



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL
COBALTO EN LA ESTRUCTURA Y
PROPIEDADES DE CINTAS AMORFAS FeSiBP**

Autor

Carolina Parra Velásquez

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de
Materiales

Medellín, Colombia



EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL COBALTO EN LA ESTRUCTURA Y
PROPIEDADES DE CINTAS AMORFAS FeSiBP OBTENIDAS POR “MELT
SPINNING”.

Carolina Parra Velásquez

Trabajo de grado presentado
como requisito para optar al título de:
Magister en Ingeniería de Materiales

Director
Francisco Javier Bolivar Osorio. Ph.D.

Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Materiales.
Medellín, Colombia
2019.

Este trabajo de investigación ha sido desarrollado en el Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT) de la Universidad de Antioquia, en el marco del proyecto: *“Escalamiento del proceso de obtención de cintas de metal amorfo de FeSiB para su potencial uso en la fabricación de núcleos de transformadores eléctricos”* financiado por el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación – COLCIENCIAS (Colombia), con la Universidad de Antioquia como entidad ejecutora y beneficiaria.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a Dios por haberme dado la oportunidad de desarrollar este proyecto, por ser mi fortaleza en cada momento de debilidad, y por guiar cada uno de mis pasos, permitiéndome culminar hoy esta etapa.

A mis padres, apoyo incondicional, no solo a lo largo de este camino, sino en cada etapa de mi vida, por orientarme siempre desde el amor y enseñarme a través del ejemplo, los amo y espero se sientan orgullosos. A Juan, gracias por tu paciencia, escucharme, entenderme y estar incluso en los momentos más difíciles.

A Francisco Bolívar, director y guía de este trabajo, estoy infinitamente agradecida por haber visto en mí, la capacidad de asumir este reto y darme la oportunidad de hacer parte de este proyecto, agradezco su confianza, orientación, acompañamiento constante y la buena disposición con que siempre acudió en mi ayuda. A Darling, por su amistad, complicidad, paciencia y por compartir conmigo sus conocimientos.

A mi familia y mis amigos, gracias por la comprensión, las palabras de aliento y el apoyo que, académico o personal, contribuyó a la materialización del este trabajo; todos sus aportes fueron muy valiosos y me llena de felicidad saber que cuento con su respaldo y cariño.

Quiero agradecer también, al Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT) por haberme acogido y brindarme la oportunidad de crecer personal y profesionalmente, gracias por permitirme contar con el respaldo personal y académico de todos sus integrantes. Gracias a todos, profesores y compañeros por estar siempre dispuestos a colaborarme y brindarme su amistad.

RESUMEN

Las aleaciones amorfas son sólidos metálicos, que difieren de las aleaciones cristalinas convencionales, tanto en estructura como en propiedades; estructuralmente se caracterizan por no tener orden atómico de largo alcance, lo que les otorga propiedades, en muchas ocasiones, superiores a las de sus contrapartes cristalinas.

En la sociedad actual, ante la creciente demanda de materiales ambientalmente amigables que permitan obtener dispositivos de almacenamiento y conversión (transmisión y distribución) de energía más ligeros y eficientes, y que además, involucren materias primas abundantes y de bajo costo, las aleaciones amorfas base-Fe han venido marcando la pauta gracias su destacable comportamiento magnéticamente blando, evidenciado en altos valores de magnetización de saturación y permeabilidad, baja coercitividad y bajas pérdidas en vacío.

En el presente trabajo de investigación se desarrolla una aleación amorfa del sistema metal-metaloide $Fe_{77}Si_8B_{10}P_5$, y se realiza un barrido de composiciones mediante la sustitución parcial de Fe por Co, para determinar la influencia de este elemento ferromagnético en la estructura, comportamiento en cristalización, y propiedades térmicas y magnéticas de la aleación base. Para la caracterización estructural de las aleaciones se utiliza difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), para determinar las temperaturas características y estabilidad térmica de se emplea calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) y para determinar los valores de magnetización de saturación se utiliza un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Los parámetros cinéticos, como energía de activación y coeficiente de Avrami se evalúa mediante tratamientos isócronos para determinar la cinética de cristalización de las aleaciones.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	12
2.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
3.	OBJETIVOS	16
	3.1. Objetivo general.....	16
	3.2. Objetivos específicos	16
4.	MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	17
4.1.	Generalidades	17
	4.1.1. Definición	17
	4.1.2. Obtención.....	19
	4.1.3. Propiedades magnéticas	35
4.2.	Estado del arte	39
5.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	43
5.1.	Selección de la aleación base	44
5.2.	Obtención de sistemas homogéneos.....	45
5.3.	Obtención de cintas de metal amorfo.....	47
5.4.	Tratamientos térmicos	51
5.5.	Caracterización de las cintas de metal amorfo	52
	5.5.1. Caracterización estructural.....	52
	5.5.2. Caracterización térmica	53
	5.5.3. Caracterización magnética	54

6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
6.1.	Caracterización estructural	56
6.2.	Caracterización térmica.....	57
6.2.1.	Calorimetría diferencial de barrido.....	58
6.2.2.	Análisis termogravimétrico.....	60
6.3.	Magnetización de saturación	61
6.4.	Tratamientos térmicos	64
6.5.	Microscopía electrónica de transmisión.....	71
6.6.	Cinética de cristalización	80
6.7.	Síntesis	94
7.	CONCLUSIONES	95
8.	TRABAJOS FUTUROS	97
9.	REFERENCIAS	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Montaje del proceso de “ <i>melt spinning</i> ” .	26
Figura 2. (a) Esquema de una cámara donde se obtienen vidrios metálicos masivos por “ <i>copper mold casting</i> ”, en la que las muestras son calentadas por inducción y vaciadas sea por succión o inyección de presión dentro del molde de cobre. (b) Vidrios metálicos masivos base Zr obtenidos por esta técnica. Tomado de [7]	28
Figura 3. Técnica del área parcial para determinar la fracción de cristalización a partir de las curvas obtenidas por DSC.	32
Figura 4. Ciclo de histéresis de la inducción en función del campo aplicado en materiales ferromagnéticos. Tomado de [78].	36
Figura 5. Curva Bethe-Slater. Tomado de [112]	38
Figura 6. a. Curva Slater-Pauling. Tomada de [81]. b. Curva de momento en función de composición FeCo. Tomada de [29],	39
Figura 7. Esquema representativo de la sección experimental del proyecto.	43
Figura 8. a. Pastillas obtenidas por presión uniaxial partiendo de mezcla de polvos con la composición nominal de las aleaciones. b. Molde de cobre que recibe el material fundido. c. Vista externa de la cámara de vacío. d. Vista interior de la cámara de vacío con el montaje realizado para la homogenización de aleaciones.	46
Figura 9. Lingotes homogéneos de la aleación $Fe_{77}Si_8B_{10}P_5$, usados para la obtención de cintas de metal amorfo.	46
Figura 10. “ <i>Melt-spinner</i> ” ubicado en las instalaciones de la Universidad de Antioquia a. Horno de inducción. b. Sistema de refrigeración. c. Rueda de cobre. d. Sensor de temperatura. e. PLC. f. Cilindro de Argón. g. Cilindros para sobrepresión	47
Figura 11. Zona de trabajo del equipo de “ <i>melt spinning</i> ”. a. Horno de inducción. b. Bobina de inducción. c. Rueda de cobre. d. Crisol con material. e. soporte del crisol y el pirómetro, que además cuenta con mangueras para entrada y salida de argón. f. Sensor de temperatura Lumasense.	48

Figura 12. Pantalla del PLC.....	49
Figura 13. Ubicación general de las temperaturas seleccionadas para tratamientos térmicos.	52
Figura 14. Cintas de metal amorfo de la aleación $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, obtenidas durante el desarrollo del proyecto, bajo las siguientes condiciones de proceso: $P_E = 200$ mbar, $g = 400\mu\text{m}$, $V_S = 40\text{m/s}$ y $T_E = 1230^\circ\text{C}$	56
Figura 15. Difractogramas de las aleaciones $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con x tomando valores de 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5	57
Figura 16. Curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido de las cintas elaboradas.	59
Figura 17. Curvas obtenidas del análisis termogravimétrico realizado a las aleaciones del sistema estudiado.....	61
Figura 18. Ciclos de histéresis de las aleaciones del sistema $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	63
Figura 19. Relación entre la temperatura Curie y la magnetización de saturación en función del contenido de Co en el sistema $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	64
Figura 20. Difractogramas de la aleación base $(\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5)$ tratada térmicamente a diferentes temperaturas.....	67
Figura 21. Difractogramas de la aleación $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con tratamiento a 475°C , 580°C y 650°C	68
Figura 22. Difractogramas de la aleación $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con tratamiento a 475°C , 600°C y 650°C	69
Figura 23. Difractogramas de la aleación $(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con tratamiento a 475°C , 600°C y 650°C	70
Figura 24. Difractogramas de la aleación $(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con tratamiento a 475°C , 600°C y 650°C	70
Figura 25. Difractogramas de la aleación $(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con tratamiento a 475 , 600 y 650°C	71
Figura 26. Micrografías TEM de la aleación base en estado “ <i>as-spun</i> ”	72
Figura 27. Micrografías de la aleación base $(\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5)$ después de ser sometida a tratamiento térmico a 560°C . a. Campo oscuro. b-d. Campo claro.....	73

Figura 28. Micrografías de la aleación base ($\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$) después de ser sometida a tratamiento térmico a 650°C	74
Figura 29. Micrografía de la aleación ($\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ en estado “ <i>as-spun</i> ”	75
Figura 30. Micrografía de la aleación ($\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ después de recocido a 545°C .75	
Figura 31. Micrografías de la aleación ($\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ después de tratamiento a 650°C . a-d. campo claro. e-f campo oscuro.....	77
Figura 32. Micrografía de la aleación ($\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ en estado “ <i>as-spun</i> ”	78
Figura 33. Micrografía de la aleación ($\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ después de tratamiento a 545°C	79
Figura 34. Micrografía de la aleación ($\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ después de tratamiento a 650°C	79
Figura 35. Curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido a diferentes velocidades de calentamiento para las aleaciones ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con $x = 0, 0.2$ y 0.4	81
Figura 36. Picos obtenidos de las curvas de calorimetría diferencial de barrido de las aleaciones ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con $x = 0, 0.2$ y 0.4 , correspondientes al primer evento exotérmico.	82
Figura 37. Diagramas de Kissinger y Ozawa con las energías de activación de nucleación y crecimiento de las aleaciones estudiadas.....	83
Figura 38. Curvas de energía de activación local para las aleaciones $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, ($\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ y ($\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	87
Figura 39. Curvas de fracción cristalizada en función de la temperatura de las aleaciones $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, ($\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ y ($\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	88
Figura 40. Gráficas $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-x)]$ vs $\text{Ln}1/T$. para las aleación $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, ($\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ y ($\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	90
Figura 41. Curvas de la función normalizada $z(\chi)$ con respecto a la fracción de cristalización de las aleaciones $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, ($\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ y ($\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	91
Figura 42. Curvas $\text{Ln}\beta$ vs $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-\chi)]$ para determinación de parámetros cinéticos.	92

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composiciones nominales desarrolladas para el sistema $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{79}\text{Si}_{10}\text{B}_7\text{P}_4$ con x tomando valores entre 0 y 0.5.....	45
Tabla 2. Detalle de los parámetros de proceso utilizados para la elaboración de cintas de metal amorfo de las aleaciones trabajadas en el proyecto.	50
Tabla 3. Aleaciones seleccionadas de cada composición para ser sometidas a técnicas de caracterización.	55
Tabla 5. Temperaturas seleccionadas para los tratamientos térmicos de cada aleación.....	65
Tabla 6. Valores de energía de activación aparente, de nucleación y crecimiento, de las aleaciones estudiadas, encontrados por los métodos de Kissinger y Ozawa.....	84
Tabla 7. Valores máximos de la función $z(\chi)$ para cada aleación a cada velocidad de calentamiento.....	91
Tabla 8. Valores de n y m obtenidos por el método de Matusita et al.....	92

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones amorfas base-Fe son materiales que debido a sus llamativas propiedades magnéticas blandas, consecuencia de su estructura atómica desordenada, se han ganado un lugar importante en la industria eléctrica y electrónica, y son ampliamente usados en una gran variedad de aplicaciones que requieren alto desempeño magnético y bajas pérdidas en vacío, contribuyendo de manera significativa con la crisis ambiental global actual, ya que, a menor disipación de energía, menor necesidad de generación destinada a suplir las pérdidas mencionadas, y consecuentemente, se reducen las emisiones involucradas en tal proceso.

A pesar de la gran cantidad de ventajas, muchas de las aleaciones utilizadas actualmente, presentan algunos inconvenientes que necesitan ser superados para que puedan ser competitivas tanto en desempeño como en costos de producción; por ejemplo, en cuanto a desempeño, los valores de magnetización de saturación no son tan altos como los presentados por los aceros magnéticos, considerados como el punto de referencia, además, la baja estabilidad térmica de las aleaciones limita las temperaturas de trabajo de los dispositivos; por otro lado, cuando la capacidad formadora de vidrio de una aleación es baja, se requieren velocidades de enfriamiento muy altas para obtener estructuras amorfas o cuando se realizan tratamientos térmicos para otorgar a una aleación amorfa estructura nanocrystalina (para mejorar sus propiedades), los requerimientos energéticos y consecuentemente aumentan los costos de producción.

Como solución a muchos de estos inconvenientes, los elementos de aleación son los principales aliados, por lo que, en los últimos años, múltiples autores han estudiado una amplia variedad de composiciones que buscan obtener sinergia entre las propiedades deseadas. En el presente trabajo, se selecciona el cobalto como elemento de aleación para modificar un sistema base-Fe, orientados, con base en reportes bibliográficos, a la obtención de aleaciones con estructura completamente amorfa con altos valores de magnetización de saturación, y alta estabilidad térmica. El Co otorga estos beneficios en sistemas

nanocristalinos, sin embargo, los tratamientos térmicos a los que son sometidos las aleaciones amorfas para obtener este tipo de estructuras, representan costos adicionales de procesamiento, con el agravante de que también fragilizan el material; dentro del alcance del presente proyecto de investigación, se busca la obtención de buenas propiedades en el sistema amorfo, para evitar las consecuencias de los tratamientos térmicos.

