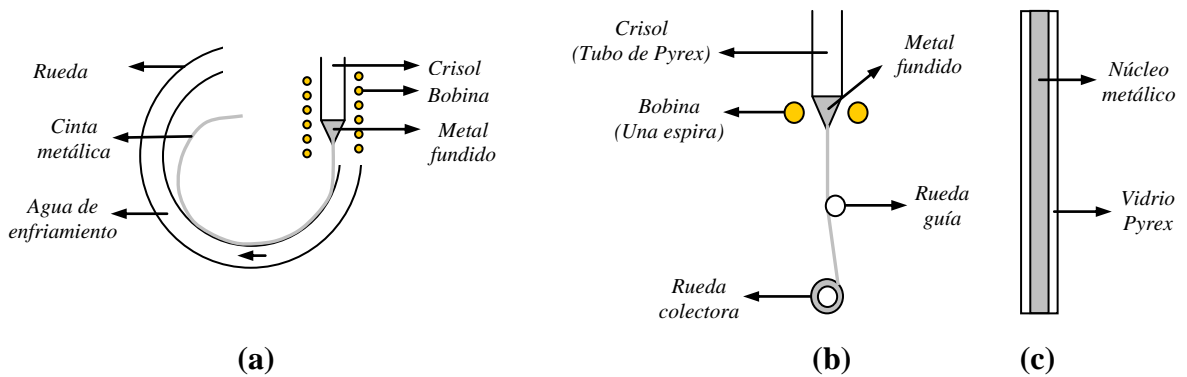


Figura 2. Representación esquemática de los métodos de solidificación rápida: (a) Temple en baño de agua giratoria, (b) Taylor Ulitovsky y (c) Microhilo compuesto.

## 1.2. CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES AMORFAS

En base a los componentes de cada aleación, los BMG se pueden clasificar en cinco grandes grupos como se muestra en la Figura 3. El primer grupo consiste en aleaciones que contienen metales de transición pertenecientes a los grupos IV, V y VI de la tabla periódica (MT) o lantánidos (Ln), aluminio y metales de transición pertenecientes a los grupos VII y VIII de la tabla periódica (LTM), como por ejemplo los sistemas Zr-Al-Ni y Ln-Al-Ni.

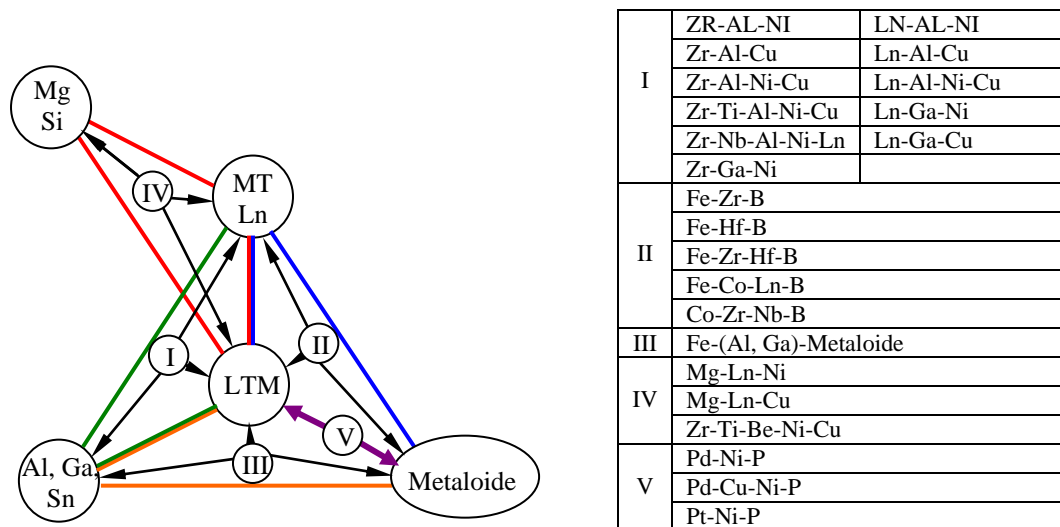


Figura 3. Componentes de aleación para aleaciones amorfas en bulto. MT y LTM representan los metales de transición pertenecientes a los grupos IV-VI y VII-VIII en la tabla periódica, respectivamente, y Ln corresponde a los elementos del grupo de los lantánidos[1].

El segundo grupo está compuesto por LTM, MT y metaloides, como por ejemplo los sistemas Fe-Zr-B y Co-Nb-B; el tercer grupo consiste de LTM (Fe)-(Al, Ga)-Metaloides; el cuarto grupo está conformado por sistemas Mg-Ln-LTM y MT (Zr, Ti)-Be-LTM, y el quinto grupo se compone por los sistemas Pd-Cu-Ni-P y Pd-Ni-P, que están compuestos solo por dos clases de elementos del grupo LTM y metaloide, lo que los hace diferentes a los primeros cuatro grupos[1]. Un esquema ilustrativo de estas combinaciones se incluye también en la Figura 3. Por su parte, la Tabla 1 muestra algunas propiedades de composiciones representativas basadas en los sistemas ya descritos.

Tabla 1. Propiedades físicas de sistemas BMG's:  $T_g$ =Temperatura de transición vítrea,  $T_x$ =Temperatura de inicio a la cristalización,  $\Delta T_x$ =Región de líquido superenfriado,  $T_{rg}$ =Temperatura de transición vítrea reducida,  $\sigma_f$ =Esfuerzo de fractura,  $E$ =Módulo de Young y  $H_v$ =Dureza Vickers.

Sistema	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$\Delta T_x$ (K)	$T_{rg}$	$\sigma_f$ (MPa)	$E$ (GPa)	$H_v$
Fe <sub>69</sub> Mo <sub>3</sub> Y <sub>6</sub> B <sub>22</sub> [11]	908	958	50	0.610	3 183	-----	-----
Gd <sub>36</sub> Y <sub>20</sub> Al <sub>24</sub> Co <sub>20</sub> [12]	603	658	55	0.600	-----	62.20	-----
Pr <sub>60</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>20</sub> [12]	417	469	52	0.590	-----	31.17	-----
La <sub>60</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> [12]	387	447	60	0.560	-----	35.72	-----
Ce <sub>70</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>10</sub> [12]	359	377	18	0.580	-----	30.30	-----
Nd <sub>60</sub> Al <sub>10</sub> Fe <sub>20</sub> Co <sub>10</sub> [12]	485	510	25	0.600	-----	54.10	-----
Zr <sub>41.2</sub> Ti <sub>13.8</sub> Cu <sub>12.5</sub> Ni <sub>10</sub> Be <sub>22.5</sub> [12]	623	672	49	0.670	-----	101.2	-----
Fe <sub>43.2</sub> Co <sub>28.8</sub> B <sub>19.2</sub> Si <sub>4.8</sub> Nb <sub>4</sub> [13,14]	825	-----	50	0.586	4 250	210	1 250
Fe <sub>43.2</sub> Co <sub>21.6</sub> Ni <sub>7.2</sub> B <sub>19.2</sub> Si <sub>4.8</sub> Nb <sub>4</sub> [13]	643	-----	65	0.613	4 200	210	1240
Co <sub>43.5</sub> Fe <sub>20</sub> Ta <sub>5.5</sub> B <sub>31.5</sub> [13]	910	-----	72	0.600	5 185	268	1455
Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub> [15,16]	576	678	102	0.580	1 600	103	538
Pd <sub>40</sub> Cu <sub>40</sub> P <sub>20</sub> [15]	548	599	51	0.650	-----	93	-----

### 1.3. CRITERIOS GENERALES PARA LA FORMACIÓN DE LOS BMG.

En la literatura especializada se ha reportado un conjunto de criterios empíricos para diseñar sistemas nuevos de BMG. Estos criterios pueden describirse de la siguiente forma[17,5].

1. Las aleaciones deben ser sistemas multicomponentes conteniendo al menos 3 elementos, lo que favorece el desorden topológico en el fundido, disminuyendo la posibilidad de cristalización.
2. Debe haber una diferencia significativa entre los radios atómicos (de al menos 12 %) de los elementos constituyentes, lo que dificulta la difusión atómica y por consiguiente, previene la nucleación de fases cristalinas.



3. Los calores de mezclado deben ser lo más negativos posible entre los elementos constituyentes, lo que resulta en una energía de enlace menor y por consiguiente una mayor estabilidad de la fase líquida.

Adicionalmente, se ha descrito que es posible obtener aleaciones amorfas en bulto ternarias base Fe tipo Fe-B-M, donde M es un elemento de radio atómico grande ( $r_M > r_{Fe}$ ). Estos BMG ternarios se pueden diseñar en base a los siguientes criterios[18].

1. M debe ser un átomo más grande (con más del 30 % de diferencia en radio atómico) respecto al Fe.
2. M debe formar puntos eutécticos con el Fe y con el B (es decir, los calores de mezclado M-Fe y M-B deben ser negativos).
3. El punto eutéctico Fe-M debe tener un contenido de Fe alto.

#### **1.4. LA 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) del estado líquido al estado sólido amorfo. En principio, el estado vítreo (esto es, carente de arreglo atómico periódico de largo alcance) puede ser obtenido en toda clase de materiales siempre y cuando el líquido sea enfriado a una velocidad lo suficientemente alta como para suprimir la nucleación y el crecimiento de cristales. De esta manera, cuando el fundido se congela al estado vítreo, su viscosidad aumenta y la movilidad de las especies constituyentes disminuye notoriamente[19]. Por esta razón, los líquidos formadores de vidrio metálico, en general, deben tener alta viscosidad a alta temperatura[20]. A su vez, la viscosidad incrementa continuamente en varios órdenes de magnitud durante el superenfriamiento haciendo que la transición vítrea sea alcanzada a una temperatura de aproximadamente  $0.6 T_m$  (donde  $T_m$  es la temperatura de fusión). Por su parte, las aleaciones vítreas en bulto (BMG) se pueden obtener a partir de aleaciones líquidas que tienen alta viscosidad, en las que la transición vítrea se alcanza a temperaturas del orden de  $0.5 T_m$ [21,22]. La interpretación de los diversos mecanismos que caracterizan al fundido metálico previos a la solidificación ultrarrápida aún son materia de discusión[20].

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), de la cual se puede obtener la curva de calor específico ( $C_p$ ) en función de la temperatura.

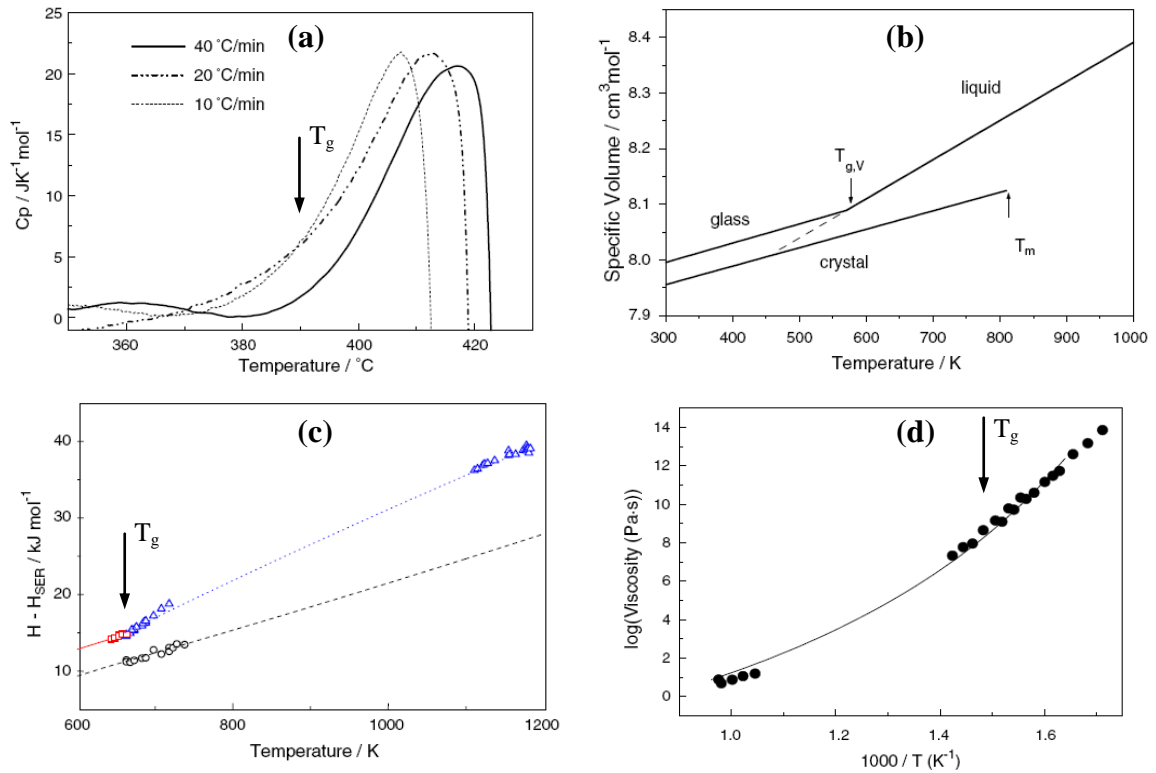


Figura 4. Determinación experimental de la  $T_g$  en aleaciones amorfas: (a)  $T_g$  del sistema  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  en curvas  $C_p(T)$  medida a varias velocidades de calentamiento ( $T_g=663 \text{ K}$ ), (b) Volumen específico de las fases vítrea, líquida y sólida del sistema  $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  ( $T_g=576 \text{ K}$ ), (c) Diferencia de entalpía de las fases líquida (triángulos), vítrea (cuadros) y sólida (círculos) del sistema  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  ( $T_g=663 \text{ K}$ ) y (d) Viscosidad de la aleación  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  en el intervalo de subenfriamiento ( $T_g=620 \text{ K}$ )[20].

Este  $C_p$  exhibe un salto en la transición vítrea del líquido superenfriado en la  $T_g$ , como se ilustra en la Figura 4a[23]. También es posible determinar la  $T_g$  a partir de las siguientes curvas: volumen específico vs temperatura, entalpía vs temperatura y viscosidad vs temperatura, como se muestra en las figuras 4b-4d. En todas estas gráficas se presenta un punto de inflexión en la curva que corresponde a la  $T_g$ [20].

## 1.5. ESTABILIDAD TÉRMICA

La estabilidad térmica de la fase amorfa es un factor muy importante en el estudio de los BMG. En general, la estabilidad térmica está relacionada directamente con la temperatura de cristalización del vidrio metálico, por lo que una aleación con alta  $T_x$  es más estable térmicamente que una aleación con baja  $T_x$ . A su vez, los BMG que exhiben alta estabilidad térmica y excelentes propiedades físicas, químicas y mecánicas tienen un potencial considerable como materiales avanzados en ingeniería, ya que pueden ser sometidos a condiciones de trabajo más exigentes.

## 1.6. HABILIDAD PARA LA FORMACIÓN VÍTREA.

Otro parámetro de gran importancia en el estudio de los BMG es la habilidad para la formación vítrea, la cual nos indica la capacidad que tiene una aleación para alcanzar el estado amorfo. La formación vítrea consiste en un proceso de competencia entre el líquido superenfriado y la fase cristalina[24,25]. En este contexto, la estabilidad de la fase líquida de las aleaciones formadoras de vidrio metálico depende de dos factores principalmente: (a) La estabilidad de la fase líquida en el estado de equilibrio (estado estable) y (b) La estabilidad de la fase líquida durante el subenfriamiento (estado metaestable). En base a estos factores, en los años 60 Turnbull[26], predijo que la relación descrita por la temperatura de transición vítrea reducida,  $T_{rg}=T_g/T_m$  podía ser usada como un criterio para cuantificar la GFA de una aleación amorfa en forma de laminilla o cinta metálica[27,24]. De acuerdo a este criterio, un líquido con  $T_g/T_m=2/3$  tendría una cinética de cristalización lenta, por lo que cristalizaría solo dentro de un intervalo de temperatura muy estrecho. Este criterio se ha usado ampliamente desde entonces para la predicción de la GFA de un fundido metálico[28].

Posteriormente, se propuso cuantificar la GFA de los BMG mediante la estabilidad térmica en la región de líquido superenfriado  $\Delta T_x$ , la cual está determinada por el intervalo entre la  $T_x$  y la  $T_g$ , como  $\Delta T_x=T_x-T_g$ [29]. A partir de este criterio, se han desarrollado aleaciones amorfas base hierro y base cobalto que exhiben una región de líquido superenfriado muy amplia, de alrededor de 70 K para aleaciones con contenidos de 72 % de Fe[30]. Adicionalmente, estas aleaciones presentan excelentes propiedades magnéticas suaves[1], las cuales incluyen un campo coercitivo bajo (menor a 10 Oe) y una permeabilidad magnética relativa alta (superior en general a 5000). Otro criterio para cuantificar la GFA se ha propuesto como  $T_{rg}=T_g/T_l$ [31] (donde  $T_l$  es la temperatura de liquidus). Según este criterio, las aleaciones amorfas en bulto base hierro, base cobalto y base níquel (reportadas desde mediados de los años 90) se caracterizan por tener una  $T_{rg}$  relativamente baja, de alrededor de 0.5, comparadas con aleaciones base magnesio, base zirconio, base lantano y base paladio, en las que su  $T_{rg}$  es de alrededor de 0.7. Por lo tanto, dichas aleaciones base Fe, Co o Ni, requieren de velocidades de enfriamiento más altas para la formación vítrea (por encima de  $10^5$  K/s) y se obtienen con espesores menores a 50  $\mu m$ [32].

Por otra parte, Lu y Liu[33,34], afirman que la GFA de los BMG está relacionada con dos aspectos en particular: la estabilidad de la fase líquida y la cinética de formación de la fase cristalina. La combinación de un aumento en la estabilidad de la fase líquida y la disminución en la cinética de formación de la fase cristalina pueden aumentar la formación vítrea de las aleaciones en estado líquido. En este sentido, los mecanismos fundamentales para el mejoramiento de la GFA de acuerdo a estos factores pueden resumirse de la siguiente forma[35].

1. Incremento en la estabilidad de la fase líquida por 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 a través de la reacción eutéctica.
3. Eliminación de la formación de fase cristalina por la supresión de impurezas perjudiciales en las aleaciones líquidas, como el oxígeno.
4. Desestabilización de la fase cristalina como resultado de la disminución en la cinética de nucleación y crecimiento del cristal.

Sumado a lo anterior y desde el punto de vista físico-metalúrgico, una medida de la GFA corresponde también a la velocidad de enfriamiento crítica  $R_c$ , por debajo de la cual no ocurre la nucleación durante los procesos de solidificación, esto quiere decir que una baja  $R_c$  conlleva una alta GFA[36,1]. En la Figura 5 se muestra la relación experimental entre la  $R_c$ , el espesor máximo de la muestra  $t_{max}$  en estado amorfo y la  $T_{rg}$  evaluada como  $T_g/T_m$  para algunas aleaciones amorfas[37,17]. En ella se observa que la  $R_c$  más baja es de aproximadamente 0.1 K/s para la aleación Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>[38], con el máximo  $t_{max}$  (de alrededor de 100 mm) y la máxima GFA cuantificada a través de  $T_{rg}$ , de 0.7. En base al aumento en  $t_{max}$  se observa una clara tendencia a aumentar la GFA conforme aumenta  $T_{rg}$ .

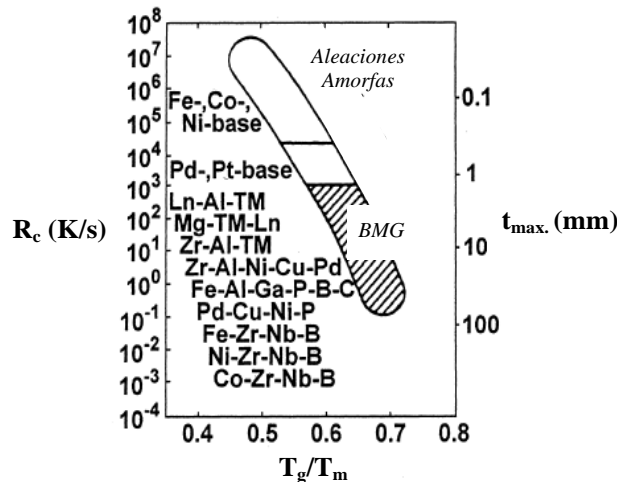


Figura 5. Relación entre la velocidad de enfriamiento crítico para la formación vítrea ( $R_c$ ), espesor máximo de la muestra para la formación vítrea ( $t_{max}$ ) y la temperatura de transición vítrea reducida ( $T_{rg}=T_g/T_m$ ), para aleaciones amorfas en bulto. Se muestran como comparación, los datos de aleaciones amorfas en cinta metálica las cuales requieren velocidades muy altas de enfriamiento para la formación vítrea[39].

De la misma manera, en la Figura 6 se muestra la relación directa entre  $R_c$ ,  $t_{max}$  y el intervalo de temperatura en la región de líquido superenfriado,  $\Delta T_x$  en BMG's. En esta

figura se observa con claridad la tendencia de aumento en la GFA (cuantificada mediante la  $\Delta T_x$ ) asociada a valores mayores de  $t_{max}$  conforme aumenta la  $\Delta T_x$ . Aquí, el valor de la  $\Delta T_x$  excede los 100 K para las aleaciones amorfas en bulto Zr-Al-Cu-Pd y Pd-Cu-Ni-P, mientras que  $\Delta T_x$  alcanza 127 K para el sistema Zr-Al-Ni-Cu-Pd. De las Figuras 6 y 7 en conjunto se desprende que una GFA elevada implica una  $T_{rg}$  grande ( $>0.6$ ) y una  $\Delta T_x$  ancho ( $>20$  K).

Cabe mencionar que la  $R_c$  es un parámetro muy difícil de medir con precisión en el laboratorio. Por esta razón, Z. P. Lu y C. T. Liu[34] propusieron recientemente un criterio nuevo para cuantificar la GFA a través del parámetro  $\gamma$  definido como:

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (1)$$

A su vez, esta expresión se relaciona con la  $R_c$  mediante:

$$R_c = 5.1 * 10^{21} e^{(-117.19\gamma)} [K/s] \quad (2)$$

De nueva cuenta, un valor bajo de  $R_c$  implica una alta GFA.

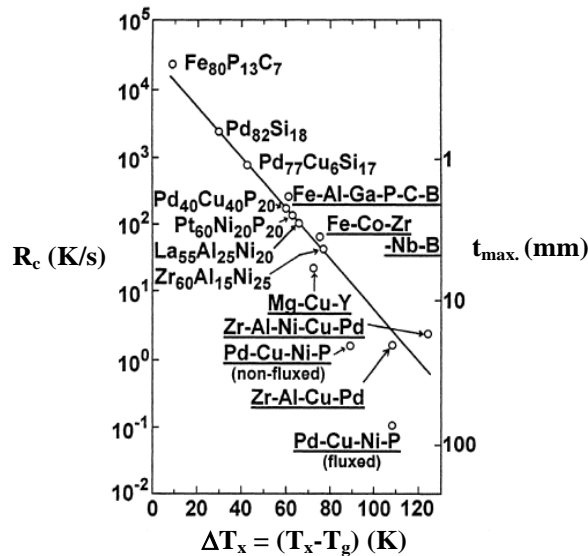


Figura 6. Relación entre  $R_c$ ,  $t_{max}$  y el intervalo de temperatura de la región de líquido superenfriado  $\Delta T_x$ , para aleaciones amorfas en bulto BMG, únicamente[32].

## 1.7. EL MICROALEAMIENTO Y LA GFA

Recientemente se ha reportado que la adición de elementos microaleantes en las composiciones originales formadoras de BMG's tiene un efecto muy importante en la formación vítrea y la estabilidad térmica de dichos BMG's[40-42]. En general, la idea consiste en agregar (en proporciones de hasta 4 %*at.*) 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, para aumentar la GFA[43].

**1.7.1. Efecto de átomos pequeños.** Sordelet y colaboradores[44], estudiaron el efecto del oxígeno en la formación vítrea de la aleación  $Zr_{80}Pt_{20}$  en forma de cinta. Encontraron que cantidades de oxígeno de 1053 ppm dan como resultado una estructura completamente amorfa; en este caso el oxígeno aumenta la estabilidad de la fase vítrea debido a la disminución de su energía libre, la cual incrementa la densidad de empaquetamiento al azar del líquido; mientras que al disminuir o aumentar el contenido de oxígeno, se forman fases cuasicristalinas y cristalinas de  $Zr_6Pt_3O$  en la cinta como lo muestra la Figura 7[45].

Por otra parte, la presencia de átomos de boro en las aleaciones base hierro favorece la GFA debido a la formación de pares atómicos Fe-B, C-B y Si-B con energías de mezclado negativas más altas, los cuales estabilizan la fase líquida[47]. Asimismo, el silicio ayuda también significativamente a la formación vítrea de estas aleaciones debido a su radio atómico menor respecto al átomo de Fe. Este efecto benéfico del microaleamiento con Si se ha reportado también en aleaciones Cu-Ti-Zr-Ni, en las que el espesor máximo aumentó de 4 mm a 7 mm[48].

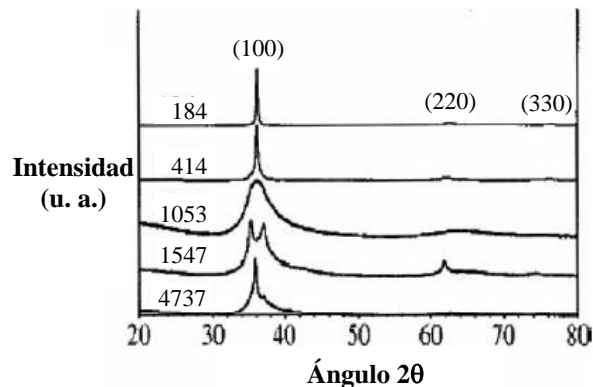


Figura 7. Patrones de DRX de cintas amorfas  $Zr_{80}Pt_{20}$  preparadas a 25m/s. El contenido de oxígeno varía de 184 a 4737ppm[46], lo que favorece la supresión de fases cristalinas hasta 1053 ppm, para después permitir de nuevo la nucleación y crecimiento de cristales.

**1.7.2. Efecto de átomos grandes.** La adición de átomos grandes como el Sc, Y, Zr, Sn y Pb, también favorece la formación vítrea. Por ejemplo al agregar Sc en aleaciones  $(Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5)_{100-x}Sc_x$  ( $x=0.03-0.06$  %at.), se promueve la eliminación del oxígeno del metal, formando óxidos de Sc[49]. Sin embargo, el aumento excesivo de Sc ( $\geq 0.07$  %at.) disminuye la GFA debido a la formación de fases cristalinas ricas en este elemento. Por otra parte, se ha encontrado que el microaleamiento con átomos de Y en algunas aleaciones base Fe, base Zr y base Cu[50-52] puede mejorar la GFA mediante dos mecanismos: (a) Ajuste de la composición de la aleación cerca del punto eutéctico, lo que disminuye su temperatura de liquidus  $T_l$  y (b) Eliminación de impurezas de oxígeno de la aleación por la formación de óxidos de Y.

**1.7.3. Adición de átomos grandes y pequeños.** La adición de los dos tipos de átomos (grandes y pequeños, con respecto al elemento constituyente mayoritario) conlleva en general a un mejoramiento de la GFA en los BMG's. Por ejemplo, Liu y colaboradores[53] han reportado que el microaleamiento simultáneo con átomos grandes de Pb (0.1 %at.) y con átomos pequeños de B (0.1 %at.) y Si (0.2 %at.) suprime efectivamente la cristalización en aleaciones en bulto base Zr, observándose diámetros de hasta 6.4 mm.

## 1.8. TERMODINÁMICA, CINÉTICA Y ESTRUCTURA DE LOS BMG.

La habilidad para formar un vidrio metálico por el enfriamiento de un líquido en equilibrio es equivalente a suprimir la cristalización dentro del líquido superenfriado. Si se asume la nucleación en estado estable, la velocidad de dicha nucleación ( $I$ ) esta determinada por el producto de un factor termodinámico ( $\Delta G^*$ ) y uno cinético ( $D$ ), dado por:

$$I = AD \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] \quad (3)$$

Donde  $A$  es una constante,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta,  $D$  la difusividad absoluta y  $\Delta G^*$  la energía de activación de la fase cristalina[30]. De la teoría de nucleación clásica, la  $\Delta G^*$  puede ser expresada como[30]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_{l-s})} \quad (4)$$

En la cual  $\sigma$  es la energía interfacial entre el núcleo cristalino y la fase líquida y  $\Delta G_{l-s}=G_l-G_s$  la diferencia de energía libre de Gibbs entre el estado líquido  $G_l$  y el estado cristalino  $G_s$ . Además,  $\Delta G_{l-s}$  constituye la fuerza conductora de la cristalización.

Basados en lo anterior, esta fuerza conductora (factor termodinámico), la difusividad (factor cinético) y la configuración atómica (factor estructural), son parámetros cruciales en el proceso de formación vítrea de aleaciones multicomponentes[30]. Por lo tanto, para la formación de una aleación amorfa es conveniente tener una  $\Delta G_{l-s}$  y una difusividad bajas que promuevan una baja  $I$  (Ec. 1.3).

**1.8.1. Aspectos termodinámicos.** Los líquidos formadores de vidrio metálico exhiben una fuerza conductora de cristalización baja en el líquido superenfriado, resultando en una velocidad de nucleación baja y por consiguiente una alta GFA. Por otra parte, la diferencia en energía libre de Gibbs entre el líquido superenfriado y el sólido cristalino puede ser determinada por análisis térmico. En general, se ha visto que la GFA es favorecida por los valores bajos en la  $\Delta G_{l-s}$ [54,30], la cual puede ser calculada integrando la diferencia en la capacidad calorífica  $\Delta C_p^{l-s}(T)$ , de acuerdo a la siguiente ecuación[30]:

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T_0 - \int_T^{T_0} \Delta C_p^{l-s}(T) dT + \int_T^{T_0} \frac{\Delta C_p^{l-s}(T)}{T} dT \quad (5)$$

Donde  $\Delta H_f$  y  $\Delta S_f$  son la entalpía y la entropía de fusión, respectivamente, a la temperatura  $T_0$  en la cual el cristal y el líquido están en equilibrio. Por su parte, para lograr un valor bajo de  $\Delta G_{l-s}$  es necesario tener valores de  $\Delta H_f$  bajos y valores de  $\Delta S_f$  altos en el fundido[54,30]. Simultáneamente, en sistemas multicomponentes la  $\Delta S_f$  es alta debido a que es proporcional al número de estados microscópicos[54,52,30]. Además, la energía libre a temperatura constante disminuye cuando el potencial químico es bajo. La disminución de este potencial es producto de una  $\Delta H_f$  baja y una  $T_{rg}$  y energía interfacial sólido-líquido altas[55,30]. Así, un número mayor de componentes aumenta la entropía y el grado de empaquetamiento al azar en el estado líquido, disminuyendo la  $\Delta H_f$  y haciendo que aumente la energía interfacial sólido-líquido. Como un ejemplo, en la Figura 8 puede verse el cambio en  $\Delta S_f$  y en  $\Delta G_{l-s}$ , con respecto a la fase cristalina, en función de la temperatura para el líquido subenfriado  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ [46,30]. Como se puede ver de la Figura 8a, la  $\Delta S_f$  del líquido subenfriado disminuye desde el estado líquido al sólido conforme aumenta el subenfriamiento (es decir con la disminución de la temperatura) a causa de la menor movilidad de las especies dentro del fundido y decrece hasta alcanzar la entropía del estado cristalino a la temperatura de Kauzmann ( $T_K$ ). Por otra parte, la  $\Delta G_{l-s}$  del líquido subenfriado es pequeña debido a su estabilización (Fig. 8b). Esta estabilización es atribuida al incremento en la  $C_p$ , el cual surge por el decrecimiento en el volumen libre (volumen entre átomos) a causa del número de elementos constituyentes y una ganancia gradual en el orden de corto alcance en el fundido.

La diferencia en energía libre de Gibbs entre los estados líquido y sólido que se observa es de aproximadamente  $2.2 \text{ kJ/g-at}$ , la cual es relativamente pequeña



comparada con aleaciones binarias formadoras de vidrio metálico del tipo  $Zr_{62}Ni_{38}$ , las cuales presentan diferencias en energía libre de Gibbs de  $4 \text{ kJ/g-at}$  aproximadamente. Por lo tanto los sistemas multicomponentes presentan un menor volumen libre a causa de la diferencia en tamaños atómicos entre los elementos que los componen.

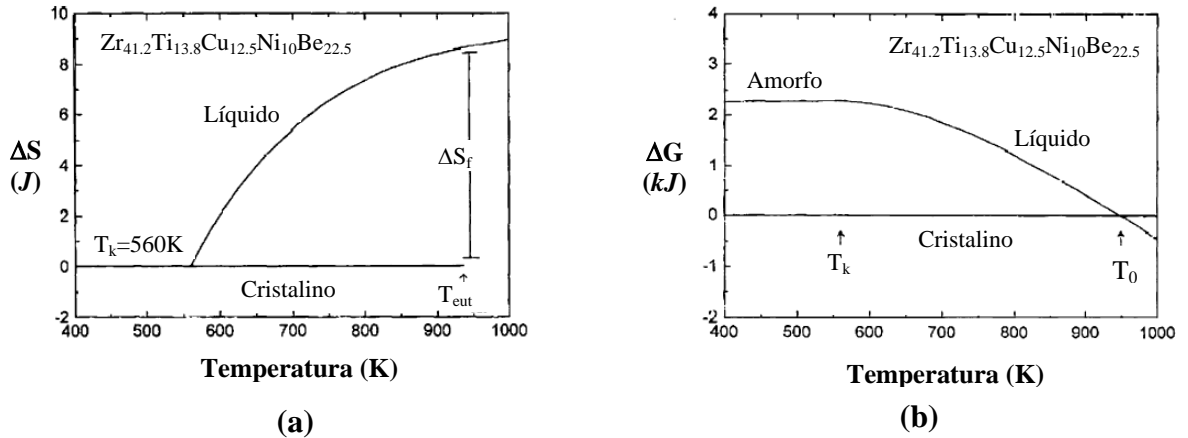


Figura 8. (a) Entropía y (b) Energía libre de Gibbs, calculadas para el fundido subenfriado  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ , con respecto a la fase cristalina.

De esta manera, el valor pequeño en la  $\Delta G_{l-s}$  es un factor muy importante que contribuye a la GFA alta de la aleación a través de una velocidad de nucleación reducida[56,30]. Además, una aleación que presente un punto eutéctico bajo formará un vidrio metálico con una  $R_c$  baja y por consiguiente presentara una  $\Delta G_{l-s}$  menor con respecto al estado cristalino, en comparación con un vidrio metálico formado con una  $R_c$  alta. Por lo tanto, la  $\Delta G_{l-s}$  baja de los sistemas metálicos con puntos eutécticos de baja temperatura formadores de vidrio metálico indican que su volumen libre es pequeño, por lo que tienden a desarrollar un orden de corto alcance cercano al punto de fusión[57,30].