El objetivo principal de la investigación es la obtención y caracterización cintas de metal amorfo por la técnica de “*melt spinning*” en un equipo desarrollado por el Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales de la Universidad de Antioquia; el proceso se llevó a cabo desde la etapa inicial, que involucra la puesta a punto del equipo, la evaluación de los parámetros de proceso y su influencia en las propiedades estructurales del material, hasta la obtención de las aleaciones objeto del presente proyecto; se toma el sistema $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ como aleación base, y se realiza sustitución parcial de Fe por Co, evaluando la influencia de tal sustitución en las propiedades estructurales, térmicas y magnéticas. El análisis de las propiedades térmicas permite establecer la relación entre la composición de las aleaciones y la cinética del proceso de cristalización, así como evaluar la estabilidad térmica y con ella, los límites de trabajo del material para determinar la viabilidad para su uso en aplicaciones que involucren altas temperaturas; por su parte, la evaluación de las propiedades magnéticas en función de la composición permite determinar la influencia del Co en la magnetización de saturación.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los niveles de contaminación debido a las emisiones de gases de efecto invernadero han aumentado drásticamente en las últimas décadas por el aumento de la demanda energética y la baja eficiencia de algunos procesos industriales, incluyendo los elementos involucrados en dichos procesos. Este hecho se refleja principalmente en el sector eléctrico, para el que se ha vuelto imperativo el cuidado del medio ambiente, despertando interés en la búsqueda de nuevos materiales y estrategias que permitan reducir las emisiones de los gases, procurando la conservación de los recursos naturales.

Como es sabido, a lo largo de los sistemas de distribución y transmisión de energía eléctrica se generan pérdidas en los transformadores. Dichas pérdidas son de dos tipos: pérdidas de carga, que varían, como su nombre lo indica, de acuerdo a la carga del transformador, y pérdidas en vacío, las cuales ocurren en los núcleos magnéticos durante la vida del transformador, sin importar su carga, y dependen en gran parte del material del núcleo; en general, las pérdidas representan alrededor del 3.4% del total de la demanda de energía eléctrica [1]; sin embargo, con la implementación de materiales de núcleo más eficientes, se puede lograr la reducción de las pérdidas en vacío, disminución en el consumo (y generación) de energía eléctrica, y así, se reducen las emisiones de gases de efecto invernadero [2].

Las cintas de metal amorfo se han venido implementando en los últimos años para reemplazar los materiales convencionales con que son elaborados los núcleos de los transformadores eléctricos. Estos materiales, conocidos como aceros magnéticos, son aleaciones FeSi, y se han usado por más de 100 años en forma de láminas de aproximadamente 300 μ m de espesor que se apilan para formar el núcleo del transformador, y a pesar de que presenta excelentes valores de magnetización de saturación (Ms), exhiben altos porcentajes de pérdidas en vacío, contribuyendo de manera significativa a la problemática ambiental; por su parte, los transformadores con núcleos de metal amorfo, representan un ahorro energético, gracias a la reducción de las pérdidas en vacío, de aproximadamente el 70% con respecto a los

tradicionales [2], [3]. Sin embargo, aún es necesario el desarrollo de sistemas de aleaciones, que compitan en desempeño magnético con los aceros magnéticos mencionados, y en estabilidad térmica con las aleaciones amorfas del sistema FeSiB, actualmente utilizadas.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Obtener por “*melt spinning*” aleaciones amorfas FeSiBPCo con buenas propiedades térmicas y magnéticas blandas, para su potencial uso en la fabricación de núcleos de transformadores eléctricos.

3.2. Objetivos específicos

- Diseñar un sistema de aleación FeSiBP modificado con diferentes contenidos de Co, que presente alta capacidad formadora de vidrio, buenas propiedades magnéticas blandas y alta estabilidad térmica en el estado amorfo.
- Establecer los parámetros de proceso del equipo de “*melt spinning*” requeridos para la obtención de cintas del sistema diseñado, con estructura completamente amorfa y dimensiones uniformes.
- Obtener por “*melt spinning*” cintas de metal amorfo de la aleación FeSiBPCo variando los parámetros de proceso temperatura de eyección del material y velocidad de giro de la rueda.
- Evaluar la influencia del contenido de cobalto en la estructura, las propiedades térmicas, la cinética de cristalización y la magnetización de saturación en la aleación FeSiBP.

4. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

En el presente capítulo se presentarán algunas generalidades sobre las aleaciones amorfas, como características fundamentales, condiciones básicas para su obtención y técnicas empleadas para tal fin, además, se hace la descripción de diferentes parámetros que serán evaluados dentro de la caracterización, y por último se presenta un pequeño estado del arte.

4.1. Generalidades

4.1.1. Definición

Por muchos años, los metales fueron considerados materiales cristalinos por naturaleza, es decir, materiales cuyos átomos constituyentes están ordenados de manera periódica en una red tridimensional, presentando orden de largo alcance; sin embargo, en 1960, este concepto cambió, cuando por accidente, se descubrió que es posible la existencia de materiales metálicos con un empaquetamiento aleatorio, sin orden de largo alcance y ausencia de periodicidad. Pol Duwez y sus compañeros de trabajo, encontraron que una aleación Au-Si, al ser solidificada rápidamente, presentaba una estructura atómica muy diferente a la esperada, pues no era ordenada, sino que, por el contrario, carecía de fases cristalinas y orden de largo alcance, por lo que el material obtenido fue bautizado “vidrio metálico” [4], [5].

A partir de ese momento, y hasta ahora, muchos autores han usado indistintamente los términos “no-cristalino”, “vítreo” y “amorfo” para referirse a estos materiales, sin embargo, es necesario aclarar la diferencia entre dichos términos: el término “sólido no-cristalino” se refiere a todo material que en estado sólido no posee cristalinidad, es decir, que tiene arreglos atómicos aleatorios; el término “vítreo” se refiere a todo sólido no cristalino obtenido por enfriamiento continuo desde el estado líquido, y el término “amorfo” se refiere a todo sólido

no cristalino obtenido por cualquier método diferente al de enfriamiento desde estado líquido como depósito en fase vapor, aleación mecánica, radiación, entre otros [6], [7].

Por lo novedoso de estos materiales, desde el descubrimiento de Duwez, se desplegó un gran número de investigaciones en busca de aleaciones con similitudes a aquella Au-Si, con la que fuera posible la obtención de estructuras desordenadas para la exploración de propiedades, y se desarrollaron sistemas ternarios con altos contenidos de Pd (Pd-Cu-Si, Au-Pb-Sb, Pd-Ni-P) [7], [8], permitiendo obtener vidrios metálicos de mayores dimensiones, bautizados entonces como “vidrios metálicos masivos” (*BMG – Bulk Metallic Glasses*); sin embargo, la obtención de estructuras amorfas estuvo condicionada al uso de metales nobles o velocidades de enfriamiento extremadamente altas, por lo que las aplicaciones prácticas y la explotación comercial de estos materiales era casi nula, y su uso estaba limitado a investigaciones de laboratorio. Para alrededores de 1965, el uso de metales nobles dejó de ser una condición para la obtención de estructura desordenada, Pol Duwez, mientras adelantaba investigaciones con elementos ferromagnéticos, obtuvo aleaciones amorfas del sistema Fe-P-C con alta magnetización de saturación y baja fuerza coercitiva [9]. En 1980 se empieza a comercializar la aleación amorfa magnéticamente blanda base-Fe, conocida como METGLAS®, usada para la construcción de núcleos de transformadores de distribución de bajas pérdidas [10], [11]. Posteriormente, en la década del 90, se desarrollan aleaciones de más de tres elementos como FeAlGaPCB [12], ZrTiCuNiBe [13] y TiZrCuNi [14], posibilitando la obtención de vidrios metálicos masivos de uso más comercial [15].

Las propiedades de los vidrios metálicos pueden variar dependiendo de su composición, por ejemplo, las aleaciones base-Fe se caracterizan por presentar comportamiento magnéticamente blando, por lo que su aplicación principal es en el sector eléctrico en dispositivos como sensores, inductores de alta frecuencia, reactores, generadores, amplificadores, interruptores, cabezas de grabación y artículos de vigilancia electrónica; sin embargo, su mayor demanda es como materiales de núcleo para transformadores de distribución y transmisión, ya que representan una reducción considerable en las pérdidas, ayudando así a mitigar el impacto ambiental desde el ahorro energético. Por otro lado, las aleaciones base-Zr, presentan muy buenas prestaciones mecánicas y alta estabilidad química,

por lo que se emplean en la industria biomédica, deportiva y aeroespacial para la elaboración de dispositivos como microengranajes, herramientas de corte de alta precisión, cabezas de palos de golf, marcos de raquetas de tenis, bates de baseball, entre otros [16]–[18].

4.1.2. Obtención

Para la obtención de aleaciones amorfas, se requiere una rápida extracción de calor, desde la temperatura a la que el material está completamente fundido hasta una temperatura por debajo de la transición vítrea, lo que representa velocidades de enfriamiento del orden de 10^6K/s , esto, con el objetivo de reducir la movilidad molecular y evitar la organización de los átomos en una configuración cristalina termodinámicamente estable. Los diagramas tiempo-temperatura-transformación (Curvas TTT) pueden ser útiles para conocer de forma cualitativa la velocidad crítica de enfriamiento (R_c) en relación a la composición y las temperaturas de transformación de la aleación [19], [20]. Sin embargo, la velocidad de enfriamiento (que está determinada por la técnica de obtención) no es el único factor importante para la obtención exitosa de aleaciones amorfas, la composición de la aleación también juega un papel determinante, pues si el conjunto de elementos no cumple ciertas condiciones que desfavorezcan la formación de estructura cristalina, será muy difícil obtener aleaciones amorfas.

4.1.2.1. *Diseño de aleaciones*

Para la obtención de vidrios metálicos, el reto es evitar la cristalización, siendo clave la cinética del proceso, que básicamente es una competencia entre la estabilización de la fase líquida (que es la desordenada) y la desestabilización de las fases cristalinas en formación; para que la fase líquida sea estable, su energía libre debe ser menor que la energía libre de la correspondiente fase cristalina.

Tanto para la estabilización de la fase líquida como para la desestabilización de las fases cristalinas se utiliza la adición de elementos de aleación. En el primer caso, la afinidad con

el elemento mayoritario y tendencia de dichos elementos de aleación a la formación de pares atómicos locales, aumenta la entropía del sistema, generando grandes calores de mezcla negativos. Además, cuando existe una gran diferencia en los tamaños atómicos, se aumenta la densidad de empaquetamiento y la viscosidad, limitando la interdifusión atómica de largo alcance; consecuentemente, es más fácil para la fase líquida conservar la estructura desordenada durante el enfriamiento. Por otro lado, para desestabilizar las fases cristalinas se debe limitar su solubilidad; mediante la adición de elementos de aleación que presenten una gran diferencia de tamaños atómicos se introducen esfuerzos locales de alto nivel. Los átomos adicionales pueden o sustituir los elementos de la matriz para ocupar la red cristalina o ubicarse en los intersticios; ambos átomos, sustitucionales o intersticiales, son los que generan estos esfuerzos y desestabilizan la red cristalina.

De lo anterior, es claro que los elementos aleantes no solo influyen en las propiedades finales del material obtenido, sino que juegan un papel importante en todo el proceso de obtención de estructuras completamente amorfas. Por esto, varios autores han propuesto modelos que sirven de guía para la selección de elementos de aleación o diseño de un sistema de aleación apto para la obtención de aleaciones amorfas. Turnbull y Cohen plantean que para obtener una aleación amorfa se necesita, además de las altas velocidades de enfriamiento, que la composición de la aleación esté cercana al punto eutéctico y que éste sea profundo [21], [22]; sugieren que a mayor profundidad del eutéctico y mayor cercanía de la composición a dicho punto, se facilita la obtención de estructura amorfa, debido principalmente a que es muy difícil la cristalización de una de las fases que forman el eutéctico o de un compuesto intermetálico; además, se obtienen temperaturas de liquidus altas y por ende, alta capacidad formadora de vidrio [21], [23]. Inoue propuso, con base en diversos experimentos [24], tres reglas empíricas que sugieren parámetros para obtener una aleación con buena capacidad formadora de vidrio, permitiendo la obtención de aleaciones amorfas sin la necesidad de emplear metales nobles o velocidades de enfriamiento muy altas. Las reglas son:

- i. La aleación debe estar compuesta por al menos tres elementos.

- ii. Debe existir una diferencia significativa (~12%) entre los radios atómicos de los elementos constituyentes.
- iii. Las entalpías de mezcla entre los diferentes elementos constituyentes deben ser negativas.

Las dos primeras reglas favorecen el denominado “principio de la confusión” [25], que sugiere que a mayor cantidad y diversidad de tamaño de los elementos involucrados, mayor será la entropía del sistema y menor posibilidad habrá de que la aleación se pueda organizar en una estructura cristalina cuando se enfríe rápidamente desde el estado fundido. Al tener entalpías de mezcla negativas se está asegurando la presencia de enlaces fuertes entre los elementos de aleación y el elemento mayoritario, brindando estabilidad a la fase líquida, lo que impedirá la difusividad atómica y la cristalización durante el enfriamiento [26].

De acuerdo a los elementos de aleación seleccionados, se pueden clasificar los vidrios metálicos en dos grupos principales: tipo metal-metal y tipo metal-metaloide [6]. En los tipo metal-metal, no hay relación composicional establecida, el segundo metal (de tipo no-metaloide), puede estar presente en un rango composicional entre 10 y 50 at%. En aquellos tipo metal-metaloide, la relación es aproximadamente 80/20, los metaloides usados generalmente son B, C, Si y P; éstos ayudan a reducir el punto de fusión del metal de transición y aumentan la temperatura de transición vítrea, moviendo la curva de transformación en el diagrama TTT a la derecha, reduciendo así las velocidades críticas de enfriamiento [27], [28].

El Si y el B, por sus tamaños (radios atómicos de 0.117 y 0.09nm, respectivamente), promueven el empaquetamiento denso, estrechando la estructura de la aleaciones (aumenta densidad y viscosidad), por lo tanto, frustra la difusión atómica de largo alcance (retrasa la precipitación de fases cristalinas) y aumenta la estabilidad térmica del líquido contra la cristalización, y así, favorecen la formación de la estructura vítrea, es decir, promueven la capacidad formadora de vidrio. Sin embargo, y a pesar de sus efectos benéficos, el contenido de estos elementos debe estar en un rango controlado, ya que en exceso, comprometen las propiedades magnéticas [26], [29].

El P (radio atómico de 0.11nm) controla el crecimiento del tamaño de grano, aumenta la permeabilidad y disminuye la coercitividad, además, puede ayudar a disminuir la temperatura de liquidus, mejorando la capacidad formadora de vidrio; sin embargo, presenta problemas de procesamiento debido su alta reactividad y en algunos casos puede perjudicar la magnetización de saturación (Ms) [26].