**1.8.2. Aspectos cinéticos.** Inicialmente la transición vítrea desde el estado líquido al estado vítreo no puede ser descrita como una transición de fase termodinámica, a pesar de la discontinuidad observada en la curva de la  $C_p$ , debido a que dicha transformación no es considerada de primer orden, lo cual implica sólo un cambio estructural pequeño, más no un cambio energético causado por una transformación de estado. Por otra parte, la temperatura de transición vítrea depende de la velocidad de enfriamiento o calentamiento durante las medidas experimentales. Sin embargo, para hacer una mejor caracterización de la GFA es necesario estudiar la cinética de cristalización del sistema. Asimismo, de los parámetros cinéticos se desprende la gran influencia de la viscosidad ( $\eta$ ) sobre la GFA. Esta viscosidad  $\eta$  sigue la ecuación siguiente[58]:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ \frac{DT_0}{T - T_0} \right] \quad (6)$$

Donde  $T_0$  es la temperatura de Vogel-Fulcher VFT (temperatura a la cual las barreras de flujo atómico podrían ir al infinito, por lo que corresponde a la temperatura de equilibrio) y  $D$  es un parámetro de densidad propio del estado líquido[59,30]. Sin embargo, el cambio en la viscosidad durante el subenfriamiento puede usarse para caracterizar y clasificar las diferentes aleaciones en estado líquido, ya que esto refleja un cambio en la movilidad de los átomos durante el subenfriamiento. En la Figura 9 se comparan las viscosidades de algunos líquidos formadores de vidrios metálicos típicos con algunos líquidos no metálicos también típicos[60,30].

En esta Figura 9, el  $\text{SiO}_2$  es el formador vítreo más eficiente (menos fluido) con un parámetro  $D$  de alrededor de 100, lo cual quiere decir que tiene una baja  $T_0$  y una muy alta  $\eta$ . Por su parte, el *O*-terphenyl es el formador vítreo menos eficiente (mas fluido) con un parámetro  $D$  de alrededor de 5 y por consiguiente menor  $\eta$ [62], lo que representa un cambio más abrupto en la cinética cerca de la  $T_g$  (Figura 9). También se observa que la  $\eta$  de los líquidos formadores de vidrio metálico se encuentra más cerca de los vidrios densos que de los fluidos.

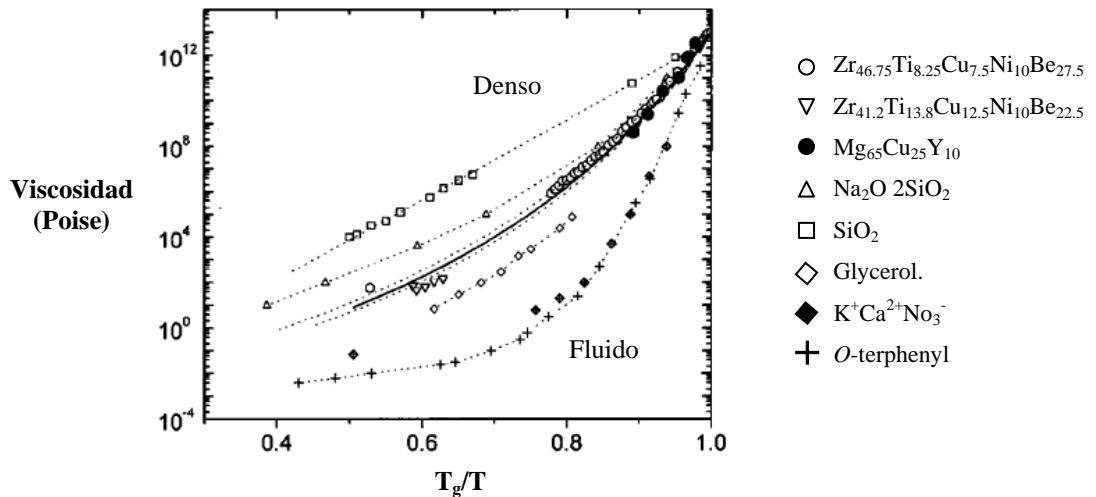


Figura 9. Comparación de la viscosidad de varios líquidos formadores de vidrio metálico, clasificados como espesos o fluidos[60,61].

En general los vidrios metálicos presentan  $\eta$  de entre 2 y 5 Pa\*s (equivalentes a 20 y 50 Poise); este valor es tres ordenes de magnitud mayor que el valor de la  $\eta$  de los metales puros con  $1 \times 10^{-3}$  Pa\*s (0.01 Poise)[63]. En consecuencia, un líquido denso implica una alta  $\eta$  y una cinética lenta en el estado de líquido superenfriado, de forma

que una cinética lenta retarda la formación de núcleos en el fundido y una  $\eta$  alta inhibe el crecimiento de la fase cristalina a causa de la baja movilidad de los átomos constituyentes. Lo anterior implica una GFA y una  $T_x$  altas.

**1.8.3. Aspectos estructurales.** Desde el punto de vista estructural, inicialmente se han propuesto modelos que predicen las estructuras de las aleaciones amorfas con gran precisión; entre éstos, el generado por un Empaquetamiento Denso Aleatorio (RCP por sus siglas en inglés) el cual ha sido de gran interés a escala microscópica, ya que representa uno de los modelos mas acertados para la comprensión de la estructura de un metal amorfo[64,2] (Fig. 10). Un experimento simple que simula este modelo consiste en colocar una cantidad considerable de esferas duras de tamaño uniforme dentro de un contenedor de superficies irregulares (para evitar que las superficies planas promuevan la formación de capas de esferas y la consecuente formación de dominios cristalinos). Este tipo de empaquetamiento genera una mezcla de poliedros de varios tamaños y formas con un factor de empaquetamiento de 0.637, menor al de una red *fcc* o *hcp* (estructuras cristalinas con un factor de empaquetamiento de 0.740 con esferas del mismo tamaño). La Figura 10 muestra el modelo descrito, el cual es similar a lo que sucede en un material amorfo.

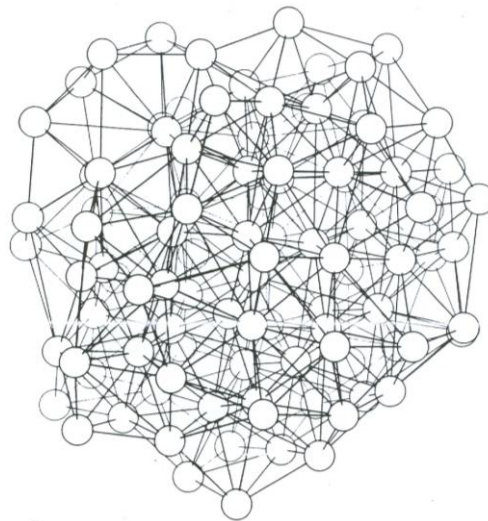


Figura 10. Esquema de una estructura amorfa RCP de una porción de 100 átomos, generada por computadora[64].

Otro de los modelos inicialmente propuestos es el de Redes Aleatorias Continuas (CRN por sus siglas en inglés) [65,2] usado para representar la estructura de los sólidos amorfos de enlace covalente como el mostrado en la Figura 11 que representa la estructura de la aleación amorfa  $As_2Se_3$  (Fig. 11a) y su contraparte cristalina (Fig. 11b), en las cuales los átomos negros están enlazados covalentemente con tres átomos blancos y cada átomo blanco está enlazado covalentemente con dos átomos negros. A pesar de su gran diferencia estructural, estas dos redes presentan rasgos en común.

1. El número de coordinación es igual ( $Z = 3$ ).
2. Las distancias a primeros vecinos (longitudes de enlace) son constantes o casi iguales.
3. Las dos estructuras no presentan enlaces libres.

En este caso, la segunda afirmación implica que la energía de enlace atómico de la red amorfa es ligeramente diferente de su contraparte cristalina. Sin embargo hay dos razones fundamentales por las que las dos redes difieren considerablemente una de la otra.

1. En la red amorfa existe una variación significativa en los ángulos de enlace, la cual no está permitida en la fase cristalina.
2. El orden de corto alcance no existe en la red amorfa.

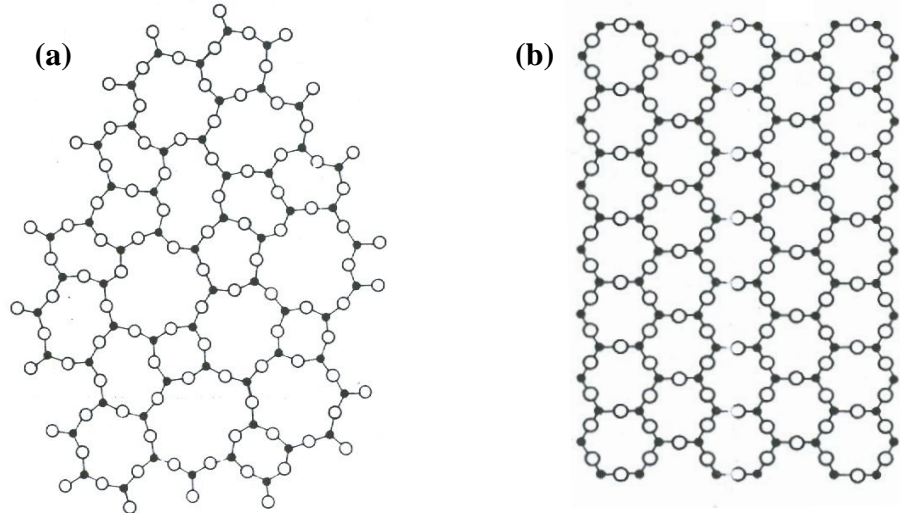


Figura 11. (a) Esquema de la estructura amorfa CRN de la aleación  $As_2Se_3$ , (b) Esquema de la estructura cristalina de la aleación  $As_2Se_3$ [64].

Por otra parte, y teniendo en cuenta los criterios empíricos de Inoue[17,5], las aleaciones multicomponentes producen un aumento en la densidad de empaquetamiento al azar en la región de líquido superenfriado. Este empaquetamiento permite una energía interfacial sólido-líquido alta, así como una mayor dificultad para el ordenamiento atómico, lo que impide la nucleación y crecimiento de cristales. Además, también se disminuye la difusividad atómica y por consiguiente se aumenta la viscosidad. Por su parte, este empaquetamiento atómico al azar permite la formación de diferentes redes atómicas dependiendo del tipo de aleación (Metal-Metal, Pd-Metal o Metal-Metaloide) como se muestra en la Figura 12.

Por ejemplo, las redes atómicas observadas con frecuencia en las aleaciones vítreas Metal-Metal (Fig. 12a) indican la presencia de grupos icosaedrales[66,30]. Asimismo, en las aleaciones vítreas Metal (Metal de transición, Lantánidos)-Metaloide, principalmente en las aleaciones base hierro, sus redes atómicas con frecuencia corresponden a prismas triangales conectados entre si por medio de átomos de elementos de transición como el Zr, Nb, Ta, Y, o Lantánidos[67,30] (Figura 12b).

Adicionalmente, los vidrios metálicos base Pd están compuestos de dos grandes grupos atómicos unitarios; en las aleaciones Pd-Ni-P se presentan unidades atómicas correspondientes a prismas triangales, los cuales están compuestos por tres mitades de octaedros, mientras que para aleaciones Pd-Cu-P se observan unidades atómicas correspondientes a dodecaedros tetragonales[47,30], como se ilustra en la Figura 12c.

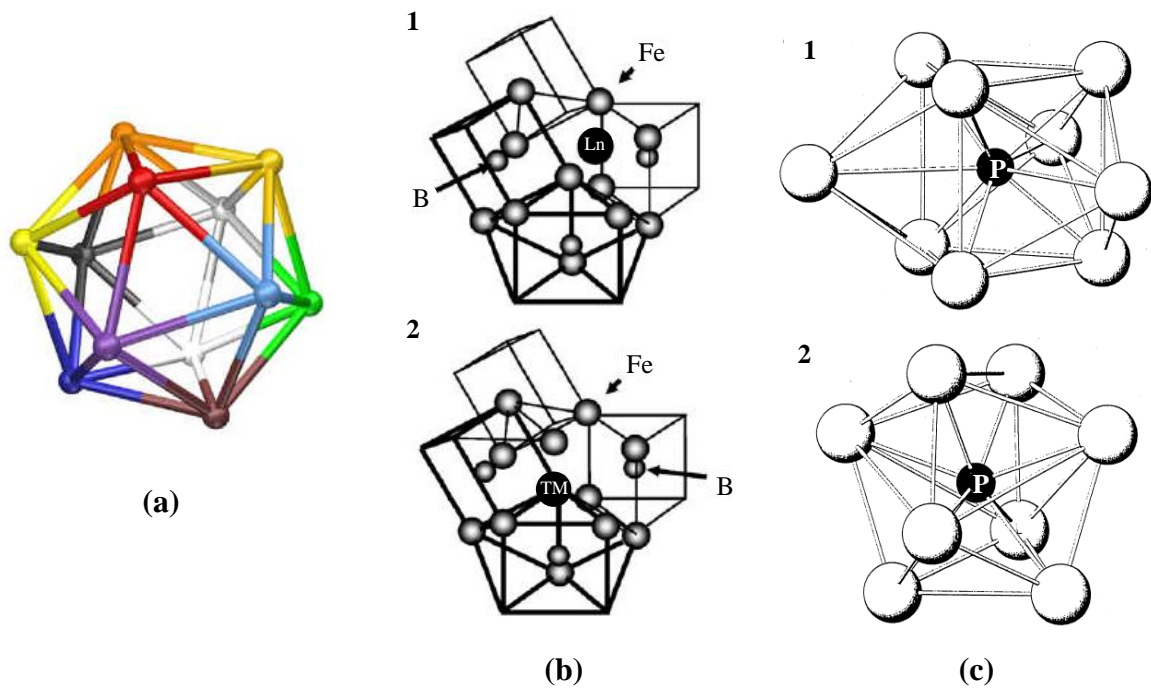


Figura 12. Modelos correspondientes a la estructura atómica de los vidrios metálicos: (a) Metal-Metal, (b) Metal-Metaloide (1. Unidad atómica observada en aleaciones Fe-Ln-B (Ln=Sm, Tb, Dy, Nd, etc.) y 2. Unidad atómica observada en aleaciones Fe-M-B (M=Ta, Y, Zr, Nb, etc.) y (c) Pd-Metaloide (1. agrupo atómico visto en aleaciones Pd-Ni-P correspondiente a un prisma trigonal compuesto de tres mitades de octaedro y 2. Grupo atómico observado en aleaciones Pd-Cu-P correspondiente a un dodecaedro).

En general, la existencia de los grupos atómicos en los vidrios metálicos Metal-Metalloide juega un papel muy importante en la estabilización del líquido superenfriado, debido a que los enlaces fuertes entre los pares atómicos que los conforman dificultan el arreglo entre los átomos y por consiguiente dificultan la

formación de fases cristalinas. Sin embargo, la GFA de las aleaciones amorfas Pd-Ni-Cu-P es mucho mayor que la de las aleaciones Pd-Ni-P o Pd-Cu-P debido a la coexistencia de los dos tipos de unidades (prismas trigonales y dodecaedros tetragonales). Basados en lo anterior, las aleaciones formadoras de vidrio metálico típicamente son aleaciones que incluyen de 3 a 5 componentes metálicos con una gran diferencia en su radio atómico y una temperatura eutéctica baja entre los pares atómicos constituyentes, lo que los hace muy densos con un volumen libre bajo y una alta viscosidad, la cual es de algunos ordenes de magnitud mayor que en su estado puro[30]. Adicionalmente, la GFA tiende a aumentar con la adición de elementos aleantes, lo cual se le conoce como principio de confusión[68]. Este principio implica que al existir un mayor número de componentes en la aleación se aumente la estabilidad del líquido y a su vez se desestabilice la fase cristalina en competencia, haciendo que se frustre la tendencia de cristalización en el metal fundido.

Actualmente, se especula que los grupos atómicos promueven junto a sus vecinos cercanos, un orden estructural similar al de una fase cristalina[69], al menos en el corto alcance, es decir, en la primera capa de vecinos cercanos alrededor del átomo central. Recientemente, Miracle[70] presentó un modelo estructural para los vidrios metálicos que va más allá de esta suposición. Él utilizó unidades atómicas icosaedrales[56,55] como elementos estructurales locales. Estas unidades están conformadas por un átomo de soluto central  $\alpha$ , rodeado de átomos de solvente  $\Omega$ . Posteriormente, considera estos cúmulos como esferas empacadas eficientemente para llenar el espacio y así generar una estructura extendida de grupos atómicos. Estas estructuras extendidas no son más que estructuras *fcc* y *hcp*, ya que son las más favorecidas para llenar el espacio con mayor eficiencia[60].

En la Figura 13 se muestra una porción de los grupos atómicos de la celda unitaria *fcc* del estado amorfo. Sin embargo, estas unidades no presentan un orden de largo alcance debido a los esfuerzos internos generados, los cuales afectan notoriamente la regularidad en el apilamiento de estas celdas *fcc*. Por ejemplo, en los silicatos, una pequeña desviación en el ángulo de enlace de los tetraedros Si-O-Si es suficiente para destruir el orden de largo alcance. A su vez, las estructuras formadas por las unidades *fcc* y *hcp*, comparten los átomos de solvente de sus caras, bordes o vértices, con las estructuras adyacentes; sin embargo, estas estructuras favorecen compartir los átomos de las caras para minimizar el volumen libre.

Por otra parte, al compartir átomos entre los bordes y los vértices, se introduce una cantidad considerable de esfuerzos internos, lo que influye también en la desestabilización del arreglo. Alternativamente, como no hay un orden orientacional entre las unidades atómicas, los átomos de solvente ocupan posiciones al azar en la estructura. Adicionalmente, y como lo muestra la Figura 14, el ordenamiento de los

clusters icosaedrales formados por los átomos de soluto  $\alpha$  (como átomo central del cluster) rodeados por átomos de solvente  $\Omega$ , introduce dos topologías adicionales distintas debidas en primer lugar a un segundo soluto  $\beta$  que puede ocupar los intersticios octaedrales del cluster y en segundo lugar a un tercer soluto  $\gamma$  (adicional a  $\beta$ ) que puede ocupar los intersticios tetraedrales de dicho cluster. Lo anterior, provee una distinción importante con respecto al modelo icosaedral inicial propuesto para estructuras Metal-Metal[70].

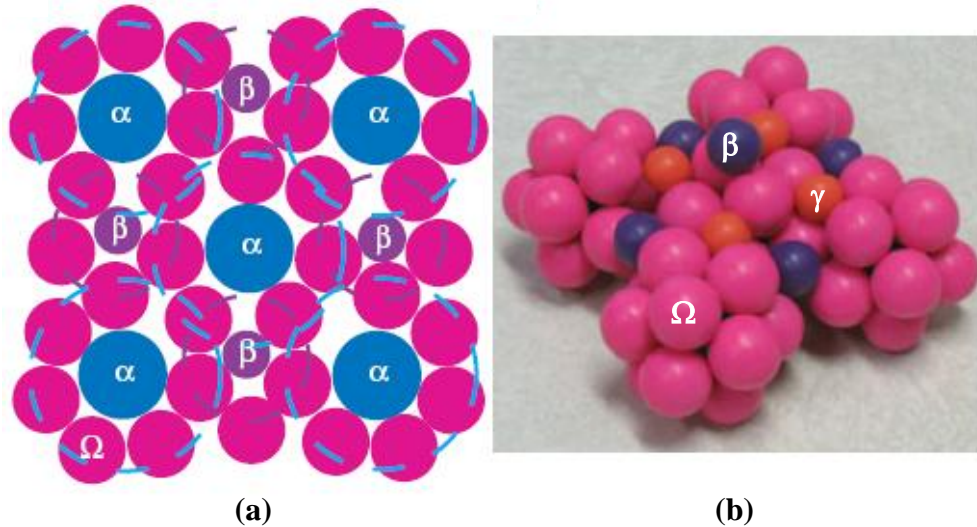


Figura 13. Ilustración de una porción del modelo de unidades atómicas empacados densamente que forman “la celda unitaria” en una aleación amorfa: (a) representación bidimensional en el plano (100) que indica el empaquetamiento atómico alrededor del soluto, y (b) Representación tridimensional de una porción de la celda unitaria en donde las esferas rosadas representan al solvente  $\Omega$ , las azules al soluto  $\alpha$ , las moradas al soluto  $\beta$  y las anaranjadas al soluto  $\gamma$ .

Una característica muy interesante de este modelo es que da información específica sobre el tamaño y las concentraciones de los átomos constituyentes de los vidrios metálicos. En general, el tamaño relativo del átomo de soluto  $\alpha$  respecto al átomo de solvente  $\Omega$ , está dado por la relación de sus radios atómicos  $R^*$ , la cual determina una distribución local eficiente alrededor del átomo  $\alpha$  en cada unidad atómica o celda *fcc*[70]. Usualmente, los vidrios metálicos promueven la formación de esta primera capa, lo que permite de igual manera que los átomos de soluto  $\beta$  y  $\gamma$  también posean tamaños relativos  $R^*$  respecto al átomo de solvente  $\Omega$ , permitiendo así la formación de grupos de unidades atómicas alrededor de los solutos  $\beta$  y  $\gamma$ [70]. Los sistemas vítreos son representados por 1, 2 o 3 átomos de soluto y presentan valores de  $R^*$  entre 0.6 y 1.4[70].

Por su parte, si se considera un sistema donde el soluto  $\alpha$  tiene un  $R_\alpha^* = 0.902$ , se tiene un número de coordinación local  $N_\alpha=12$ . Los solutos que ocupan los sitios  $\beta$  y  $\gamma$  requieren



valores de  $R_{\beta}^* = 0.799$  y  $R_{\gamma}^* = 0.710$ ; lo cual indica números de coordinación de  $N_{\beta}=10$  y  $N_{\gamma}=9$ , respectivamente. A este sistema se le conoce como <12-10-9> y representa los números de coordinación de los solutos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , respectivamente. Esta estructura representa adecuadamente los BMG base Zr que contienen Be, como por ejemplo las aleaciones Vitreloy 1 y Vitreloy 4 (Zr-Ti-(Cu,Ni)-Be). Otro de los sistemas propuestos es el <10-9-8>, el cual representa los BMG base Ca, como por ejemplo Ca-Mg-Zn-Cu y Ca-Mg-(Al,Ag)-Cu[70]. De igual forma se han hecho predicciones para los vidrios metálicos base Fe que han mostrado una muy buena correlación con la composición real bajo los modelos <10-8>, <15-10-8> y <17-15-8> que representan las aleaciones Metglass (Fe-Si-B), Finemet (Fe,Cu)-Nb-Si-B y algunos aceros amorfs no ferromagnéticos como (Fe,Mn,Cr)-Zr-(Nb,Mo)-B, respectivamente[70].

### 1.9. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS BMG.

La fractura en los vidrios metálicos es producida por una concentración de esfuerzos cortantes elevada y está relacionada con la fractura frágil. En este caso, el esfuerzo de fractura  $\sigma_f$  teóricamente es del orden de  $E/50$ [71] ( $E$  es el módulo de Young), que es un valor considerablemente mayor al esperado en metales cristalinos, para los cuales  $\sigma_f$  varía entre  $E/10^5$  y  $E/10^2$ [71]. De la misma forma, cuando las aleaciones vítreas son sometidas a esfuerzos en tensión, éstas inicialmente presentan esfuerzos cortantes altamente localizados a lo largo de la dirección del máximo esfuerzo[72] y la fractura se produce debido al rompimiento de los enlaces en el material deformado. Sin embargo, la superficie de fractura presenta dos zonas diferentes, una zona lisa y sin rasgos que la caracterice (zona I) y otra que presenta un patrón con vetas protuberantes (zona II). La zona lisa se produce a causa del gran esfuerzo plástico local, mientras que las vetas protuberantes son formadas durante la ruptura del material, como se muestra en la Figura 14.

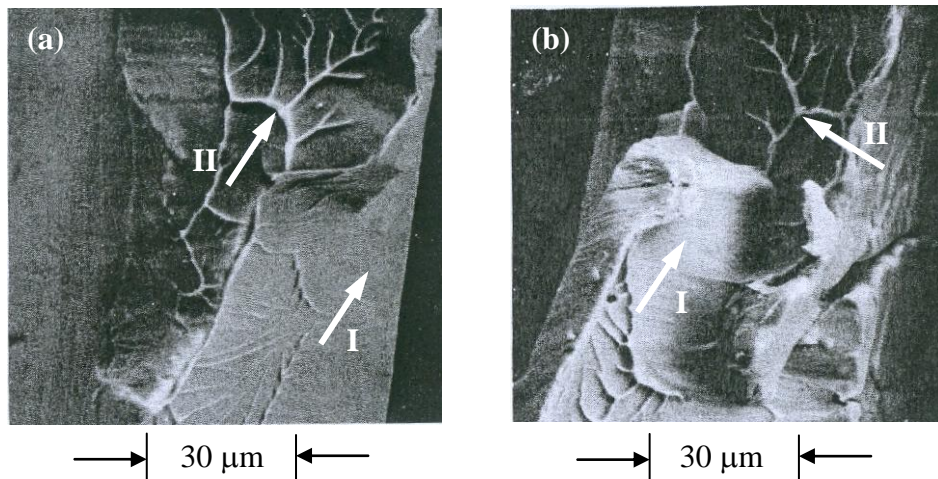


Figura 14. Morfología de la fractura de dos superficies opuestas de la aleación amorfa  $Pd_{0.795}Au_{0.04}Si_{0.165}$  producida en ensayos de tensión[72]: (a) Parte superior y (b) parte inferior.



Por su parte, las capas lisas se extienden en áreas grandes mientras que las vetas van cambiando a medida que se aumenta tanto la velocidad de deformación como la temperatura[73]. Adicionalmente, bajo esfuerzos de compresión axial, se presentan varias capas de esfuerzo, mientras que la indentación produce marcas de deformación en forma de corona[74] (Fig. 15). Sumado a esto, la ausencia de dislocaciones y la alta deformación localizada hacen que el endurecimiento por trabajo en frío desaparezca. La ausencia de este tipo de endurecimiento se reportó para una muestra de Pd-Cu-Si[75,76], la cual fue comprimida hasta producirse la deformación inicial, luego se restituyó hasta que los escalones superficiales, producto de la deformación, se eliminaran. Inmediatamente después la muestra se deformó otra vez y finalmente se observaron de nuevo las bandas de deformación. Este comportamiento se ha observado también en cintas metálicas amorfas sometidas a flexión[77,78]. De esta forma, si una muestra es deformada, luego restituida y nuevamente deformada, ocurre una deformación preferencial la cual puede desaparecer por un tratamiento térmico de recocido del metal vítreo a una temperatura menor a la  $T_g$  a la cual ocurre la relajación estructural.

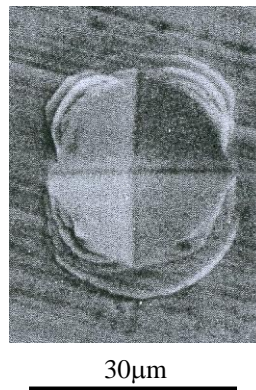


Figura 15. Micrografía de la huella producida por indentación en la aleación amorfa  $\text{Pd}_{0.82}\text{Si}_{0.18}$  con una carga de 50g.

En la Figura 16 se observa la relación entre el Módulo de Young y el esfuerzo a la fractura en tensión y la dureza Vickers  $H_v$  para varios tipos de BMG[79,80]. Podemos ver que el  $\sigma_f$  y la  $H_v$  siguen una relación aproximadamente lineal con respecto a  $E$ , las cuales pueden ser expresada como  $\sigma_f=0.02E$  y  $H_v=0.06E/9.8$  respectivamente; el valor de la pendiente de 0.02 corresponde al límite de deformación elástica de los BGM. En materiales cristalinos se observa un comportamiento similar, pero la pendiente es mucho menor, lo que indica un gran límite elástico en los BMG[81,82], lo cual se atribuye a una solución sólida homogénea sobre todo el intervalo de composición. Este es un rasgo típico de las aleaciones vítreas. Los BMG presentan valores de esfuerzos de fractura y dureza Vickers mucho más altos que en el estado cristalino (en promedio del 60 % para los dos); esto se debe a los diferentes mecanismos de deformación y fractura de cada uno de ellos. Además,

en los vidrios metálicos la deformación plástica está asociada con un movimiento no homogéneo de las bandas de corte altamente localizadas.

Por otra parte, a velocidades de deformación altas, se presenta una fusión local durante la fractura[84], mientras que a velocidades de deformación bajas se presenta una superficie de fractura en forma de vetas, que indican un decrecimiento en la viscosidad vítrea. Debido al flujo altamente localizado y a la ausencia de defectos microestructurales como las dislocaciones que permitan disipar este flujo, se forman bandas de corte que conducen a una falla catastrófica[4]. En la zona de la fractura se puede observar un área de daño compuesta por grietas ramificadas como se muestra en la Figura 17.

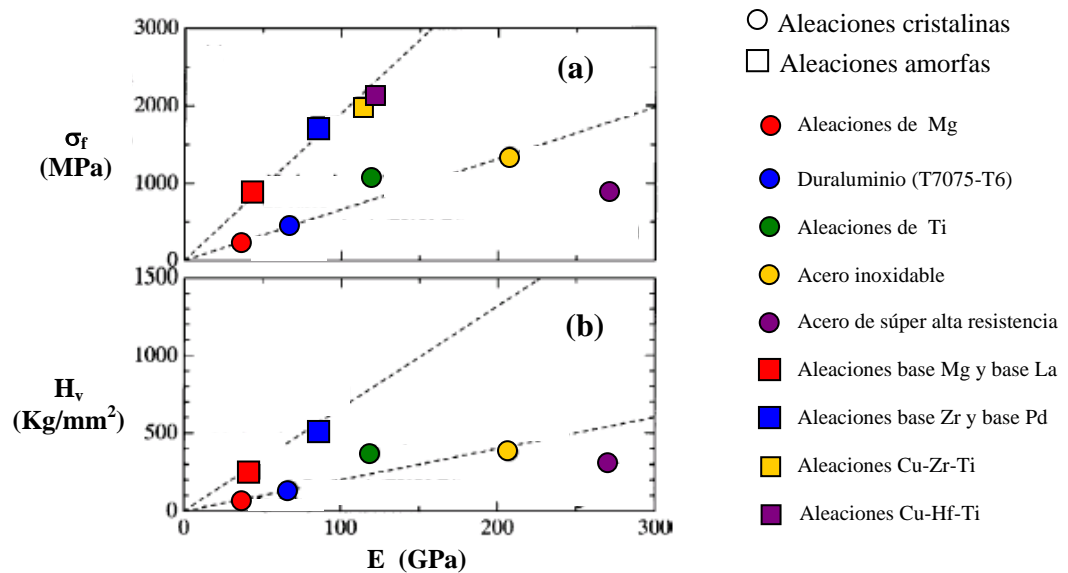


Figura 16. Relación entre las propiedades mecánicas de algunos BMG típicos. (a) Esfuerzo a la fractura en tensión  $\sigma_f$  y (b) Dureza Vickers  $H_v$ . Ambas como función del módulo de Young[83].

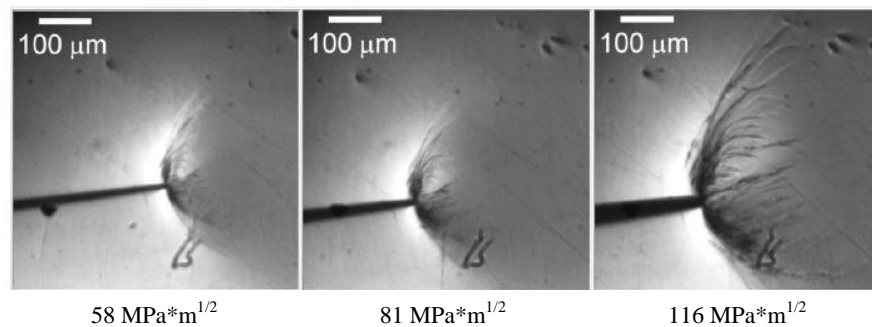


Figura 17. Imágenes in situ de la punta de la grieta producida por fractura en una muestra sometida a tensión[4].

## 1.10. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS BMG.

Dentro de las propiedades magnéticas básicas en el estudio de los materiales ferromagnéticos destacan la magnetización, la susceptibilidad magnética y la permeabilidad magnética. La magnetización  $M$  se refiere al momento magnético total por unidad de volumen y sus unidades son  $A/m$  en el SI[85]. Por su parte, la permeabilidad magnética  $\mu$  es la capacidad de una sustancia o medio para atraer y hacer pasar a través de sí las líneas de campo magnético y se expresa como  $\mu=B/H$ [86] donde  $H$  es el campo aplicado y  $B$  la inducción magnética dada por  $B=\mu_0(H+M)$  (con  $\mu_0=12.57 \times 10^{-7} H/m$  conocida como la permeabilidad magnética del vacío). En el SI las unidades de  $H$  y  $B$  son:  $[H]=A/m$  y  $[B]=Tesla$ . Por su parte, la susceptibilidad magnética  $\chi$  es el grado de magnetización de un material en respuesta a un campo magnético y se expresa como  $\chi=M/H$ . Una forma de clasificar los diferentes tipos de orden magnético presente en los materiales es mediante la susceptibilidad magnética. De esta manera los materiales diamagnéticos presentan una  $\chi$  muy pequeña y negativa con valores típicos de  $-1 \times 10^{-5}$ , los materiales paramagnéticos presentan valores de  $\chi$  positivos pero muy bajos (típicamente del orden de  $1 \times 10^{-5}$ ) mientras que los materiales ferromagnéticos presentan una  $\chi \gg 0$ , con valores del orden de  $1 \times 10^6$ [87,85].

Para conocer los procesos de magnetización presentes en un material ferromagnético es necesario conocer el ciclo de histéresis de dicho material. La histéresis magnética se puede definir como el retardo en los cambios de magnetización a causa de las variaciones en el campo magnético aplicado  $H_{apl}$ , lo que produce el ciclo de histéresis. Este ciclo en su parte inicial describe los procesos de deformación elástica de las paredes de dominio magnético, su desanclaje de las fronteras de grano u obstáculos presentes y su posterior desplazamiento[88] (Fig. 18a).

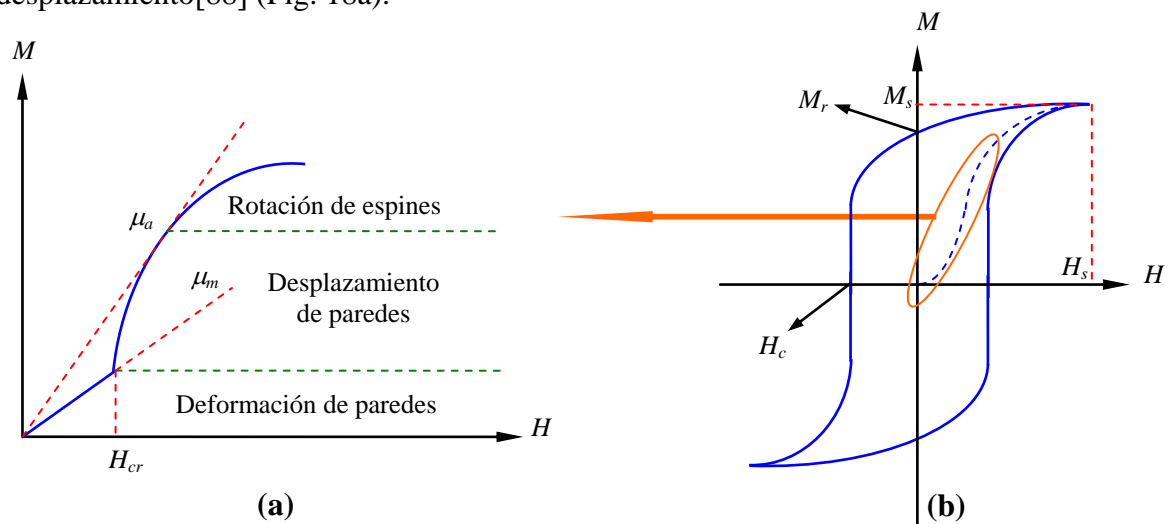


Figura 18. (a) Representación del ciclo de histéresis y (b) curva de magnetización inicial.

Al aumentar el  $H_{apl}$  hasta un campo máximo  $H_s$  la magnetización alcanza su valor máximo denominado magnetización de saturación  $M_s$  en el cual todos los dominios magnéticos se orientan en la dirección del campo aplicado. Al suspender el  $H_{apl}$  la magnetización retorna, pero no por el mismo camino, tomando un valor de magnetización conocido como de remanencia  $M_r$ ; en este punto las paredes de dominio se vuelven a anclar en una posición distinta a la que tenían al principio del proceso. Al aplicar el  $H_{apl}$  en sentido inverso, el material es forzado a desmagnetizarse, esto quiere decir que su magnetización llegará a cero nuevamente en el punto conocido como campo coercitivo o coercitividad,  $H_c$  (Fig. 18b). Cuando se supera el valor de  $H_c$ , ocurre una inversión de la magnetización y el material se satura con el campo inverso y en la dirección opuesta. Si ahora se disminuye el  $H_{apl}$  hasta  $H=0$  y luego se aumenta de nuevo hasta  $H_{apl}=H_s$  se formará el ciclo de histéresis cuya área interna corresponde a la pérdida de energía en el ciclo de magnetización del material. La Figura 18b, muestra este ciclo de histéresis con sus puntos característicos[89], definidos como sigue:

**Campo crítico ( $H_{cr}$ ):** corresponde al valor del  $H_{apl}$  que separa la zona de magnetización reversible de la irreversible y se define como el máximo campo que puede ser aplicado a un material de tal forma que al ser eliminado, éste retorne a su estado de magnetización inicial. En esta región de comportamiento lineal, la orientación de los espines en la dirección del campo aplicado es resultado de la deformación elástica de la pared de dominio y la permeabilidad inicial  $\mu_i$  es constante. El valor del  $H_{cr}$  depende del número y tipo de defectos presentes en el material (Defectos puntuales y lineales, poros, fronteras de grano, diferentes fases y rugosidad superficial) ya que estos permiten el anclaje de las paredes de dominio magnético.

**Campo de saturación ( $H_s$ ):** corresponde al máximo valor del  $H_{apl}$ , para el cual la magnetización alcanza su valor máximo o de saturación. Para lograr el estado de saturación, se requiere orientar la totalidad de los dominios magnéticos en la dirección del campo aplicado, para lo cual debe haber una rotación de espines.

**Magnetización de saturación ( $M_s$ ):** es la máxima magnetización que puede alcanzar un material bajo la aplicación de un campo magnético externo.

**Magnetización remanente ( $M_r$ ):** corresponde al valor de magnetización residual que conserva el material ferromagnético después de disminuir el campo externo aplicado a cero.

**Campo coercitivo o fuerza coerciva ( $H_c$ ):** corresponde al valor del campo magnético externo inverso necesario para reducir la magnetización a cero.

De acuerdo al tipo del ciclo de histéresis, los materiales ferromagnéticos pueden clasificarse en blandos o duros, como lo muestra la Figura 19a y 19b, respectivamente. Los materiales magnéticos blandos presentan una permeabilidad alta, una fuerza coerciva pequeña ( $<10 \text{ kA/m}$ ) y pocas pérdidas de energía (presenta ciclos de histéresis con áreas pequeñas). Los materiales magnéticos duros por su parte presentan grandes campos coercitivos ( $>100 \text{ kA/m}$ ), alta magnetización remanente y grandes pérdidas de energía (presentan ciclos de histéresis con áreas grandes).

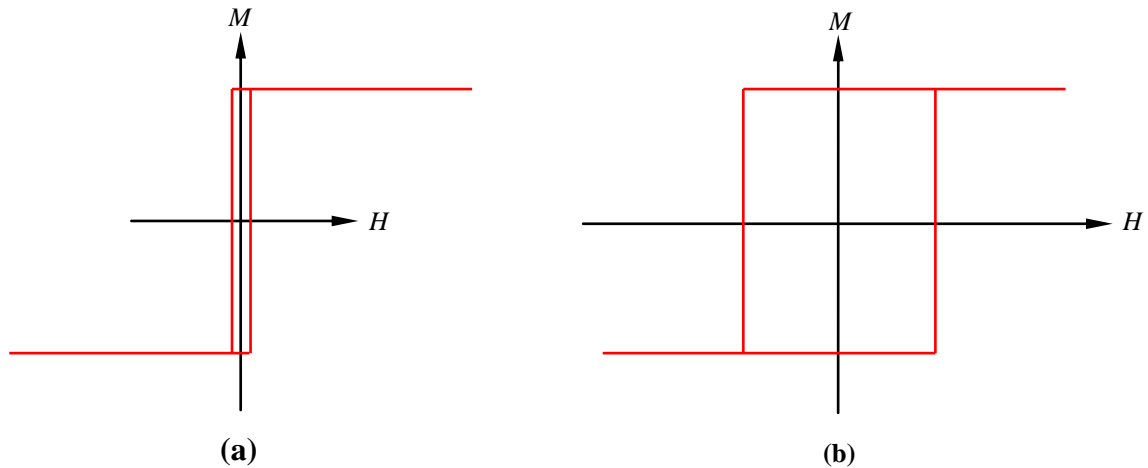


Figura 19. Clasificación de los materiales ferromagnéticos: (a) Blandos y (b) Duros.

Desde 1995 se han reportado aleaciones amorfas en bulto con propiedades ferromagnéticas[90], las cuales se clasifican en dos grupos.

- ✓ BMG con propiedades magnéticas suaves, base hierro y cobalto[91].
- ✓ BMG con propiedades magnéticas duras, base Fe-Ln (Ln = Nd, Pr)[92].

En los vidrios metálicos, cuya estructura presenta sólo orden atómico de corto alcance, el ordenamiento magnético no difiere significativamente de su contraparte cristalina a pesar del orden atómico de largo alcance que la caracteriza[93]. Algunas aleaciones amorfas como Co-Au[94], Fe(Si, Ge)[95], Fe-P-C[96], Pd-Si[97] y Co-P[98,99], obtenidas por diferentes técnicas presentan campos coercitivos  $H_c$ , de entre  $79.6 \text{ A/m}$  y  $7960 \text{ A/m}$ , los cuales son muy bajos comparados con la fase cristalina correspondiente. Asimismo, en aleaciones Fe-Ga-P-C-B-Si, la adición de Si puede incrementar la magnetización de saturación y disminuir el  $H_c$ [100]. Por su parte, la magnetización de saturación  $M_s$  de las aleaciones amorfas varía de acuerdo al contenido de metal de transición[101-103]. Por ejemplo, en cintas metálicas amorfas la  $M_s$  varía comúnmente entre  $0.91 \text{ T}$  y  $1.1 \text{ T}$  para composiciones Fe-(Al,Ga)-(P,B,C,Si) (con contenidos de Fe del  $60 \text{ \%at.}$  o más)[104]. Valores altos de  $M_s$  (de entre  $1.05 \text{ T}$  y  $1.38 \text{ T}$ ) se han encontrado en sistemas  $\text{Fe}_{67-x}\text{Co}_7\text{Zr}_6\text{Nd}_x\text{B}_{20}$  ( $x=0-5 \text{ \%}$ )[105]. Debido a estas  $M_s$  grandes, las cintas metálicas amorfas

son muy usadas como materiales magnéticos blandos. En general, el campo coercitivo en cintas amorfas puede ser tan bajo como  $7.96 \text{ A/m}$  o menos[106-108]. Estas aleaciones amorfas no son isotrópicas estructuralmente ni magnéticamente debido a la presencia de los esfuerzos residuales y al ordenamiento direccional durante la solidificación[106]. Esta anisotropía es importante ya que determina la estructura de los dominios magnéticos en la aleación y por consiguiente su comportamiento magnético[106].

**1.10.1. Origen de la baja coercitividad de los vidrios metálicos.** En los materiales cristalinos el campo coercitivo  $H_c$  esta determinado en gran medida por factores microestructurales como dislocaciones y límites de grano. Sin embargo, en las aleaciones amorfas (que por definición no poseen ni dislocaciones ni fronteras de grano) se pueden observar coercividades  $H_c$  de entre  $0.5$  y  $10 \text{ A/m}$ . El origen de este  $H_c$  se ha asociado a los siguientes factores[109,110].

1. Fluctuaciones intrínsecas de la energía de intercambio y de la anisotropía local, las cuales contribuyen con un  $H_c$  de entre  $1 \times 10^{-4}$  y  $0.1 \text{ A/m}$  ( $H_c^i$ ).
2. Regiones de grupos atómicos con diferente orden de corto alcance respecto a la fase mayoritaria, las cuales contribuyen con un  $H_c$  menor a  $0.1 \text{ A/m}$  ( $H_c^{SO}$ ).
3. Irregularidades superficiales, las cuales contribuyen con un  $H_c$  menor a  $0.5 \text{ A/m}$  ( $H_c^{surf}$ ).
4. Anclaje de las paredes de dominio magnético a causa de los defectos estructurales como las fuentes de esfuerzos, el cual contribuye con un  $H_c$  de entre  $1$  y  $10 \text{ A/m}$  ( $H_c^\sigma$ ).

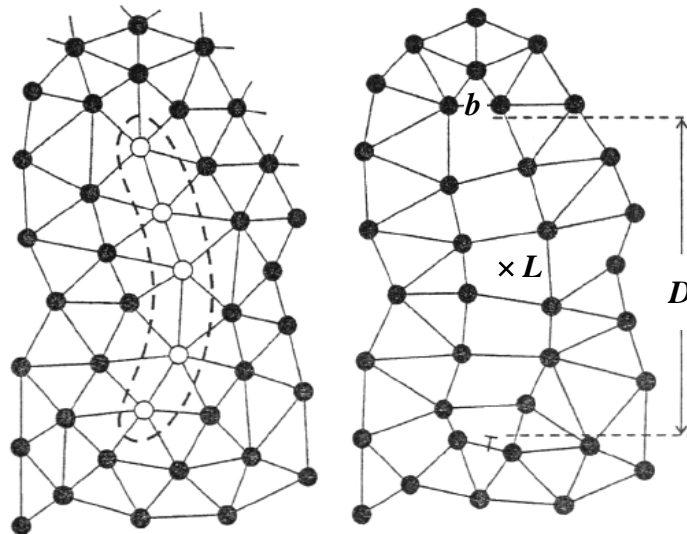


Figura 20. Esquema del modelo bidimensional para la formación de dipolos cuasi-dislocación en aleaciones amorfas, por la aglomeración de defectos puntuales tipo vacancias, en regiones planares.

Las fuentes de esfuerzos en las aleaciones amorfas actúan como centros de anclaje fuertes para las paredes de dominio; estas inhomogeneidades tienen su origen en la inestabilidad parcial del volumen libre (clusters de vacancias) por debajo del punto de fusión. Este volumen libre puede existir tanto en forma dispersa como en forma aglomerada, de tal manera que cuando la red atómica se relaja, los clusters de vacancias pueden colapsar y generar defectos planares los cuales actúan como fuentes de esfuerzos[111,112]. La Figura 20 muestra el modelo de formación de defectos en las aleaciones amorfas por la aglomeración de vacancias que forman un dipolo cuasi-dislocación, el cual es caracterizado por su longitud ( $L$ ), su ancho ( $D$ ) y un vector de Burgers ( $b$ )[110,111].

**1.10.2. Momento magnético y temperatura de Curie.** En las aleaciones amorfas, la ausencia de orden atómico de largo alcance no afecta el momento magnético por átomo  $\mu$  del material[113-115]. Por ejemplo, el  $\mu$  del Fe en la fase amorfa de las aleaciones Fe-Si y Fe-Ge (con cantidades de Si y Ge del 1 % y 7 % respectivamente) es idéntico al  $\mu$  de la fase *bcc*[106] (que es de  $2.6 \mu_B$ ). Sin embargo, al disminuir la concentración de Si y Ge disminuye también el  $\mu$  de la fase amorfa. Esto se debe a que la adición de átomos de metaloide modifica el entorno atómico local.

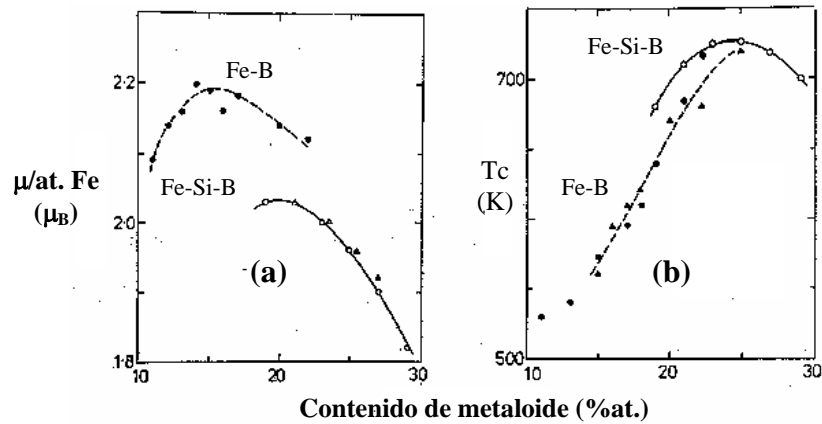


Figura 21. Variación del momento magnético,  $\mu$  y la temperatura de Curie,  $T_c$ , con el contenido de metaloide en aleaciones base hierro[106].

En la Figura 21 se muestra la influencia del B y Si sobre el  $\mu$  (Fig. 21a) y la temperatura de Curie  $T_c$  (Fig. 21b), de aleaciones amorfas  $Fe_{100-x}M_x$ , donde M es el metaloide. En la gráfica se observa que  $\mu$  alcanza un valor máximo de 2.2 magnetones de Bohr  $\mu_B$ , para la aleación Fe-B y de 2.04 para la aleación Fe-Si-B, a concentraciones de M del 15 % y 20 %, respectivamente; mientras que para la aleación Fe-Si-B, la máxima  $T_c$  se encuentra a una concentración de 25 % de metaloide. Este valor es aproximadamente igual para la aleación Fe-B. La influencia del metaloide sobre  $\mu$  es diferente que sobre  $T_c$ , debido a que la  $T_c$  es más sensible a la configuración atómica[106]. Sin embargo, en algunas aleaciones como  $Fe_3B$ ,  $Fe_3P$  y  $Fe_3Si$ , la  $T_c$  es mucho más alta en el estado cristalino que en el estado

amorfo[106]. Por otra parte, la sustitución de átomos de Fe por átomos de Co ó Ni en los vidrios metálicos reduce generalmente en forma significativa el  $\mu$ [106], debido al mayor número de magnetones de Bohr por átomo de hierro comparado con Co y Ni ( $\mu_B^{Fe} = 2.6$ ,  $\mu_B^{Co} = 1.6$ ,  $\mu_B^{Ni} = 0.6$ ). En general, las aleaciones vítreas base Fe y base Co tienen un valor de  $\mu$  de entre  $2 \mu_B$  y  $1 \mu_B$  respectivamente, mientras que las aleaciones base Ni son incluso parcialmente paramagnéticas[106]. En años recientes se han descrito varios sistemas amorfos con excelentes propiedades magnéticas[116,105,104,13,1], en las Tablas 2 y 3 se resumen las propiedades de algunas aleaciones vítreas en forma de cinta y en forma de bulto.

Tabla 2. Propiedades magnéticas y estabilidad térmica de algunas aleaciones amorfas en forma de cinta:  
 $\Delta T_x$ =Habilidad para la formación vítrea,  $M_s$ =Magnetización de saturación y  $H_c$ =Campo coercitivo.

<b>Sistema Fe-(Al,Ga)-(P,B,C,Si)[104]</b>	<b><math>\Delta T_x</math> (K)</b>	<b><math>M_s</math> (T)</b>	<b><math>H_c</math> (A/m)</b>
Fe <sub>80</sub> P <sub>12</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	36	1.1	1.27
Fe <sub>76</sub> Al <sub>4</sub> P <sub>12</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	46	0.96	12.70
Fe <sub>74</sub> Al <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>12</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>	49	0.91	19.10
Fe <sub>72</sub> Al <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>11</sub> C <sub>6</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>1</sub>	50	1.1	4.77
<b>Sistema Fe-TM-B[104]</b>			
Fe <sub>63-x</sub> Co <sub>x</sub> Ni <sub>7</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>20</sub> (x=3, 7, 14, 17%)	68	0.96	9.55
Fe <sub>56</sub> Co <sub>7</sub> Ni <sub>7</sub> Zr <sub>10-x</sub> Nb <sub>x</sub> B <sub>20</sub> (x=3, 7, 14, 17%)	25	0.93	46.96
<b>Sistema Co-TM-B[104]</b>			
Co <sub>70-x</sub> Fe <sub>x</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>20</sub> (x=0-21%)	-----	0.65	7.96
Co <sub>72-x</sub> Fe <sub>x</sub> Zr <sub>8</sub> B <sub>20</sub> (x=0-21%)	-----	0.83	8.75
<b>Sistemas Fe<sub>67-x</sub>Co<sub>7</sub>Zr<sub>6</sub>Nd<sub>x</sub>B<sub>20</sub> (x=0-5%)[105]</b>	67	1.05-1.38	1.11-7.16
<b>Otros sistemas[116]</b>			
Ni <sub>32.5</sub> Cr <sub>5</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>10</sub>	-----	0.63	2681
Ni <sub>32.5-x</sub> Cr <sub>5</sub> Co <sub>x</sub> B <sub>15</sub> Si <sub>10</sub> (x=5%at.)	-----	0.89	3721



Tabla 3. Propiedades magnéticas y estabilidad térmica de algunos BMG's:  $\Delta T_x$ =Habilidad para la formación vítrea,  $M_s$ =Magnetización de saturación,  $H_c$ =Campo coercitivo,  $H_v$ =Dureza Vickers y  $\mu_r$ =Permeabilidad.

<b>Sistemas Fe-TM-B[1]</b>	<b><math>\Delta T_x</math> (K)</b>	<b><math>M_s</math> (T)</b>	<b><math>H_c</math> (A/m)</b>	<b><math>H_v</math></b>	<b><math>\mu_r</math> (kHz)</b>
Fe <sub>56</sub> Co <sub>7</sub> Ni <sub>7</sub> Zr <sub>10</sub> B <sub>20</sub>	73	0.96	1.99	1370	19 100
Fe <sub>56</sub> Co <sub>7</sub> Ni <sub>7</sub> Zr <sub>8</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>20</sub>	86	0.75	1.11	1370	25 000
Fe <sub>61</sub> Co <sub>7</sub> Ni <sub>7</sub> Zr <sub>8</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>15</sub>	50	0.85	3.18	1340	25 000
Fe <sub>56</sub> Co <sub>7</sub> Ni <sub>7</sub> Zr <sub>8</sub> Ta <sub>2</sub> B <sub>20</sub>	88	0.74	2.62	1360	12 000
Fe <sub>60</sub> Co <sub>8</sub> Zr <sub>10</sub> Mo <sub>5</sub> W <sub>2</sub> B <sub>15</sub>	64	-----	-----	1360	12 000
<b>Sistemas Fe<sub>67-x</sub>Co<sub>7</sub>Zr<sub>6</sub>Nd<sub>x</sub>B<sub>20</sub> (x=0-5%) [105]</b>	67	1.38	4.21	-----	-----
<b>Aleaciones base FeCo [117]</b>					
Permendur (50% FeCo)	-----	2.45	159.20	-----	5 000
Hiperco-50 (2% V-FeCo)	-----	2.4	398	-----	17 000
Fe-Co-B	-----	1.9	39.8	-----	50 000
<b>Otros sistemas [13]</b>					
[(Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	50	-----	-----	1225	-----
[(Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.1</sub> ) <sub>0.75</sub> B <sub>0.2</sub> Si <sub>0.05</sub> ] <sub>96</sub> Nb <sub>4</sub>	55	-----	-----	1230	-----
Co <sub>43.5</sub> Fe <sub>20</sub> Ta <sub>5.5</sub> B <sub>31.5</sub>	72	-----	-----	1455	-----
(Co <sub>0.535</sub> Fe <sub>0.1</sub> Ta <sub>0.055</sub> B <sub>0.31</sub> ) <sub>98</sub> Mo <sub>2</sub>	75	-----	-----	1693	-----
[(Co <sub>0.535</sub> Fe <sub>0.1</sub> Ta <sub>0.055</sub> B <sub>0.31</sub> ) <sub>0.98</sub> Mo <sub>0.02</sub> ] <sub>98</sub> Si <sub>2</sub>	82	-----	-----	1314	-----

## 2. TECNICAS EXPERIMENTALES

Para determinar las características microestructurales y las propiedades físicas de interés en los sistemas de aleación considerados se usaron diferentes técnicas experimentales. En principio, una vez obtenidas las aleaciones, se determinó la densidad de las mismas y posteriormente se realizó el análisis microestructural, mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Análisis Térmico Diferencial y Microscopía Electrónica de Transmisión. A continuación se realizó la caracterización magnética utilizando las técnicas de Magnetometría de Muestra Vibrante, Espectroscopía de Impedancias, Magnetoimpedancia y Análisis Termogravimétrico Magnético. Finalmente se determinó el valor de la dureza Vickers correspondiente a cada sistema en estudio.

### 2.1. MICROESTRUCTURA

**2.1.1. Densidad.** La densidad de los materiales es una propiedad que indica la masa de dicho material por unidad de volumen y se da en  $\text{g/cm}^3$ . La densidad teórica de las aleaciones preparadas se determinó mediante la siguiente fórmula:

$$\rho_{al.} = \rho_A(\%A) + \rho_B(\%B) + \dots + \rho_n(\%n) \quad (7)$$

Donde  $\rho_{al}$  es la densidad de la aleación y es igual a la sumatoria de las densidades de cada elemento multiplicado por su porcentaje dentro de la misma.

**2.1.2. Difracción de Rayos X.** Con el propósito de verificar la amorficidad de las aleaciones, se realizó difracción de rayos X de todas las muestras en un equipo marca Bruker-axs modelo D8-advance con radiación  $\text{Cu } K_{\alpha}$ , monocromador primario de Ge y detector vanteK1. La medición se realizó en ángulos  $2\theta$  de entre  $10^\circ$  y  $100^\circ$ .

**2.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido.** Para observar directamente la posible distribución de fases en las aleaciones amorfas se usó un Microscopio Electrónico de Barrido marca Leyca, modelo Stereoscan 440, operado a  $20 \text{ KeV}$  y  $700 \text{ pA}$ .

**2.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.** Con el fin de determinar con precisión la presencia de una estructura completamente amorfa y la posible obtención de fases cristalinas se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión marca JEOL, modelo JEM-1200Ex, operado a  $120 \text{ keV}$ .

**2.1.5. Análisis Térmico Diferencial.** El análisis térmico diferencial se realizó para determinar las temperaturas de transición vítrea  $T_g$ , y de cristalización  $T_x$  de las aleaciones. Los ensayos se hicieron en un equipo marca TA Instruments, modelo 1600 DTA en el intervalo de temperaturas de 25 °C a 1100 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El equipo fue calibrado con plata ( $T_m = 1235$  K) y se obtuvo un error de en las mediciones de  $\pm 3$  K.

La medición de las temperaturas de fusión  $T_m$  y de liquidus  $T_l$  se hicieron en un horno horizontal marca Carbolite utilizando un sistema de adquisición de datos de temperatura USB Data acquisition function module modelo DT9806 y un programa DT Measure Foundry, alcanzando una temperatura máxima de 1250 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera protectora de argón.

## 2.2. PROPIEDADES FÍSICAS

### 2.2.1. Propiedades Magnéticas.

**Ciclos de histéresis:** para determinar la magnetización de saturación y el campo coercitivo de las aleaciones se obtuvieron ciclos de histéresis  $M(H)$  de cada muestra en un magnetómetro de muestra vibrante marca LDJ modelo 9500, aplicando campos de hasta 10.000 Oe.

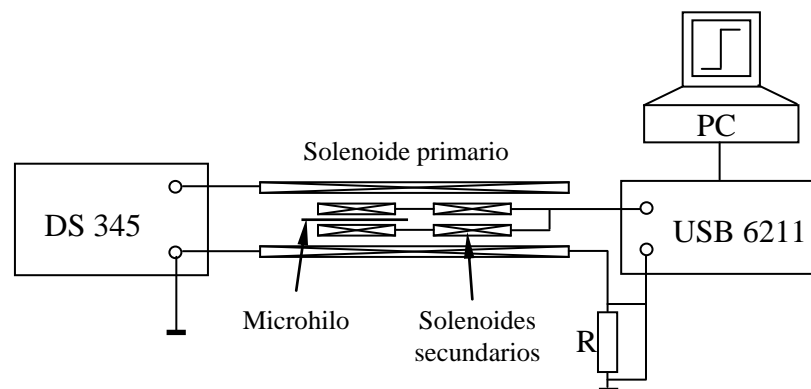


Figura 22. Esquema del sistema utilizado para las medidas M-H en microalambres y microhilos recubiertos.

Por su parte, para determinar la magnetización de saturación y el campo coercitivo de las aleaciones en forma de microalambre y en forma de microhilo recubierto con vidrio se utilizó un método inductivo como el mostrado en la Figura 22, el cual consiste de un generador de funciones (Stanford Research, Model DS345), una bobina con un campo

magnético máximo de 6 kA/m a 10 V<sub>pp</sub> y una tarjeta de adquisición de datos (National Instruments USB-6211) conectada a una computadora.

**Análisis Termogravimétrico Magnético:** el análisis termogravimétrico magnético se realizó para determinar la temperatura de Curie  $T_c$  de las aleaciones. Estas pruebas se hicieron en equipos TA Instruments, uno modelo SDT Q-600 y otro modelo TGA Q-500, en el rango de temperaturas de 25 °C a 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los equipos fueron calibrados con níquel ( $T_c = 627 K$ ) y se obtuvo un error de en las mediciones de  $\pm 5 K$ .

**Espectroscopia de impedancias:** el estudio de las propiedades magnéticas en función de la frecuencia de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos ha sido muy útil para obtener información sobre los procesos de magnetización. Con esta técnica se determina la permeabilidad compleja dada por:

$$\mu^* = \mu' + j\mu'' \quad (8)$$

Donde  $\mu'$  es la componente real de la permeabilidad,  $\mu''$  es la componente imaginaria de la permeabilidad y  $j = \sqrt{-1}$ . Esta permeabilidad compleja  $\mu^*$  se obtiene a partir de mediciones de impedancia compleja  $Z^*$  a través de la siguiente ecuación de transformación:

$$\mu^* = \frac{jk}{\omega} Z^* \quad (9)$$

Donde  $k$  es un factor geométrico que depende de la forma de la muestra y  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia angular [124].

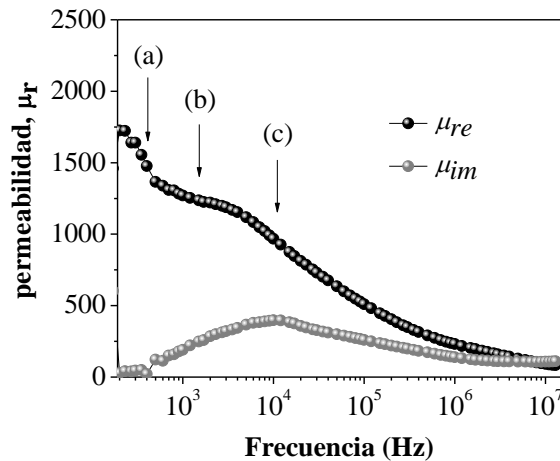


Figura 23. Procesos de magnetización en función de la frecuencia: (a) desplazamiento de la pared de dominio magnético, (b) abombamiento reversible de la pared de dominio magnético y (c) relajación de la pared de dominio magnético.

En una gráfica de la permeabilidad real (o imaginaria) en función del logaritmo de la frecuencia es posible determinar los diferentes procesos de magnetización en función de la frecuencia como por ejemplo, el abombamiento reversible de la pared de dominio magnético, su desplazamiento y su relajación (Figura 23). A frecuencias bajas los procesos de magnetización dominantes están asociados con el movimiento de las paredes de dominio, mientras que a frecuencias altas los procesos de magnetización dominantes están asociados a la rotación del espín.

A fin de establecer las propiedades magnéticas de las aleaciones en estudio en función de la frecuencia se obtuvieron curvas espectroscópicas  $\mu_{re}(f)$  y  $\mu_{im}(f)$  en un analizador de impedancias marca HP modelo 4192A LF, con un intervalo de frecuencias de entre 10 Hz y 13 MHz y voltaje máximo de 1 V. En estos experimentos, las aleaciones se colocaron dentro de una bobina la cual se conecta al puente de impedancias y por la cual se hace pasar una corriente de frecuencia variable como se muestra en la Figura 24. Para la realización de los ensayos se construyeron bobinas inductoras de diferente diámetro y longitud para cada una de las geometrías (Cintas, cilindros, microalambres y microhilos).

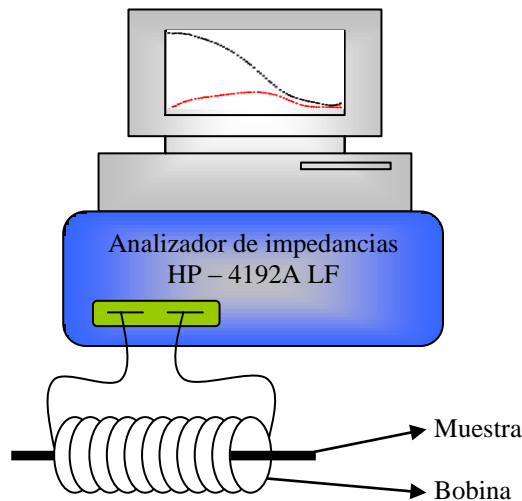


Figura 24. Esquema general utilizado para las medidas de Espectroscopía de Impedancias.

**Magnetoimpedancia:** se estudió el efecto de magnetoimpedancia (*MI*) en las aleaciones amorfas obtenidas. El efecto *MI* fue reportado por primera vez en 1994 por Panina y Mohri[118], Senda[119] y Velásquez y colaboradores[120], y consiste en la variación en la respuesta de la impedancia de un conductor ferromagnético, sujeto a una corriente  $i_{ac}$  de baja amplitud, cuando se le aplica un campo magnético  $H_{dc}$ [121,122]. En cintas amorfas esta *MI* está relacionada con la permeabilidad magnética transversal, mientras que en hilos amorfos está relacionada con la permeabilidad magnética circular[123]. La permeabilidad restringe la redistribución de la densidad de corriente en la sección transversal de la cinta o

hilo[123]. La *MI* se explica en términos del efecto piel, el cual consiste en la confinación de la corriente eléctrica en la superficie de la muestra con un espesor  $\delta$ , el cual está dado por:

$$\delta = \left( \frac{2\rho}{\omega\mu} \right)^{1/2} = \left( \frac{2}{\omega\sigma\mu} \right)^{1/2} \quad (13)$$

Donde  $\rho$  es la resistividad eléctrica ( $\rho = 1/\sigma$ , con  $\sigma$  como la conductividad eléctrica),  $\omega$  la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ ) y  $\mu$  la permeabilidad magnética. La aplicación del campo magnético  $H_{dc}$  reduce la  $\mu$  y en consecuencia aumenta  $\delta$  haciendo que disminuya la impedancia[123,122].

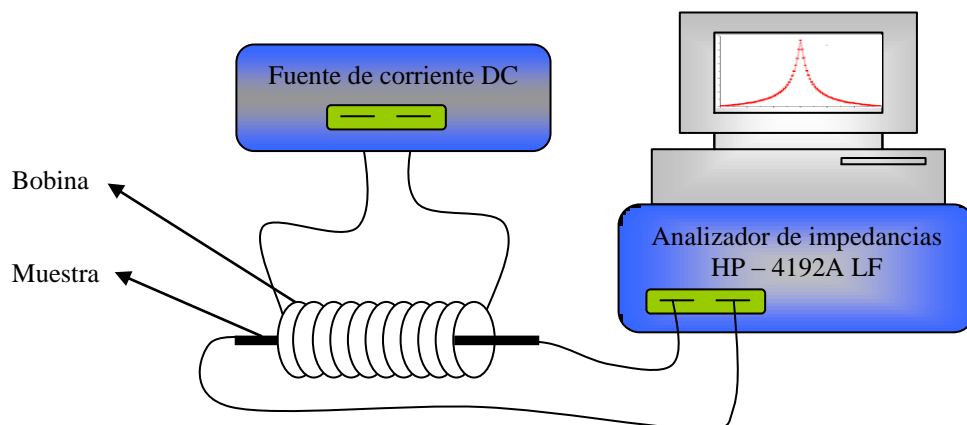


Figura 25. Esquema general utilizado para las medidas de Magnetoimpedancia.

El efecto de *MI* puede observarse en un intervalo de frecuencias amplio, desde *kHz* hasta *GHz*[122]. Para esta técnica se utilizó también el analizador de impedancias marca HP modelo 4192A LF (Fig. 25) en el intervalo de frecuencias de 100 *kHz* hasta 13 *MHz*, aplicando una corriente  $i_{ac}$  de entre 12 *mA* y 16 *mA* directamente sobre la muestra. Para la realización de los ensayos en todas las muestras (Cintas, cilindros, microalambres y microhilos), se construyó una bobina de 10 *cm* de longitud, 4 *cm* de diámetro y 240 vueltas para obtener un campo  $H_{dc}$  aplicado de 120 *Oe* a 4 *A*.

### 2.2.2. Propiedades mecánicas.

**Ensayos de dureza Vickers:** estos ensayos se hicieron para determinar la resistencia a la penetración que ofrece cada una de las aleaciones, utilizando un microindentador marca Matsuzawa modelo MXT30-UL, bajo cargas de indentación de hasta 50 gramos y un tiempo de indentación de 30 segundos. Se realizaron 20 indentaciones por muestra.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describe el procedimiento utilizado para el diseño y obtención de las aleaciones amorfas, basado en los criterios empíricos propuestos por Inoue y Lin[5,17,18]. Además, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización microestructural y de las propiedades físicas, y para los cuales se realiza la discusión respectiva.

#### 3.1. DISEÑO DE LAS ALEACIONES.

Para la preparación de las aleaciones a estudiar en este proyecto, se seleccionó la aleación Fe-B como aleación base (Fig. 26), ya que ésta, presenta un punto eutéctico rico en hierro (83 %Fe) a una temperatura de 1174 °C, además de gran diferencia entre sus radios atómicos de 31.98 % ( $r_{Fe}=0.124$  nm,  $r_B=0.082$  nm[132]) y una energía de mezclado negativa de -11 kJ/mol, como lo indica la Tabla 4.