Según establece la literatura, la relación en un sistema metal-metaloide es aproximadamente 80/20, pero cuando la aleación es base-Fe, y se requiere comportamiento magnéticamente blando, a mayor cantidad de metal, mayor magnetización de saturación, pero, lo que se aumenta de metal, se reduce de metaloide, y se compromete la capacidad formadora de vidrio. Como consecuencia de esta competencia, en las últimas décadas se han desarrollado múltiples sistemas de aleación buscando obtener una combinación óptima de excelentes propiedades magnéticas blandas y alta capacidad formadora de vidrio. Las aleaciones base-Fe, se han modificado con diferentes metales formadores de vidrio como Al, Ga, Nb, Mo, Y, Hf, Pd, entre otros, ya que estos elementos otorgan a la aleación transición vítrea y una región de líquido sobreenfriado muy amplia, lo que permite obtener piezas de mayores dimensiones y con menores velocidades de enfriamiento. Sin embargo, estos elementos son escasos y costosos, y se ha reportado que disminuyen la productividad debido a su fácil oxidación, además de que pueden deteriorar las propiedades magnéticas blandas de la aleación, limitando el rango de aplicaciones comerciales [30]–[35]; por otro lado, los elementos como B, C, P y Si, por ser abundantes y económicos, permiten obtener aleaciones base-Fe competitivas a nivel comercial. Aunque también se ha logrado obtener sistemas de aleación con alta capacidad formadora de vidrio sin los elementos metálicos formadores de vidrio mencionados anteriormente [36]–[38], la mayoría de los sistemas presenta un detrimento en las propiedades magnéticas blandas, presentando valores de magnetización de saturación muy inferiores (~1.3 T) a los presentados por las aleaciones típicas FeSiB (~1.5-1.6 T) y por consiguiente mucho más bajos que los presentados por las láminas de acero al silicio convencionales [26].

4.1.2.2. Capacidad formadora de vidrio

La capacidad formadora de vidrio (*GFA – Glass Forming Ability*) de una aleación es un parámetro que se podría entender como la capacidad que tiene el material para solidificar con la estructura amorfa o desordenada característica de los vidrios metálicos; en otras palabras, es la facilidad o dificultad con que puede ser formado un vidrio metálico. A mayor capacidad formadora de vidrio, mayor es la posibilidad de obtener piezas de mayores dimensiones (sin formación de fases cristalinas en el proceso) y con menores velocidades de enfriamiento.

La capacidad formadora de vidrio se puede evaluar teniendo en cuenta consideraciones termodinámicas o cinéticas. Las consideraciones termodinámicas son las que involucran las temperaturas características del material como la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de inicio de la cristalización primaria (T_{x1}) y temperatura de liquidus (T_l), y reflejan la estabilidad térmica de la fase líquida; las consideraciones cinéticas son las que involucran los parámetros que relacionan la composición con el proceso de obtención como velocidad crítica de enfriamiento (R_c) y viscosidad (η).

Para la determinación de la capacidad formadora de vidrio, no existe un único método que permita la generalización del parámetro, y tampoco existen valores de referencia específicos con los que se pueda afirmar si es buena o mala; la forma de evaluarla es comparativa, usando alguno de los siguientes parámetros:

Región de líquido sobreenfriado ΔT_x : Es la diferencia entre la temperatura de inicio de la cristalización y la temperatura de transición vítrea ($\Delta T_x = T_x - T_g$) [39], [40]. Una amplia región de líquido sobreenfriado indica alta resistencia a la cristalización (o estabilidad del líquido sobreenfriado) y en la mayoría de los casos está asociada a alta capacidad formadora de vidrio.

Temperatura reducida de transición vítrea T_{rg} : Relaciona la temperatura de transición vítrea y la temperatura de liquidus (temperatura a la que inicia la fusión del material), ($T_{rg} = T_g/T_l$). Bajos valores de T_l , permiten que la fase líquida tenga un alto sobreenfriamiento, lo que podría disminuir la velocidad de nucleación y cristalización. Se sugiere que para que la

aleación se considere con alta capacidad formadora de vidrio, este valor debe estar entre 0.66 y 0.69 [21], [40], [41].

Otros parámetros como $\alpha = T_x/T_l$, $\beta = T_x/T_g + T_g/T_l$ y $\gamma = (T_x/T_g + T_l)$ que involucran todas las temperaturas ya mencionadas, y a mayor sea su valor, mejor será la capacidad formadora de vidrio [40], [42].

Diámetro crítico d_c : Definido como el máximo diámetro con que puede ser obtenido el material con estructura amorfa, cuando se prepara en forma de cilindros por el método de vaciado en molde de cobre [43].

La velocidad crítica de enfriamiento (R_c) es la menor velocidad de enfriamiento requerida para obtener un material con estructura amorfa; se considera un criterio directo, y se puede obtener a partir de las curvas TTT; cuando la velocidad crítica de enfriamiento es baja, la capacidad formadora de vidrio de la aleación es alta [7], [15]. Cuando la viscosidad del líquido sobreenfriado (η) es alta, la difusividad de los átomos presentes este líquido se ve limitada, disminuyendo las posibilidades de éstos de organizarse de manera periódica al momento del enfriamiento, comportamiento que se asocia con una alta capacidad formadora de vidrio. La viscosidad se aumenta mediante la adición de elementos de aleación, ya que con ellos se perturba el ambiente químico (si la afinidad con el elemento mayoritario es muy fuerte, se induce la formación de pares atómicos locales) o se aumenta la densidad (si la diferencia en los tamaños atómicos es muy grande).

4.1.2.3. *Técnicas de obtención*

La aleación obtenida por Duwez [5] fue producida por una técnica denominada “*gun technique*”, que consistía en dejar caer una gota de aleación fundida sobre una superficie muy fría para lograr el enfriamiento rápido; a partir de este montaje surgen dos posteriores prototipos que se usan actualmente para la obtención de vidrios metálicos ya que facilitan la rápida sustracción del calor del material fundido, ambas utilizando discos de cobre como sustrato; estas técnicas se conocen como “*splat quenching*” y “*melt spinning*”, con la

primera se obtienen pequeños discos o “*splats*” de aproximadamente 50 μ m de espesor y 10mm de diámetro, mientras que la segunda permite obtener cintas de aproximadamente 30 μ m de espesor y 20mm de ancho [7].

A continuación se describen las principales técnicas utilizadas para la elaboración de aleaciones amorfas, a la primera de ellas se le hace especial énfasis ya que es la técnica utilizada para la obtención de los materiales de interés en el presente proyecto.

Colado en rueda fría – “*Melt spinning*”

Como ya se mencionó, el proceso de colado en rueda fría o “*melt spinning*”, se usa para obtener aleaciones amorfas en forma de cintas o láminas. Consiste en fundir, generalmente por inducción, una aleación metálica ubicada dentro de un crisol de cuarzo que cuenta con una boquilla en la parte inferior, según el montaje presentado en la Figura 1. Cuando está completamente fundido, se eyecta un chorro del metal líquido para hacerlo chocar con la superficie fría de una rueda de cobre que está girando a alta velocidad, al impacto, y por la alta conductividad térmica del cobre, se genera un gradiente de temperatura lo suficientemente alto para congelar la estructura desordenada que tiene el material al estar en estado líquido; la aleación solidifica rápidamente y los átomos no tienen tiempo de acomodarse en una estructura ordenada.

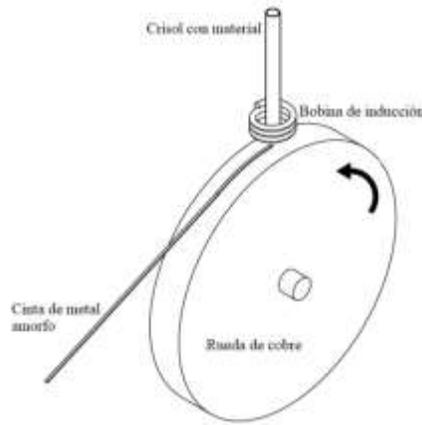


Figura 1. Montaje del proceso de “*melt spinning*”.

En el proceso de elaboración de cintas por “*melt spinning*” se deben controlar con especial cuidado ciertas variables que determinan el éxito en la obtención de cintas de dimensiones homogéneas y con estructura completamente amorfa. Se ha demostrado que las propiedades físicas (dimensiones y estructura) de las cintas, están fuertemente influenciadas por los parámetros del proceso: la temperatura de eyección (T_E), la presión de eyección (P_E), la distancia entre la rueda y el crisol (g) y velocidad de giro de la rueda de cobre (V_s). Los principales efectos de dichos parámetros se citan a continuación [21], [44]–[47]:

La *temperatura de eyección* (T_E) del material fundido debe ser ligeramente superior a la del punto de fusión de la aleación para reducir su viscosidad y facilitar su expulsión por el orificio del crisol, sin embargo, no debe ser muy alta, ya que si el material se sobrecalienta, su viscosidad se reduce considerablemente, expulsando demasiado material a través de la boquilla, y como resultado se obtienen cintas con superficie poco homogénea, gruesas y frágiles.

La *distancia* (g) entre la base del crisol y el disco de cobre es la que determina la calidad superficial y el ancho de la cinta. De acuerdo a las distancias de trabajo, el proceso presenta dos variaciones; *chill block melt spinning* (CBMS) o *planar flow casting* (PFC); en el primero, el crisol tiene boquilla circular y está ubicada a varios milímetros de la rueda;

mientras que en el segundo, la boquilla tiene forma rectangular y se ubica a distancias inferiores a 1mm de la rueda para forzar el material entre la boquilla y la rueda y obtener un flujo más estable, y por consiguiente, superficies menos rugosas y de mejor calidad; con este proceso, ampliamente usado a escala industrial, es posible obtener cintas de varias décimas de centímetros de ancho, mientras que con el primero, no se obtienen anchos superiores a 4mm.

Con la *velocidad de giro* (V_s) de la rueda de cobre se controla el espesor de las cintas, altas velocidades permitirán obtener cintas más delgadas; sin embargo, velocidades excesivamente altas, provocarán que el flujo se divida expulsando el material en fragmentos y no de manera continua. Por otro lado, bajas velocidades de giro de la rueda están relacionadas con altos espesores y menor velocidad de enfriamiento \dot{T} (al haber mayor tiempo de contacto entre el material y la superficie de la rueda) y, consecuentemente, obtención de estructuras más ordenadas o cristalinas.

La *presión de eyección* (P_E) del material también es fundamental, y está estrechamente relacionada con el tamaño del orificio del crisol por donde debe salir el material y la temperatura (viscosidad) de éste último; la presión no debe ser muy alta ni muy baja para que el material salga de manera continua y no se tapone la boquilla.

Por último, es necesario que, durante todo el proceso, el material se encuentre bajo una atmosfera inerte, para evitar la formación de óxidos, por lo que se cuenta con flujo constante de argón, a baja presión (para que el material no se eyecte hasta estar completamente fundido por tensiones superficiales), y al momento de hacer la eyección se genera una sobrepresión.

Adicionalmente, se ha determinado que las velocidades de enfriamiento se ven principalmente influenciadas por la velocidad de la rueda, y poco afectadas por P_E y T_E [44]; se ha demostrado que las cintas producidas a mayores V_s presentan un mayor grado de cristalinidad después del recocido debido a su mayor entalpia de cristalización y que la temperatura Curie de la fase amorfa $T_{C_{am}}$ disminuye al aumentar la velocidad de la rueda [45].

Vaciado en molde de cobre – “Copper mold casting”

Esta técnica consiste en vaciar la aleación fundida en un molde de cobre refrigerado que se encarga de extraer rápidamente su temperatura; sin embargo, para obtener aleaciones amorfas por esta técnica se requiere que el sistema presente una muy alta capacidad formadora de vidrio. Además, las dimensiones del molde no pueden ser muy grandes para que se pueda extraer todo el calor lo suficientemente rápido y obtener una aleación completamente amorfa [7], en la Figura 2 se muestra el esquema del equipo utilizado y un vidrio metálico masivo base Zr de diámetros 5 y 10mm.

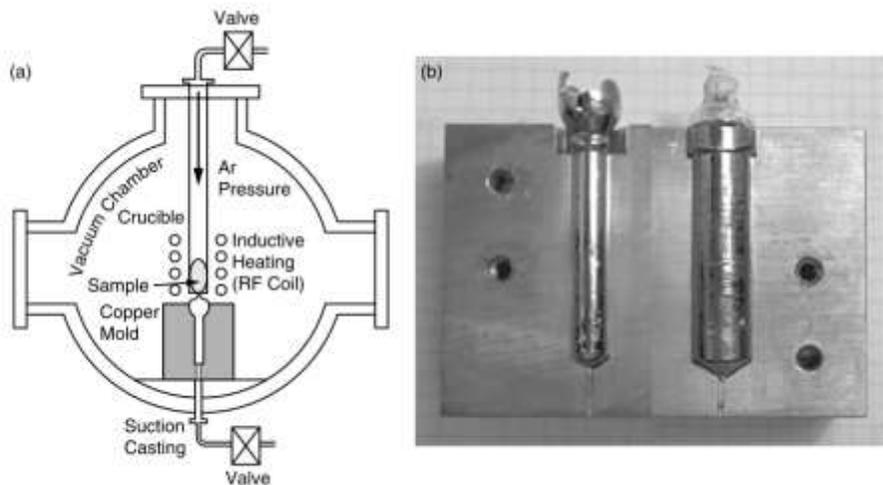


Figura 2. (a) Esquema de una cámara donde se obtienen vidrios metálicos masivos por “*copper mold casting*”, en la que las muestras son calentadas por inducción y vaciadas sea por succión o inyección de presión dentro del molde de cobre. (b) Vidrios metálicos masivos base Zr obtenidos por esta técnica.

Tomado de [7]

Las diferencias entre las anteriores técnicas radican principalmente en las dimensiones deseadas del material amorfo y la capacidad formadora de vidrio de la aleación; para aplicaciones en transformadores eléctricos, donde los núcleos se obtienen enrollando cintas, se ha venido trabajando por la técnica de “*melt spinning*”, con la que se logran velocidades

de enfriamiento muy altas; para aplicaciones más estructurales, que requieren vidrios metálicos de mayores dimensiones las técnicas más atractivas son “*copper mold casting*” y “*vapor quenching*”, que requieren aleaciones con alta capacidad formadora de vidrio ya que las velocidades de enfriamiento no son tan altas como las del “*melt spinning*”.

4.1.2.4. *Cinética de cristalización*

Debido a la naturaleza metaestable de las aleaciones amorfas, es posible, mediante factores externos, como calentamiento, lograr una disminución en su energía libre y consecuente transformación a fases más estables. Es bien sabido que muchas de las propiedades de los vidrios metálicos pueden cambiar con la desvitrificación parcial o total, por ejemplo, algunos estudios han demostrado que la formación controlada de nanocristales en una matriz amorfa, en aleaciones base-Fe, puede mejorar significativamente las propiedades magnéticas [48]–[50] o mecánicas [51]–[53].