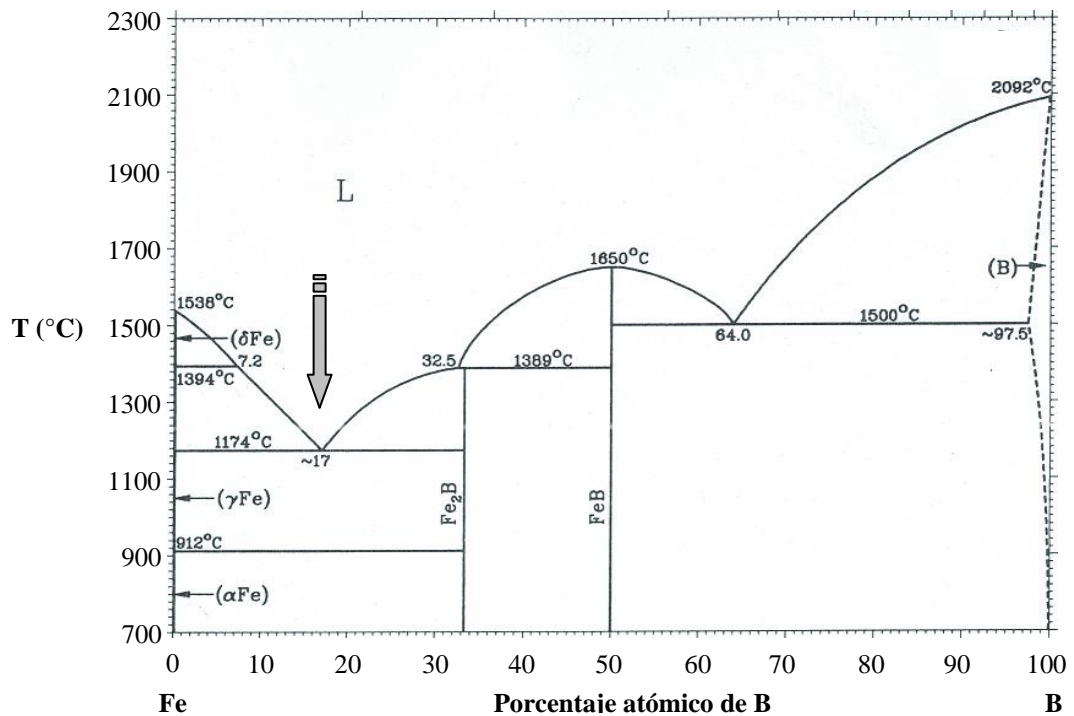


Figura 26. Diagrama de fases para sistema binario Fe-B.

A continuación, de acuerdo a los criterios descritos en la sección 1.3, se seleccionaron sistemas binarios que tuvieran puntos eutécticos entre el Fe y los elementos metálicos de

transición de los grupos IA al IIIA y del IB al VIIIB, y con contenidos de Fe mayores al 60 % (en total 28 sistemas, Anexo I). Posteriormente se escogieron los sistemas con diferencias en los radios atómicos entre los elementos constituyentes superiores al 12 % (12 sistemas, Anexo II) y finalmente se eligieron los sistemas con energías de mezclado negativas (4 sistemas, Anexo III).

Después de la selección de los cuatro sistemas a estudiar, se agregó en cada aleación cantidades variables de Si por separado (concentraciones entre 2 % y 10 %) con el propósito de obtener sistemas cuaternarios amorfos. Con estos sistemas se prepararon cintas metálicas (con dimensiones de entre 20  $\mu\text{m}$  y 30  $\mu\text{m}$  de espesor, entre 0.8 mm y 1.5 mm de ancho y longitudes de hasta 20 cm) por la técnica de enfriamiento ultrarrápido en rueda de cobre. Estas se caracterizaron inicialmente mediante difracción de rayos X y curvas de histéresis M-H. Finalmente se seleccionaron los sistemas  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ , los cuales presentaron una microestructura completamente amorfa y valores máximos de  $M_s$  de  $0.95 \pm 0.12 T$  y  $1.55 \pm 0.18 T$ , respectivamente[127]. En la Tabla 4 se muestran los valores correspondientes a los puntos eutécticos, diferencia en radios atómicos y energías de mezclado entre los elementos constituyentes de estos dos sistemas.

Tabla 4. Sistemas binarios seleccionados que cumplen las reglas empíricas propuestas por Inoue y Lin[5,17,18].

Sistema	%at	Punto eutéctico (°C)[128]	Diferencia en radio atómico (%)	Energía de mezclado (kJ/mol)[129]
<b>Eutécticos Fe-Metal de transición</b>				
Fe-Ta	92.10 %Fe	1442	15.21	-15
Fe-Y	91.80 %Fe	1350	45.14	-1
<b>Eutécticos con B</b>				
Fe-B	83.00 %Fe	1174	33.93	-11
Ta-B	21.00 %B	1771	42.66	-39
Y-B	25.50 %B	1290	54.57	-35
<b>Eutécticos con Si</b>				
Fe-Si	79.20 %Fe	1200	15.12	-18
Ta-Si	13.00 %Si	2320	19.37	-39
Y-Si	13.00 %Y	1260	36.00	-56

### 3.2. PREPARACIÓN DE ALEACIONES AMORFAS Y COMPUESTAS.

Una vez seleccionadas las composiciones de los sistemas de aleación a estudiar, se emplearon diferentes técnicas de solidificación rápida y ultrarrápida para obtener aleaciones amorfas en forma de cinta, microalambre y microhilo recubierto de vidrio, y para obtener aleaciones compuestas (amorfo-cristalino) en forma de cilindro. A continuación se presentan y discuten en detalle los resultados obtenidos para cada tipo de aleación.



**3.2.1. Aleaciones amorfas en forma de cinta.** Para la obtención de las aleaciones amorfas en forma de cinta, la eyección se realizó con un tubo de cuarzo cuyo orificio de salida fue de  $0.7\text{ mm}$  de diámetro a un ángulo de inclinación de  $10^\circ$  y a una altura de  $1\text{ cm}$  sobre la superficie de la rueda. La presión de eyección fue de  $20.5\text{ kPa}$  y la velocidad de la rueda de  $43\text{ m/s}$ . La Figura 27 muestra las cintas obtenidas.

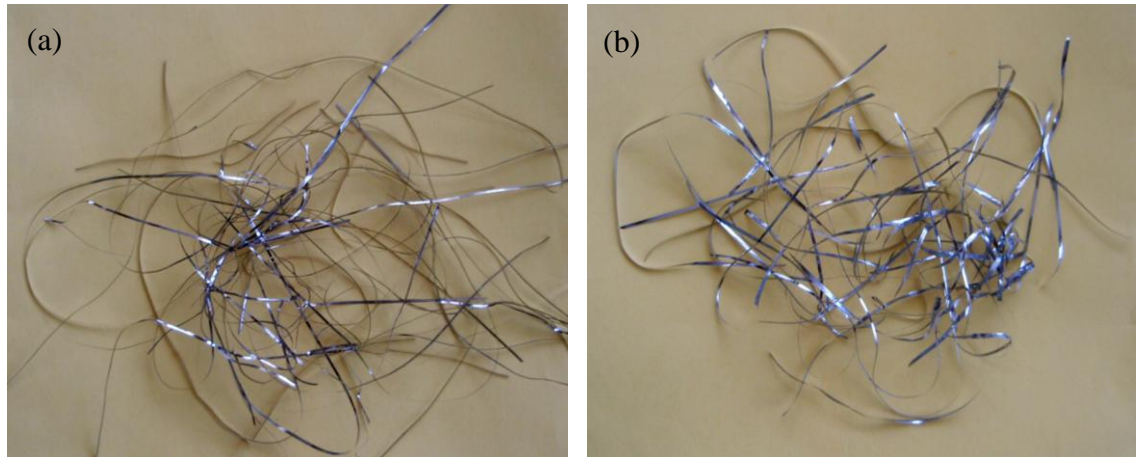


Figura 27. Cintas amorfas obtenidas por la técnica de solidificación ultrarrápida en rueda de cobre:  
(a)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

**Caracterización microestructural:** las cintas amorfas se caracterizaron por Difracción de Rayos X (XRD) como se muestra en la Figura 28, en donde se observa un patrón de difracción característico de una aleación amorfa, ya que no se registran picos de fase cristalina alguna. Posteriormente se realizaron observaciones en el microscopio electrónico de barrido con electrones retrodispersados para estas dos aleaciones.

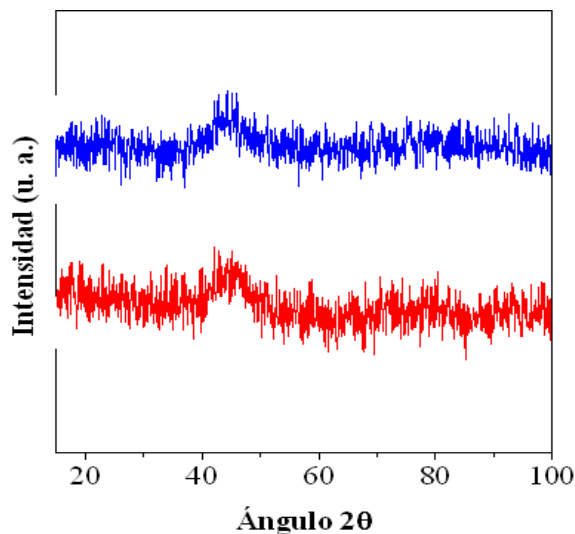


Figura 28. Patrones de difracción de Rayos X de las aleaciones amorfas en forma de cinta:  
(a)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

En las Figuras 29 y 30 se ve claramente la ausencia de contraste superficial, lo cual indica la ausencia de fases cristalinas y confirma la formación de una sola fase amorfa. Este resultado corresponde muy bien con lo observado anteriormente en XRD, y más adelante con los resultados de Análisis Térmico Diferencial (DTA) y análisis Termogravimétrico Magnético (MTGA). Adicionalmente se obtuvo una imagen de TEM para la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Y}_4$  (Figura 31) en la que se ilustra una estructura sin rasgos indicativos que indiquen la presencia de fases cristalinas y un patrón de difracción compuesto de halos difusos, ambas características típicas de las estructuras amorfas.

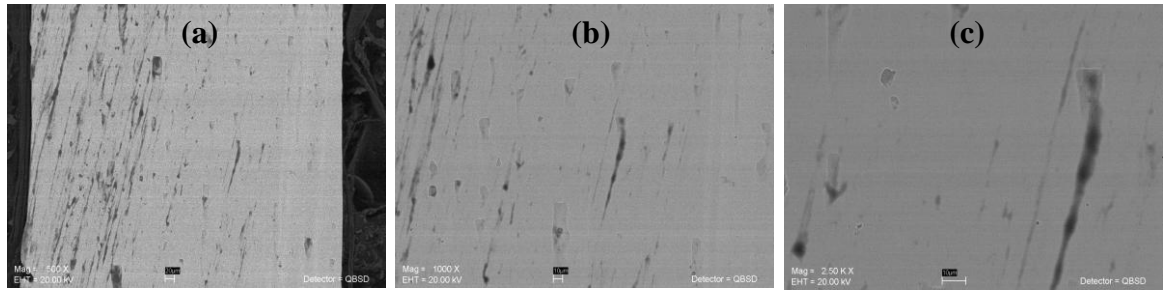


Figura 29. Microscopía electrónica de barrido de la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Ta}_4$ . a) 500x, b) 1000x y c) 2.5kx.

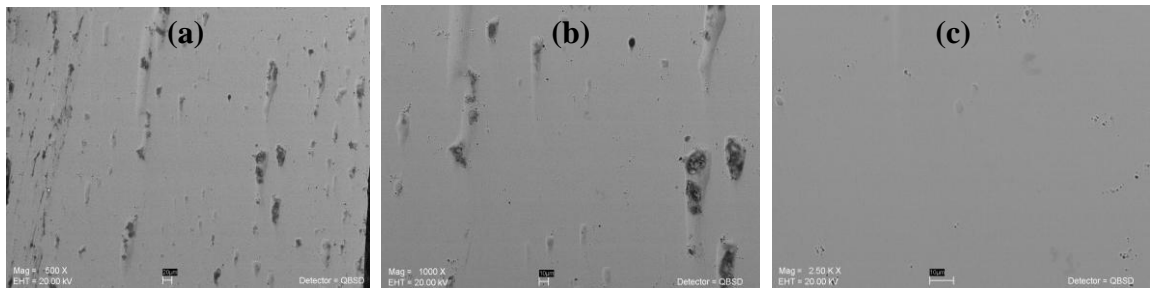


Figura 30. Microscopía electrónica de barrido de la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Y}_4$ . a) 500x, b) 1000x y c) 2.5kx.

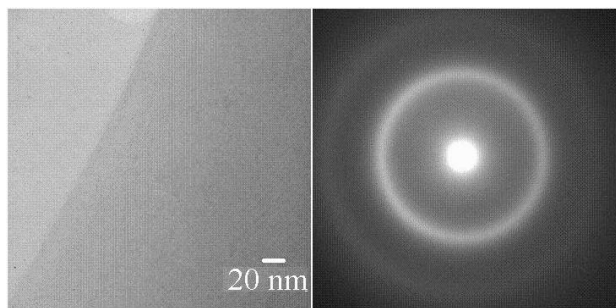


Figura 31. Micrografía TEM de la aleación amorfa  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Y}_4$ .

Posteriormente, se obtuvieron curvas de Análisis Térmico Diferencial (DTA) para las dos aleaciones. En la Figura 32 se muestran claramente las temperaturas de inicio de la

cristalización  $T_x$  y de transición vítrea  $T_g$ , cuyos valores son  $T_x=1129\text{ K}$  y  $T_g=1075\text{ K}$  para la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  (Fig. 32a) y de  $T_x=1167\text{ K}$  y  $T_g=1149\text{ K}$  para la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  (Fig. 32b). Podemos ver que la fase amorfa en las dos aleaciones cristaliza en una sola reacción ya que las curvas presentan un solo pico exotérmico. Además, se puede mencionar que todos los pares atómicos con hierro forman puntos eutécticos cercanos al lado 100 %Fe (cantidades superiores al 79 %Fe, Tabla 4), cuyas composiciones son muy cercanas a las concentraciones de B, Y y Ta de los sistemas en estudio propuestos[127]. Esta proximidad a las composiciones eutécticas permite que los procesos de cristalización ocurran en un solo paso estrecho como se manifiesta en las curvas experimentales correspondientes a las dos aleaciones amorfas en estudio; asimismo se aumenta la estabilidad de la fase líquida a causa de la disminución de la temperatura de liquidus[127], lo cual contribuye al mejoramiento de la GFA[43,130] y en particular a la excelente estabilidad térmica observada en las dos aleaciones amorfas.

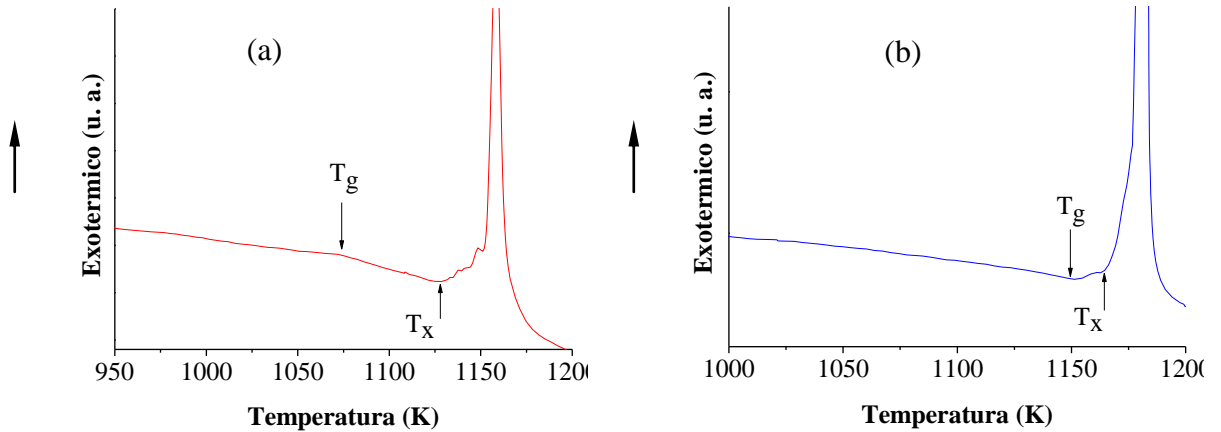


Figura 32. Curvas DTA de las aleaciones amorfas: (a)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ , obtenidas a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ K/min}$ .

Las  $T_x$  observadas en estos dos sistemas son mayores que las reportadas en general para sistemas amorfos base Fe similares[4,131]. La aleación más estable térmicamente es la  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  ya que cristaliza a una temperatura mayor ( $1167\text{ K}$ ). Esta diferencia en la  $T_x$  puede deberse a que el radio atómico del Y es mayor ( $r_Y=0.180\text{ nm}$ [132]) comparado con el radio atómico del Ta ( $r_{\text{Ta}}=0.143\text{ nm}$ [132]). Una mayor diferencia entre los radios atómicos de los pares Fe-M constituyentes de la aleación ( $M=\text{B}, \text{Si}, \text{Ta}, \text{Y}$ ) conllevan a una mayor  $T_x$  debido a una mayor dificultad en el reordenamiento atómico durante los procesos de cristalización que se generan en el subenfriamiento y la cual está directamente promovida por el tamaño del átomo adicionado (Ta, Y)[127]. Esta misma dependencia de la  $T_x$  con el aumento del tamaño atómico del elemento agregado M se ha reportado para aleaciones amorfas  $\text{Fe}_{70}\text{B}_{20}\text{M}_{10}$  ( $M=\text{Cr}, \text{Nb}$  y  $\text{Zr}$ )[133]. Otros reportes describen la variación de la  $T_x$  en aleaciones amorfas Fe-B-Si en función de la adición de átomos aleantes del grupo de metales de transición (como por ejemplo el Mn, Ni y Mo) los cuales mejoran la energía de activación para promover una difusión más controlada de los procesos de

cristalización[134,135]. Adicionalmente la presencia conjunta de átomos grandes (Ta, Y) y pequeños (B, Si) también ayuda a la obstaculización de los procesos de cristalización como consecuencia de una ocupación más eficiente de los sitios intersticiales entre los átomos constituyentes más grandes, lo cual a su vez promueve una mayor densidad de empaquetamiento en el estado líquido, es decir, una fase líquida más estable y por tanto, una GFA mayor. Este efecto benéfico por la adición de átomos grandes y pequeños sobre la GFA y la estabilidad de la fase líquida de aleaciones amorfas base Fe, Cu y Zr se ha reportado ya previamente para el caso de adiciones de Y, B y Si[43,130,41,136]. Según los resultados obtenidos de los sistemas en estudio, estos efectos benéficos también son aplicables a las adiciones de Ta e Y.

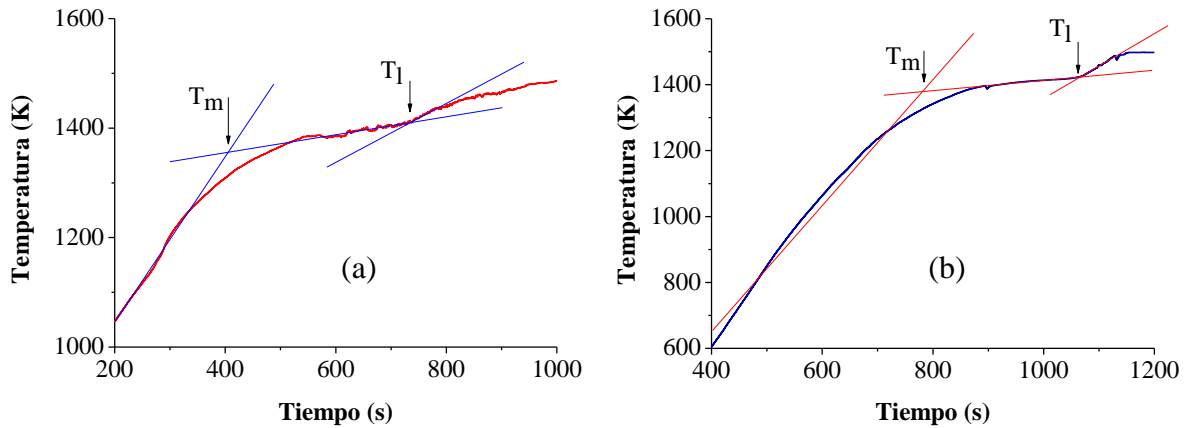


Figura 33. Temperaturas de fusión y de liquidus de las aleaciones: (a)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

La Figura 33 muestra las temperaturas de fusión y de liquidus de cada una de las muestras en curvas de calentamiento directo, cuyos valores fueron de  $T_m=1361\text{ K}$  y  $T_l=1403\text{ K}$  para la aleación con Ta (Fig. 33a) y de  $T_m=1376\text{ K}$  y  $T_l=1420\text{ K}$  para la aleación con Y (Fig. 33b). Por otra parte, la GFA evaluada mediante la región de líquido superenfriado  $\Delta T_x$  y mediante el parámetro  $\gamma$ , resultaron de  $\Delta T_x=54\text{ K}$  y  $\gamma=0.456$  para la aleación con Ta y de  $\Delta T_x=18\text{ K}$  y  $\gamma=0.454$  para la aleación con Y, lo que nos indica una GFA alta para estas dos aleaciones.

La GFA evaluada mediante  $\Delta T_x$  de la aleación con M=Ta resultó superior a la reportada para aleaciones amorfas en forma de cinta similares, como por ejemplo las aleaciones  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{12}\text{B}_4\text{Si}_4$  y  $\text{Fe}_{74}\text{Al}_{14}\text{Ga}_2\text{P}_{12}\text{B}_4\text{Si}_4$  con  $\Delta T_x=46\text{ K}$  y  $\Delta T_x=49\text{ K}$ , respectivamente[5]. Además, es claro ver que la GFA evaluada por los dos métodos resulta ser mayor en la aleación amorfa  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ , por tener valores más altos que la aleación amorfa  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ . La tabla 5 muestra las propiedades térmicas y la GFA de las dos aleaciones amorfas en estudio.

Tabla 5. Estabilidad térmica y GFA de las aleaciones amorfas  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{M}_4$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Y}$ ) obtenidas por la técnica de solidificación ultrarrápida en rueda de cobre:  $T_g$ =Temperatura de transición vítrea,  $T_x$ =Temperatura de inicio a la cristalización,  $T_m$ =Temperatura de fusión,  $T_l$ =Temperatura de liquidus,  $\Delta T_x$ =Región de líquido superenfriado y parámetro  $\gamma$ .

$M$	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_m$ (K)	$T_l$ (K)	$\Delta T_x$ (K)	$\gamma$
Ta	1075	1129	1361	1403	54	0.456
Y	1149	1167	1376	1420	18	0.454

**Propiedades magnéticas:** inicialmente se obtuvieron las curvas de magnetización  $M$  en función del campo aplicado  $H$ . La Figura 34 muestra los ciclos de histéresis para las dos aleaciones amorfas, las cuales presentan los siguientes valores de  $M_s$  y  $H_c$ :  $M_s=0.95\pm 0.12 T$  y  $H_c=6.13\pm 0.2 kA/m$  para la aleación con Ta (Fig. 34a) y de  $M_s=1.55\pm 0.18 T$  y  $H_c=8.06\pm 0.13 kA/m$  para la aleación con Y (Fig. 34b).

El valor de magnetización en la aleación con Y resultó superior a la  $M_s$  de aleaciones FINEMET tipo  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$  y similar a las aleaciones HITPERM tipo  $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ [137], las cuales presentan valores máximos de  $M_s=1 T$  y  $M_s=1.5 T$ , respectivamente; mientras que la aleación con Ta presenta valores de  $M_s$  muy parecidos a los reportados en cintas amorfas similares de  $\text{Fe}_{76}\text{Al}_4\text{P}_{12}\text{B}_4\text{Si}_4$  con  $M_s=0.96 T$ [5] y  $\text{Fe}_{74}\text{Al}_4\text{Ga}_2\text{P}_{12}\text{B}_4\text{Si}_4$  con  $M_s=0.91 T$ [5].

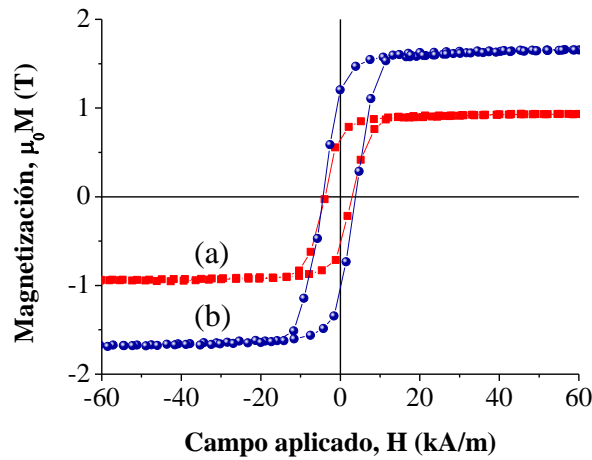


Figura 34. Curvas de  $M(H)$  de las aleaciones amorfas: (a)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

En la Figura 35 se muestran las curvas MTGA que indican claramente las temperaturas de Curie  $T_c$  de las aleaciones amorfas en estudio. Estas  $T_c$  se observan como una pérdida de peso, la cual resulta de la disminución en la atracción magnética entre la muestra y el imán (de  $0.3 T$ ) localizado por debajo de la termobalanza. Estos valores son de  $T_c=586 K$  para la

aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  (Fig. 35a) y de  $T_c=698\text{ K}$  para la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  (Fig. 35b).

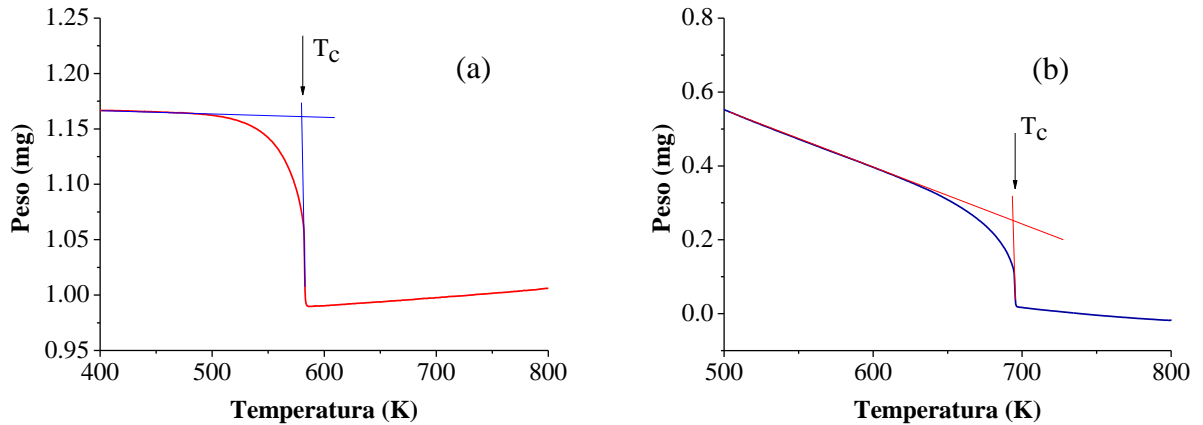


Figura 35. Curvas MTGA de las aleaciones amorfas: (a)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ K/min}$ .

De aquí podemos ver que el comportamiento ferromagnético de la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  se preserva a mayor temperatura. Además, la  $T_c$  de la aleación que contiene Y es mucho mayor que la reportada para aleaciones amorfas similares en forma de cinta, como por ejemplo las aleaciones base Fe de composición  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_4\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Si}_1$  y  $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4$  las cuales presentan valores de  $T_c=602\text{ K}$  y  $T_c=586\text{ K}$ , respectivamente. Sin embargo, estos valores son muy parecidos al valor de  $T_c$  obtenido para la aleación con Ta. El valor alto de la  $T_c$  en la aleación con Y (respecto a la aleación con Ta) está relacionado con el valor de la integral de intercambio  $J_{ex}$  entre los momentos magnéticos de los átomos de Fe, ya que en aleaciones amorfas base Fe-B la  $J_{ex}$  depende precisamente de las distancias interatómicas Fe-Fe[138]. Estas distancias interatómicas Fe-Fe son muy sensibles a la composición y a los esfuerzos internos residuales[138,139]. En nuestro caso, la adición de átomos muy grandes como el Y (con diferencias en los radios atómicos superiores al 30 % con relación al Fe, B y Si, Tabla 5) influye en las distancias a primeros vecinos, incrementando los esfuerzos residuales dentro de la aleación durante los procesos de solidificación ultrarrápida. Estos esfuerzos residuales de mayor intensidad (respecto a la aleación con Ta) también determinan el campo coercitivo mayor observado para  $M=Y$  ( $H_c=8.06\text{ kA/m}$ ) comparado con  $M=Ta$  ( $H_c=6.13\text{ kA/m}$ ) a través del acoplamiento magnetoelástico entre dichos esfuerzos residuales y la magnetostricción de la aleación[127]. Otro efecto por la adición de átomos de diferente tamaño en las aleaciones Fe-B-Si es la variación del orden químico de corto alcance en cada aleación como lo sugiere el modelo estructural propuesto por Miracle[140]. De acuerdo a este modelo, una aleación amorfa con átomos de Fe como solvente y átomos de Ta, Y, Si y B como solutos pueden generar una estructura densa empaquetada eficientemente de clusters atómicos de soluto. La relación en radios atómicos de soluto/solvente determina el número de coordinación de cada soluto (número de átomos que lo rodean) y por lo tanto se puede establecer una composición atómica que se basa

precisamente en este número de coordinación existente entre los átomos constituyentes. Usando el modelo de Miracle para determinar los números de coordinación de los átomos de soluto Ta, Si y B de la cinta amorfa de composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ , se obtuvo valores de 16, 10 y 8, respectivamente, lo que resulta en la composición atómica siguiente: 7.61 %at Ta, 7.61 %at Si, 15.22 %at B y 69.56 %at Fe. Esta composición calculada de dicho modelo resultó muy parecida a la de la aleación con Ta. Por su parte, el cálculo realizado para determinar los números de coordinación de los átomos de soluto Y, Si y B de la cinta amorfa  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ , proporcionó valores de 20, 10 y 8, respectivamente, los cuales efectivamente establecen un orden químico diferente alrededor de los átomos grandes de Ta ó Y. Estos números de coordinación calculados para la aleación con M=Y conllevan a una composición atómica de 6.06 %at Y, 6.06 %at Si, 12.12 %at B y 75.75 %at Fe, la cual también es muy cercana a los contenidos de Fe, Y, B, Si de dicha aleación. Esta variación en el orden de corto alcance puede tener un efecto determinante sobre la  $M_s$  de las aleaciones en estudio tal como ha sido propuesto para las aleaciones amorfas base Fe-B, tanto desde el punto de vista teórico[141] como experimental[142,137].

Posteriormente, se estudiaron las propiedades magnéticas de las aleaciones propuestas en términos de campos magnéticos externos de frecuencia  $f$  variable. Para tal fin se determinaron las curvas espectroscópicas de la permeabilidad compleja ( $\mu^* = \mu_{re} + j\mu_{im}$ ) para cada aleación. Estas curvas describen los mecanismos de magnetización activos a lo largo del intervalo de frecuencias[143]. Por ejemplo, en las curvas correspondientes a la componente real de la permeabilidad  $\mu_{re}(f)$  para ambas aleaciones (Fig. 37), la meseta observada hasta  $f \approx 3 \times 10^3 \text{ Hz}$  representa el abombamiento reversible de las paredes de dominio magnético, por lo que el valor de la permeabilidad relativa  $\mu_r$  correspondiente a esta meseta puede identificarse como la permeabilidad inicial  $\mu_i$  del material[144]. La caída abrupta en la curva  $\mu_{re}(f)$  para valores posteriores de  $f$  corresponde a un proceso de relajación para el cual, las paredes de dominio dejan de moverse en fase con el campo magnético externo aplicado  $H_{ac}$ . La frecuencia a la que la pared de dominio ya no sigue al campo  $H_{ac}$  se conoce como “frecuencia de relajación”,  $f_x$ . Esta  $f_x$  puede ser determinada en el punto máximo de la curva propia a la componente imaginaria de la permeabilidad  $\mu_{im}(f)$  ó en el punto medio en la caída de la curva propia a la componente real de la permeabilidad  $\mu_{re}(f)$ [143].

En la Figura 36a se muestra que la  $\mu_i$  es de 2050 y la frecuencia de relajación  $f_x = 150 \text{ kHz}$  para la aleación amorfa  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ , mientras que en la Figura 36b se muestra que la  $\mu_i$  es de 1270 y la frecuencia de relajación de  $f_x = 10 \text{ kHz}$  para la aleación amorfa  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ . De aquí podemos ver que la aleación con menor permeabilidad inicial es la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ . Esto se debe probablemente a que esta aleación presenta una anisotropía magnética K mayor debido al acoplamiento magnetoelástico, como ya se mencionó en la pagina 52. Como  $\mu_i$  es proporcional al cociente  $M_s/K$ [145], la  $\mu_i$  menor de la aleación con Y sería resultado de una mayor K. Por su parte el ensanchamiento observado en las curvas de  $\mu_{im}(f)$ , de ambas aleaciones indica la existencia de una distribución de las

constantes de tiempo que determinan los valores de  $f_x$ , lo que implica a su vez la presencia de una distribución de longitudes de anclaje para las paredes magnéticas.

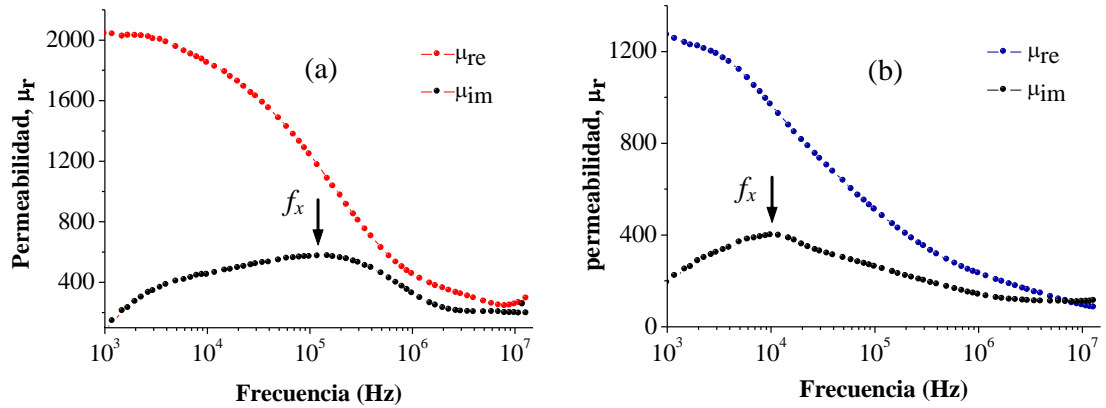


Figura 36. Curvas Espectroscópicas para campo longitudinal  $H_{dc}$  de las aleaciones amorfas: (a)  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$  y (b)  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$  a 0.8V.

En las aleaciones amorfas en estudio también se observó el efecto de magnetoimpedancia ( $MI$ ) a bajas y altas frecuencias (es decir, para  $f \leq 1$  MHz y para  $f > 1$  MHz) respectivamente[146]. La  $MI$  se cuantificó en términos de la variación relativa ( $\Delta Z/Z$ ) de la impedancia  $Z$  con el campo  $H_{dc}$  aplicado a través de la expresión:

$$\frac{\Delta Z}{Z} (\%) = \frac{Z_{H_{dc}=0} - Z_{H_{dc}=sat.}}{Z_{H_{dc}=sat.}} * 100 \quad (14)$$

En las Figuras 37 y 38 se muestra la variación  $\Delta Z/Z$  para ambas aleaciones la cual indica valores máximos de  $\Delta Z/Z=4.7\%$  a  $f=500$  kHz,  $\Delta Z/Z=3.5\%$  a  $f=10$  MHz y  $H_k=7.2$  Oe para la aleación  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$  (Fig. 37); mientras que para la aleación  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$  se observan valores de  $\Delta Z/Z=9.2\%$  a  $f=1$  MHz,  $\Delta Z/Z=3.4\%$  a  $f=13$  MHz y  $H_k=14.4$  Oe (Fig. 38).

El valor de  $H_k$  mayor para la aleación con Y era de esperarse debido a su  $\mu_i$  menor y en consecuencia su alta K como se mencionó anteriormente. La disminución de la impedancia con el campo  $H_{dc}$  aplicado para  $f < f_x$  se debe a que a estas frecuencias, el efecto piel no es importante y por tal razón los dominios magnéticos en el material son fácilmente direccionados paralelamente al  $H_{dc}$  aplicado. Por su parte, el máximo observado para  $f > f_x$  en función del campo  $H_{dc}$  aplicado se debe a que a estos valores de frecuencia la corriente eléctrica que atraviesa el material es confinada hacia la superficie del material produciendo el efecto conocido como efecto piel y en consecuencia se produce un aumento en la impedancia del material como lo describe la ecuación 13. En este caso el campo magnético



necesario para orientar los dominios magnéticos paralelamente al campo  $H_{dc}$  aplicado se conoce como campo de anisotropía ( $H_k$ ).

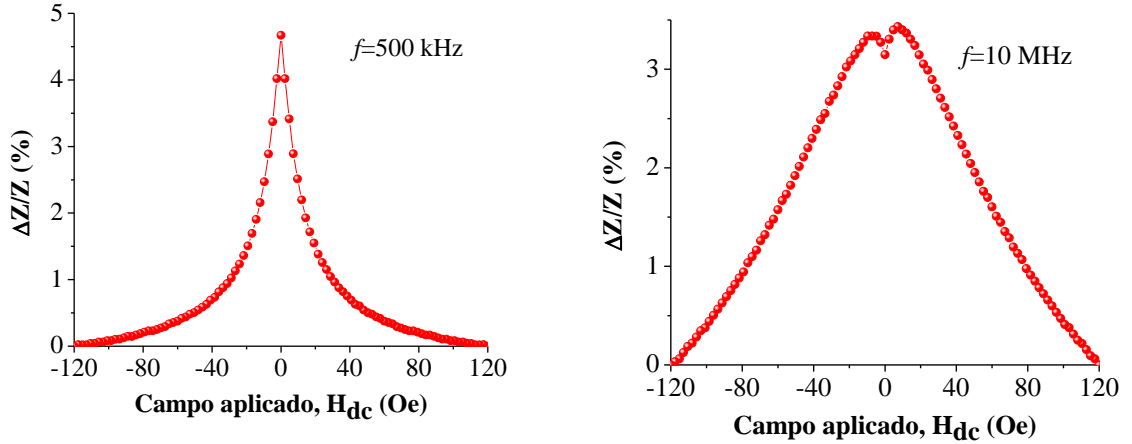


Figura 37. Curvas de MI a baja y alta frecuencia para la aleación amorfa  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$ .

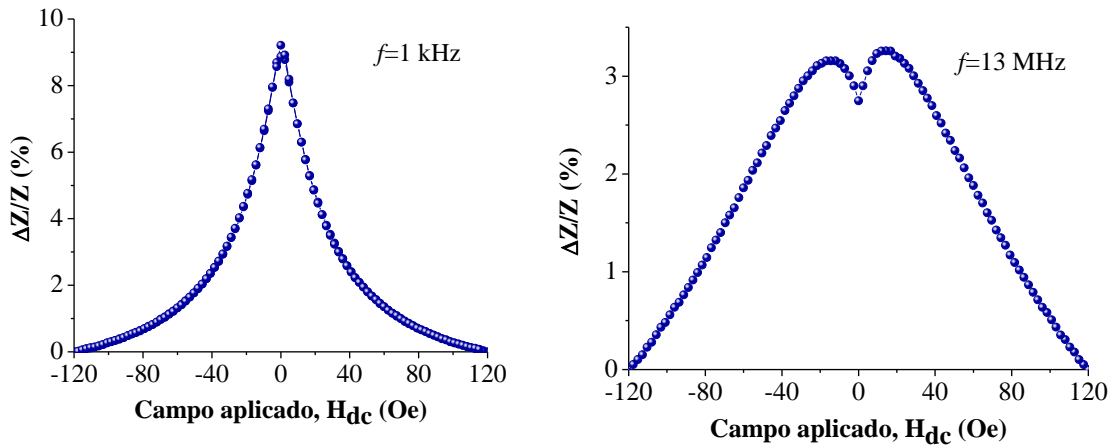


Figura 38. Curvas de MI a baja y alta frecuencia para la aleación amorfa  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ .

Además, la disminución de  $\Delta Z/Z$  a frecuencias altas (para las dos aleaciones) se debe a que la impedancia  $Z$  de un conductor magnético de sección transversal rectangular esta dada por[145]:

$$Z = R + jX \quad (15)$$

Dónde  $R$  y  $X$  son la impedancia real e imaginaria, respectivamente, y  $j = \sqrt{-1}$ . Por su parte, a frecuencias bajas la impedancia normalizada a la resistencia  $R_{dc}$  da como resultado ecuaciones para la parte real e imaginaria de la siguiente forma:

$$\frac{R}{R_{dc}} = 1 + \frac{\theta^4}{45} \quad (16)$$

$$\frac{X}{R_{dc}} = \frac{\theta^2}{3} \quad (17)$$

mientras que a frecuencias altas la impedancia normalizada a la resistencia  $R_{dc}$  da como resultado la ecuación siguiente:

$$\frac{R}{R_{dc}} = \frac{X}{R_{dc}} = \frac{a}{\delta} \quad (18)$$

Donde  $\theta$  está dada por:

$$\theta = \sqrt{2} \frac{a}{\delta} \quad (a \text{ es el valor medio del espesor de la cinta}) \quad (19)$$

En consecuencia, a frecuencias bajas  $R$  es proporcional a “ $a^4$ ” y  $X$  es proporcional a “ $a^2$ ”, mientras que a frecuencias altas  $R = X$  y proporcionales a “ $a$ ”[145]. De aquí, se puede observar que la  $MI$  de un material magnético depende del espesor de la muestra y en consecuencia, a frecuencias bajas el valor de  $\Delta Z/Z$  es mayor, como lo observado para las aleaciones en estudio. Por su parte, el valor de  $\Delta Z/Z$  mayor observado para la aleación con Y a  $f < f_x$  se debe a que la adición de este elemento incrementa los esfuerzos residuales en la aleación haciendo que la  $\mu_i$  disminuya y en consecuencia se produzca este aumento en la  $\Delta Z/Z$ . Un resumen de las propiedades magnéticas observadas se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades magnéticas de las aleaciones amorfas  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}M_4$  ( $M=Ta, Y$ ) obtenidas por la técnica de solidificación ultrarrápida en rueda de cobre:  $M_s$ =Magnetización de saturación,  $H_c$ =Campo coercitivo,  $T_c$ =Temperatura de Curie,  $\mu_i$ =Permeabilidad magnética inicial,  $f_x$ =Frecuencia de relajación y cociente  $\Delta Z/Z$ =Magnetoimpedancia.

$M$	$\mu_0 M_s$ (Tesla)	$H_c$ (kA/m)	$T_c$ (K)	$\mu_i$	$f_x$ (kHz)	$\Delta Z/Z$ (%)	$\Delta Z/Z$ (%)
Ta	0.95 ±0.12	6.13 ±0.20	586 ±8	2050	150	4.7 (500 kHz)	3.5 (10 MHz)
Y	1.55 ±0.18	8.06 ±0.13	698 ±6	1270	10	9.2 (1 MHz)	3.4 (13 MHz)

Las cintas se sometieron a ensayos de microdureza Vickers  $H_v$ , de los cuales se obtuvieron valores de  $H_v=1356 \pm 50 \text{ Kg/mm}^2$  ( $13.30 \pm 0.49 \text{ GPa}$ ) para la aleación con Ta y de  $H_v=1149 \pm 60 \text{ Kg/mm}^2$  ( $11.27 \pm 0.59 \text{ GPa}$ ) para la aleación con Y. Estos valores de  $H_v$  son muy superiores a los valores reportados para algunos aceros grado herramienta tipo A2, M2 y D2, los cuales presentan durezas de  $H_v=832 \text{ Kg/mm}^2$  ( $8.16 \text{ GPa}$ ),  $H_v=746 \text{ Kg/mm}^2$  ( $7.32$

GPa) y  $H_v=720 \text{ Kg/mm}^2$  (7.06 GPa), respectivamente[147]. Además, estas durezas resultaron también más altas respecto a las reportadas para cintas amorfas de composición similar  $\text{Fe}_{78.5}\text{Mn}_8\text{Al}_{12}\text{Y}_{1.5}\text{B}_{10}$ , cuyo valor fue de  $H_v=760 \text{ Kg/mm}^2$  (7.45 GPa)[148]. Estos resultados favorables de  $H_v$  en ambas aleaciones superan incluso los de aleaciones amorfas base FeBSi con Cr, la cual presentó un valor de  $H_v=1266 \text{ Kg/mm}^2$  (12.41 GPa)[149].

El aumento en la dureza Vickers registrado en las dos aleaciones amorfas en estudio (+8.4 % y +27.9 % para M=Y y Ta, respectivamente, comparado con el valor de  $H_v=1060 \text{ Kg/mm}^2$  (10.39 GPa) reportado para la aleación amorfa  $(\text{Fe-B-Si})_{96}\text{Nb}_4$ [150]) puede ser consecuencia de los enlaces fuertes formados entre los elementos constituyentes, como lo sugiere los valores negativos altos en la entalpía de mezclado entre los pares atómicos constituyentes. Por su parte, la resistencia a la tracción  $\sigma_u$  fue de  $4.44\pm 0.16 \text{ GPa}$  y  $3.76\pm 0.19 \text{ GPa}$  para la aleación con Ta y Y, respectivamente. Estos valores de resistencia fueron determinados mediante la hipótesis de que la  $\sigma_u$  es aproximadamente igual a 1/3 de la dureza como lo expresa la siguiente ecuación[172]:

$$\sigma_u \approx \frac{H_v}{3} \quad (20)$$

**3.2.2. Aleaciones amorfas en forma de microalambre y microhilo recubierto con vidrio.** Se obtuvieron microalambres amorfos con las composiciones  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  por medio de la técnica de solidificación ultrarrápida de temple en baño de agua giratoria para obtener microalambres de  $140 \mu\text{m}$  de diámetro (Figs. 39a y 40), los cuales se obtuvieron bajo los siguientes parámetros: velocidad de tambor de 260 RPM, ángulo de inyección de  $30^\circ$ , presión de inyección de 4.25 bar (61.6 Psi) y un diámetro de orificio de inyección en el crisol de  $130 \mu\text{m}$ .



Figura 39. Aleaciones amorfas de composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ : (a) Microalambre obtenido por la técnica de temple en baño de agua giratoria y (b) Microhilo recubierto con vidrio obtenido por la técnica de Taylor Ulitovsky (Fotografías obtenidas en microscopio óptico a 20x aumentos).

También se obtuvieron microhilos amorfos recubiertos con vidrio con la composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  por medio de la técnica Taylor-Ulitovsky, a una velocidad de  $200 \text{ m/min}$  (Fig. 39b) y cuyos diámetros de núcleo metálico y de vidrio fueron de  $\phi_{\text{int}}=16 \mu\text{m}$  y  $\phi_{\text{ext}}=48 \mu\text{m}$ , respectivamente. Cabe mencionar que no fue posible obtener microhilos recubiertos con vidrio de la aleación con  $\text{M}=\text{Y}$ , por dificultades en el proceso.

El microalambre con  $\text{M}=\text{Ta}$  presentó un buen lustre metálico, lo que indica la ausencia de óxidos superficiales a causa del contacto con el agua (Fig. 39a), mientras que la aleación amorfa con  $\text{M}=\text{Y}$  presentó una superficie opaca indicativa de la oxidación por el contacto con el agua y que corresponde principalmente a óxidos de Y, ya que este elemento tiene una mayor capacidad para generar óxidos, comparado con el Ta (Fig. 40).

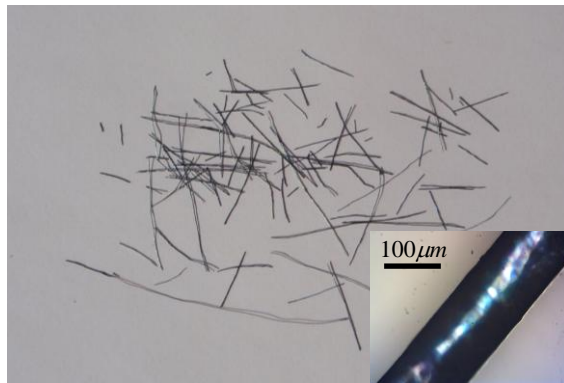


Figura 40. Aleación amorfa de composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  en forma de microalambre obtenido por la técnica de temple en baño de agua giratoria (Fotografía obtenida en microscopio óptico a 20x aumentos).

**Aleaciones de composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ :** las curvas de magnetización  $M$  en función del campo aplicado  $H$  obtenidas mediante el método de inducción se ilustran en la Figura 41. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: Para la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  se observaron valores de  $M_s$  y  $H_c$  de  $M_s=1.00 \text{ T}$  y  $H_c=31 \text{ A/m}$  para el microalambre (Fig. 41a) y  $M_s=1.27 \text{ T}$  y  $H_c=99.5 \text{ A/m}$ , para el microhilo recubierto con vidrio (Fig. 41b). Los dos tipos de alambres amorfos muestran valores extremadamente bajos de  $H_c$ , los que indican la enorme suavidad magnética de estas aleaciones, resultado de la presencia de una fase amorfa única.

El ciclo de histéresis del microhilo recubierto de vidrio es biestable (forma totalmente cuadrada)[151,152]. Esto se atribuye al hecho de que estos alambres amorfos presentan una estructura de dominio simple con un único eje fácil de magnetización longitudinal, el cual determina el proceso de magnetización vía el desanclaje y propagación de una única pared magnética[151], promoviendo así un ciclo de histéresis de forma rectangular como se ilustra en la Figura 42.

La longitud de prueba usada fue  $1.5\text{ cm}$ , lo que es suficiente para observar el fenómeno de biestabilidad en los microhilos recubiertos con vidrio, ya que para estos alambres amorfos es necesaria una longitud de alrededor de  $2\text{ mm}$  para observar el comportamiento biestable[153,154]. Por su parte, el microalambre no presenta este comportamiento de biestabilidad (Fig. 41a) debido a que la longitud mínima necesaria para observar este fenómeno en los microalambres es de alrededor de  $6\text{ cm}$  para que se presente la estructura de monodominio necesaria para el comportamiento biestable[153,154] y la longitud de microalambre utilizada en este caso fue de  $1.5\text{ cm}$ .

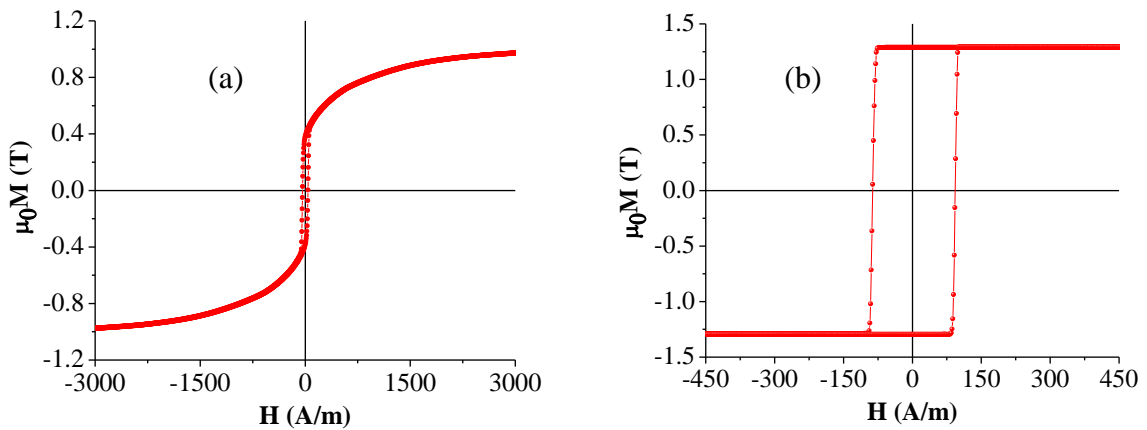


Figura 41. Curvas de  $M(H)$  de la aleación amorfa  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ : (a) En forma de microalambre y (b) En forma de microhilo recubierto con vidrio.

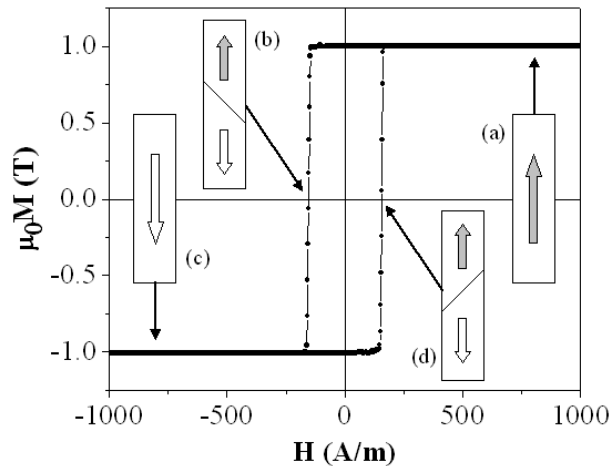


Figura 42. Representación del proceso de biestabilidad en un microhilo base FeBSi: (a) Núcleo magnetizado en dirección positiva con rotación de sus dominios magnéticos radiales externos en dirección al campo magnético externo aplicado, (b) Inversión del núcleo por el desanclaje y propagación de la pared única de dominio magnético, (c) Núcleo magnetizado en dirección negativa con rotación de sus dominios magnéticos radiales externos en dirección al campo magnético externo aplicado y (d) Inversión del núcleo por el desanclaje y propagación de la pared de dominio magnético.

Posteriormente, se determinó el comportamiento espectroscópico de la permeabilidad compleja  $\mu^* = \mu_{re} + j\mu_{im}$  en función de la frecuencia para las mismas aleaciones FeBSiTa (Fig. 43). Estas curvas describen los mecanismos de magnetización activos a lo largo del intervalo de frecuencias[143]. La meseta inicial de la curva de  $\mu_{re}(f)$  hasta  $f \approx 10^3$  Hz del microalambre (Fig. 43a) representa el abombamiento reversible de las paredes de dominio magnético, por lo que en este intervalo de frecuencias la  $\mu_{re} = 16750$  corresponde a la permeabilidad inicial  $\mu_i$  del material[144]. Por su parte, la caída en la curva  $\mu_{re}(f)$  para  $f > 10^3$  Hz refleja un proceso de relajación para el cual las paredes de dominio dejan de moverse en fase con el campo magnético externo aplicado  $H_{ac}$ . La  $f_x$  para este proceso se determinó en  $f_x = 3.5$  kHz.

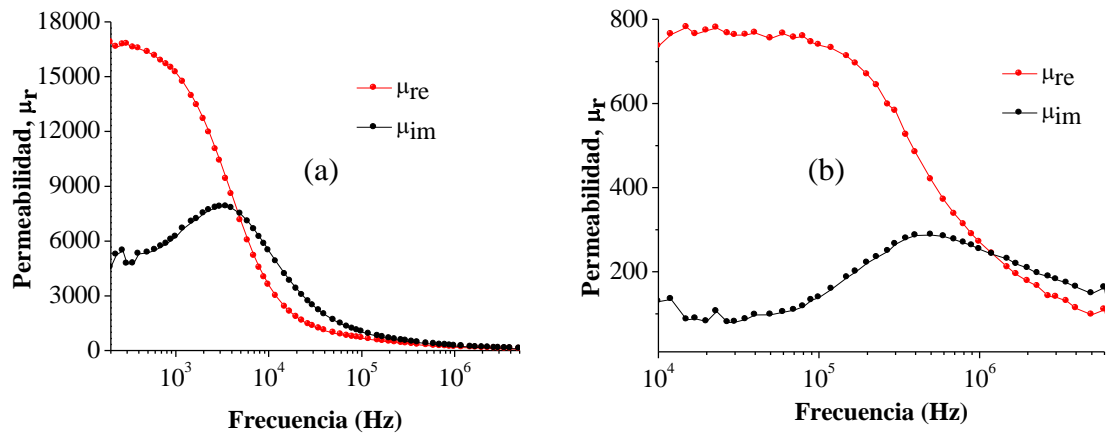


Figura 43. Curvas espectroscópicas en campo longitudinal de la aleación amorfa  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$ : (a) En forma de microalambre y (b) En forma de microhilo recubierto con vidrio, ambas a 1V.

Posteriormente, para el microhilo recubierto con vidrio se observa una dinámica de magnetización similar con  $\mu_i = 770$  y  $f_x = 500$  kHz (Fig. 43b). La  $f_x$  es mayor en el microalambre recubierto con vidrio debido a que la longitud de los dominios magnéticos es mucho menor comparada con la longitud de los dominios magnéticos del microalambre, lo que les permite una mayor respuesta al campo magnético externo aplicado  $H_{ac}$  y por consiguiente la relajación se produce a una mayor frecuencia. La considerable disminución en la  $\mu_i$  observada en el microhilo se debe a su anisotropía  $K$  mayor causada por el aumento considerable en los esfuerzos residuales que imprime la capa de vidrio sobre el microhilo.

Se observó también el efecto de magnetoimpedancia a frecuencias de  $f = 1$  MHz y  $f = 5$  MHz para la aleación con Ta y  $f = 1$  MHz y  $f = 13$  MHz para la aleación con Y. En las Figuras 44 y 45 se muestra la variación de la impedancia en los dos tipos de alambres amorfos. Las variaciones de  $\Delta Z/Z$  para el microalambre indican un valor máximo de hasta  $\Delta Z/Z = 19\%$  a  $f = 1$  MHz (Fig. 44a) y de  $\Delta Z/Z = 11.2\%$  a  $f = 5$  MHz con un  $H_k = 4.8$  Oe (Fig. 44b). Por su parte, de la curva de  $\Delta Z/Z$  correspondiente a la aleación en forma de microhilo recubierto con vidrio se observan valores de  $\Delta Z/Z = 0.14\%$  a  $f = 1$  MHz (Fig. 45a) y  $\Delta Z/Z = 1.13\%$  a  $f = 13$

*MHz* (Fig. 45b). De aquí podemos ver que el microalambre presenta variaciones más altas de la impedancia a ambas frecuencias con valores de 19 % y 11.2 % comparado con los valores reportados para aleaciones  $Fe_{77.5}B_{15}Si_{7.5}$  de 17 % a 3 *MHz* y 5 % a 9 *MHz*[155]. La disminución observada en el efecto de *MI* a ambas frecuencias en el microhilo puede ser descrita de la siguiente manera.

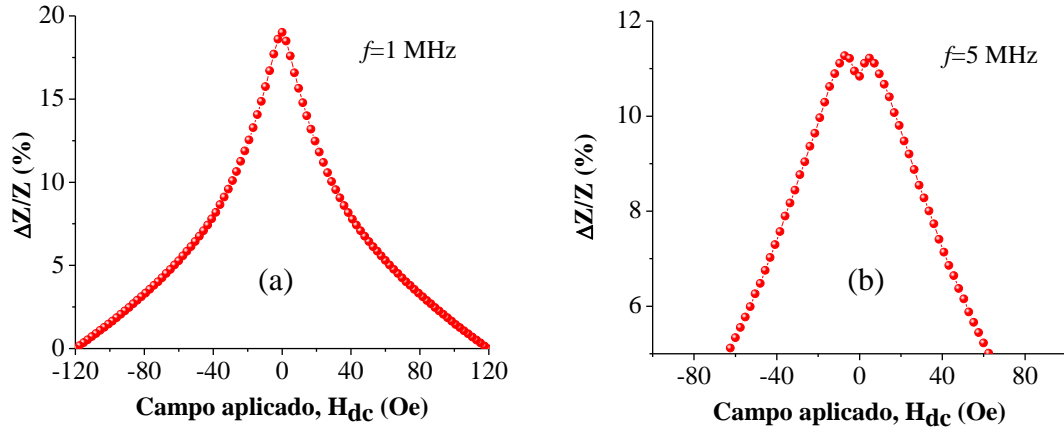


Figura 44. Curvas de MI para la aleación amorfa  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$  en forma de microalambre.

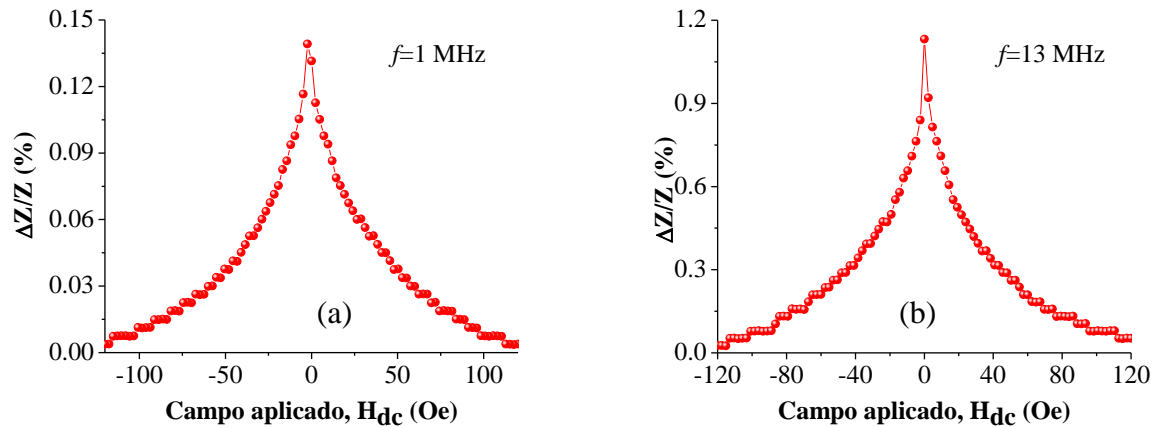


Figura 45. Curva de MI para la aleación amorfa  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$  en forma de microhilo recubierto con vidrio.

La impedancia  $Z$  de un conductor magnético de sección transversal circular está dada por[156]:

$$Z = \frac{R_{dc} kt j_0(kt)}{2J_1(kt)} \quad (21)$$

Donde  $R_{dc}$  es la resistencia eléctrica del conductor,  $t$  el radio del conductor y  $J_0$  y  $J_1$  son funciones de Bessel. Por su parte,  $k$  está dada por:

$$k = \frac{(1+j)}{\delta} \quad (22)$$

Donde  $j = \sqrt{-1}$  y  $\delta$  la profundidad de piel en un medio magnético con permeabilidad circunferencial[157] (ver ecuación 13).

Inicialmente de la ecuación 21 se puede observar que la  $Z$  de un material magnético depende del radio de la muestra  $t$ . En consecuencia, una reducción en el  $t$  conlleva a una disminución en la respuesta de  $MI$ , por lo que la reducción considerable en la  $\Delta Z/Z$  observada para los microhilos es consecuencia directa de la marcada disminución en el radio de los hilos. Además, la  $MI$  depende también de la  $\delta$  y ésta de la  $\sigma$  ( $\sigma=RA/L$ , donde  $R$  es la resistencia,  $A$  el área transversal y  $L$  la longitud). Por lo tanto, la reducción en la  $\sigma$  causada por la disminución de  $A$  a expensas de la reducción en el  $t$  del microhilo comparado con el microalambre conlleva a un aumento en la  $\delta$  y por ende una disminución en  $k$  la cual finalmente produce una disminución mayor en la  $Z$  del material.

**Aleaciones de composición  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ :** la Figura 46 muestra la curva de magnetización  $M$  en función del campo aplicado  $H$  para el microalambre de composición  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$  y para la cual se obtienen valores de  $M_s=1.32 T$  y  $H_c=109 A/m$ .

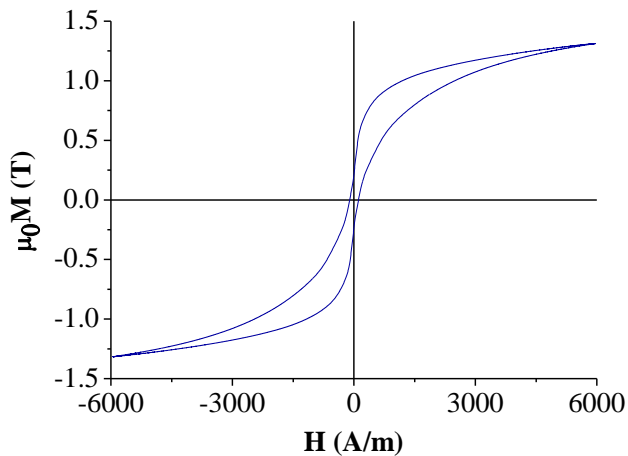


Figura 46. Curva de  $M(H)$  de la aleación amorfa  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$  en forma de microalambre.

El valor bajo de  $H_c$  indica la presencia de una fase amorfa. Por su parte, el valor de magnetización del microalambre resultó superior comparado con el valor reportado para los



microalambres de composición  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  con  $M_s=0.8 \text{ T}$ [158]. Este microalambre no presenta biestabilidad debido a que la longitud mínima necesaria para observar este fenómeno es de alrededor de  $6 \text{ cm}$  [153,154] y la longitud de microalambre utilizada en este caso fue de  $1.5 \text{ cm}$ .

Posteriormente, se determinaron las curvas espectroscópicas de las componentes real e imaginaria  $\mu_{re}$  y  $\mu_{im}$ , de la permeabilidad en función de la frecuencia (Fig. 47) las cuales describen los mecanismos de magnetización activos a lo largo del intervalo de frecuencias[143]. En este caso se obtuvieron los parámetros siguientes:  $\mu_i=4650$  y  $f_x=9 \text{ kHz}$ . De aquí podemos ver que esta aleación presenta un valor muy bajo de  $\mu_i$  en comparación con el microalambre con  $M=\text{Ta}$  ( $\mu_i=16750$ ), lo cual puede atribuirse a una anisotropía magnética  $K$  mayor. Este aumento en la anisotropía  $K$  (comparado con el alambre amorfo  $\text{FeBSiTa}$ ) coincide muy bien con el valor alto de  $H_c$  observado de la curva  $M\text{-}H$  ( $109 \text{ A/m}$ ). El origen de la  $K$  está en el acoplamiento magnetoelástico entre los esfuerzos residuales y la magnetostricción ( $\lambda_s > 0$ ), lo que indica que los esfuerzos residuales son más intensos en la aleación con  $M=\text{Y}$ . Este efecto puede atribuirse al radio atómico mayor del  $\text{Ta}$ , el cual proporciona esfuerzos más intensos en la distribución atómica y por consiguiente una mayor contribución magnetoelástica a la anisotropía  $K$ .

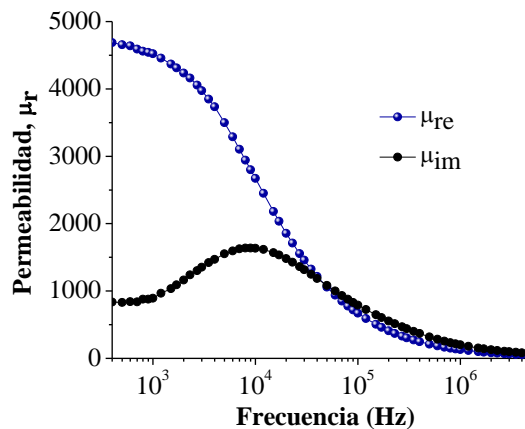


Figura 47. Curvas espectroscópicas en campo longitudinal de la aleación amorfa  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  en forma de microalambre a  $1 \text{ V}$ .

Para este microalambre, se observó también el efecto de magnetoimpedancia  $MI$ , a bajas y altas frecuencias ( $f \leq 1 \text{ MHz}$  y  $f > 1 \text{ MHz}$ , respectivamente)[146]. En la Figura 48 se muestra la variación de la impedancia. La curva indica valores máximos de  $\Delta Z/Z=40.7 \%$  a  $f=500 \text{ kHz}$  (Fig. 48a) y de  $\Delta Z/Z=40.9 \%$  a  $f=10 \text{ MHz}$  con un  $H_k=7.2 \text{ Oe}$ (Fig. 48b). De aquí podemos ver que el microalambre con  $M=\text{Y}$  presenta variaciones más altas de la impedancia a baja y alta frecuencia ( $40.7 \%$  y  $40.9 \%$ , respectivamente) comparado con el microalambre con  $M=\text{Ta}$  ( $19 \%$  y  $11.2 \%$ , respectivamente) y con el microhilo con  $M=\text{Ta}$  ( $0.14 \%$  y  $1.13 \%$ , respectivamente). Los valores altos en la  $\Delta Z/Z$  observados se deben a

que una disminución ó aumento en el radio  $t$  del microalambre conlleva a una deducción ó incremento en la impedancia como se describió en la pagina 63.

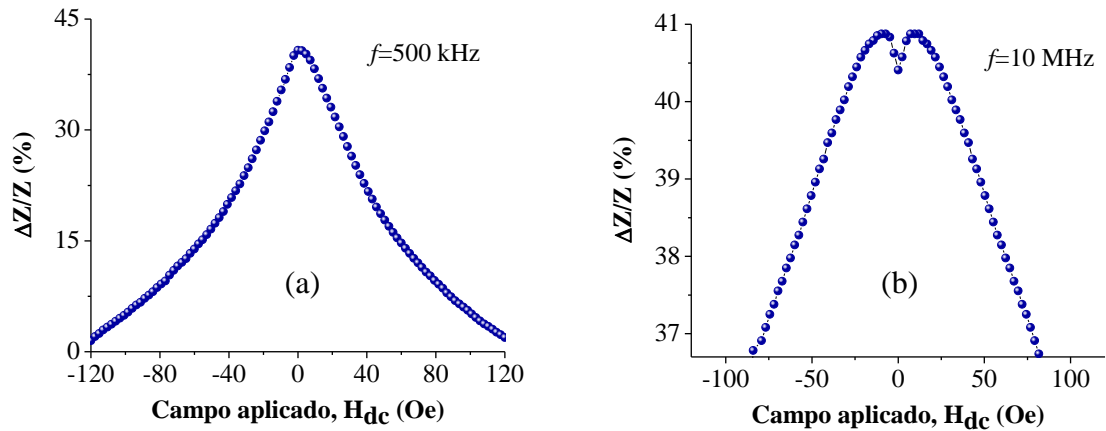


Figura 48. Curvas de MI a baja y alta frecuencia para la aleación amorfa  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  en forma de microalambre.

**3.2.3. Aleaciones en forma de cilindro.** Las aleaciones en forma de cilindro de composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  fueron obtenidas por la técnica de inyección en molde de cobre en una atmósfera de helio para evitar al máximo la oxidación de las muestras. Para la fabricación de los cilindros se diseñó y construyó en los talleres y laboratorios del IIM un sistema de cobre macizo enfriado con agua en su parte externa, el cual está provisto en su centro de un molde de cobre cónico con un orificio central en el cual se aloja el metal fundido inyectado y que puede ser retirado y abierto después de la inyección (Fig. 49). En este sistema pueden ser utilizados moldes con orificios internos de diferente diámetro. Como resultado del proceso de colado se obtuvieron cilindros con diámetros de 3 mm y hasta 5 cm de longitud en ambas aleaciones, como se muestran en la Figura 50.

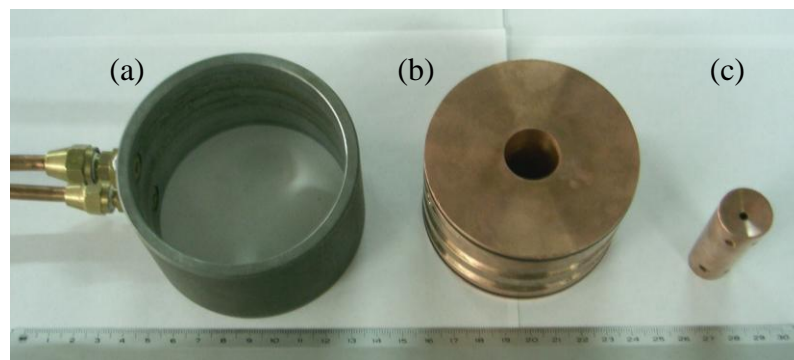


Figura 49. Sistema de cobre macizo enfriado con agua diseñado y construido para la obtención de los cilindros metálicos: (a) Camisa, (b) Masa de cobre y (c) Molde de cobre cónico.