La cristalización de las aleaciones amorfas se da mediante formación de núcleos y posterior crecimiento de los mismos. El conocimiento del comportamiento de cristalización (mecanismos de nucleación y crecimiento durante calentamiento) y el cálculo de los parámetros cinéticos dan información valiosa sobre la estabilidad térmica de las aleaciones amorfas; y como es sabido, la estabilidad térmica juega un papel importante en la determinación de temperaturas y tiempos de tratamientos termo-mecánicos en la región de líquido sobreenfriado, para, según la aplicación final, otorgar al material las propiedades magnéticas y/o mecánicas deseadas variando su estructura a través de la cristalización parcial o total.

En el campo de los materiales, la mayoría de las transformaciones de fase (como la cristalización) son morfológicas y se considera que están gobernadas por procesos de nucleación y crecimiento, éstos a su vez, involucran mecanismos de transformación complejos, como crecimiento controlado por interfaz o crecimiento controlado por difusión; el estudio de las transformaciones de fase activadas térmicamente y el conocimiento de la cinética de cristalización son de gran importancia, ya que, de acuerdo a la aplicación, se hace

posible obtener productos con la fracción cristalizada o la microestructura requeridas (como nanocristalinas o quasicristalinas), además de proporcionar información que permita evitar la degradación de materiales a altas temperaturas de procesamiento o trabajo [54], [55].

Para el estudio de la cinética de cristalización se utilizan técnicas de análisis térmico como calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo-gravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA), y dependiendo de las condiciones del experimento, se habla de cristalización isotérmica o isócrona.

En el caso de cristalización isotérmica, el material es calentado hasta una temperatura dentro de la región de líquido sobreenfriado y sostenido por cierto período de tiempo hasta completar la cristalización; la cinética para este tipo de cristalización se puede estudiar mediante el método Johnson-Melch-Avrami (JMA) o el método de Arrhenius [54], [56]–[59].

En el caso de cristalización isócrona, también conocida como no-isotérmica, el material se calienta de manera continua a diferentes velocidades de calentamiento hasta temperaturas por encima de la cristalización; los parámetros cinéticos en este método se pueden determinar por los modelos sugeridos por Kissinger, Ozawa, Augis-Bennett, Gao, JMA, entre otros [56]–[64]. Varios estudios han demostrado que el comportamiento de la aleación amorfa y los parámetros cinéticos pueden ser diferentes si el calentamiento es isócrono o isotérmico, ya que en condiciones isócronas se inducen temperaturas más altas comparadas con las del calentamiento isotérmico, así, la transformación de cristalización desde el estado metaestable al cristalino es más fácil a más altas temperaturas de calentamiento; por lo tanto, la barrera energética en el recocido isotérmico es mayor que la obtenida bajo condiciones no isotérmicas[54], [65].

Para el análisis de los datos, se consideran dos métodos: el isocinético y el isoconversional; en el primero, se asume que el mecanismo de cristalización es el mismo a lo largo de toda la conversión (a través del rango de temperatura y tiempo de interés), por lo que todos los constituyentes del material reaccionan simultáneamente a la misma velocidad y consecuentemente, los parámetros cinéticos son constantes, así se obtiene un panorama general del proceso de cristalización (valores globales o aparentes), la mayoría de los

enfoques isocinéticos se basan en el método JMA [66]; en el segundo, se asume que todos cambios físico-químicos que ocurren en el material se dan simultáneamente, pero a diferentes temperaturas, por lo que los parámetros cinéticos dependen del grado de transformación (χ) a diferentes tiempos y temperaturas, así se obtiene conocimiento puntual del proceso de cristalización (valores locales), los métodos más usados son: Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Augis-Bennett y Gao-Wang [66].

La energía de activación (E_a) y el exponente de Avrami (n) permiten describir el comportamiento de la aleación a través del proceso de cristalización y se pueden determinar usando métodos isocinéticos o isoconversionales; varios autores consideran que ambos modelos se complementan al momento de estudiar la cinética de cristalización de aleaciones amorfas, pues mientras los métodos isoconversionales permiten tener un conocimiento local de estos parámetros, en función del grado de transformación (χ), los métodos isocinéticos dan a conocer información más detallada sobre la evolución microestructural de las fases precipitantes en el calentamiento para la determinación de la dimensionalidad del crecimiento y el tamaño de grano.

El grado de transformación o fracción cristalizada (χ) hace referencia a la fracción de la muestra transformada a fase cristalina durante el evento de cristalización, éste parámetro se obtiene por la técnica de área parcial (ver Figura 3) [66] partiendo de las curvas obtenidas por cualquiera de las técnicas mencionadas anteriormente, determinando el área bajo la curva correspondiente al evento térmico de interés. La fracción cristalizada es la relación entre el área bajo la curva a cierta temperatura (entre la temperatura de inicio de la cristalización y la temperatura de final de cristalización) y el área total bajo la curva, como se muestra en la Figura 3.

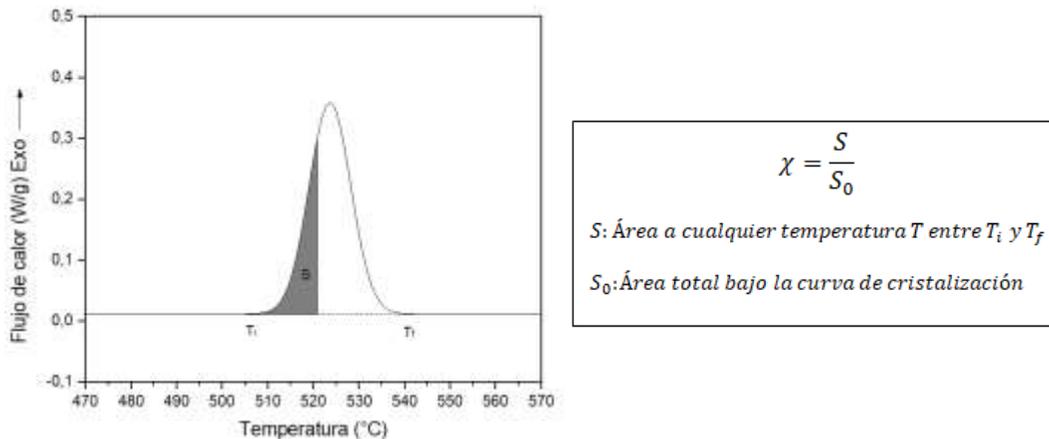


Figura 3. Técnica del área parcial para determinar la fracción de cristalización a partir de las curvas obtenidas por DSC.

La energía de activación (E_a) se define como el valor límite de energía sobre el cual la fluctuación energética es suficiente para que una reacción elemental ocurra (o la energía necesaria para que inicie algún proceso, sea endotérmico o exotérmico), cada temperatura característica tiene un valor de energía de activación. Como las propiedades de las aleaciones amorfas base-Fe se ven más afectadas por los procesos que ocurren durante la cristalización primaria, asociada a la fase magnéticamente blanda α -Fe, en el desarrollo del presente proyecto se evaluó la cinética de cristalización de la primera reacción exotérmica, es decir, el primer pico de cristalización, obteniendo valores de energía de activación aparente de nucleación (asociada al inicio de la cristalización – T_{x1}) y de crecimiento (asociado a la temperatura máxima del pico – T_p) [67].

Para la determinación de la energía de activación aparente se utilizan los modelos de Kissinger [60] y Ozawa [68] presentados en las ecuaciones (1) y (2), respectivamente. Para

determinar energías de activación de nucleación se toma la temperatura de inicio de cristalización, y para las energías de activación de crecimiento se toma la temperatura del pico. Los valores de Ea están relacionados con las pendientes de las gráficas $1/T$ vs $\ln(\beta T^2)$ para Kissinger y $1/T$ vs $\ln(\beta)$ para Ozawa.

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = - \left(\frac{E}{RT} \right) + C \quad (1)$$

$$\ln(\beta) = -1.0516 \frac{E}{RT} + C \quad (2)$$

Donde:

β : Velocidad de calentamiento

T: Temperatura característica seleccionada (T_{x1} y T_{p1} en este caso)

R: Constante de los gases = 8.314 J/mol·K

E: Energía de activación aparente

Con el método KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) [58], que es una aproximación del método de Kissinger, es posible determinar la energía de activación en función de la fracción de cristalización; Ea puede ser determinada para cada valor de χ usando la siguiente ecuación:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{\chi}^2} \right) = - \frac{E_{\chi}}{RT_{\chi}} + C \quad (3)$$

Donde T_{χ} es la temperatura relacionada con una fracción de cristalización χ particular, a diferentes velocidades de calentamiento β .

El exponente de Avrami (n) es un parámetro cinético que refleja los mecanismos de nucleación y crecimiento que se presentan en la aleación conforme se calienta y cristaliza, además brinda información sobre la dimensionalidad del proceso. En transformación

isotérmica, el estudio de la cinética de cristalización se desarrolla mediante el modelo JMA descrito mediante la ecuación (4) [69]–[71]:

$$\chi = 1 - \exp\{-[k(t - \tau)]^n\} \quad (4)$$

Donde χ es la fracción cristalizada, t el tiempo correspondiente a dicho χ , τ el tiempo de incubación, k un coeficiente cinético que depende de la temperatura de recocido y n el exponente de Avrami; los valores de n los proporciona la pendiente de la curva $\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - \chi)]$ vs $\text{Ln}(t - \tau)$ derivada de la ecuación (4) cuando k toma valores fijos [72]:

$$\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - \chi)] = n\text{Ln}(t - \tau) + C \quad (5)$$

El desarrollo anterior solo es válido para procesos isotérmicos, y se deben cumplir ciertas condiciones, como que debe haber nucleación aleatoria homogénea o heterogénea de partículas en toda la muestra, baja anisotropía en el crecimiento de los cristales y que la velocidad de crecimiento de la nueva fase sea independiente del tiempo y solo dependa de la temperatura. Con base en el modelo JMA y estas asunciones, varios autores han desarrollado diversos métodos para estudiar las transformaciones amorfo \rightarrow cristalino bajo condiciones no-isotérmicas en aleaciones amorfas.

Henderson [72], plantea que la validez de la ecuación JMA puede ser extendida a condiciones no-isotérmicas si todo el proceso de nucleación se completa en la primera etapa de la transformación, y después de eso se vuelve despreciable, entonces la tasa de cristalización se define solo en función de la temperatura y no depende de la historia térmica del material.

Para confirmar la aplicabilidad del modelo JMA en muestras obtenidas bajo condiciones no-isotérmicas, se realizan gráficas $\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - \chi)]$ vs $\text{Ln}(1/T)$ asumiendo un proceso de cristalización de una sola etapa, y a partir de la pendiente, es posible encontrar el coeficiente de Avrami [72]. Sin embargo, si las curvas no son completamente lineales, se recomienda el uso de la función normalizada $z(\chi) = \phi T^2$ donde ϕ es el flujo de calor específico [71], [73], [74]; la función se evalúa con respecto a χ , y para que el modelo JMA tenga validez, el valor máximo de la función normalizada $z(\chi)$ debe estar en los alrededores de 0.632 ± 0.02 , que es un valor característico del modelo JMA [65], [69]; si esta condición se cumple, la cinética de cristalización puede ser descrita por el modelo, de lo contrario, se puede recurrir al método

sugerido por Matusita et al. [75] para conocer el coeficiente de Avrami por medio de la pendiente de la curva $\text{Ln}\beta$ vs $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-\chi)]$ basada en la ecuación (6).

$$\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - \chi)] = -\eta \text{Ln}\beta - 1.052 \frac{mE}{RT} + C \quad (6)$$

Aquí, n y m son factores numéricos que dependen del proceso de nucleación y la morfología de crecimiento. $n = m + 1$ Cuando la aleación amorfa no contiene núcleos preexistentes, y $n = m$ cuando la aleación contiene un número suficiente de núcleos.

Por otro lado, cuando se confirma la aplicabilidad del modelo JMA, se puede utilizar la extensión propuesta por Nakamura et al. [76] para encontrar, en procesos no-isotérmicos, el coeficiente de Avrami. La relación es: $\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - \chi)] = n \text{Ln}\left(\frac{T-T_0}{\beta}\right) + C$. Esta ecuación es válida si todo el proceso de nucleación tiene lugar durante la primera etapa de transformación y después se vuelve despreciable, y si la velocidad de cristalización es controlada sólo mediante la temperatura y no depende de la historia térmica previa [77]. Con la pendiente de la curva $\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - \chi)]$ vs $\text{Ln}(T - T_0/\beta)$ se puede encontrar el valor aparente de n . Si estas curvas no son lineales se puede entender que los mecanismos de nucleación y crecimiento no son los mismos a lo largo de todo el proceso, es por esto que debe recurrirse al coeficiente local de Avrami, dado por: $n(\chi) = \frac{A d \text{Ln}[-\text{Ln}(1-\chi)]}{d\{\text{Ln}[(T-T_0)/\beta]\}}$, con $A = \frac{1}{1+E/RT(1-T_0/T)}$, donde T_0 es la temperatura de inicio de la cristalización y E la energía de activación global [78].

4.1.3. Propiedades magnéticas

Las aleaciones amorfas base-Fe se caracterizan por su comportamiento magnéticamente blando, lo que las hace ideales para la elaboración de dispositivos eléctricos (transformadores de distribución y transmisión, maquinas eléctricas, entre otras), por lo tanto, es necesario hacer una breve reseña de algunas de las propiedades magnéticas más importantes de estos materiales.

magnetización de saturación, mientras que los materiales magnéticamente duros o imanes permanentes presentan curvas anchas con valores muy altos de H_c (~ 100 Oe) y baja permeabilidad. El área interna dentro de la curva de histéresis es una medida de la pérdida de energía o trabajo realizado durante cada ciclo de magnetización y desmagnetización. La anisotropía magnetocristalina de las aleaciones amorfas es casi nula ya que, por la homogeneidad estructural, la ausencia orden de largo alcance y de límites de grano u otros defectos cristalinos que puedan servir como puntos de fijación de las paredes de dominios, todas las direcciones de imanación le resultan equivalentes, permitiendo que el material tenga un comportamiento magnético homogéneo, y como consecuencia de la baja anisotropía también puede esperarse baja H_c .

Además del buen comportamiento magnéticamente blando, se ha reportado en la literatura el efecto beneficioso del Co en la temperatura Curie de las aleaciones amorfas base-Fe, habilitándolas para aplicaciones a altas temperaturas. La temperatura Curie indica la transición desde el estado ferromagnético al estado paramagnético, entonces, a temperaturas por encima de ésta, el material pierde sus propiedades y por tanto, aplicabilidad. Por el hecho de que la temperatura Curie del Co sea mayor que la del Fe (1043 K para el Fe y 1388 K para el Co), se podría esperar que, con la sustitución parcial de Fe por Co, aumente la temperatura Curie del sistema [79], [80].