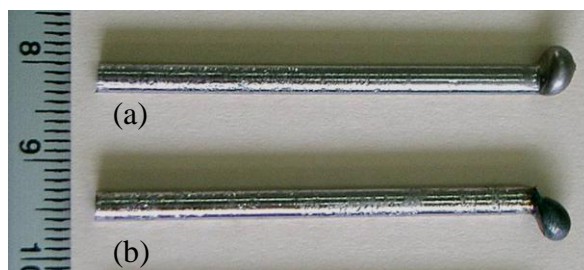


Figura 50. Aleaciones compuestas en forma de cilindro obtenidas por la técnica de colado en molde de cobre: (a)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

**Caracterización microestructural:** las aleaciones presentan superficies lisas y buen lustre metálico indicativo de una adecuada protección (atmósfera inerte) y de la presencia de fase amorfa. Inicialmente, los cilindros se caracterizaron por Difracción de Rayos X como se muestra en la Figura 51, en donde para la aleación con  $M=\text{Ta}$  (Fig. 51a) se observa la presencia de un pico localizado a un ángulo  $2\theta=45.07^\circ$ , el cual corresponde al plano (201) de fase cristalina  $\text{Fe}_{42}\text{Ta}_{58}$  (PCPDF#00-012-0604).

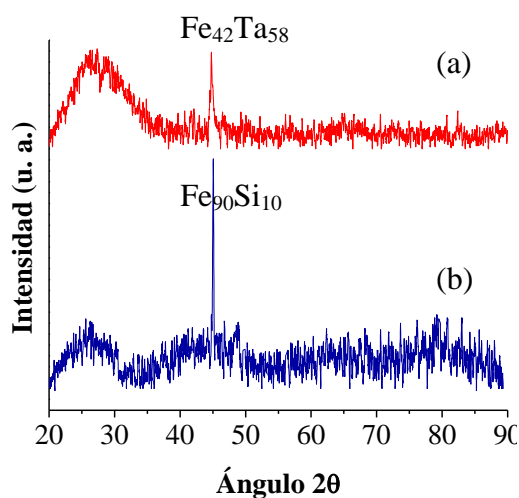


Figura 51. Patrones de difracción de Rayos X de las aleaciones amorfas en forma de cilindro de diámetro 2 mm: (a)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

Por su parte, para la aleación con  $M=\text{Y}$  (Fig. 51b) se observa la presencia de un pico localizado a un ángulo de  $2\theta=45.13^\circ$ , el cual corresponde al plano (110) de la fase cristalina  $\text{Fe}_{90}\text{Si}_{10}$  (PCPDF#00-038-1397). Los picos cristalinos en ambos difractogramas están sobrepuestos al patrón característico de la fase amorfa, por lo que para estas aleaciones se tiene un material compuesto amorfo-cristalino.

Posteriormente se realizaron observaciones en el microscopio electrónico de barrido para estas dos aleaciones compuestas utilizando electrones retrodispersados. En la Figura 52 (M=Ta) se observa la presencia de dos fases claramente distinguibles por su contraste: una fase minoritaria de color blanco con morfología de grano equiaxial y dendrítica característica de las fases cristalinas[159], mientras que en la Figura 53 (M=Y) se observa una fase minoritaria oscura con morfología de grano tipo dendrita, la cual aparece embebida en una matriz mayoritaria sin contraste que puede asociarse a la fase vítrea, ya que no presenta características morfológicas específicas. Este resultado corresponde bien con lo observado en el análisis XRD el cual indica precisamente una fase mayoritaria amorfa.

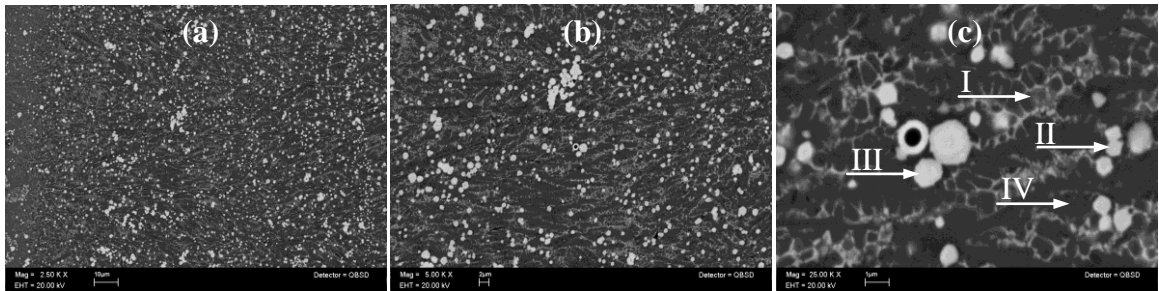


Figura 52. Microscopia electrónica de barrido de la aleación  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$ . a) 2.5kx, b) 5kx y c) 25kx.

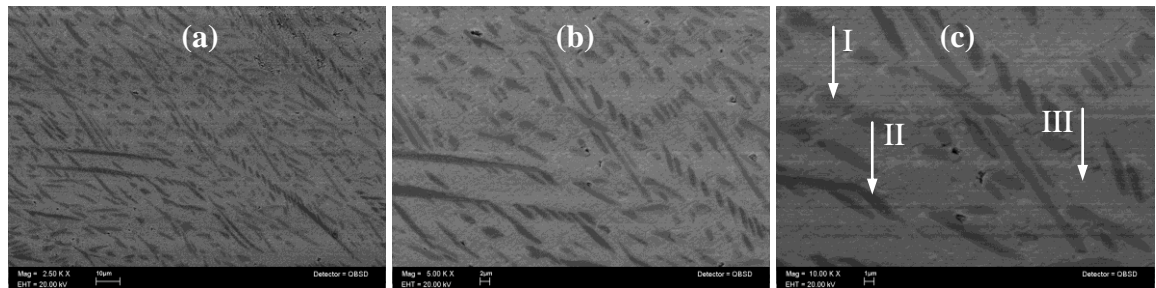


Figura 53. Microscopia electrónica de barrido de la aleación  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ . a) 2.5kx, b) 5kx y c) 10kx.

En la aleación compuesta con M=Ta (Fig. 52) se observan adicionalmente cuatro regiones diferentes (I, II, III y IV). Las regiones I, II y III pueden asociarse con las fases cristalinas  $Fe_{42}Ta_{58}$ ,  $Fe_{34}Ta_{66}$  y  $Fe_{23.6}Ta_{76.4}$ , respectivamente, mientras que la región IV no presenta rasgos característicos de las fases cristalinas (forma globular o dendrítica, por ejemplo) por lo que se le asocia con una fase amorfas Fe-B-Si-Ta con contenidos de Fe, Ta y Si aproximados de 92.5 %at, 0.5 %at y 7 %at, respectivamente, según mediciones de composición EDS. Las fases cristalinas  $Fe_{34}Ta_{66}$  y  $Fe_{23.6}Ta_{76.4}$  no fueron observadas en los análisis por difracción de rayos X probablemente porque estas fases están en cantidades menores a las que pueden ser detectadas por la técnica de XRD (hasta 6 %). Complementariamente, las imágenes de la aleación compuesta con M=Y (Fig. 53) indican la presencia de dos fases cristalinas minoritarias (I y II) esparcidas en la fase amorfa mayoritaria (III). Las fases cristalinas presentan una variación en el contenido de hierro y se

les puede identificar como fases cristalinas  $\alpha$ -Fe(Si) del tipo  $\text{Fe}_{97}\text{Si}_3$  y  $\text{Fe}_{90}\text{Si}_{10}$ [160,161], respectivamente; mientras que la fase amorfa presenta contenidos de Fe, Y y Si de 85 %at, 6 %at y 9 %at, respectivamente, según mediciones de EDS.

Adicionalmente se obtuvieron imágenes de TEM de un corte de sección transversal en la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  mostrando las dos fases de la estructura compuesta (Figs. 54 y 55).

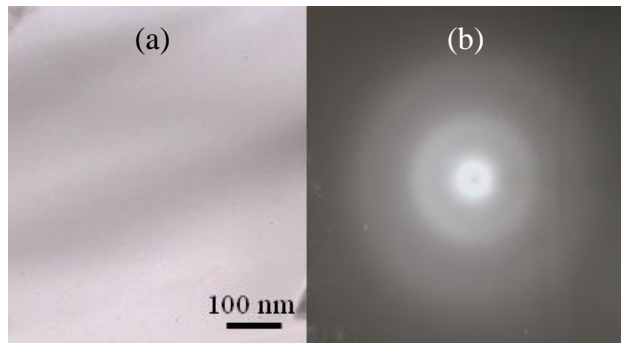


Figura 54. Micrografía TEM de la fase amorfa en la aleación compuesta  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ : (a) Campo claro mostrando la ausencia de fase cristalina y (b) Patrón de difracción mostrando únicamente halos difusos de la fase vítrea.

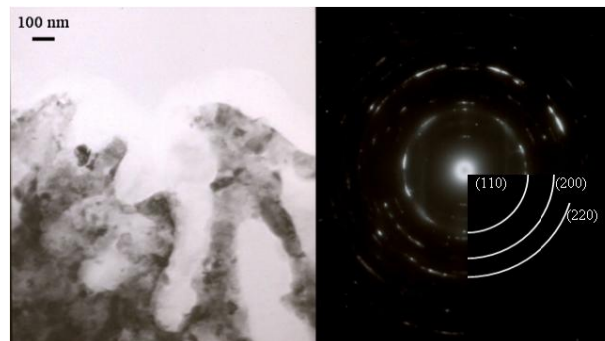


Figura 55. Micrografía TEM de la fase cristalina en la aleación compuesta  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ : (a) Campo claro mostrando la presencia de la fase cristalina  $\alpha$ -Fe(Si) en forma de dendritas y (b) Patrón de difracción indexado mostrando los planos (110), (200) y (220) de la fase  $\text{Fe}_{90}\text{Si}_{10}$ .

La imagen en la Figura 54a ilustra una estructura amorfa sin rasgos que indiquen la presencia de fases cristalinas, mientras que en la Fig. 54b se observa el patrón de difracción correspondiente compuesto de halos difusos. Ambas imágenes (Fig. 54) representan las características típicas de una estructura amorfa. Por su parte, la imagen en la Figura 55a ilustra la estructura cristalina de otra zona en la misma aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  con su patrón de difracción asociado (Fig. 55b) el cual indica la presencia de una fase cristalina definida, la cual corresponde a la fase  $\text{Fe}_{90}\text{Si}_{10}$ . Las imágenes de TEM confirman la

presencia de las dos fases (amorfo-cristalino) lo que corresponde muy bien con lo observado anteriormente en XRD y SEM.

Para estas aleaciones compuestas se obtuvieron también curvas de Análisis Térmico Diferencial para ambos casos. En la Figura 56 se muestran los termogramas respectivos, en los que se observa con claridad las temperaturas de inicio de la cristalización  $T_x$  y de transición vítrea  $T_g$  de la fase amorfa, cuyos valores son  $T_x=1133\text{ K}$  y  $T_g=1094\text{ K}$  para la aleación compuesta  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  (Fig. 56a) y de  $T_x=1119\text{ K}$  y  $T_g=1065\text{ K}$  para la aleación compuesta  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  (Fig. 56b).

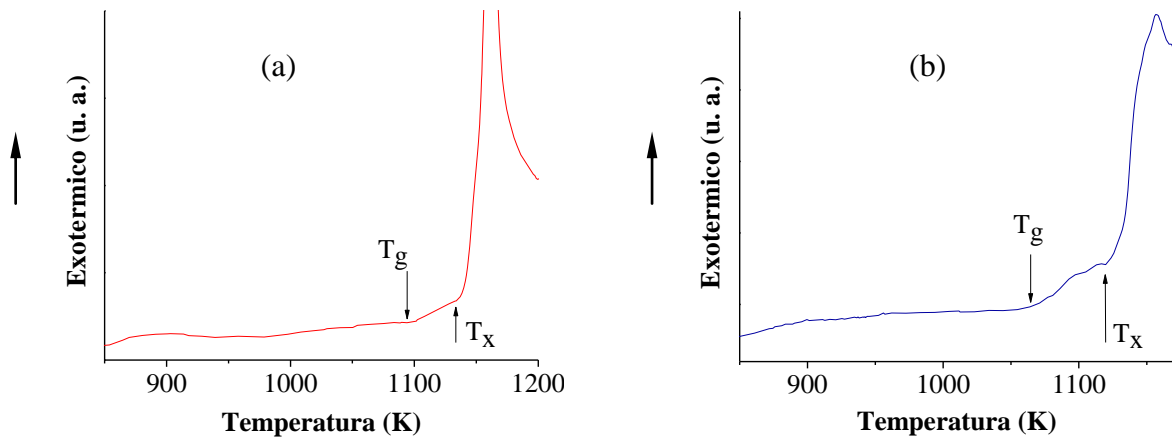


Figura 56. Curvas DTA de las aleaciones compuestas: (a)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ K/min}$ .

Podemos ver que la fase amorfa en las dos aleaciones compuestas cristaliza en una sola reacción ya que las curvas presentan un solo pico exotérmico. De acuerdo a los termogramas de la Figura 56, la aleación compuesta más estable térmicamente es la  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$ , ya que cristaliza a una temperatura mayor. La reacción de cristalización de la fase amorfa en las dos aleaciones compuestas ocurre por encima de los  $1100\text{ K}$  y resultó ser mayor que la reportada para aleaciones amorfas en bulto similares como  $\text{Fe}_{69}\text{Mo}_3\text{Y}_6\text{B}_{22}$  con  $T_x=958\text{ K}$ [162],  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{20}\text{Si}_4\text{Nb}_4$  con  $T_x=880\text{ K}$ [163] y  $\text{Fe}_{69.12}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{3.84}\text{Nb}_{3.84}\text{Y}_4$  con  $T_x=933\text{ K}$ [163]. Este aumento en la resistencia a la desvitrificación puede ser explicado sobre la base de que existe una mejora en la estabilidad de la fase líquida, ofrecida por la adición de átomos de Y y Ta, los cuales poseen radios atómicos mayores ( $r_Y=0.180\text{ nm}$  y  $r_{\text{Ta}}=0.143\text{ nm}$ [132]) en relación con los demás átomos constituyentes Fe-B-Si (con  $r_{\text{Fe}}=0.124\text{ nm}$ ,  $r_{\text{B}}=0.082\text{ nm}$  y  $r_{\text{Si}}=0.115\text{ nm}$ [132]).

La presencia de especies atómicas grandes y pequeñas promueve una mayor eficiencia en el llenado de los espacios intersticiales entre los átomos constituyentes de mayor tamaño, conllevando a una mayor densidad de empaquetamiento en el líquido y por lo tanto a la obstaculización de los procesos de cristalización. Este efecto benéfico en la estabilidad de la fase líquida se ha reportado también para aleaciones amorfas Fe-B similares con adiciones de Y [165]. La Tabla 7 muestra las propiedades térmicas y la GFA de las dos aleaciones compuestas en estudio.

Por otra parte, la GFA de la fase amorfa, evaluada mediante la región de líquido superenfriado  $\Delta T_x$  y mediante el parámetro  $\gamma$  resultó de  $\Delta T_x=39\text{ K}$  y  $\gamma=0.454$  para la aleación con Ta y de  $\Delta T_x=54\text{ K}$  y  $\gamma=0.450$  para la aleación con Y. De acuerdo a la figura 6, es posible obtener aleaciones amorfas base Fe de 2 mm de diámetro cuyos valores de  $\Delta T_x$  son de alrededor de 50 K como por ejemplo los sistemas FeAlGaPCB. Esto indica que para diámetros mayores es posible obtener fases cristalinas, como lo que se observó en las aleaciones en estudio.

Tabla 7. Propiedades térmicas y GFA de la fase amorfa de las aleaciones compuestas  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{M}_4$  (M=Ta, Y) obtenidas por la técnica de solidificación rápida de colado en molde de cobre:  $T_g$ =Temperatura de transición vítrea,  $T_x$ =Temperatura de inicio a la cristalización,  $\Delta T_x$ =Región de líquido superenfriado y parámetro  $\gamma$ .

$M$	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$\Delta T_x$ (K)	$\gamma$
Ta	1094	1133	39	0.454
Y	1065	1119	54	0.450

**Propiedades magnéticas:** inicialmente se obtuvieron las curvas de magnetización  $M$  en función del campo aplicado  $H$ .

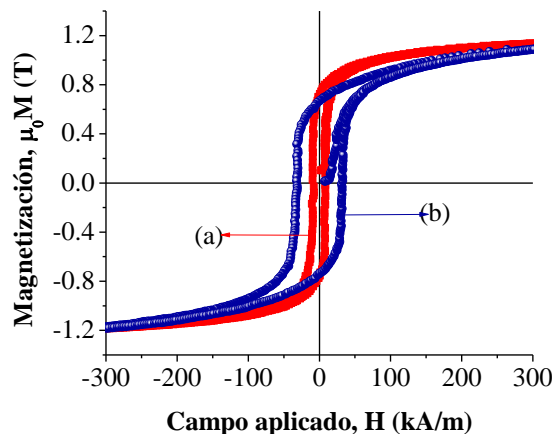


Figura 57. Curvas de  $M(H)$  de las aleaciones compuestas: (a)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

La Figura 57 muestra los ciclos de histéresis para las dos aleaciones compuestas, las cuales presentan prácticamente el mismo valor de  $M_s$  de aproximadamente  $1.15 \pm 0.05 T$  y campos coercitivos de  $H_c = 9 \pm 0.15 kA/m$  para la aleación con Ta (Fig. 57a) y  $H_c = 32 \pm 0.10 kA/m$  para la aleación con Y (Fig. 57b). El valor de magnetización de las dos aleaciones compuestas resultó superior comparado con el valor reportado para las aleaciones amorfas en bulto  $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$  de  $M_s = 0.96 T$ , y similar al valor reportada de  $M_s = 1.14 T$  para el sistema  $Fe_{71}B_{22}Y_4Nb_2Cu_1$ [166]. Por su parte, los valores altos de  $H_c$  son consecuencia principalmente de la presencia de las fases cristalinas que actúan como puntos de anclaje de las paredes de dominio magnético.

En la Figura 58 se muestran las curvas MTGA para las dos aleaciones compuestas, las cuales muestran varias transiciones que se pueden asociar a las diferentes temperaturas de Curie de las fases magnéticas presentes. Para la aleación compuesta con  $M=Ta$  (Fig. 58a) se observan tres temperaturas de Curie a  $T_{C1} = 521 K$ ,  $T_{C2} = 970 K$  y  $T_{C3} = 1003 K$ . La primer transición  $T_{C1}$  se puede atribuir a la fase amorfa, bien sean fases tipo  $Fe_{1-x}B_x$  o  $Fe-B-Si$ , las cuales muestran temperaturas de Curie máximas de alrededor de  $740 K$ [142,167], mientras que las dos transiciones presentes a  $T > 740 K$   $T_{C2}$  y  $T_{C3}$  se pueden asociar a las temperaturas de Curie de las fases cristalinas  $Fe_{34}Ta_{66}$  (con  $T_c = 970 K$ ) y  $Fe_{42}Ta_{58}$  (con  $T_c = 1003 K$ ). Aquí no se observa cambio alguno correspondiente a la fase  $Fe_{23.6}Ta_{76.4}$  probablemente debido a que ésta se presenta en cantidades muy bajas o su  $T_c$  es similar a la  $T_c$  de las demás fases cristalinas. Igualmente, la aleación compuesta con  $M=Y$  (Fig. 58b) presenta tres temperaturas de Curie a  $T_{C1} = 530 K$ ,  $T_{C2} = 955 K$  y  $T_{C3} = 1013 K$ . De la misma forma la  $T_{C1}$  se puede asociar a la tempera de Curie de la fase amorfa tipo  $Fe_{1-x}B_x$  ó  $Fe-B-Si$  mientras las  $T_{C2}$  y  $T_{C3}$  corresponden a las temperaturas de Curie de las fases cristalinas  $Fe_{90}Si_{10}$  (con  $T_c = 955 K$ [160]) y  $Fe_{97}Si_3$  (con  $T_c = 1013 K$ [160,161]).

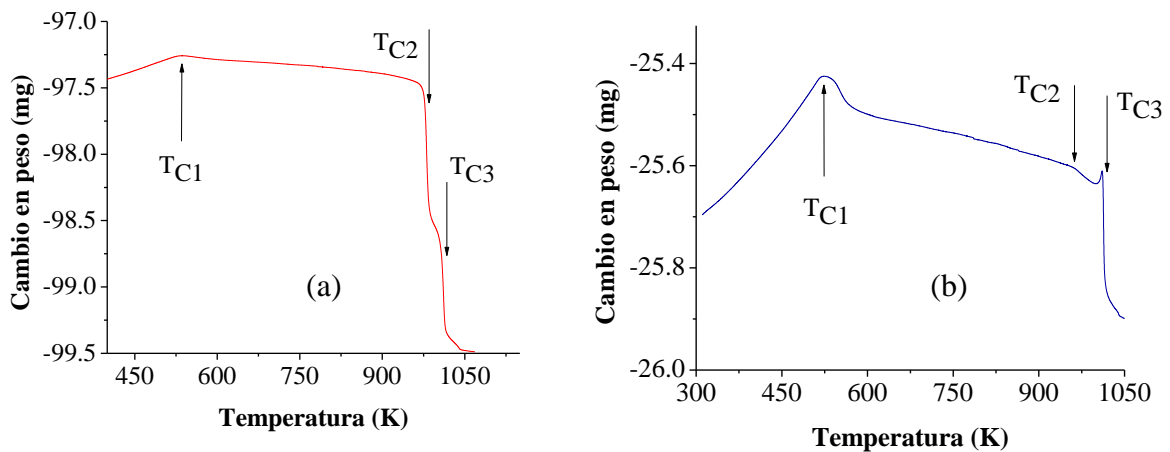


Figura 58. Curvas MTGA de las aleaciones compuestas: (a)  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$  y (b)  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$  a una velocidad de calentamiento de  $10 K/min$ .



Complementariamente, los valores de la temperatura de Curie observados para la fase amorfa de cada aleación dentro del intervalo de temperatura de 524 K y 624 K se comparan muy bien con la  $T_c$  de aleaciones similares tipo FINEMET (entre 360 K y 843 K)[137]. Este aumento en la  $T_c$  observado en las dos fases amorfas puede atribuirse a la variación en la concentración Fe:B observada entre la matriz vítrea la cual igualmente afecta la separación a primeros vecinos Fe-Fe. Variaciones similares en la  $T_c$  a causa de la variación en la concentración Fe:B y por lo tanto en las distancias interatómicas Fe-Fe se han reportado para aleaciones amorfas base Fe-B[168,169].

Posteriormente, se determinaron las curvas espectroscópicas de las componentes real e imaginaria  $\mu_{re}$  y  $\mu_{im}$ , de la permeabilidad en función de la frecuencia para ambas muestras en bulto (Fig. 59) las cuales describen los mecanismos de magnetización activos a lo largo del intervalo de frecuencias[143]. Estos mecanismos corresponden al abombamiento reversible de la pared de dominio magnético y su relajación. El primero está representado por la meseta que se observa en la curva de  $\mu_{re}(f)$  y su valor puede identificarse como la permeabilidad inicial del material[144]. La segunda está representada por la caída progresiva en la curva  $\mu_{re}(f)$  y corresponde al proceso en el cual las paredes de dominio magnético dejan de moverse en fase con el campo magnético externo aplicado  $H_{ac}$ .

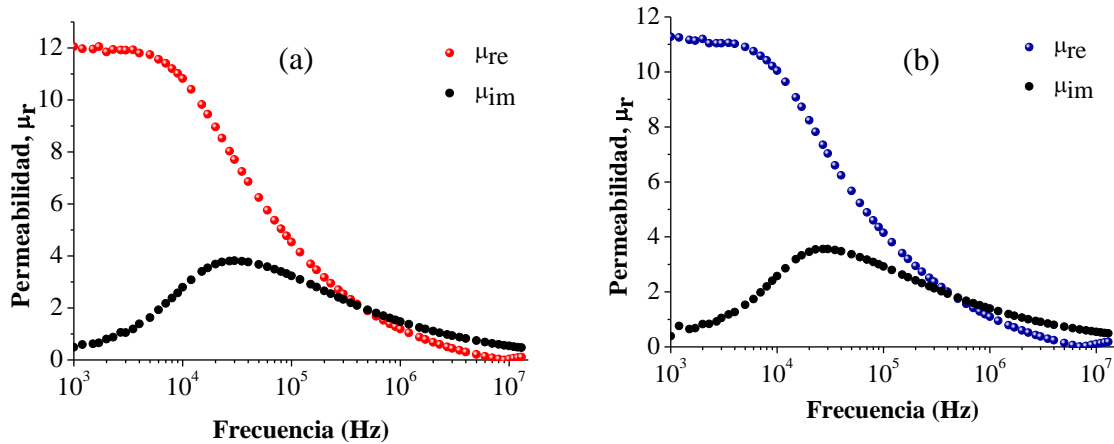


Figura 59. Curvas Espectroscópicas en campo longitudinal de las aleaciones compuestas: (a)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  a 0.6V.

Estas curvas muestran que la permeabilidad inicial  $\mu_i$  es de 12 para la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  (Fig. 59a) y de 11.2 para la aleación  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  (Fig. 59b), con frecuencias de relajación de  $f_x=30 \text{ kHz}$  para las dos. El valor considerablemente reducido de  $\mu_i$  para estas aleaciones compuestas, comparadas con las cintas, puede atribuirse esencialmente a la presencia de fases cristalinas secundarias que limitan enormemente la longitud de la pared de dominio magnético, lo que a su vez implica una  $\mu_i$  de mucha menor magnitud. Por su parte, el ensanchamiento considerable observado en la curva de  $\mu_{im}(f)$ , en

los dos casos, indica la presencia de dominios magnéticos de volumen muy diferente, por lo que sus paredes magnéticas no se relajan a la misma frecuencia, sino a frecuencias diferentes dependiendo de su tamaño, es decir, se tiene una distribución de constantes de tiempo. En la Tabla 8 se resumen las propiedades magnéticas de estas aleaciones compuestas.

Tabla 8. Propiedades magnéticas de las aleaciones compuestas  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}M_4$  (M=Ta, Y) obtenidas por la técnica de solidificación rápida en molde de cobre:  $M_s$ =Magnetización de saturación,  $H_c$ =Campo coercitivo,  $T_c$ =Temperatura de Curie,  $\mu_i$ =Permeabilidad magnética y  $f_x$ =Frecuencia de relajación.

$M$	$\mu_0 M_s$ (Tesla)	$H_c$ (kA/m)	$T_c^{am}$ (K)	$T_c^{cr}$ (K)	$T_c^{cr}$ (K)	$\mu_i$	$f_x$ (kHz)
Ta	$1.15 \pm 0.05$	$9 \pm 0.15$	$521 \pm 5$	$970 \pm 3$	$1003 \pm 4$	6	30
Y	$1.15 \pm 0.08$	$32 \pm 0.10$	$530 \pm 4$	$955 \pm 5$	$1013 \pm 3$	5.6	30

Los cilindros de aleación se sometieron a ensayos de dureza, de los cuales se obtuvieron valores de dureza Vickers de  $H_v=1212 \pm 60 \text{ Kg/mm}^2$  ( $11.88 \pm 0.59 \text{ GPa}$ ) para la aleación con Ta y de  $H_v=1404 \pm 63 \text{ Kg/mm}^2$  ( $13.77 \pm 0.62 \text{ GPa}$ ) para la aleación con Y. Estos valores de  $H_v$  son de nueva cuenta muy superiores a los valores reportados para algunos aceros grado herramienta tipo A2, M2 y D2, los cuales presentan durezas típicas de  $H_v=832 \text{ Kg/mm}^2$  ( $8.16 \text{ GPa}$ ),  $H_v=746 \text{ Kg/mm}^2$  ( $7.32 \text{ GPa}$ ) y  $H_v=720 \text{ Kg/mm}^2$  ( $7.06 \text{ GPa}$ ), respectivamente[147]. Además, estas durezas resultaron también más altas respecto a las reportadas para aleaciones compuestas similares como  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Nb_4$  y  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Mo_4$  cuyos valores fueron de  $H_v=1290 \text{ Kg/mm}^2$  ( $12.65 \text{ GPa}$ ) y  $H_v=802 \text{ Kg/mm}^2$  ( $7.86 \text{ GPa}$ )[170]. Estos valores de dureza altos se pueden explicar en base a que las fases cristalinas intermetálicas FeSi son más duras y resistentes que la fase vítrea[170]. Por su parte, la deformación plástica en la fase amorfa causada por el flujo no homogéneo de bandas de corte altamente localizadas[171] y el efecto de obstaculización a la propagación de las bandas de corte producido por la presencia de estas fases intermetálicas también ayudan a incrementar la dureza del material lo que resulta en valores de dureza significativos, como los aquí reportados.

**3.2.4. Aleamiento con cobalto de las aleaciones en forma de cilindro.** En esta sección se determina el efecto del aleamiento con cobalto en la microestructura y las propiedades físicas de las aleaciones en bulto de la sección anterior.

**Efecto del Co en la microestructura de las aleaciones:** las aleaciones presentaron superficies lisas y buen lustre metálico indicativo de una buena protección (atmósfera inerte) y de la presencia de fase amorfa. En la caracterización por Difracción de Rayos X de la serie de aleaciones  $Fe_{72-x}Co_xB_{9.2}Si_{4.8}Ta_4$  (Figura 60) se observa solamente la presencia de la fase cristalina  $Fe_{42}Ta_{58}$  cuando se agregan contenidos de Co de 2, 4 y 12 %, como fue observado en la aleación inicial (con 0 % de Co), mientras que para adiciones de 8 y 16

%Co aparecen las fases cristalinas  $\text{Fe}_{34}\text{Ta}_{66}$  y  $\text{Fe}_{23.6}\text{Ta}_{76.4}$ , las cuales no fueron observadas inicialmente en el análisis hecho por difracción de rayos X de la aleación con 0 % de Co, pero que si se observaron en el análisis realizado por Microscopia Electrónica de Barrido.

La precipitación de las fases cristalinas  $\text{Fe}_{34}\text{Ta}_{66}$  y  $\text{Fe}_{23.6}\text{Ta}_{76.4}$  podría deberse a una reducción sustancial de la GFA de la aleación debido al hecho de que los pares atómicos Co-Fe, Co-B, Co-Si y Co-Ta forman puntos eutécticos muy altos (muy por encima de los 1110 °C como se indica en la Tabla 9) lo que favorecería una velocidad de enfriamiento para la formación vítrea mayor a la que se puede obtener mediante colado en molde de cobre. La necesidad de tener puntos eutécticos de baja temperatura para aumentar la formación vítrea es sugerida por Lin[18] como parte de sus criterios empíricos para la formación del estado amorfo metálico.

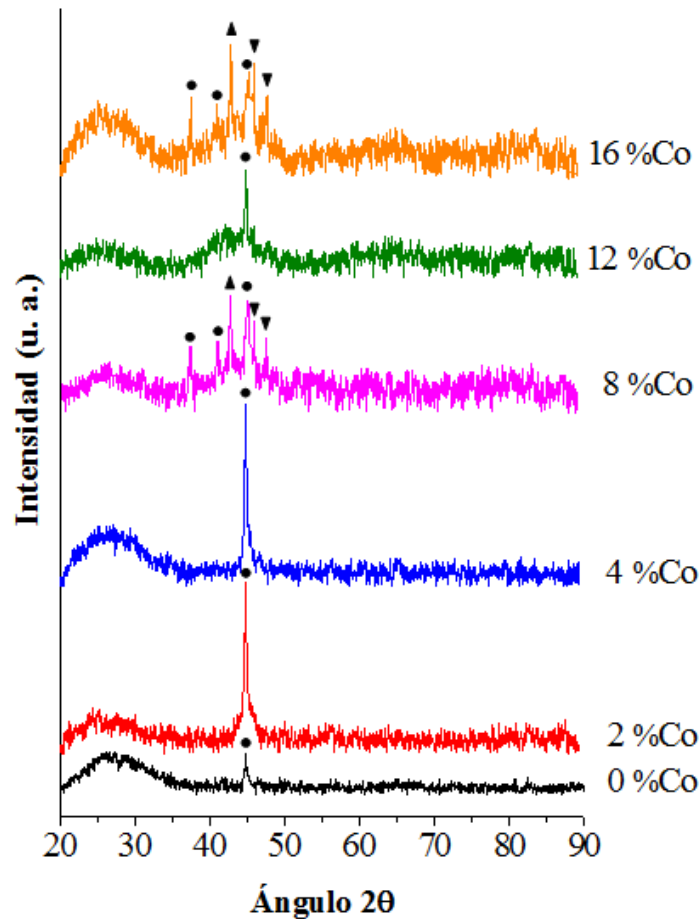


Figura 60. Patrones de difracción de Rayos X de la serie de aleaciones compuestas  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{9.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  en forma de cilindro con diámetro 2 mm y cuyos símbolos corresponden a las siguientes fases:

●  $\text{Fe}_{42}\text{Ta}_{58}$ , ▲  $\text{Fe}_{34}\text{Ta}_{66}$  y ▼  $\text{Fe}_{23.6}\text{Ta}_{76.4}$ .

Tabla 9. Puntos eutécticos que forman los pares Co-M (M=Fe,B,Si,Ta,Y).

Sistema	%at Co	Punto eutéctico (°C)[128]
Co-Fe	67.0	1476
Co-B	81.5	1110
Co-Si	77.0	1195
Co-Ta	86.5	1276
Co-Y	31.1	715

Por su parte, el análisis por Difracción de Rayos X para la serie de aleaciones  $Fe_{72-x}Co_xB_{9.2}Si_{4.8}Y_4$  (Figura 61) mostró solamente la presencia de la fase cristalina  $Fe_{90}Si_{10}$  en todo el intervalo de composiciones, como se observó en la aleación inicial (con 0 % de Co).

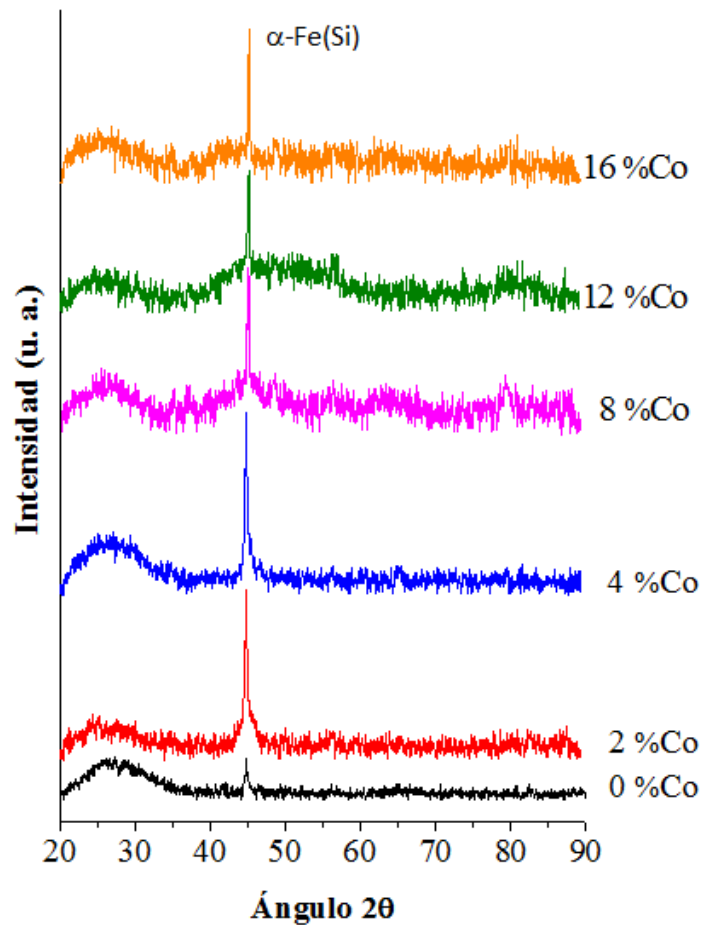


Figura 61. Patrones de difracción de Rayos X de la serie de aleaciones compuestas  $Fe_{72-x}Co_xB_{9.2}Si_{4.8}Y_4$  en forma de cilindro con diámetro 2 mm.