La temperatura Curie de los elementos ferromagnéticos, está asociada con la interacción de intercambio que se genera entre los electrones de dos átomos vecinos, de acuerdo al modelo de campo medio de Heisenberg [81], estas variables se correlacionan mediante la ecuación (7) en la que Z el número de coordinación, S el momento angular de espín total, k_B la constante de Boltzmann y J_{ex} es una integral particular llamada integral de intercambio que se genera durante el cálculo del efecto de intercambio y que depende, entre otras cosas, de la distancia entre los átomos considerados.

$$T_c = \frac{2ZJ_{ex}S(S+1)}{3k_B} \quad (7)$$

La curva Bethe-Slater presentada en la Figura 5, es una descripción empírica de las variaciones de la energía de intercambio con el espaciamiento interatómico (a/d), donde a es

el radio atómico y d es el diámetro de la banda 3d de dicho átomo. En los metales de transición 3d, la curva predice el signo de la interacción de intercambio, que está determinada por la interacción entre los electrones. Si los espines de los electrones están alineados paralelamente, la integral de intercambio tendrá valores positivos ($J_{ex}>0$) y se presenta ferromagnetismo; por el contrario, si los espines están alineados antiparalelamente, la integral de intercambio presenta valores negativos ($J_{ex}<0$), y por ende, antiferromagnetismo.

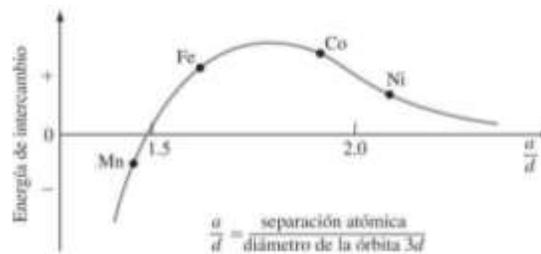


Figura 5. Curva Bethe-Slater. Tomado de [112]

Entonces, como las fuerzas de intercambio son las encargadas de mantener los espines alineados paralelamente entre ellos, a mayor magnitud la dicha fuerza ($J_{ex}>0$), mayor energía térmica se requerirá para desestabilizarla y desordenar los espines, consecuentemente, en los elementos ferromagnéticos, a mayor integral de intercambio, mayor temperatura Curie, como se evidencia en la curva, donde las posiciones del Fe, Ni y Co están en concordancia con el hecho de que el Co tiene la mayor T_c y el Ni la menor. Es preciso esperar entonces, con base en la curva y las posiciones relativas del Fe y el Co, que la interacción de intercambio de una aleación FeCo sea mayor que la de ambos elementos por separado, y por consiguiente, que la adición de Co a las aleaciones base Fe trabajadas en el presente proyecto, aumente la temperatura Curie de la aleación de acuerdo a la ecuación (7) [29] [82][83][84].

Adicional al aumento de la temperatura Curie, la sustitución parcial de Fe por Co puede generar un aumento en el momento magnético promedio, de acuerdo a la curva Slater-Pauling presentada en la Figura 6.a, consecuentemente se tendría un aumento en la inducción de saturación.

De acuerdo con la teoría de banda, la magnetización de saturación (representada por el momento magnético $-\mu_B$) de los elementos ferromagnéticos (Fe, Co y Ni) debe depender solo del número de electrones en las bandas 3d y 4s, como se refleja en la curva.

A pesar de que los momentos magnéticos del Fe y el Co son altos, $2.22\mu_B$ y $1.72\mu_B$, para el Fe y el Co respectivamente, según la curva, cierto rango de aleaciones Fe-Co presenta mayores valores de momento magnético que los elementos individuales; este rango de composición esta entre 20 y 40at%Co, de acuerdo a lo presentado en la curva 6.b; sin embargo este valor puede variar dependiendo de los demás elementos de aleación [80].

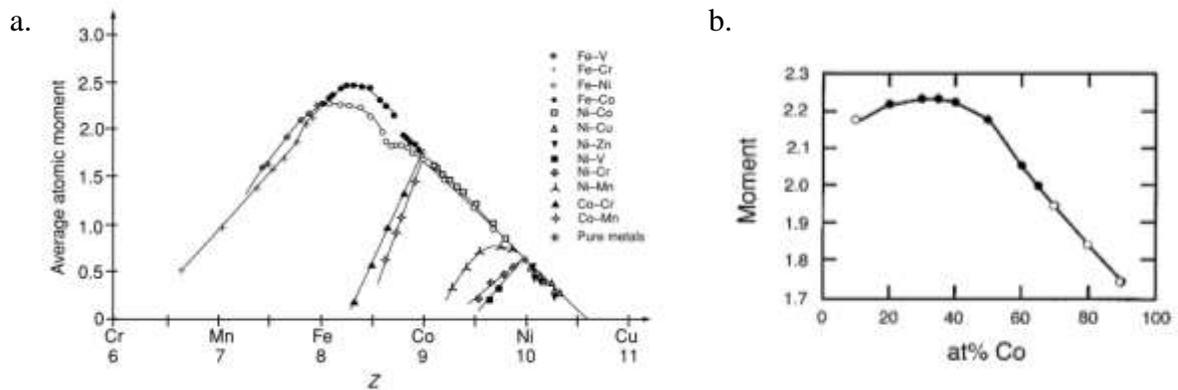


Figura 6. a. Curva Slater-Pauling. Tomada de [81]. b. Curva de momento en función de composición FeCo. Tomada de [29],

4.2.Estado del arte

Los materiales metálicos convencionales presentan lo que se conoce como simetría traslacional, que es que sus átomos constituyentes están ordenados de forma regular y periódica en tres dimensiones. La revolución que cambió este concepto empezó en 1960 con el descubrimiento de Pol Duwez y su equipo de trabajo.

Los aceros magnéticos (aleación de Fe con contenidos de silicio entre 3 y 4% atómico), han sido los materiales con mayores valores de magnetización de saturación, su uso se ha expandido a lo largo del mundo en la fabricación de núcleos laminados para un sin número de dispositivos, sin embargo, su principal uso es en las líneas de distribución y transmisión de energía, como núcleos de transformadores eléctricos. Su principal atractivo es su alta magnetización de saturación, que excede las 2T, por lo que es posible la reducción de tamaño de dispositivos eléctricos; sin embargo, su baja permeabilidad y alta coercitividad dan lugar a una alta disipación de energía, haciendo que los dispositivos elaborados con estos materiales, pierdan eficiencia y presenten altas pérdidas en vacío ($2-10\text{Wkg}^{-1}$), estas pérdidas están relacionadas con el gran tamaño y la textura orientada de los granos elongados en una dirección específica [21].

Las aleaciones amorfas base-Fe han empezado a competir en desempeño con los aceros magnéticos convencionales, ya que, gracias a su baja coercitividad, atribuible principalmente a la ausencia de anisotropía magnetocristalina y límites de grano en la fase amorfa, las pérdidas en vacío que presentan los núcleos elaborados con estos materiales, son aproximadamente un 70% menores. Por ejemplo, las pérdidas presentadas por las láminas de acero al silicio están entre 2 y 10 Wkg^{-1} (a 60 Hz), mientras que las pérdidas de las cintas de metal amorfo están entre 0.1 y 0.2 Wkg^{-1} (a 60 Hz) [26].

Con la reducción de las pérdidas, se logran dispositivos más eficientes, y consecuentemente, una reducción en costos a lo largo de toda la infraestructura eléctrica (sistema de distribución y líneas de transmisión). Sin embargo, los valores de magnetización de saturación de las aleaciones amorfas comerciales, no son tan altos como los de las láminas FeSi convencionales: $\sim 1.56\text{ T}$ para las primeras y $\sim 2\text{ T}$ para las segundas, lo que equivale a un desempeño magnético de las aleaciones amorfas de sólo el 80% del presentado por los aceros [54]; éste, es uno de los principales retos para la investigación de nuevas aleaciones amorfas base-Fe.

Además de los valores de magnetización inferiores a los presentados por las láminas de aceros magnéticos, las aleaciones amorfas FeSiB presentan baja capacidad formadora de vidrio [10], [85], por lo que se requiere una gran inversión energética para lograr las altas

velocidades de enfriamiento necesarias para obtener estructuras amorfas y además, las dimensiones de las piezas se ven limitadas; también, presentan baja temperatura Curie y son frágiles; más motivos que promueven la investigación y el desarrollo de nuevos sistemas de aleación.

Las aleaciones FeSiB convencionales, comercialmente usadas para la elaboración de los núcleos de transformadores de distribución y transmisión, motores e inductores de alta frecuencia, son conocidas como METGLAS® 2605SA1, y presentan valores de inducción de saturación (B_s) de 1.56T, coercitividad (H_c) de 1.7A/m, permeabilidad en estado “*as-spun*” (μ) de 45000 μ , pérdidas a 1.5T y 50Hz (W) de 0.27W/kg, pérdidas a 1T y 1kHz (W) de 5W/kg y temperatura Curie (T_c) de 399°C [86]–[88]. Estas aleaciones, frente a los aceros al Si de grano orientado, presentan ciertas ventajas, como las pérdidas y el campo coercitivo, que son significativamente menores, sin embargo, los valores de magnetización de saturación alcanzados por estos materiales amorfos se alejan de los altos valores presentados por el acero al silicio.

Como se mencionó anteriormente, los elementos de aleación son muy importantes para mejorar la propiedades de los vidrios metálicos; se ha reportado el uso de “metales formadores de vidrio” como Al, Ga, Nb, Mo, Y, como elementos de aleación buscando dar solución al problema de la baja GFA [89], para que otorguen a las aleaciones base-Fe, amplias regiones de líquido sobreenfriado antes de la cristalización, permitiendo obtener aleaciones amorfas de mayores dimensiones con menores velocidades de enfriamiento, es decir, mayor capacidad formadora de vidrio. Sin embargo, estos elementos formadores de vidrio, además de ser raros y costosos, en algunos casos, por su naturaleza, pueden comprometer las propiedades magnéticas y la estabilidad química de las aleaciones, además, por sus costos limitan las aplicaciones industriales de las aleaciones. El P, como metaloide formador de vidrio, ha permitido obtener mejoraras en la GFA de aleaciones base Fe; se han desarrollado sistemas de aleación FeSiBP que presentan buenas propiedades magnéticas blandas y mecánicas [30], [90]–[92]; Makino et al. desarrollaron una aleación Fe₇₆Si₉B₁₀P₅ la cual presenta alta capacidad formadora de vidrio, logrando obtener cilindros de hasta 2.5mm de diámetro por el método de vaciado en molde de cobre, además presentan alta

magnetización de saturación (1.51 T), baja coercitividad (0.8 A/m) y alta resistencia (3.3 GPa). Por otra parte, Hui Gao et al. ejecutaron un estudio sobre la influencia del contenido de P en la aleación FeSiBP, concluyendo que el sistema más destacable es el $\text{Fe}_{82}\text{Si}_4\text{B}_{11}\text{P}_3$ con alta inducción de saturación (1.66 T) y baja coercitividad (2.2 A/m) [93].

En aleaciones FeSiB modificadas con P, desarrolladas por Makino et al [30], [90], Hirata et al [33], Zhang et al [89], Kong et al [27], y Gao et al [93], se han obtenido con diámetros críticos de hasta 3mm y 1.7T de magnetización de saturación.

Por otro lado, el cobalto, por ser elemento ferromagnético, y presentar un temperatura Curie (T_c) más alta que la del Fe [80], es llamativo, ya que se podría esperar que con la sustitución parcial del Fe por Co se logre mejorar la estabilidad térmica del material, mediante un incremento en T_c , y varios autores han reportado éxito en aleaciones [13], [23], [24], [42], [54]; además, se ha reportado que favorece la capacidad formadora de vidrio mediante la ampliación de la región de líquido sobreenfriado [94], aumento de T_{rg} [53], [95] y aumento del diámetro crítico [96] en aleaciones amorfas y nanocristalinas. Además, aparte del aumento en el contenido de Fe, la adición de Co a las aleaciones amorfas base-Fe, es otro método efectivo para mejorar la magnetización de saturación debido a la fuerte interacción de intercambio ferromagnético entre el Fe y el Co, se espera obtener una mejora sustancial en la magnetización de saturación con la adición de cantidades adecuadas de Co. Por lo que el estudio del efecto del cobalto en la estructura y las propiedades magnéticas y térmicas de las aleaciones amorfas base Fe ha crecido sustancialmente en los últimos años [79], [80], [97], [98], [99].

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se presenta una descripción detallada de los procedimientos experimentales llevados a cabo para la obtención de las cintas de metal amorfo y su posterior caracterización; en la Figura 7 se presenta un esquema general.

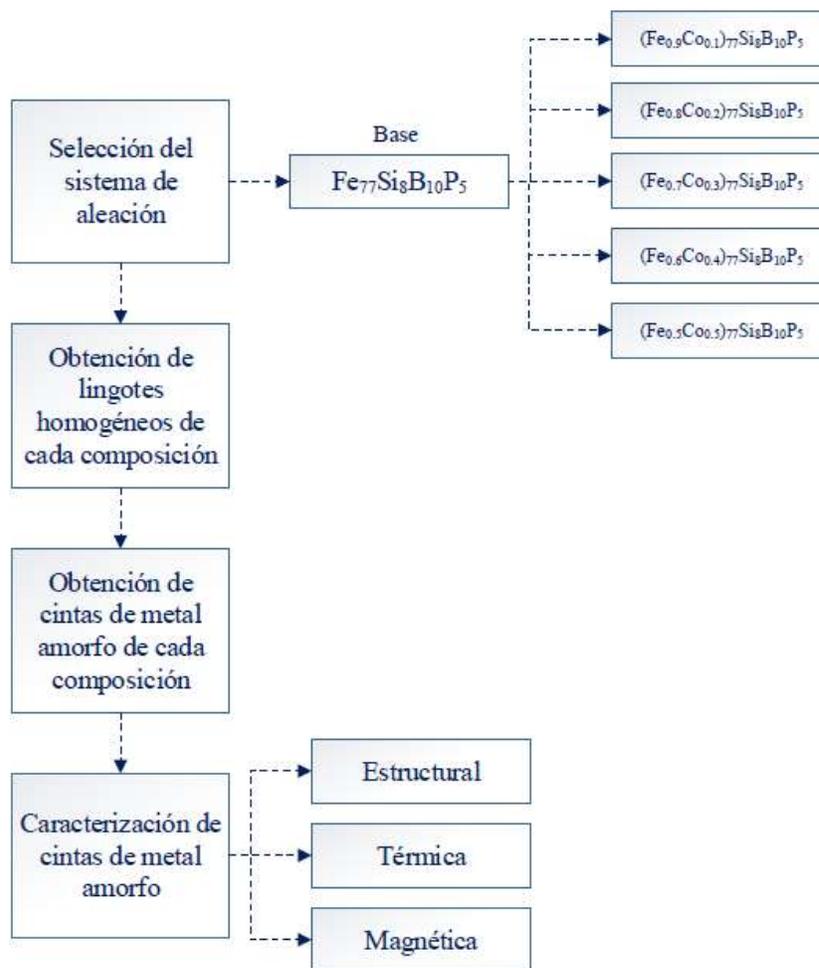


Figura 7. Esquema representativo de la sección experimental del proyecto.

5.1. Selección de la aleación base

Para seleccionar la aleación base, se realiza revisión de la literatura, manteniendo como objetivo principal, trabajar con un sistema metal-metaloide, FeSiBP modificado con Co, la revisión se hace con el objetivo de determinar los rangos de composición de cada uno de los elementos aleantes (Si, B, P), del elemento mayoritario (Fe) y del elemento a variar (Co), del que se espera evaluar su influencia en la seleccionada base; adicional a la revisión bibliográfica se realizan simulaciones de diagramas de fases con ayuda de un software de simulación termodinámica (FactSage®), con el objetivo de estrechar los márgenes de las composiciones. De la revisión de la literatura, se destacan una aleación $Fe_{76}Si_9B_{10}P_5$, trabajada por Makino et al., que presenta alta capacidad formadora de vidrio gracias a la adición de P; y una aleación $Fe_{82}Si_4B_{11}P_3$, trabajada por Gao et al., que presenta buenas propiedades magnéticas blandas [90], [92], [93], [100]; y de los diagramas de fase obtenidos, se realiza una combinación de los se eutécticos de los compuestos binarios FeSi, FeB y FeP, y se obtiene que una aleación de composición $Fe_{79,33}Si_{10}B_{5,33}P_{5,33}$ se encuentra cerca del punto eutéctico.

A partir de esto, y teniendo en cuenta la competencia entre propiedades magnéticas y capacidad formadora de vidrio, mencionada anteriormente, se define una aleación con un contenido de Fe de 77% atómico, buscando no comprometer la magnetización de saturación; Si y B, con 8 y 10% atómico, respectivamente, para promover la formación de vidrio y 5% atómico de P para favorecer la capacidad formadora de vidrio.

El cobalto se selecciona como elemento aleante, ya que, según los reportes encontrados, éste puede promover tanto la estabilidad térmica como la capacidad formadora de vidrio, además de la magnetización de saturación (por ser elemento ferromagnético), todo esto, en cantidades adecuadas, por lo que se seleccionan varias composiciones para elaborar un barrido y evaluar el efecto del Co en dichas propiedades. El contenido de material ferromagnético total (Fe + Co) se deja constante, en 77% atómico, y la adición de cobalto se hace por medio de sustitución parcial de hierro, hasta llegar a una relación 50/50, así: $(Fe_{1-x}Co_x)_{77}Si_8B_{10}P_5$ con x tomando valores de 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5. Con este sistema de aleaciones, 6

composiciones en total, presentadas en la Tabla 1, con porcentajes en peso y atómico de cada elemento constituyente, se procede a la obtención de lingotes homogéneos de cada una de ellas para la posterior elaboración de cintas.

Tabla 1. Composiciones nominales desarrolladas para el sistema $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{79}\text{Si}_{10}\text{B}_7\text{P}_4$ con x tomando valores entre 0 y 0.5

Código	x	Aleación	Fe		Co		Si		B		P	
			%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt
C0	0	$\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	77	89.81	0	0	8	4.69	10	2.26	5	3.23
C1	0.1	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	69.3	80.43	7.7	9.43	8	4.67	10	2.25	5	3.22
C2	0.2	$(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	61.6	71.14	15.4	18.77	8	4.65	10	2.24	5	3.20
C3	0.3	$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	53.9	61.95	23.1	28.02	8	4.62	10	2.22	5	3.19
C4	0.4	$(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	46.2	52.84	30.8	37.17	8	4.60	10	2.21	5	3.17
C5	0.5	$(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	38.5	43.82	38.5	46.24	8	4.58	10	2.20	5	3.16

5.2. Obtención de sistemas homogéneos

Para la elaboración de las cintas de metal amorfo en el equipo de “*melt spinning*” se parte lingotes de cada aleación previamente fundida (Ver Figura 9), con el fin de garantizar homogeneidad de composición en todo el material amorfo obtenido. Para el proceso de obtención de cada sistema homogéneo, se toman polvos de alta pureza de Fe (Iron – Cas No: 7439-89-6 – Sigma Aldrich), Co (Cobalt– Cas No: 7440-48-4 – American Elements), FeB (Iron boride – Cas No: 12006-84-7 – American Elements), Fe_2P (Iron phosphide – CAS No: 1310-43-6 - Alpha Chemistry), y Si (Silicon – CAS No: 7440-21-3 – Sigma Aldrich) y se realiza una mezcla con la composición nominal de cada aleación, se prensa cada una por presión uniaxial y se obtienen pastillas como las presentadas en la Figura 8.a.

Para el proceso de fusión por inducción de estas pastillas, se ubican dentro de un crisol cerrado y éste a su vez se ubica en la bobina del horno de inducción; inicialmente el proceso se realiza en aire, pero por la acumulación de los gases liberados durante el proceso y la reacción del material metálico con el material del crisol, los lingotes obtenidos presentan alta

cantidad de poros y óxidos. Con este aprendizaje, se procede a realizar cambios en el proceso de fusión y homogenización de las aleaciones; se realiza la fusión en crisoles abiertos (con un orificio en la parte inferior) para eyectar el material por sobrepresión cuando esté completamente fundido, además de esto se desarrolla una cámara sellada para realizar el proceso dentro de ella y poder controlar toda la atmósfera, entonces se realiza vacío, luego se llena de argón y posteriormente se realiza la fusión, en la Figura 8 se presentan la cámara de vacío, el molde de cobre que recibe el material cuando se eyecta del crisol y el montaje para la fusión, en la Figura 9 se muestra uno de los lingote obtenidos; el proceso de fusión se realiza dos veces con cada aleación, con el objetivo de asegurar homogeneidad composicional.

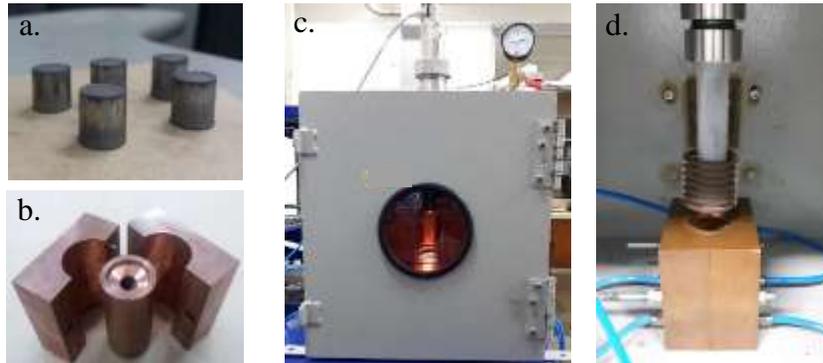


Figura 8. a. Pastillas obtenidas por presión uniaxial partiendo de mezcla de polvos con la composición nominal de las aleaciones. b. Molde de cobre que recibe el material fundido. c. Vista externa de la cámara de vacío. d. Vista interior de la cámara de vacío con el montaje realizado para la homogenización de aleaciones.



Figura 9. Lingotes homogéneos de la aleación $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, usados para la obtención de cintas de metal amorfo

5.3. Obtención de cintas de metal amorfo

Para la elaboración de cintas de metal amorfo se utiliza la técnica “*melt spinning*” presentada en la sección anterior. El equipo, ubicado en las instalaciones de la Universidad de Antioquia, se muestra en la Figura 10. En la Figura 11 se hace un acercamiento a la zona de trabajo; durante el proceso de puesta a punto del equipo, se hicieron algunas modificaciones con respecto al diseño original, para facilitar el control de las variables de proceso durante la operación, ya que el control óptimo de estas variables determina la obtención exitosa de cintas con dimensiones homogéneas y estructura completamente amorfa.



Figura 10. “*Melt-spinner*” ubicado en las instalaciones de la Universidad de Antioquia a. Horno de inducción. b. Sistema de refrigeración. c. Rueda de cobre. d. Sensor de temperatura. e. PLC. f. Cilindro de Argón. g. Cilindros para sobrepresión

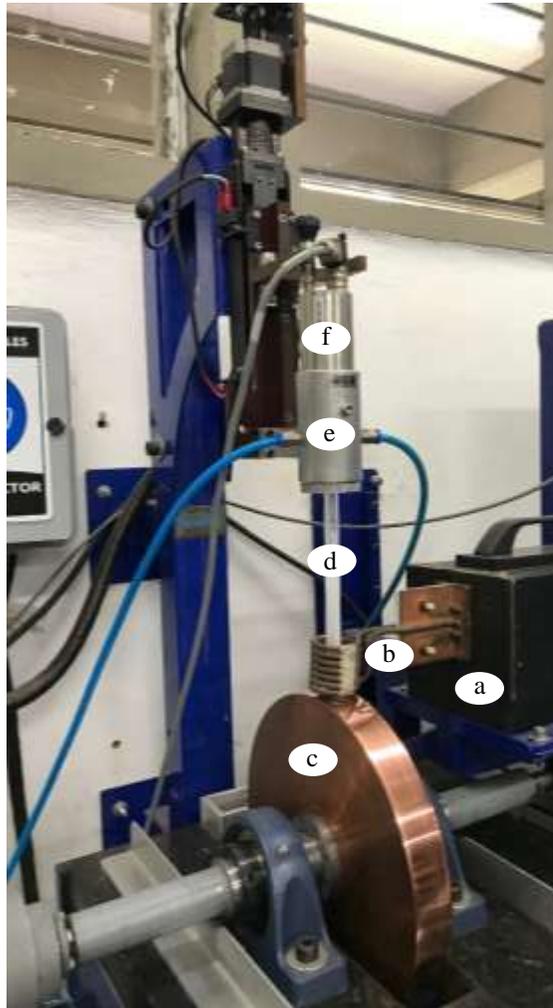


Figura 11. Zona de trabajo del equipo de “melt spinning”. a. Horno de inducción. b. Bobina de inducción. c. Rueda de cobre. d. Crisol con material. e. soporte del crisol y el pirómetro, que además cuenta con mangueras para entrada y salida de argón. f. Sensor de temperatura Lumasense.

A continuación, se da una breve descripción de cómo se controla cada una de las variables en el equipo:

Velocidad de la rueda de cobre: Se controla directamente desde el PLC, para encender, apagar y modificar. Por medio de un variador se puede cambiar la velocidad de rotación del motor entre 34 y 3400 r.p.m., equivalentes a una rotación entre 1 y 51 m/s la cual es medida mediante un codificador rotatorio que retroalimenta al PLC, donde se muestra el valor la velocidad en metros por segundo. Cuadro superior izquierdo de la Figura 12.

Distancia del crisol al disco: Un motor paso a paso permite desplazar el crisol verticalmente con una precisión de 0.002” (50 micrómetros), con la ayuda de un juego de galgas se puede desplazar el extremo del crisol de manera que la distancia entre éste y la superficie de la rueda sea más precisa. Cuadro superior derecho de la Figura 12.

Temperatura de eyección: El calentamiento del material se lleva a cabo mediante el horno de inducción Ambrell que se puede apreciar en la Figura 10. La temperatura es medida de manera directa por un pirómetro infrarrojo Lumasense con un rango de medición de 350 a 1800°C, que esta acoplado en el mismo soporte del crisol, como se ve en la Figura 11, la temperatura es registrada todo el tiempo en la pantalla del PLC.

Presión de eyección: Como se hizo mención anteriormente, en las etapas de puesta a punto del equipo, se comprobó experimentalmente que para la eyección del material fundido sobre la rueda que va girando, se debe usar una presión cercana a los 200 mbar (2.9 psi). Para controlar esta presión de eyección se instalaron una válvula reductora y dos tanques independientes (Figura 10.g), que son llenados y presurizados a la presión deseada, y cuando el material está en la temperatura deseada para eyección se descarga esta sobrepresión en el crisol. Desde el PLC (cuadro inferior izquierdo de la Figura 12) se controla la eyección del material, también se puede purgar el crisol antes de iniciar el proceso, para desplazar el oxígeno y evitar al máximo la oxidación del material, y activar o desactivar un flujo constante de argón para que esté presente durante todo el proceso.



Parámetros seleccionados para la obtención de las cintas:

Figura 12. Pantalla del PLC

Los valores aquí presentados, utilizados en la obtención de cintas de metal amorfo, corresponden a los resultados de la optimización de las condiciones de operación del equipo.

Los parámetros seleccionados como fijos durante todos los experimentos fueron la distancia crisol/rueda (g) y la presión de eyección (P_E). La presión de eyección se establece en 0.2bar con base en experimentación previa, dado que al usar 0.1bar el material no sale por la boquilla del crisol y con 0.3bar sale mucha cantidad de material y no se obtienen cintas homogéneas. La distancia entre el disco de cobre y la boquilla del crisol se establece en 400 μ m por ser la mínima distancia permitida por el equipo.

Los parámetros que se definen como variables del proceso, a fin de determinar su influencia en la estructura de las cintas obtenidas son la velocidad de giro de la rueda V_s , tomando valores de 35 y 40m/s, y la temperatura de eyección T_E , tomando valores de 1210°C y 1230°C. Se seleccionan estos valores de temperatura con base en experimentos realizados durante el proceso de puesta a punto del equipo con varias aleaciones FeSiBP, en los que se encontró que estos son los límites para obtención de estructura amorfa en estos sistemas.

En la tabla 2 se presentan los parámetros utilizados en cada uno de los experimentos realizados, C , P_E , T_E , g y V_s corresponden a composición (Ver Tabla 1), presión de eyección, temperatura de eyección, distancia crisol/rueda y velocidad de la rueda, respectivamente. En la última columna se reporta si la aleación es obtenida con estructura amorfa. Previo a la fusión del material, durante y posteriormente, se mantiene un flujo constante de argón cuyo objetivo es evitar la oxidación de la aleación durante el proceso.

Tabla 2. Detalle de los parámetros de proceso utilizados para la elaboración de cintas de metal amorfo de las aleaciones trabajadas en el proyecto.