El aumento en la formación de fases cristalinas observado en la aleación con M=Ta a causa del aleamiento con cobalto, puede deberse a que el cobalto (respecto al Ta y al Y) afecta de

forma diferente la formación vítrea de cada sistema, ya que, como puede observarse de la Tabla 10, el par atómico Co-Ta presenta el valor mínimo propuesto de 12 % en diferencia de radio atómico y un punto eutéctico muy elevado de 1276 °C, comparado con el punto eutéctico del par atómico Co-Y. Por lo tanto, la formación de fases cristalinas es muy posible en la aleación con M=Ta, lo que implica una velocidad de enfriamiento mayor.

Tabla 10. Parámetros empíricos propuestas por Inoue y Lin[5,17,18] para los sistemas binarios Co-M (M=Ta, Y).

Sistema	Punto eutéctico (°C)[128]	Diferencia en radio atómico (%)	Energía de mezclado (Kj/mol)[129]
Co-Ta	1276	12	-36
Co-Y	715	30	-31

En la Figura 62a-b se muestra la variación en el porcentaje de fase cristalina en función del contenido de cobalto para cada sistema, el cual fue calculado a partir de los patrones de difracción de rayos X.

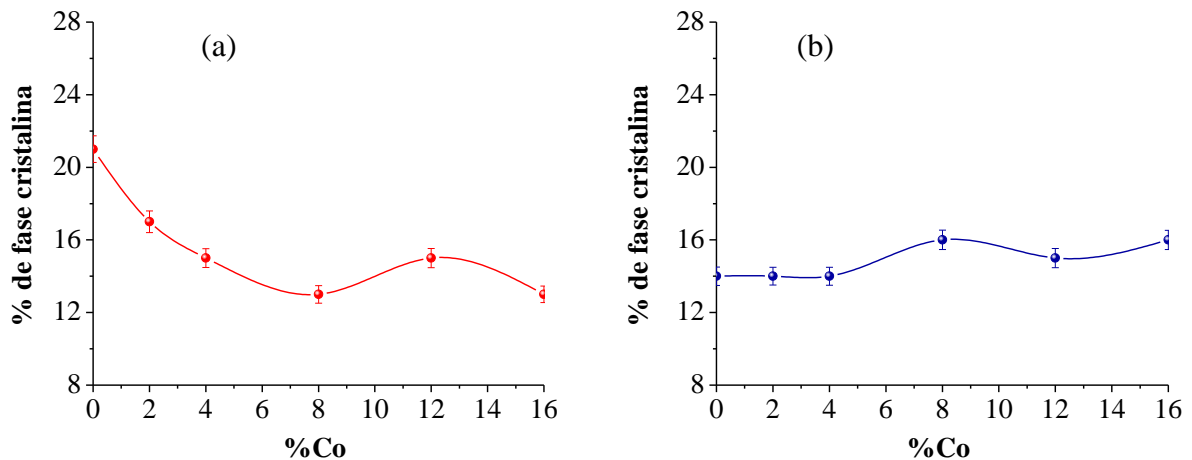


Figura 62. Cantidad de fase amorfa en función del contenido de Co en las aleaciones compuestas: (a)  $Fe_{72-x}Co_xB_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$  y (b)  $Fe_{72-x}Co_xB_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ .

Las observaciones realizadas en el microscopio electrónico de barrido (usando electrones retrodispersados) para la aleación  $Fe_{72-x}Co_xB_{19.2}Si_{4.8}Ta_4$  ( $x=12$  y  $16$  %at.) mostradas en las Figuras 63a-b, indican una mayor cantidad de fase cristalina para la aleación con 12 %at. de Co. Este resultado corresponde muy bien con lo observado en el análisis de XRD y en lo observado en la curva de % de fase cristalina de la Figura 62a. La disminución inesperada de la GFA a esta concentración de Co puede deberse a variaciones en las condiciones del proceso de inyección del metal fundido dentro del molde de cobre, como por ejemplo, una mayor velocidad de enfriamiento.

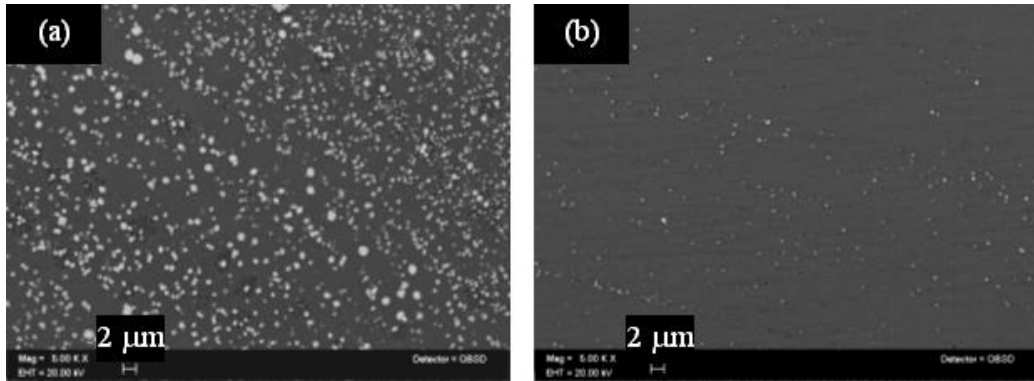


Figura 63. Microscopia electrónica de barrido de la aleación  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  a 5kx. (a)  $x=12$  %at. y (b)  $x=16$  %at.

**Efecto del Co en la estabilidad térmica de las aleaciones:** en la Figura 64 se presenta la variación de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  de la fase amorfa en función del contenido de cobalto para las dos aleaciones  $M=\text{Ta}$ ,  $\text{Y}$ . La curva que describe el comportamiento de la aleación con  $M=\text{Ta}$  (Fig. 64a) muestra un leve aumento en la  $T_g$  de  $22\text{ K}$  para llegar a un valor de  $1116\text{ K}$  a una concentración de  $2\text{ %at}$  de Co, seguida de una reducción considerable al aumentar el contenido de Co hasta un  $8\text{ %at}$  la  $T_g$  para luego aumentar de manera significativa hasta  $1138\text{ K}$  a concentraciones del  $12\text{ %at}$  de Co y finalmente disminuir hasta  $1107\text{ K}$  cuando se adiciona  $16\text{ %at}$  de Co.

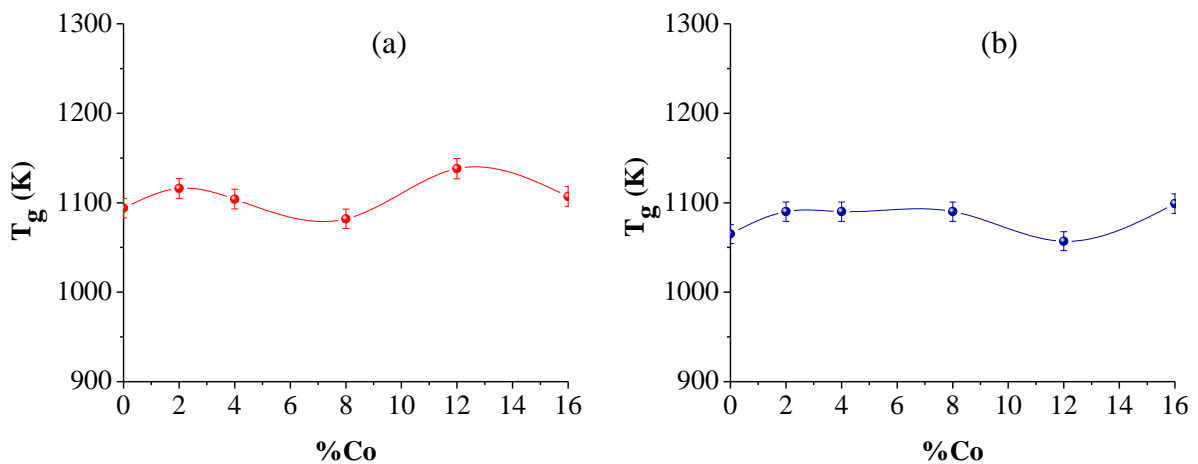


Figura 64. Efecto del contenido de Co sobre la temperatura de transición vítrea  $T_g$  en las aleaciones compuestas: (a)  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

De la curva correspondiente a la aleación compuesta con  $M=\text{Y}$  (Fig. 64b) se tiene también un aumento en la  $T_g$  de  $1065\text{ K}$  a  $1090\text{ K}$  ( $25\text{ K}$ ) con adiciones de hasta  $2\text{ %at}$  de Co, para luego permanecer prácticamente constante cuando se agregan cantidades de Co de hasta  $8\text{ %at}$ . Después de este contenido de Co se observa una disminución de  $33\text{ K}$  (hasta  $1057\text{ K}$ )

cuando se agrega el 12 %at de Co. Finalmente, con la adición del 16 %at de Co, la  $T_g$  aumenta fuertemente en 42 K (hasta 1099 K) lo que permite tener la mayor  $T_g$  a esta composición con un aumento de 34 K, comparada con la  $T_g$  del sistema original.

Las variaciones en la  $T_g$  observadas en los dos sistemas se atribuyen a la menor energía de mezclado entre los pares atómicos Co-Ta y Co-Y (ver Tabla 10) comparada con la de los pares atómicos Fe-Ta y Fe-Y (ver Tabla 4).

En la Figura 65 se presenta la variación de la temperatura de inicio a la cristalización  $T_x$  en función del contenido de cobalto para las dos aleaciones compuestas. En la gráfica de la aleación compuesta con M=Ta (Fig. 65a) se nota un comportamiento prácticamente constante con un ligero aumento en la  $T_x$  con el contenido de Co hasta un valor máximo de 1165 K a una concentración de 16 %at de Co, lo que representa un aumento en la  $T_x$  de 34 K comparada con la  $T_x$  de la aleación original. Prácticamente se observa el mismo comportamiento en la curva que representa la aleación compuesta con M=Y (Fig. 65b), para la cual también se presenta un pequeño aumento en la  $T_x$  con el contenido de Co adquiriendo su máximo valor a una concentración de 16 %at de Co, lo que representa un aumento en la  $T_x$  de 16 K comparada con la  $T_x$  de la aleación original.

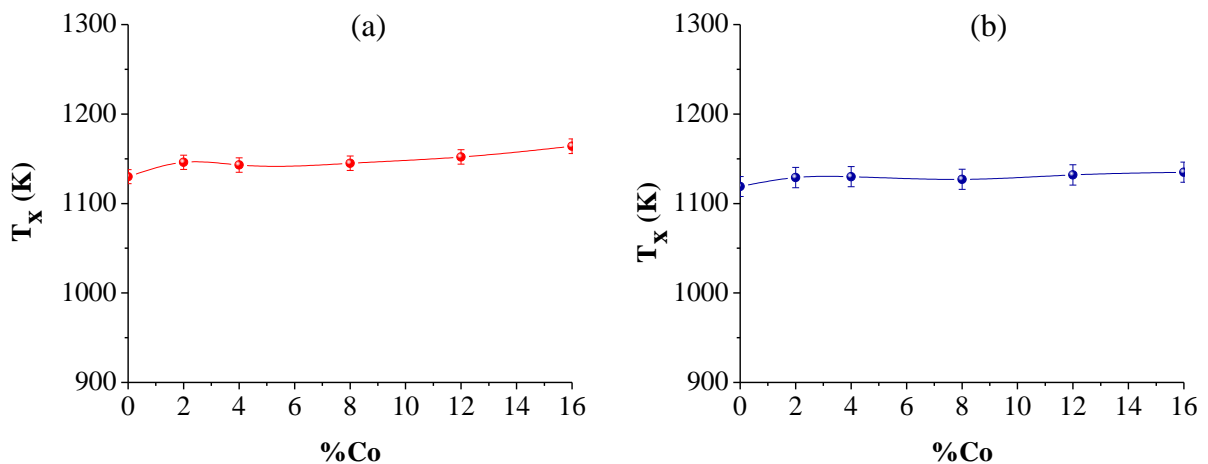


Figura 65. Efecto del contenido de Co sobre la temperatura de inicio a la cristalización  $T_x$  en las aleaciones compuestas: (a) Fe<sub>72-x</sub>Co<sub>x</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Ta<sub>4</sub> y (b) Fe<sub>72-x</sub>Co<sub>x</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Y<sub>4</sub>.

En la Figura 66 se presenta la variación en la GFA de la fase amorfa evaluada mediante el parámetro  $\gamma$  en función del contenido de cobalto para las dos series de aleaciones compuestas en estudio. En la curva de la aleación compuesta con M=Ta (Fig. 66a) podemos ver que el  $\gamma$  aumenta ligeramente desde 0.454 hasta 0.461 a un contenido de Co del 8 %at para luego presentar una pequeña disminución a un valor de 0.453 a un contenido del 12 %at de Co. Finalmente este  $\gamma$  aumenta a su valor máximo de 0.464 a la concentración de Co

del 16 %at. Aunque se presenta una variación en el  $\gamma$ , éste se ve ligeramente beneficiado con la adición de Co, excepto a concentraciones del 12 %at de Co, lo cual es de esperarse ya que a esta concentración se presenta una mayor cantidad de fase cristalina (como se muestra en XRD, Fig. 62a y SEM) y por lo tanto la disminución observada en el  $\gamma$ . En este caso los cambios en la  $\gamma$  son relativamente pequeños (máximo de 0.01) lo cual indica un comportamiento similar en todo el rango de composición.

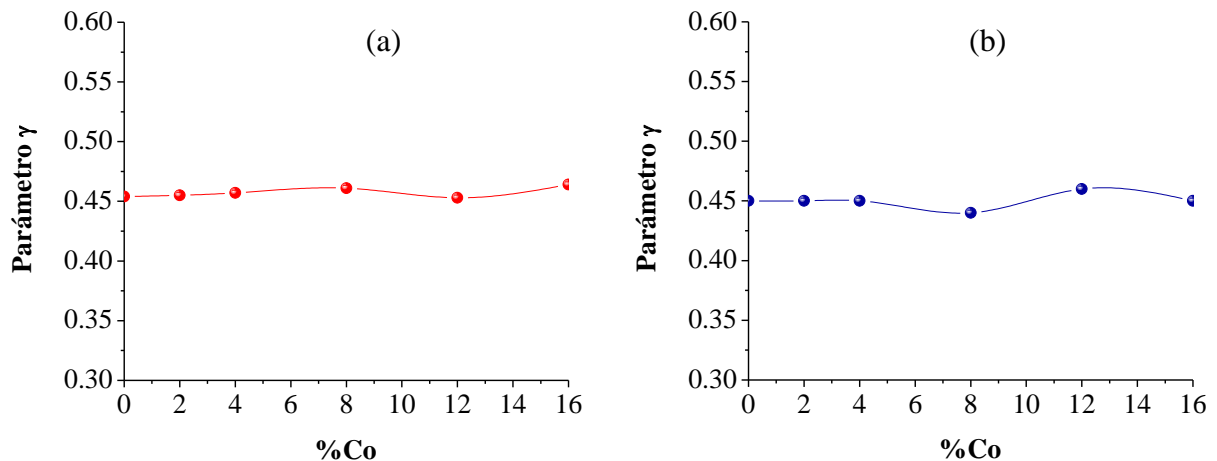


Figura 66. Efecto del contenido de Co sobre la GFA de la fase amorfa evaluada mediante el parámetro  $\gamma$  en las aleaciones compuestas: (a) Fe<sub>72-x</sub>Co<sub>x</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Ta<sub>4</sub> y (b) Fe<sub>72-x</sub>Co<sub>x</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Y<sub>4</sub>.

En cuanto a la curva de la aleación compuesta con M=Y (Fig. 66b) se puede ver que el  $\gamma$  permanece prácticamente constante a un valor de 0.45 hasta adiciones del 4 %at de Co, para luego a 0.44 a una concentración del 8 %at de Co. Posteriormente el  $\gamma$  aumenta a 0.46 a 12 %at de Co y finalmente cae a 0.45 a una concentración de 16 %at de Co. Aquí se observa que la adición de Co solo aumenta la GFA del sistema inicial a contenidos del 12 %at de Co. A concentraciones del 8 %at de Co la GFA se ve disminuida (0.44) incluso por debajo del valor de la aleación inicial (0.45). Sin embargo, este comportamiento coincide muy bien con lo visto en XRD, Fig. 62b y SEM. Otras de las posibles razones por las cuales no se amorfizan completamente la aleaciones (tanto las de M=Y como las de M=Ta) se debe principalmente a que no se cumplen en su totalidad las reglas empíricas propuestas por Inoue y Lin[5,17,18] para los diferentes pares atómicos. Por ejemplo, en el sistema con M=Y, el punto eutéctico entre el par atómico Co-Y no es rico en Co (31.1 %at Co). Por otra parte, la  $T_m$  del Ta es muy alta (2996 °C) lo que podría originar zonas muy ricas en Ta dentro del fundido en el momento de la inyección de la aleación. Además, aunque la energía de mezclado del par atómico Co-Fe es negativa (tan solo -1 kJ/mol), ésta puede resultar muy alta comparada con las demás energías de mezclado entre los pares atómicos constituyentes en los dos sistemas. Por otra parte, la diferencia entre los radios atómicos entre estos átomos (Co y Fe) es de tan solo 0.78 % (valor muy bajo comparado con el valor mínimo de 12 % propuesto por Inoue). Todos estos factores pueden favorecer la formación de las fases cristalinas FeTa y FeSi.



**Efecto del Co en las propiedades magnéticas de las aleaciones:** la Figura 67 muestra la variación de la  $M_s$  en función del contenido de cobalto para las dos aleaciones compuestas. En la curva correspondiente a la aleación compuesta con M=Ta (Fig. 67a) se observa un aumento progresivo de la  $M_s$  desde 1.15 T hasta alcanzar un valor máximo de 1.24 T a un contenido del 4 %at de Co, la cual se mantiene constante hasta contenidos de Co del 8 %at; después disminuye drásticamente hasta un valor de 1.16 T a un contenido de Co del 12 %at para finalmente aumentar ligeramente hasta un valor 1.19 T a un contenido máximo de 16 %at de Co.

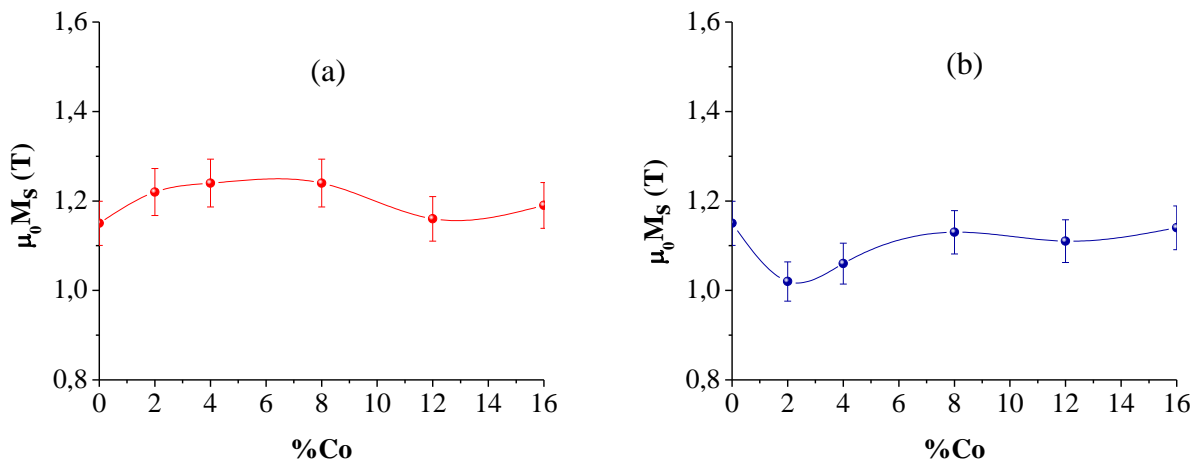


Figura 67. Efecto del contenido de Co sobre la  $M_s$  en las aleaciones compuestas: (a)  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

La variación en la  $M_s$  probablemente se debe a la disminución progresiva en la cantidad de las fases cristalinas FeTa, las cuales en general disminuye con el contenido de Co, excepto para 12 %at de Co. A su vez, estas fases cristalinas son de menor  $M_s$  debido a su bajo contenido de Fe, comparadas con la fase amorfa, por lo que la  $M_s$  resultante es una contribución tanto de la fase amorfa como de la fase cristalina. Por consiguiente, al disminuir la cantidad de fase cristalina aumenta la  $M_s$  de la aleación y viceversa. Esta variación en la cantidad de las fases cristalinas se observa en la Figura 62a.

En resumen, se tiene que el valor máximo de  $M_s$  para la aleación con M=Ta se presenta a concentraciones de Co de entre 4 %at y 8 %at, los cuales corresponden a las cantidades más bajas de fases cristalinas en la Figura 62a. Además, es importante ver que a cualquier concentración de Co la  $M_s$  siempre aumenta, comparada con la  $M_s$  de la aleación inicial, aunque lo es débilmente a concentraciones superiores al 12 %at.

Por su parte, en la curva correspondiente a la aleación compuesta con M=Y (Fig. 67b) se observa una disminución considerable de la  $M_s$  de 1.15 T a 1.02 T con solo agregar un contenido de Co del 2 %at. Posteriormente  $M_s$  aumenta progresivamente hasta un valor de

1.13 T a un contenido de 8 %at de Co y luego permanece casi constante hasta contenidos de Co del 16 %at, con solo una pequeña variación de 0.03 T. La variación en la  $M_s$  probablemente se debe a la variación en la cantidad de las fases cristalinas  $\text{Fe}_{97}\text{Si}_3$  (con  $M_s=1.50 T$ ) y  $\text{Fe}_{90}\text{Si}_{10}$  (con  $M_s=1.25 T$ ), como se mencionó anteriormente.

Contrariamente al caso anterior, como estas fases cristalinas presentan una mayor  $M_s$  debido a su alto contenido de Fe, comparadas con la fase amorfa, la contribución a la  $M_s$  de la aleación resulta ser muy importante. Por lo tanto, al agregar 2 %at de Co, seguramente la cantidad de fases cristalinas  $\alpha\text{-FeSi}$  disminuye haciendo que disminuya la  $M_s$  de la aleación y a partir de adiciones superiores al 4 %at de Co la  $M_s$  se recupera y se mantiene casi estable. Por consiguiente, a menor cantidad de fase cristalina menor resulta ser la  $M_s$  de la aleación. Esta variación en la cantidad de fases cristalinas se observa en la Figura 62b. En resumen se tiene que la adición de cobalto a la composición original de esta aleación compuesta no favorece el aumento de la  $M_s$  y por el contrario lo reduce de 1.15 T hasta 1.13 T, que es el máximo valor logrado con la adición de 8 %at de Co.

En la Figura 68 se presenta la variación del campo coercitivo  $H_c$  en función del contenido de cobalto para las dos aleaciones compuestas. En la gráfica que corresponde a la aleación compuesta con M=Ta (Fig. 68a) se ve un aumento en el  $H_c$  de 9 kA/m a 13.15 kA/m (aproximadamente del 50 %) con solo adicionar un 2 %at de Co, posteriormente  $H_c$  decae hasta alcanzar un valor de 10.07 kA/m a una concentración del 8 %at y luego permanece prácticamente constante hasta llegar al máximo adicionado de Co del 16 %at con solo una variación de 0.60 kA/m.

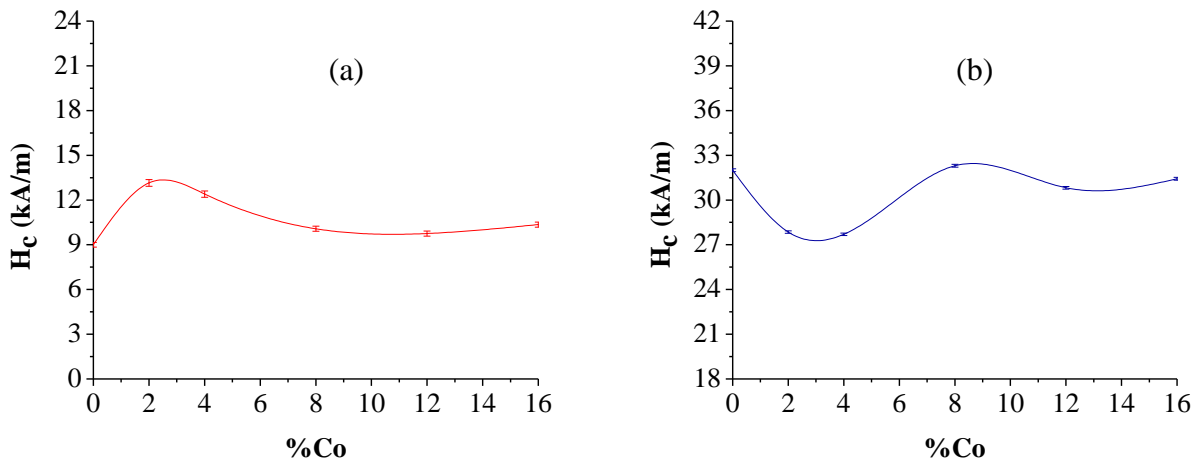


Figura 68. Efecto del contenido de Co sobre el campo coercitivo  $H_c$  en las aleaciones compuestas: (a)  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

Puede verse que a concentraciones entre el 2 y 4 %at de Co el valor de  $H_c$  aumenta significativamente y a concentraciones mayores el efecto en el  $H_c$  no es tan marcado

aunque sigue siendo mayor al valor del  $H_c$  inicial. La variación en el  $H_c$  igualmente se debe a la variación en la cantidad de fase cristalina (Fig. 62a) ya que al aumentar este porcentaje, se espera que el  $H_c$  varíe de la misma manera, lo que permite que los cambios en el porcentaje de fase cristalina y en el  $H_c$  tengan un comportamiento similar.

Por su parte, la aleación compuesta con M=Y (Fig. 68b) presenta una disminución muy importante de  $32 \text{ kA/m}$  a  $27.7 \text{ kA/m}$  (aproximadamente el 25 %) hasta una concentración de 8 %at de Co y luego aumenta fuertemente hasta  $32.3 \text{ kA/m}$  cuando se adiciona un 12 %at de Co para permanecer casi constante con una pequeña variación de  $2.6 \text{ kA/m}$ . En este caso se ve que el Co ayuda enormemente a la disminución del  $H_c$  cuando se adiciona hasta un 4 %at de Co, a partir de esta concentración aumenta el  $H_c$  prácticamente a su valor inicial. La variación en el  $H_c$  igualmente se debe a la variación en la cantidad de fase cristalina (Fig. 62b) ya que al disminuir este porcentaje, se espera que el  $H_c$  varíe de la misma manera, lo que permite que los cambios en la cantidad de fase cristalina y en el  $H_c$  tengan un comportamiento similar.

La Figura 69 muestra la variación de la  $T_c$  de la fase amorfa en función del contenido de Co para las dos aleaciones compuestas. En la curva correspondiente a la aleación compuesta con M=Ta (Fig. 69a) se observa una disminución de la  $T_c$  de  $53 \text{ K}$  con la adición de 2 %at de Co. Posteriormente la  $T_c$  aumenta progresivamente de  $467 \text{ K}$  hasta  $680 \text{ K}$  hasta contenidos de Co del 16 %at (aumentado cerca del 78 % con respecto al valor inicial de  $530 \text{ K}$ ). Por su parte, la aleación compuesta con M=Y (Fig. 69b) presenta un incremento en la  $T_c$  en todo el intervalo de concentraciones de Co, hasta alcanzar un valor de  $730 \text{ K}$  (aumentando cerca del 73 % con respecto a su valor inicial).

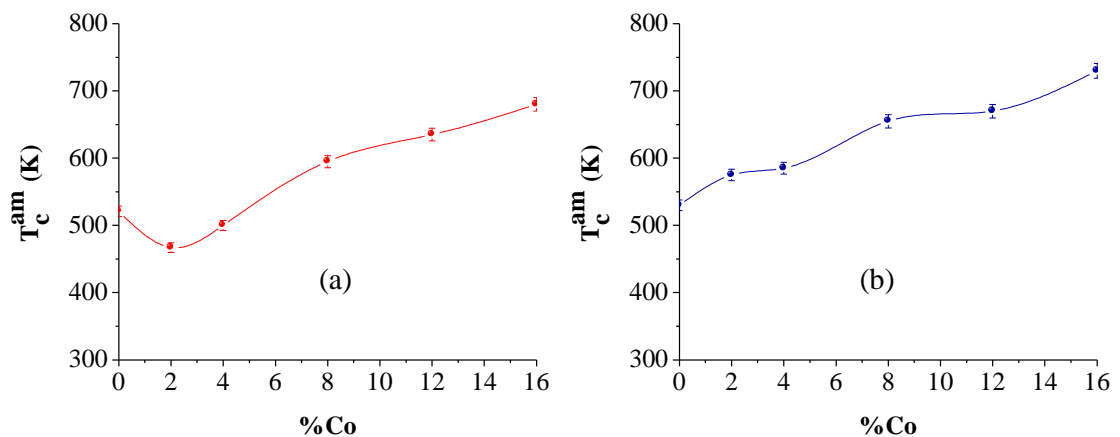


Figura 69. Efecto del contenido de Co sobre la temperatura de Curie de la fase amorfa  $T_c$  en las aleaciones compuestas: (a)  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

El aumento en la  $T_c$  de la serie con M=Y, respecto de la serie con M=Ta, podría estar relacionado a un posible incremento en la integral de intercambio  $J_{ex}$  entre los momentos

magnéticos, ya que en las aleaciones amorfas base Fe-B, la  $J_{ex}$  depende de las distancias interatómicas Fe-Fe[138]. Además, las distancias interatómicas Fe-Fe en este tipo de aleaciones amorfas son muy sensibles a la composición y a los esfuerzos aplicados[138,139]. En este caso, la adición de átomos más grandes que el Ta, como lo es el Y (con diferencias en los radios atómicos superiores al 35 % con relación al B y Si, Tabla 5) puede influir en tales distancias a primeros vecinos, incrementando aún más los esfuerzos residuales dentro de la aleación después de los procesos de solidificación rápida a través de la contribución de la energía magnetoelástica a la anisotropía magnética en el estado “as-cast” (sin tratamiento posterior al enfriamiento ultrarrápido)[127].

**Efecto del Co sobre la dureza de las aleaciones:** en la Figura 70 se presenta la variación de la dureza Vickers  $H_v$  en función del contenido de cobalto para las dos aleaciones compuestas. En la gráfica correspondiente a la aleación compuesta con M=Ta (Figura 70a) se observa un aumento rápido desde  $1212 \text{ Kg/mm}^2$  (11.89 GPa) hasta  $1579 \text{ Kg/mm}^2$  (15.48 GPa) con una adición de tan solo el 2 %at de Co, luego disminuye a  $1462 \text{ Kg/mm}^2$  (14.34 GPa) con adiciones de 4 %at de Co y aumenta constantemente unos  $130 \text{ Kg/mm}^2$  (1.27 GPa) para llegar a su máximo valor de  $1590 \text{ Kg/mm}^2$  (15.59 GPa) con adiciones de hasta el 12 %at de Co. Finalmente  $H_v$  disminuye ligeramente  $160 \text{ Kg/mm}^2$  (1.57 GPa) hasta alcanzar los  $1430 \text{ Kg/mm}^2$  (11.89 GPa) con adiciones de 16 %at de Co. En general, el Co aumenta la dureza del sistema inicial en todo el rango de composiciones, sin embargo la máxima dureza se obtiene cuando se añade un 2 %at y 12 %at de Co al sistema inicial, logrando un aumento de aproximadamente  $370 \text{ Kg/mm}^2$  (3.62 GPa), lo que representa cerca del 30 %.

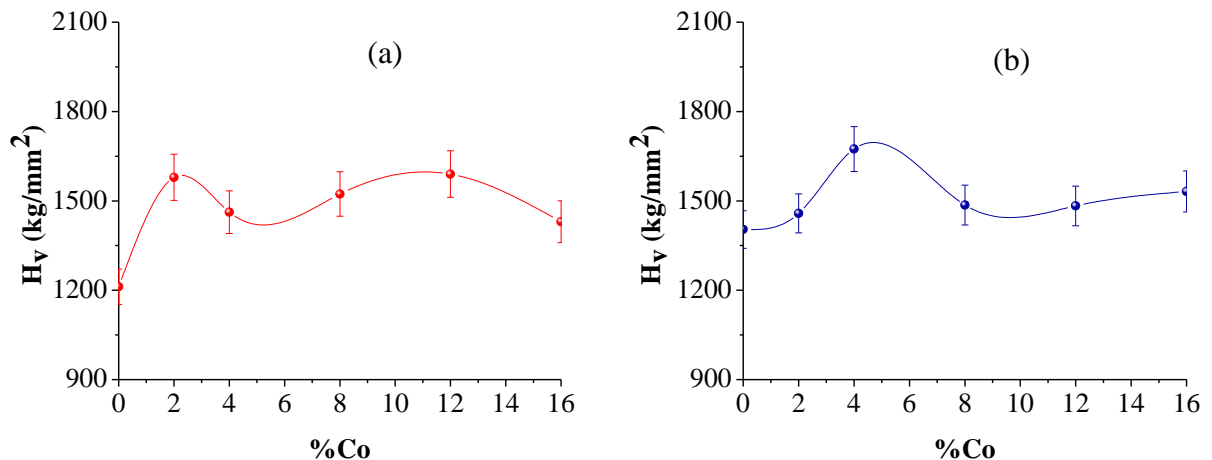


Figura 70. Efecto del contenido de Co sobre la dureza Vickers  $H_v$  en las aleaciones compuestas: (a)  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  y (b)  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$ .

En la gráfica correspondiente a la aleación compuesta con M=Y (Figura 70b) se observa un aumento rápido desde  $1404 \text{ Kg/mm}^2$  (13.77 GPa) hasta  $1674 \text{ Kg/mm}^2$  (16.42 GPa) con una

adición de 4 %at de Co, luego disminuye a  $1486 \text{ Kg/mm}^2$  (14.57 GPa) con adiciones de 8 %at de Co y permanece casi constante hasta concentraciones de 12 %at de Co con solo una pequeña variación de  $3 \text{ Kg/mm}^2$  (0.03 GPa) y finalmente aumenta muy ligeramente hasta  $1532 \text{ Kg/mm}^2$  (15.02 GPa) con adiciones de 16 %at de Co. En general, el Co aumenta la dureza del sistema inicial en todo el rango de composiciones, sin embargo la máxima dureza se obtiene cuando se añade un 16 %at de Co al sistema inicial, logrando un aumento de  $270 \text{ Kg/mm}^2$  (2.65 GPa), cerca del 20 %. El aumento en la dureza por la adición del Co se logra debido a que la dureza del Co es mayor, de  $207 \text{ Kg/mm}^2$  (2.03 GPa), cerca de un 30 % más que la dureza del Fe (elemento mayoritario en la aleación con  $140 \text{ Kg/mm}^2$  (13.73 GPa)).