Aleación	Código	P_E (mbar)	g (μ m)	V_s (m/s)	T_E (°C)	Amorfa
C0	C27	200	400	35	1205	SI

	C39			35	1230	SI
	C42			35	1210	SI
	C30			40	1230	SI
	C33			40	1210	SI
C1	C59	200	400	40	1230	SI
	C60			35	1210	SI
C2	C45	200	400	35	1210	SI
	C46			40	1210	NO
	C47			40	1230	SI
C3	C57	200	400	35	1230	SI
	C58			40	1230	SI
C4	C51	200	400	35	1210	SI
	C52			40	1230	SI
	C55			40	1210	NO
	C56			35	1230	SI
C5	C48	200	400	40	1210	NO
	C49			35	1230	NO
	C50			40	1230	SI
	C51			35	1210	SI

5.4. Tratamientos térmicos

Para evaluar la cristalización de las aleaciones, es decir, las fases que precipitan en la aleación a medida que aumenta la temperatura, las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos de acuerdo a las curvas obtenidas en el análisis de calorimetría diferencial de barrido. Las temperaturas de manera general fueron las marcadas en la Figura 13 como T1, T2, T3, T4, T5 y T6, pero el valor de cada una varió de acuerdo al comportamiento de cada aleación. Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno Carbolite CWF1200, ubicando las cintas dentro de un crisol con flujo continuo de argón para evitar la oxidación, se introduce el crisol

al horno cuando se alcanza la temperatura deseada y se dejan bajo tratamiento por 0.5h para asegurar homogeneidad térmica en todo el ambiente del crisol.

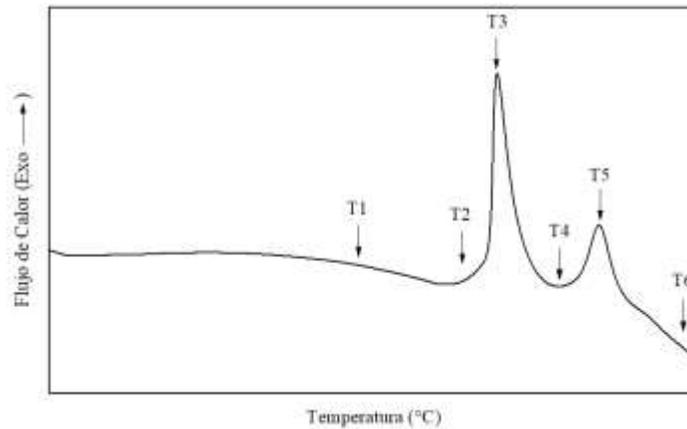


Figura 13. Ubicación general de las temperaturas seleccionadas para tratamientos térmicos.

En la Figura 13, el punto T1 corresponde a la temperatura antes de la cristalización; los puntos T2 y T3 corresponden a las temperaturas de inicio de la cristalización y el punto máximo del primer evento exotérmico, respectivamente. La temperatura señalada como T4 es un punto medio entre los dos picos de cristalización o eventos exotérmicos. Por último, los puntos T5 y T6 corresponden a la temperatura máxima del segundo evento exotérmico y la temperatura a la que todo el material ya está cristalizado, respectivamente.

5.5. Caracterización de las cintas de metal amorfo

5.5.1. Caracterización estructural

El primer ensayo que se realizó a las cintas obtenidas por “*melt spinning*” fue difracción de rayos X (*X-ray diffraction – DRX*) para determinar si hay presencia de fases cristalinas. Los

ensayos se realizaron en un equipo Empyre (PANalytical) con radiación de Co K α ($\lambda = 0.17909$ nm) con ángulo de barrido 2θ entre 30 y 110° . El resultado esperados en las cintas en estado “*as-spun*” es decir, recién obtenidas, es un pico ancho, característico de materiales sin fases cristalinas o amorfos.

Esta técnica también se utilizó para caracterizar las aleaciones después de ser sometidas a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, con el fin de determinar cómo es la cristalización de este material, determinando a que fases corresponden los picos obtenidos en los espectros. Para el análisis de los patrones de difracción obtenidos después estos tratamientos se utilizó el programa HighScore Plus de PANalytical.

Para complementar la caracterización estructural, se prepararon cintas por *dimple grinder* y *ion milling* para ser analizadas por microscopia electrónica de transmisión (*Transmission electron microscopy – TEM*) en un microscopio Tecnai F20 Super Twin.

5.5.2. Caracterización térmica

Mediante calorimetría diferencial de barrido (*Differential scanning calorimetry - DSC*), se evaluaron tanto las temperaturas características del material (T_g , T_x y T_p) a una tasa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, como la cinética de cristalización, realizando tratamientos isócronos a diferentes velocidades de calentamiento: 5 , 10 y 20 y $30^\circ\text{C}/\text{min}$. Los ensayos se realizaron en un equipo Q600 de TA Instruments, con aproximadamente 15mg de muestra y bajo atmosfera de argón, con un flujo de $100\text{ml}/\text{min}$.

La temperatura Curie (T_c) de las aleaciones se determinó mediante análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric analysis – TGA*) en un equipo Q500 de TA Instruments. Se utilizó una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, y atmosfera de argón. Para los ensayos se utilizaron 10mg de muestra y se indujo un campo magnético mediante la ubicación de un imán permanente bajo la muestra, esto hace que ésta se sienta atraída y aumente el peso medido por el equipo; en el momento en que la muestra pierde su

magnetismo, es decir, se da una transición del estado ferromagnético al paramagnético, el peso cae, y se toma la base de la curva como la temperatura Curie.

5.5.3. Caracterización magnética

Para la determinación de la magnetización de saturación (M_s) se utilizaron 10mg de muestra en un magnetómetro de muestra vibrante (*Vibrating sample magnetometer – VSM*) en un equipo VersaLab de Quatum Design de -30 a 30 kOe. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de liberación de tensiones a una temperatura T_x -80K durante 20 minutos en un horno Carbolite CWF1200.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural, térmica y magnética de las aleaciones desarrolladas, así como el análisis de la cinética de cristalización. Las cintas obtenidas en cada uno de los experimentos realizados en la Tabla 2 (del capítulo 5) se obtienen de aproximadamente 70 cm de longitud, buena continuidad y un buen acabado superficial tanto en la superficie interna (la que está en contacto con el disco) como en la externa (la que está en contacto con el aire), el ancho de todas las cintas esta entre 1 y 2 mm y los espesores se presentan en la Tabla 4. En la Figura 14 se presenta una imagen de las cintas obtenidas.

A pesar de que se obtuvieron varias cintas de cada sistema (Tabla 2), con diferentes condiciones de proceso, solo se selecciona una de cada composición para realizar la caracterización, en la Tabla 3 se presentan las aleaciones elegidas.

Tabla 3. Aleaciones seleccionadas de cada composición para ser sometidas a técnicas de caracterización.

x	Aleación	Código	CONDICIONES DE PROCESO				Espesor (μm)
			P_E (mbar)	g (μm)	V_s (m/s)	T_E ($^{\circ}\text{C}$)	
0	$\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	C42	200	400	35	1210	9 ± 2.3
0.1	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	C59	200	400	40	1230	9.7 ± 1.9
0.2	$(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	C47	200	400	40	1230	9.3 ± 1.5
0.3	$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	C58	200	400	40	1230	13.1 ± 0.7
0.4	$(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	C56	200	400	35	1230	20.5 ± 4.5
0.5	$(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$	C50	200	400	40	1230	12.4 ± 1.5

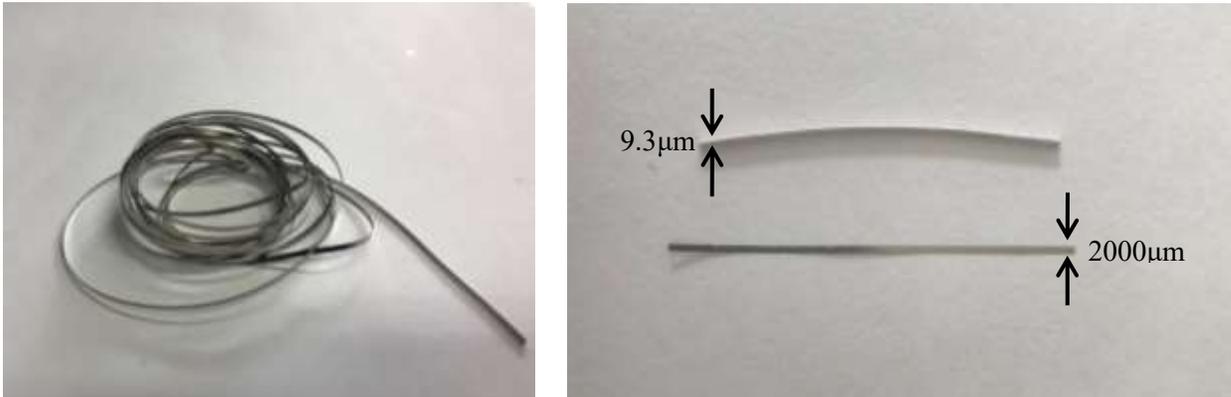


Figura 14. Cintas de metal amorfo de la aleación $(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, obtenidas durante el desarrollo del proyecto, bajo las siguientes condiciones de proceso: $P_E = 200$ mbar, $g = 400\mu\text{m}$, $V_S = 40\text{m/s}$ y $T_E = 1230^\circ\text{C}$.

6.1. Caracterización estructural

Para confirmar la estructura de las aleaciones obtenidas se realizó análisis difracción de rayos X (XRD). En la Figura 15 se presentan los difractogramas del sistema de aleaciones estudiado, la ausencia de picos agudos y la presencia del pico ancho con centro en $\sim 52^\circ$ confirma que todas las aleaciones presentan estructura amorfa en estado “*as-spun*”. Con la adición de Co no se observa movimiento significativo del centro del pico, debido a la diferencia en tamaños atómicos tan leve (el radio atómico del Fe es 0.124nm y el del Co es 0.125nm [101]).

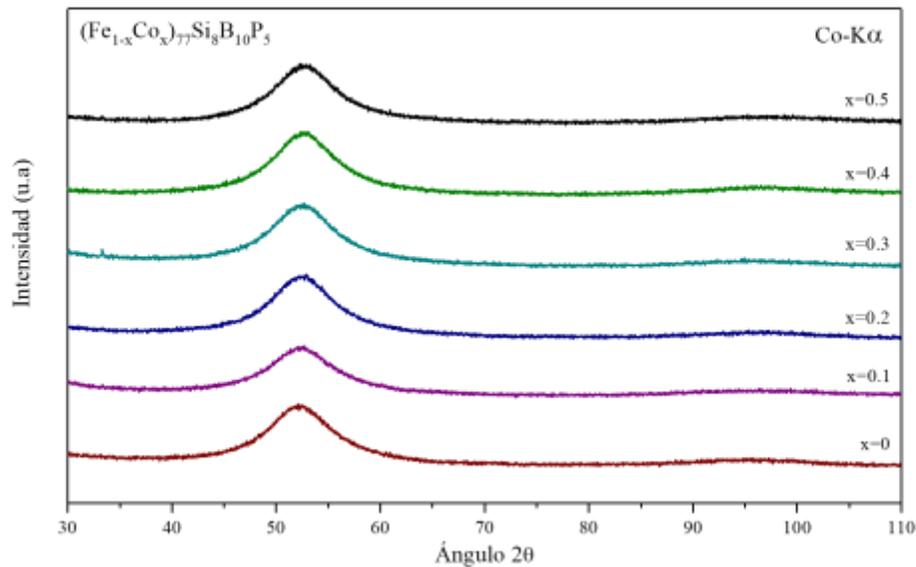


Figura 15. Difractogramas de las aleaciones $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con x tomando valores de 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5

6.2. Caracterización térmica

Por técnicas de análisis térmico como calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico se evalúan las temperaturas características de las aleaciones obtenidas, temperatura de inicio de cristalización, temperatura de transición vítrea, temperatura máxima de flujo de calor y temperatura Curie. En la Tabla 4 se resumen las mismas; temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de inicio de la cristalización primaria y secundaria T_{x1} y T_{x2} , respectivamente, temperaturas de los picos de la primera y segunda etapa (T_{p1} y T_{p2} , respectivamente), la diferencia entre las temperatura de inicio de la cristalización primaria y secundaria ($\Delta T = T_{x2} - T_{x1}$) y la temperatura Curie (T_c); ésta última es obtenida por análisis termogravimétrico, las demás, por calorimetría diferencial de barrido. Es necesario aclarar que las aleaciones con $x = 0$ no presentan T_{x2} ni T_{p2} debido a que solo presentan un pico exotérmico.

x	Tc	Tg	Tx1	Tp1	Tx2	Tp2	ΔT
0	400.77	437.04	540,52	560,79	-	-	-
0.1	442.26	461.44	541,95	548,59	590,4	618,17	48,45
0.2	476.64	493.32	540,05	547,04	598,36	624,09	58,31
0.3	504.71	507.35	538,61	545,1	608,78	623,87	70,17
0.4	529.33		527,22	543,3	580,78	598,9	53,56
0.5	523.91		521,28	532,02	571,92	581,4	50,64

6.2.1. Calorimetría diferencial de barrido

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las cintas mediante calorimetría diferencial de barrido; en la Figura 16 se muestran las curvas y se marcan las temperaturas características. A primera vista es posible inferir que el cobalto mejora la estabilidad térmica de las aleaciones al provocar la formación de un segundo evento exotérmico, pues es evidente que la aleación base solo presenta un pico, y a partir de la primera adición de Co, se observa un cambio en la curva, que se hace más notorio con el incremento gradual del contenido de cobalto. La presencia de un solo evento exotérmico indica que la aleación cristaliza en una sola etapa, es decir, que todas las fases que se forman, precipitan al mismo tiempo, mientras que, la presencia de dos picos exotérmicos indica que las aleaciones cristalizan en dos etapas, lo que está relacionado con la estabilidad térmica de las aleaciones; además, como el segundo pico de cristalización no es tan agudo como el primero, el proceso de precipitación de las fases secundarias es más lento.