Las variaciones en la dureza observadas en las dos gráficas, pueden deberse a que además de que el Co le confiere un aumento significativo a esta propiedad por su mayor dureza (respecto del hierro), también las partículas cristalinas ayudan a mejorarla, debido a que estas tienen el efecto de obstaculizar la propagación de las bandas de corte generadas durante el proceso de indentación (algo similar al efecto que producen los precipitados en los procesos de envejecimiento de las aleaciones en estado cristalino) lo que resulta en valores de dureza significativos, como los aquí reportados, por lo que un aumento en la cantidad y disminución en el tamaño de las partículas cristalinas, permite un aumento en la dureza de la aleación.

En la Figura 71 se muestra el tamaño y cantidad de partículas cristalinas en la aleación con M=Y con contenidos de 0 y 8 %at de Co, lo cual compara muy bien con lo observado en las curvas de dureza (Fig. 70b) y de % de fase cristalina (Fig. 62b).

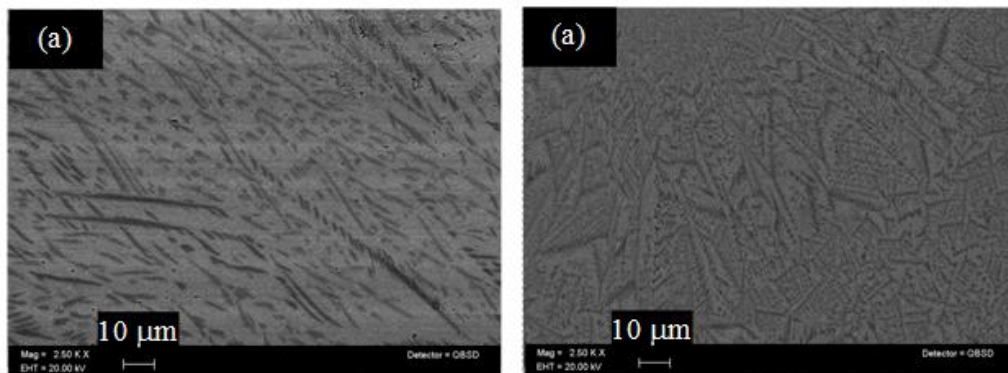


Figura 71. Microscopia electrónica de barrido de la aleación  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  a 5kx.  
(a) x=0 %at. y (b) x=8 %at.

Por su parte, en la aleación con M=Ta (Fig. 72) este comportamiento parece no cumplirse ya que las variaciones en el % de fase cristalina (Fig. 62a) no es correspondiente con las variaciones observadas en la curva de dureza (Fig. 70a), es decir que mientras se tiene

mayor cantidad de fase cristalina, al parecer la dureza no aumenta sino que disminuye. Esto también es de esperarse porque es posible que los tamaños de las partículas cristalinas presentes no sean lo suficientemente pequeñas como para que puedan actuar eficazmente como obstáculos al movimiento de las bandas de corte, como se muestra en la Figura 72b, donde se ve generalmente partículas de mayor diámetro (aproximadamente  $2 \mu\text{m}$ ) para la aleación con 8 %at de Co, mientras que para la aleación inicial con 0 %at de Co (Fig. 72a) se observan en general partículas de menor diámetro (aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ ).

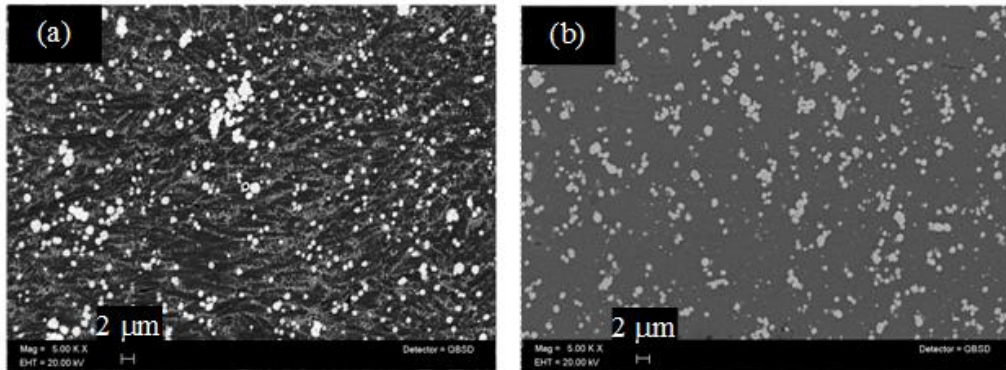


Figura 72. Microscopia electrónica de barrido de la aleación  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  a 5kx.  
(a)  $x=0$  %at. y (b)  $x=8$  %at.

Finalmente, otro factor que puede influir en el aumento de la dureza de estas aleaciones en bulto puede estar asociado con la dureza de las fases cristalinas FeSi y FeTa, ya que estas fases intermetálicas son más duras y rígidas que la fase amorfa[170].

## 4. CONCLUSIONES

Se obtuvo una variedad importante de aleaciones amorfas y compuestas de composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{M}_4$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Y}$ ) y adicionadas con cobalto (2, 4, 8, 12 y 16 %at) con geometrías en forma de cinta, cilindro, microhilo recubierto con vidrio y microalambre, mediante los métodos de enfriamiento ultrarrápido en rueda de cobre, colado en molde de cobre, temple Taylor Ulitovsky y temple en baño de agua giratoria.

Las aleaciones amorfas en forma de cinta con composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{M}_4$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Y}$ ) presentaron una combinación importante de propiedades físicas tales como: excelente estabilidad térmica con valores de temperatura de cristalización mayores a los 1120 K, elevada temperatura de transición vítrea con valores superiores a los 1070 K, valores altos de habilidad para la formación vítrea GFA superiores a 0.450 según el parámetro  $\gamma$ , valores considerablemente altos de magnetización de saturación mayores a 0.9 T, valores elevados de temperatura de Curie de la fase amorfa superiores a los 580 K y excelentes valores de microdureza Vickers superiores a los 1100  $\text{Kg/mm}^2$  (10.79 GPa).

En cuanto a las aleaciones amorfas en las geometrías de microhilo recubierto con vidrio y microalambre de composición  $\text{Fe}_{64}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{M}_4$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Y}$ ), el microalambre  $\text{Fe}_{64}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  presentó el máximo valor de magnetización de saturación  $\mu_0 M_s$  de 1.32 T. Mientras que el microalambre  $\text{Fe}_{64}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  presentó el máximo valor de permeabilidad magnética  $\mu_i$  de 8150. Por su parte, el efecto mayor de *MI* fue observado en el microalambre  $\text{Fe}_{64}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  el cual presentó un valor de 19 % comparado con el microalambre  $\text{Fe}_{64}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Y}_4$  con un valor de 11.2 %, comparado con los microhilos recubiertos con vidrio para los cuales el efecto *MI* fue muy bajo (< 1 %).

Las aleaciones compuestas en forma de cilindro de hasta 2 mm de diámetro con composición  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{M}_4$  ( $\text{M}=\text{Ta}, \text{Y}$ ) presentaron una variedad interesante de propiedades físicas tales como: excelente estabilidad térmica de la fase amorfa con valores de temperatura de cristalización mayores a los 1110 K, así como magnetización de saturación superior a 1.1 T, valores elevados de temperatura de Curie de la fase amorfa superiores a los 520 K y excelentes valores de microdureza Vickers superiores a los 1200  $\text{Kg/mm}^2$  (11.78 GPa).

La serie de aleaciones compuestas adicionadas con cobalto en forma de cilindro de composición  $\text{Fe}_{72-x}\text{Co}_x\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Ta}_4$  ( $x=2, 4, 8, 12$  y 16 %Co) presentaron una variedad interesante de propiedades físicas tales como: excelente estabilidad térmica de la fase amorfa con valores de temperatura de cristalización mayores o iguales los 1130 K, elevada

temperatura de transición vítrea con valores superiores a los 1050 K, así como valores altos de magnetización de saturación mayores a 1.1 T, valores elevados de temperatura de Curie de la fase amorfa superiores a los 500 K y excelentes valores de microdureza Vickers superiores a los 1200 Kg/mm<sup>2</sup> (11.78 GPa). El contenido óptimo de cobalto fue de 16 %at ya que este se caracterizó por tener un valor máximo de  $T_x$  de hasta 1164 K para la fase amorfa, junto con una  $T_c^{am}$  de 680 K.

La serie de aleaciones compuestas adicionadas con cobalto en forma de cilindro de composición Fe<sub>72-x</sub>Co<sub>x</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>Y<sub>4</sub> (X=2, 4, 8, 12 y 16 %atCo) presentaron una variedad interesante de propiedades físicas tales como: excelente estabilidad térmica de la fase amorfa con valores de temperatura de cristalización mayores o iguales los 1110 K, elevada temperatura de transición vítrea con valores superiores a los 1050 K, así como valores altos de magnetización de saturación mayores a 1.0 T, valores elevados de temperatura de Curie de la fase amorfa superiores o iguales a los 530 K y excelentes valores de microdureza Vickers superiores a los 1400 Kg/mm<sup>2</sup> (13.73 GPa). El contenido óptimo de cobalto fue de 16 %at el cual se caracterizó por tener valores máximos de  $T_x$  de 1135 K,  $T_g$  de 1099 y  $T_c^{am}$  de 730 K.

El aleamiento con Y y Ta contribuyó al aumento en los valores de las propiedades físicas de la aleación FeBSi, de la cual se reportan valores de dureza  $H_v \sim 1193 \text{ Kg/mm}^2$  (11.7 GPa)[149], esfuerzos de sedencia  $\sigma_y \sim 2.2 \text{ GPa}$ [149], GFA evaluada mediante el parámetro  $\gamma \sim 0.408$ [25] y estabilidad térmica  $T_x \sim 880 \text{ K}$ [163]. Además, la adición de Co a las aleaciones compuestas Fe<sub>72</sub>B<sub>19.2</sub>Si<sub>4.8</sub>M<sub>4</sub> (M=Ta,Y) mejoró la GFA,  $T_x$ ,  $T_g$ ,  $T_c$  de la fase amorfa y la  $H_v$ . En general la adición de Y, Ta y Co a las aleaciones en estudio mejoró considerablemente las propiedades físicas de las aleaciones FeBSi.

Dada la combinación favorable de propiedades magnéticas y mecánicas tanto en las aleaciones amorfas como en las compuestas (amorfo-cristalino) estudiadas, estos materiales son propicios como materiales magnéticos funcionales que pueden ser empleados bajo condiciones de operación severas de desgaste y alta temperatura.



## BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Inoue, *Acta Mater.* 48 (2000) 279-306.
- [2] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, A Wiley-Interscience Publication USA (1983).
- [3] W. Klement, R. H. Willens and P. Duwez, *Nature* 187 (1960) 869.
- [4] W. H. Wang, C. Dong and C. H. Shek, *Mater. Sci. and Eng. R*, 44 (2004) 45-89.
- [5] A. Inoue, *Bulk Amorphous Alloys*, Trans Tech Publications Zurich (1998).
- [6] H. S. Chen, *Acta Metall.* 22 (1974) 1505.
- [7] W. L. Johnson, *MRS Bull.* 24 (1999) 42.
- [8] K. R. Pirota, M. Provencio, K. L. Garcia, R. Escobar-Galindo, P. Mendoza Zelis, M. Hernandez-Velez and M. Vázquez, *J. Mag. Mag. Mater.* 290-291 (2005) 68-73.
- [9] A. Zhukov, J. Gonzalez, J. M. Blanco, V. Larin and M. Vazquez, *J. Mater. Res.* 15 (2000) 2107.
- [10] M. Vazquez, A. P. Zhukov, K. L. Garcia, K. R. Pirota, A. Ruiz, J. L. Martinez and M. Knobel, *Mater. Sci. Eng. A* 375-377 (2004) 1145-1148.
- [11] X. M. Huang, C. T. Chang, Z. Y. Chang, X. D. Wang, Q. P. Cao, B. L. Shen, A. Inoue and J. Z. Jiang, *J. Alloys and Comp.* 460 (2008) 708.
- [12] S. Li, R. J. Wang, M. X. Pan, D. Q. Zhao and W. H. Wang, *Intermetallics* 14 (2006) 592-595.
- [13] A. Inoue, B. L. Shen and C. T. Chang, *Intermetallics* 14 (2006) 936-944.
- [14] A. Inoue, B. L. Shen and C. T. Chang, *Acta Mater.* 52 (2004) 4093-4099.
- [15] Y. He, T. Shen and R. B. Schwarz, *Metall. Mater. Trans. A*. 29A (1998) 1795-1804.
- [16] U. rumamurty, S. Jana, Y. Kawamura and K. Chattopadhyay, *Acta Mater.* 53 (2005) 705-717.
- [17] A. Inoue, A. Takeuchi and T. Zhang, *Metall. Mater. Trans.* 29A (1998) 1779.
- [18] C. Y. Lin, H. Y. Tien and T. S. Chin, *App. Phys. Lett.* 86 (2005) 162501.
- [19] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature* 410 (2001) 259.
- [20] L. Battezzati, A. Castellero and P. Rizzi, *J. Non-Crys. Sol.* 353 (2007) 3318-3326.
- [21] R. Busch, *JOM*, 57 (2000) 39.
- [22] T. D. Shen and R. B. schwarz, *Acta Mater.* 49 (2001) 837.
- [23] J. Zappel and F. Sommer, *J. Non-Crys. Sol.* 205-207 (1996) 494.
- [24] A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang and K. Kurosaka, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 2836.
- [25] Z. Long, H. Wei, Y. Ding, P. Zhang, G. Xie and A. Inoue, *J. Alloys Comp.* 475 (2008) 207-219.
- [26] D. Turnbull, *Contemporary Physics* 10 (1969) 437.
- [27] D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phy.* 17 (1949) 71.
- [28] W. L. Johnson, *MRS Bull.* 24:10 (1999) 42.
- [29] Y. Li, S. C. Ng, C. K. Ong, H. H. Hng and T. T. Ghop, *Scripta Mater.* 36 (1997) 783.
- [30] Z. P. Lu, H. Bei and C. T. Liu, *Intermetallics* 15 (2007) 618.

- [31] Z. P. Lu, Y. Li and S. C. Ng, *J. Non-Cryst. Sol.* 270 (2000) 103.
- [32] R. W. Cahn, *Rapidly Solidified Alloys*, ed. H. H. Libermann, Marcel Dekker, New York (1993) 1.
- [33] Z. P. Lu and C. T. Liu, *Phys. Rev. Lett.* 91(2003) 115505.
- [34] Z. P. Lu and C. T. Liu, *Acta Mater.* 50 (2002) 3501–3512.
- [35] C. T. Liu and Z. P. Lu, *Intermetallics* 13 (2005) 415–418.
- [36] A. Inoue, N. Nishiyama, K. Amiya, T. Zhang and T. Masumoto, *Mater. Lett.* 19 (1994) 131.
- [37] A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi, *Mater. Sci. Forum* 855 (1998) 269-272.
- [38] A. Inoue and N. Nishiyama, *Mater. Sci. and Eng. A* 226-228 (1997) 401.
- [39] A. Inoue, *Bulk Amorphous Alloys: Preparation and fundamental Characteristics*, Trans Tech Publications Ltd. Switzerland UK USA, (1998).
- [40] D. J. Sordelet, X. Yang, E. A. Rozhkova, M. F. Besser and M. J. Kramer, *Intermetallics* Vol. 12, Issues 10-11 (2004) 1211-1217.
- [41] Z. P. Lu, C. T. Liu and W. D. Porter, *App. Phys. Lett.* 83 (2003) 2581.
- [42] Z. P. Lu and C. T. Liu, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 921.
- [43] C. T. Liu and Z. P. Lu, *Intermetallics* 13 (2005) 415-418.
- [44] D. J. Sordelet, *J. App. Phys. Lett.* 83 (2003) 69.
- [45] X. L. Yeh, K. Samwer and W. L. Johnson, *App. Phys. Lett.* 42 (1983) 242.
- [46] R. Busch, Y. J. Kim and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 4039.
- [47] A. Inoue and X. M. Wang, *Acta Mater.* 48 (2000) 1383.
- [48] H. Choi-Yim, R. Busch and L. W. Johnson, *J. App. Phys.* 83 (1998) 7993.
- [49] A. A. Kunding, D. Lepori, A. J. Perry, S. Rossmann, A. Blatter, A. Dommann, and P. J. Uggowitzer, *Mater. Trans. JIM* 43 (2002) 3206-3210.
- [50] Y. Zhang, et. al., *Mater. Trans. JIM* 41 (2000) 1410.
- [51] T. Zhang, K. Kurosaka and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* 42 (2001) 2042.
- [52] A. Inoue, et. al., *Mater. Trans. JIM* 36 (1995) 866.
- [53] C. T. Liu, M. F. Chisholm and M. K. Miller, *Intermetallics* 10 (2002) 1105.
- [54] Z. P. Lu, C. T. Liu and W. d. Porter, *App. Phys. Lett.* Vol. 83 N° 13 (2003) 2581-2583.
- [55] D. B. Miracle, W. S. Sanders and O. N. Senkov, *Phil. Mag. A* 83 (2003) 2409-2428.
- [56] D. B. Miracle and O. N. Senkov, *J. Non-Cryst. Sol.* 319 (2003) 174-191.
- [57] R. Busch, W. Liu, W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 4134.
- [58] C. A. Angell, *Science* 267 (1995) 1924-1935.
- [59] C. A. Angel, *Science* 267 (1995) 1924.
- [60] N. J. Sloane, *Nature* 395 (1998) 435-436.
- [61] E. Bakke, R. Busch and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* 67 (1995) 3260.
- [62] H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 55701.
- [63] W. L. Johnson, *MRS Bull.* 24 (10) (1999) 42.
- [64] M. H. Cohen and D. Turnbull, *Nature* 203 (1964) 964.
- [65] W. H. Chazariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841.

- [66] T. Takagi, T. Ohkubo, Y. Hirotsu, B. S. Murty, K. Hoho and D. Shindo, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 485-487.
- [67] A. Inoue and A. Takeuchi, *Mater. Trans.* Vol. 43 N°8 (2002) 1892-1906.
- [68] A. L. Greer, *Nature* 366 (1993) 303.
- [69] P. A. Gaskell, *Nature* 276 (1978) 484-485.
- [70] D. B. Miracle, *Nature* 3 (2004) 697-702.
- [71] H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.* Vol. 43 (1980).
- [72] H. J. Leamy, H. S. Chen and T. T. Wang, *Metall. Trans.* 3 (1972) 699-708.
- [73] T. Masumoto and H. Kimura, *Japan Journal of Metals* 39 (1975) 133-141.
- [74] T. Masumoto, *Sci. Rep. Inst. Tohoku University A* 26 (1977) 246-262.
- [75] Pampillo and Chen, (1974).
- [76] Chen et. al., (1973).
- [77] C. A. Pompillo, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1194-1227.
- [78] K. D. Krishnanand and R. W. Cahn, *Scri. Metall.* 9 (1975) 1259-1261.
- [79] A. Inoue, et. al., *Acta Mater.* 49 (2001) 2645.
- [80] A. Inoue, et. al., *App. Phys. Lett.* 71 (1997) 464.
- [81] C. A. Schuh, et. al., *J. Mater. Res.* 17 (2002) 1651.
- [82] C. A. Schuh and T. G. Nieh, *Acta Mater.* 51 (2003) 87.
- [83] A. Inoue and A. Takeuchi, *Mater. Trans. JIM* 43 (2002) 1892.
- [84] K. M. Flores and R. H. Dauskardt, *Acta Mater.* 49 (2001) 2527-2537.
- [85] Chin-wen Chen, *Magnetism and Metalurgy of Soft Magnetic Materials*, North Holland Publishing Company, 1977.
- [86] R. C. Dorf, *Properties of Magnetic Materials*, Electrical Engineering Handbook IEEE Press, 1993.
- [87] E. W. Lee, *Magnetism and Introductory Survey*, Dover Publications Inc., 1970
- [88] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*, Cambridge University Press 1994.
- [89] H. Montiel, Tesis Doctoral 2004, Universidad Nacional autónoma de México, México D. F.
- [90] A. Inoue and J. S. Gook, *Mater. Trans. JIM* 36 (1995) 1282, 1427.
- [91] A. Inoue, H. Koshiba, T. Itoi and A. Makino, *App. Phys. Lett.* 73 (1998) 744.
- [92] W. Zhang, A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* 38 (1997) 1027.
- [93] Gubanor (1960).
- [94] S. Mader and A. S. Nowick, *Acta Met.* 15 (1965) 215-222.
- [95] Felsch (1969).
- [96] Duwez and Lin (1967).
- [97] Tsuei and Duwez (1966).
- [98] B. G. Bagley and D. Turnbull, *Acta Met.* 18 (1970) 857-862.
- [99] Simpsom and Brambley (1971).
- [100] B. L. Shen and A. Inoue, *Mater. Trans.* 43 (2002) 1235.
- [101] Dietz and Klett 1978, Koblisca et al 1978.
- [102] Egami and Dahlgren (1978).
- [103] Heiman, et. al. (1978).

- [104] A. Inoue, Bulk Amorphous Alloys. Trans Tech Publications, Zurich, (1999).
- [105] F. Li, et. al., Intermetallics 12 (2004) 1139–1142.
- [106] H. S. Chen, Rep. Prog. Phys. Vol. 43 (1980).
- [107] Sherwood et. al., (1904).
- [108] Egami et. al., (1904).
- [109] H. Kronmuller, J. Mag. Mag. Mater. 24 (1981) 159-167.
- [110] H. Kronmuller, J. Appl. Phys. 52 (1981) 1859-1864.
- [111] H. Kronmuller, IEEE Tran. Mag. MAG-15 (1909) 1218-1225.
- [112] H. Kronmuller, J. Phys. 41 C8 (1980) 618-625.
- [113] Felsch 1969, 1900a, b.
- [114] Kazama and Kameda (1906).
- [115] Durond (1906).
- [116] N. Sulitanu, et. al., J. Non-Crys. Sol. 351 (2005) 418-425.
- [117] C. Robert and O. Handley, Modern Magnetic Materials p. 357.
- [118] L. V. Panina, K. Mohri, App. Phy. Lett. 65 (1994) 1189-1191.
- [119] M. Senda, IEEE Trans. Mag. 30 (1994) 4611-4613.
- [120] J. Velásquez, M. Vázquez, D. X. Chen and A. Hernando, Phy. Rev. B 50 (1994) 16737- 16740.
- [121] M. Vásquez, J. Mag. Mag. Mater. 226-230 (2001) 693.
- [122] R. Valenzuela, J. Alloys and Comp. 369 (2004) 40-42.
- [123] Md. Kamruzzaman, I. Z. Rahman and M. A. Rahman, J. Mater. Proces. Tech. 119 (2001) 312-317.
- [124] V. M. Garduño, Tesis Profesional, Aplicaciones de Sensores Basados en el Efecto de la Magnetoimpedancia. Facultad de Química, UNAM, (2001).
- [125] I. Betancourt and R. Valenzuela, Appl. Phys. 81 (2002) 94-96.
- [126] R. Valenzuela, J. Mag. Mag. Mater. 249 (2002) 300-304.
- [127] I. Betancourt and S. Baez, J. Non-Cryst. Sol. 355 (2009) 1202–1205.
- [128] Binary Alloys Phase Diagrams, American Society for Metals (1986).
- [129] F. R. de Boer, Cohesion in Metals (1989).
- [130] W. H. Wang, Prog. Mater. Sci. 52 (2007) 540-596.
- [131] Z. Long, H. Wei, Y. Ding, P. Zhang, G. Xie and A. Inoue, J. Alloys Compd. 475 (2009) 207-219.
- [132] O. N. Senkov and D. B. Miracle, Mater. Res. Bull. 36 (2001) 2183-2198.
- [133] E. Matsubara, S. Sato, M. Imafuku, T. Nakamura, H. Koshiba, A. Inoue and Y. Waseda, Mater. Sci. Eng. A 312 (2001) 136-144.
- [134] N. Bayri, T. Izgi, H. Gencer, P. Sovak, M. Gunes and S. Atalay, J. Non-Cryst. Sol. 355 (2009) 12.
- [135] L. Bednarska, S. Mudry, M. Kovbuz, B. Kotur, O. Hertsyk, G. Haneczok and M. Karolus, J. Non-Cryst. Sol. 354 (2008) 4359.
- [136] J. Zhang, H. Tan, Y.P. Feng and Y. Li, Scripta Mater. 53 (2005) 183.
- [137] E. M. Michael, A. W. Matthew and E. L. David, Prog. Mater. Sci. 44 (1999) 291-433.
- [138] M. L. Fdez-Gubieda, A. García-Arribas, J. M. Barandiarán, R. López Antón, I. Orue, P. Gorria, S. Pizzini and A. Fontaine, Phys. Rev. B 62 (2000) 5746.

- [139] J. M. Barandiarán, P. Gorria, I. Orúe, M. L. Fdez-Gubieda, F. Plazaola and A. Hernando, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 3026.
- [140] D. B. Miracle, *Nature* 3 (2004) 697.
- [141] B. W. Corb, R. C. O'Handley and N. J. Grant, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 636.
- [142] R. Hasegawa and R. Ray, *J. App. Phys.* 49 (1978) 4174.
- [143] R. Valenzuela, *Materials Research Symposium Vol. 699* (2002) 127.
- [144] R. Valenzuela, *Magnetic Materials: Current Topics of Amorphous Wires, Hard Magnetics Alloys, Ceramics, Characterization and Modelling* Edit. Israel Betancourt (2007) 2-15.
- [145] D. X. Chen and J. L. Muñoz, *IEEE Trans. Mag.* Vol. 35 N°3 (1999) 1906-1923.
- [146] R. Valenzuela, *Journal of Alloys and Comp.* 369 (2004) 40-42.
- [147] *ASM Handbook Vol. 1, Properties and selection: Irons, Steels and High-performance Alloys*, (1990) 757.
- [148] F. Nava Leana and I. Betancourt Reyes, et. al., *IEEE 5° Congreso Internacional en Innovación y Desarrollo Tecnológico* (2007).
- [149] I. A. Figueroa, I. Betancourt, G. Lara and J. A. Verduzco, *J. Non-Crys. Sol.* 351 (2005) 3075-3080.
- [150] A. Inoue, B. L. Shen, A. R. Yavari and A.L. Greer, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 1487.
- [151] K. R. Pirota, M. Provencio, K. L. Garcia, R. Escobar-Galindo, P. Mendoza Zelis, M. Hernandez-Velez, and M. Vázquez, *J. Mag. Mag. Mater.* 290-291 (2005) 68-73.
- [152] M. Vázquez, *Phy. B* 299 (2001) 302–313.
- [153] M. Vázquez, *Advanced Magnetic Microwires, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Vol. 4, H. Kronmüller and S. Parking (Eds.), Wiley, Chichester (2007) p. 2193.
- [154] M. Vázquez and D. X. Chen, *IEEE Trans. Mag.* 31 (1995) 1229-1238.
- [155] S. K. Pal, A. K. Panda, M. Vázquez and A. Mitra, *J. Mater. Process. Tech.* 172 (2006) 182–187.
- [156] M. H. Phan and H. X. Peng, *Prog. Mater. Sci.* 53 (2008) 323–420
- [157] L. V. Panina, K. Mohri. Magnetoimpedance effect in amorphous wires. *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1189–1191.
- [158] M. Vazquez, K. Pirota, J. Torrejon, G. Badini and A. Torcunov, *J. Mag. Mag. Mater.* 304 (2006) 197–202.
- [159] R. E. Smallman and A. H. W. Ngan, *Physical Metallurgy and Advanced Materials*, Seven Edition (2007) 40-41.
- [160] M. F. Littmann, *IEEE Trans. Mag.* 1 (1971) 48.
- [161] *Handbook of Chemistry and Physics, CRC, Section 12, Properties of Solids* (2005-2006).
- [162] X. M. Huang, C. T. Chang, Z. Y. Chang, X. D. Wang, Q. P. Cao, B. L. Shen, A. Inoue and J. Z. Jiang, *J. Alloys comp.* 460 (2008) 708.
- [163] Z. Z. Yuan, S. L. Bao, Y. Lu, D. P. Zhang and L. Yao, *J. Alloys and Comp.* 459 (2008) 251.
- [164] A. Makino, T. Kubota, M. Makabe, C. T. Chang and A. Inoue, *Mater. Sci. Eng. B* 148 (2008)

- [165] J. Zhang, H. Tan, Y. P. Feng and Y. Li, *Scrip. Mater.* 53 (2005) 183.
- [166] T. S. Chin, C. Y. Lin, M. C. Lee, R. T. Huang and S. M. Huang, *Mater. Today* 12 (2009) 34-39.
- [167] H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.* 43 (1980) 402.
- [168] M. L. Fdez-Gubieda, A. García-Arribas, J.M. Barandiarán, R. López Antón, I. Orue, P. Gorria, S. Pizzini and A. Fontaine, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 5746.
- [169] B. Yao, Y. Zhang, L. Si, H. Tan and Y. Li, *J. Alloys Comp.* 370 (2004) 1.
- [170] S. Báez, I. Betancourt and I. A. Figueroa, *Acta Met. Sinica (English Lett.)* Vol.23 N° 6 (2010).
- [171] W. H. Wang, C. Dong and C.H. Shek, *Mater. Sci. Eng. R* 44 (2004) 45.
- [172] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, (1988) 329-331.

## ANEXO A

### SISTEMAS BINARIOS CON EUTÉCTICOS PROFUNDOS CONTENIENDO CANTIDADES PORCENTUALES DE HIERRO ENTRE 60 %at. Y 90 %at.

<b>Diagrama</b>	<b>%at. Fe<sub>[128]</sub></b>	<b>Temperatura del Eutéctico (°C)<sub>[128]</sub></b>
Fe – As	76.00	840
Fe – B	83.00	1174
Fe – Be	64.00	1165
Fe – Dy	92.00	1375
Fe – Er	83.00	1315
Fe – Ge	72.00	1130
Fe – Hf	92.10	1390
Fe – Ho	82.00	1285
Fe – In	96.60	1470
Fe – Lu	83.00	1275
Fe – Mg	99.90	649
Fe – Mo	75.00	1449
Fe – Nb	87.90	1373
Fe – P	83.10	1048
Fe – Pb	99.99	1532
Fe – Pu	80.00	1165
Fe – Sb	65.40	996
Fe – Sc	91.00	1200
Fe – Se	94.50	942
Fe – Si	79.20	1200
Fe – Sn	68.00	1130
Fe – Ta	92.10	1442
Fe – Th	94.00	1412
Fe – Ti	84.00	1289
Fe – Tm	85.00	1255
Fe – Y	91.80	1350
Fe – Yb	76.00	1310
Fe – Zr	91.20	1304

## ANEXO B

### SIATEMAS BINARIOS CON DIFERENCIAS PORCENTUALES ENTRE SUS RADIOS ATÓMICOS SUPERIORES AL 12%

<b>Elemento</b>	<b>Radio Atómico (nm)<sup>[132]</sup></b>	<b>Siatema binario</b>	<b>Diferencia entre radios atómicos (%)</b>
Fe	0.12412		
Dy	0.17740	Fe – Dy	42.93
Hf	0.15775	Fe – Hf	27.09
Ho	0.17661	Fe – Ho	42.29
In	0.16590	Fe – In	33.66
Mg	0.16013	Fe – Mg	29.01
Nb	0.14290	Fe – Nb	15.13
Sc	0.16410	Fe – Sc	32.21
Se	0.14000	Fe – Se	12.79
Ta	0.14300	Fe – Ta	15.21
Ti	0.14615	Fe – Ti	17.75
Y	0.18015	Fe – Y	45.14
Zr	0.16025	Fe – Zr	29.11



## ANEXO C

### SIATEMAS BINARIOS CON ENERGÍAS DE MEZCLADO NEGATIVAS

<b>Sistema</b>	<b>Energía de mezclado (kJ/mol)[129]</b>
Fe – Dy	-3
Fe – Ta	-15
Fe – Ti	-17
Fe – Y	-1

## ANEXO D

### ARTÍCULOS PRODUCTO DE ESTA INVESTIGACIÓN

#### Publicaciones realizadas:

- 1) Synthesis and characterization of bulk composite Fe-Si-B alloys with small concentration of Nb and Mo. S. Báez, I. Betancourt and I. A. Figueroa. *Acta Metallurgica Sinica*, Vol. 23 N° 6 (2010).
- 2) Influence of Ta, Y Substitutions on the Thermal Stability, Microhardness and Magnetic Properties of Melt Spun Fe-B-Si Amorphous Alloys. I. Betancourt and S. Baez, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 1202–1205.
- 3) Propiedades magnéticas y habilidad para la formación vítrea de la aleación amorfa  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Y}_4$ . S. Baez y I. Betancourt. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, S1 (2) (2009) 525-529.

#### Publicaciones en revisión:

- 4) Magnetization Dynamics and Magnetoimpedance Effect of Novel Fe-Co-B-Si-M (M=Ta, Y) amorphous wires. S. Baez, I. Betancourt, M. Vázquez and R. Valenzuela. *Sensors letters*.
- 5) Magnetic properties of bulk composite FeBSiM (M = Cr, Zr) alloys with high microhardness. S. Báez, I. Betancourt, M. E. Hernandez-Rojas and I. A. Figueroa. *Materials Reseach Society*.
- 6) Low-field magnetization process and complex permeability on biphasic CoNi/FeCoBSiTa wires. S. Baez, I. Betancourt, M. Vazquez, G.A. Badini-Confalonieri and A. Jacas. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.
- 7) ¿Es posible formar una aleación compuesta con altas propiedades mecánicas?. S. Báez. *Revista Materiales avanzados*, IIM, UNAM.

#### Publicaciones en preparación:

- 8) Synthesis and Properties of Ternary Bulk Composite  $\text{Fe}_{63}\text{B}_{32}\text{Ta}_5$  and  $\text{Fe}_{72}\text{B}_{22}\text{Mo}_6$  alloys. S. Báez, I. Betancourt, M. E. Hernandez-Rojas, I. A. Figueroa.

## PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

- 1) Synthesis and characterization of bulk composite Fe-Si-B alloys with small concentration of Nb and Mo. S. Baez, I. Betancourt and I. A. Figueroa. International Materials Research Congress IMRC XIX. 15 – 19 august 2010. Cancun-México.
- 2) Magnetization Dynamics and Magnetoimpedance Effect of Novel Fe-Co-B-Si-M (M=Ta, Y) amorphous wires. S. Baez, I. Betancourt, M. Vázquez and R. Valenzuela. Workshop on Magnetic Wires. 8-9 July 2010. Bodrum-Turquia.
- 3) Magnetic Properties, Thermal stability and Hardness of Bulk Composite  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}M_4$  (M = Cr and Zr) Alloys. S. Báez\* and I. Betancourt. 9° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM – CONAMET 2009, del 19 al 23 de octubre de 2009. Buenos Aires – Argentina.
- 4) Propiedades Magnéticas de Aleaciones Compuestas en Bulto  $Fe_{63}B_{32}Ta_5$ ,  $Fe_{72}B_{22}Mo_6$  con Alta Microdureza. S. Báez, I Betancourt. V congreso Internacional de Materiales, del 12 al 16 de octubre de 2009. Cali – Colombia.
- 5) Propiedades magnéticas y habilidad para la formación vítrea de la aleación amorfa  $Fe_{72}B_{19.2}Si_{4.8}Y_4$ . S. Baez y I. Betancourt. Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, X IBEROMET, del 13 al 17 de octubre de 2008. Cartagena de Indias – Colombia.
- 6) Propiedades Magnéticas y Mecánicas de Aleaciones Nanocristalins en Bulto FeBSiM (M=Zr, Ti, Mo). Sandro Báez, Israel Betancourt. International Congress MATERIA 2007, from 7<sup>th</sup> al 12<sup>th</sup> of October 2007. Morelia Michoacán - México.