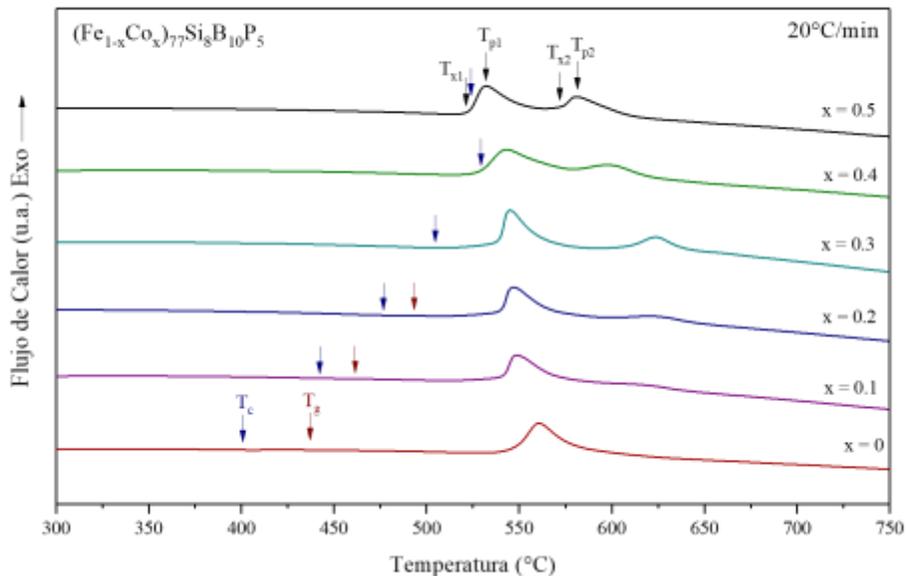


Figura 16. Curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido de las cintas elaboradas.

En las curvas se puede apreciar que las aleaciones con x entre 0 y 0.2 presentan transiciones vítreas seguidas por región de líquido sobreenfriado y posterior cristalización; las aleaciones con contenidos de Co superiores a $x = 0.3$ no presentan transición vítrea, por lo que se consideran aleaciones amorfas, mas no vidrios metálicos. La desaparición de la transición vítrea en las aleaciones con $x \geq 0.3$ puede estar asociada a las entalpías de mezcla, ya que en las aleaciones con altos contenidos de Co, el par dominante es el del Co y la entalpia de mezcla Co-B es menos negativa que la Fe-B, y como consecuencia de un menor aporte por parte del Fe, T_g desaparece [102].

Los metaloides presentes en las aleaciones propuestas, Si, B y P, tienen una fuerte afinidad química con el Fe; los calores de mezcla son -18kJ/mol, -11kJ/mol y -31kJ/mol para el Si, el B y el P, respectivamente. Los calores de mezcla de los elementos aleantes con el Co son: -21 kJ/mol, -9 kJ/mol y -27 kJ/mol para el Si, el B y el P, respectivamente [103].

De las curvas de las aleaciones con cobalto, se observa la tendencia a la separación de los picos de cristalización en las tres primeras composiciones, aumentando $\Delta T = T_{x_2} - T_{x_1}$ al aumentar el contenido de Co, la mayor separación se alcanza en $x = 0.3$, pues a partir de $x = 0.4$ disminuye nuevamente; esto se confirma con los valores presentados en la Tabla 5, donde se puede apreciar que la temperatura de inicio de cristalización del primer pico exotérmico permanece casi constante hasta $x = 0.3$ y la temperatura de inicio del segundo pico de cristalización aumenta hasta el mismo valor de x ; para valores de x mayores a 0.3, tanto los valores de T_{x_1} y T_{x_2} disminuyen, haciendo que ΔT disminuya, además, con bajos valores de T_{x_1} la resistencia a la cristalización de la aleación es baja, ambas respuestas indican que la estabilidad térmica se ve comprometida con contenidos de cobalto tan altos. Estos resultados sugieren que la aleación $(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{77}Si_8B_{10}P_5$, con un ΔT de $70.17^\circ C$ es la que presenta mayor estabilidad térmica.

6.2.2. Análisis termogravimétrico

En la Figura 17 se presentan las curvas obtenidas por análisis termogravimétrico con campo aplicado según se indicó en el capítulo anterior. La transición del estado ferromagnético al paramagnético se ve en las curvas como una caída en el porcentaje en peso; el siguiente aumento pronunciado del peso magnético, está relacionado a la formación y crecimiento de la fase α -Fe (o α -FeCo) durante el calentamiento. La temperatura Curie del estado amorfo es importante para determinar los límites de trabajo del material y consecuentemente sus aplicaciones. Los valores se obtienen por el método de las tangentes con ayuda del software de análisis de TA Instruments Universal Analysis [104], se presentan en la Tabla 4 y se ubican con flechas azules en la Figura 16. Los resultados presentados en la Figura 17 muestran la gran influencia que tiene el cobalto en la temperatura Curie de las aleaciones trabajadas, aumentándola significativamente a medida que aumenta el contenido de cobalto, hasta $x = 0.4$, pues el valor de T_c para $x = 0.5$ es menor; estos altos valores pueden estar asociados al cambio en la configuración atómica que se da en la estructura con orden de corto alcance, debido a la introducción de átomos de Co [79], [105]–[108]. Este marcado aumento

de la temperatura Curie (aproximadamente 30%), concuerda con lo esperado con base en la teoría de campo medio y la curva Bethe-Slater [84], por el aumento en el diámetro atómico promedio y la mayor interacción de intercambio de la aleación FeCo con respecto a la de las aleaciones base Fe o Co.

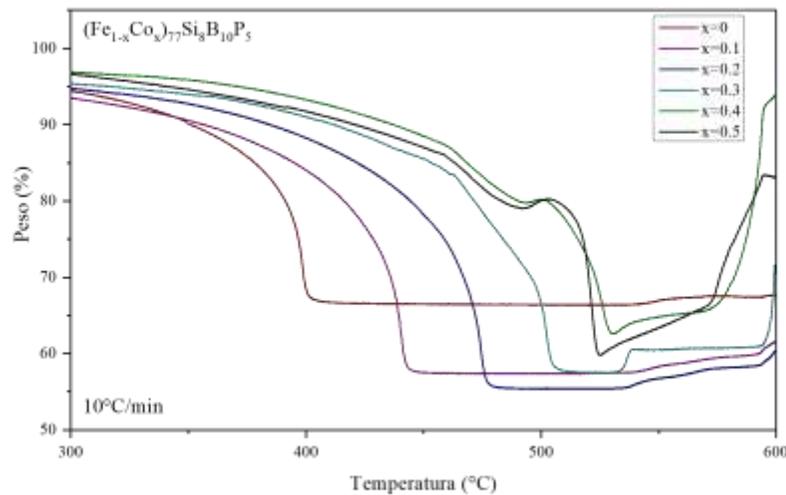


Figura 17. Curvas obtenidas del análisis termogravimétrico realizado a las aleaciones del sistema estudiado.

Como se ve en la Figura 17, en las aleaciones con $x = 0.4$ y 0.5 el valor de la temperatura Curie está por encima de la temperatura de inicio de la cristalización, entonces cuando la aleación pierde su ferromagnetismo, es decir, llega a T_c , ya ha empezado a cristalizar, razón por la cual en las curvas de estas aleaciones se presenta una inflexión cerca de 500°C .

6.3. Magnetización de saturación

Los ciclos de histéresis de las aleaciones estudiadas se presentan en la Figura 18, después de ser sometidas a un tratamiento térmico para liberación de tensiones. De las curvas se puede inferir que la permeabilidad de las aleaciones es muy buena, es decir que satura rápidamente

con el campo aplicado; a pesar de que no se realizaron medidas de campo coercitivo, con un acercamiento de la curva se puede apreciar, de manera general, que todos los valores están por debajo de 5 Oe, estos valores tan pequeños y la forma estrecha de la curva indican que la aleación presenta un comportamiento magnéticamente blando.

Con la sustitución parcial de Fe por Co en $x = 0.1$ se observa un aumento leve en la magnetización de saturación, de 160.54 emu/g (para la aleación base) a 166.51 emu/g (para la aleación con $x = 0.1$), con $x = 0.2$ disminuye y mayores contenidos de cobalto continúan deteriorando la magnetización de saturación a valores de 138.56, 136.63, 136.93 y 116.90 emu/g para $x = 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5 , respectivamente, indicando que la magnetización de saturación del sistema desarrollado, se ve afectada por altos contenidos de Co, de la misma manera que en otras aleaciones amorfas [79], [80], [97]–[99] y nanocristalinas [109], [110] reportadas en la literatura, todas ellas presentan valores críticos de Fe y Co en los que se obtienen máximos valores de inducción, y posteriormente decaen drásticamente; estos contenidos críticos varían dependiendo de los demás elementos de aleación, y del contenido total de material ferromagnético (Fe + Co).

Los valores de la aleación de composición $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ son los más altos obtenidos en el sistema propuesto, este valor, es comparable con el de las aleaciones Metglas®, con la diferencia que éstas últimas tienen menor temperatura Curie, como se presentó anteriormente.

A pesar de que los valores de magnetización de saturación obtenidos en todo el sistema de aleación propuesto son buenos, las únicas aleaciones que presentan valores comparables con los reportados previamente de aleaciones amorfas base-Fe, de sistemas FeSiBP [26], [89], [92] y nanocristalinas base-FeCo [110], son los de las aleaciones con $x = 0$ y 0.1 ; de $x = 0.2$ en adelante, son inferiores. Estos bajos valores se pueden atribuir a la cantidad de material ferromagnético (77at%), pues no es tan alta como, por ejemplo, la del sistema propuesto por Han et al [79], en la que, gracias a la adición de Co, mejora la capacidad formadora de vidrio (en un sistema FeSiBP), y es posible obtener estructuras amorfas hasta con 86at% de material ferromagnético y valores de M_s de $\sim 1.82\text{T}$, sin embargo, la temperatura Curie de estas aleaciones muy baja ($\sim 370^\circ\text{C}$).

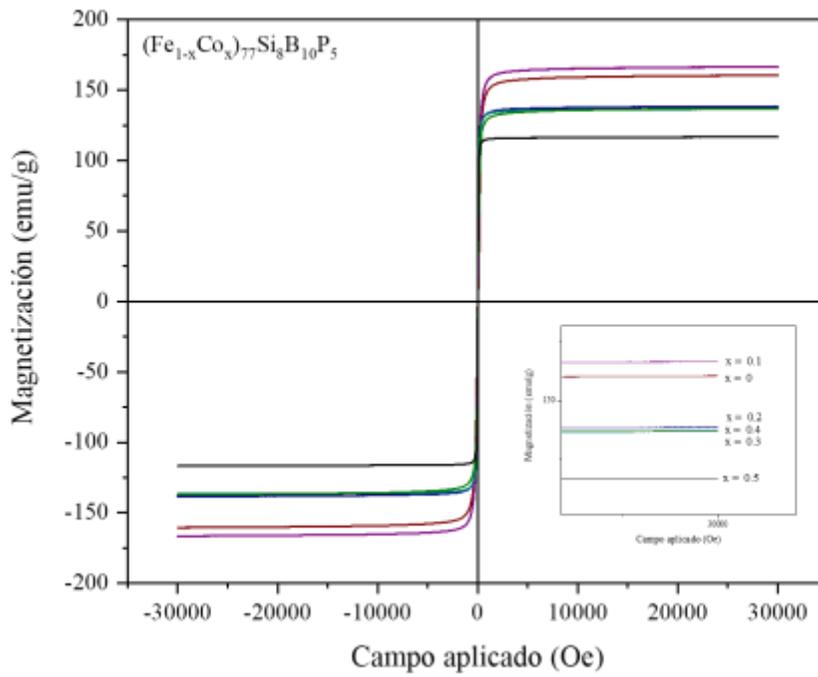


Figura 18. Ciclos de histéresis de las aleaciones del sistema $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$.

Con la adición de Co, además de un aumento en la T_c , se esperaba obtener un aumento en los valores de magnetización de saturación, pues, aunque este elemento no es el ferromagnético por excelencia, presenta el segundo mayor momento magnético ($2.22\mu_B$ para el Fe y $1.72\mu_B$ para el Co); sin embargo, de la Figura 19 es claro que M_s tiene un leve aumento con la primera adición de Co, y posteriormente, con mayores adiciones de cobalto, se compromete significativamente la magnetización de saturación. Este comportamiento es consistente con los reportes previos [79], [80], [97]–[99], y con la curva Slater-Pauling (Figura 6.), en la que es evidente que existe una relación Fe/Co para la que se obtiene un máximo valor de momento magnético promedio y posteriormente disminuye. Para el sistema de aleación trabajado en este proyecto, esa relación Fe/Co está por debajo del valor de $x =$

0.1, aunque se debería considerar que entre 0.1 y 0.2 es posible encontrar un valor más alto que el obtenido para $x = 0.1$

A partir de la Figura 18 también se puede confirmar lo anteriormente mencionado sobre T_c , el aumento en la estabilidad térmica está de acuerdo con los resultados esperados con base a los reportes previos [109], y podría considerarse que dependiendo de la aplicación final, se podría encontrar un equilibrio en valores de Co entre 0.1 y 0.2 en el sistema propuesto.

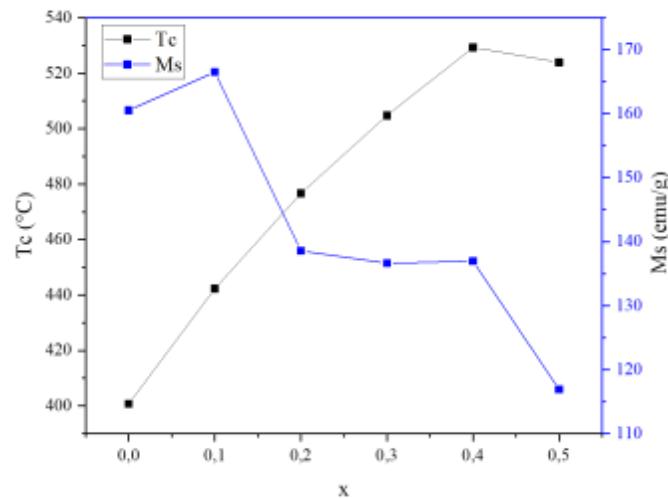


Figura 19. Relación entre la temperatura Curie y la magnetización de saturación en función del contenido de Co en el sistema $(Fe_{1-x}Co_x)_{77}Si_8B_{10}P_5$.

6.4. Tratamientos térmicos

Por la naturaleza metaestable de las aleaciones amorfas, su tendencia será a alcanzar estados más estables cuando son sometidas a estímulos externos como temperatura; cuando se presenta un cambio de fase, ya sea cristalización parcial o total, las propiedades del material cambian, por lo que es necesario conocer el comportamiento de cada aleación a través del proceso de cristalización para poder predecir, hasta cierto punto, el comportamiento con los cambios de fases. De las curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido con calentamiento a $20^\circ C/min$, presentadas en la Figura 16, se seleccionan los puntos

mencionados en la Figura 13 del capítulo anterior para realizar los tratamientos térmicos, en la Tabla 5 se presentan las temperaturas seleccionadas para cada aleación.

Tabla 4. Temperaturas seleccionadas para los tratamientos térmicos de cada aleación.

Aleación		T1	T2	T3	T4	T5	T6
x	Cód	< Tx ₁	≥ Tx ₁	Tp ₁	Tf ₁ - Tx ₂	Tp ₂	Tf ₂
0	C42	475	545	560	-	-	650
0.1	C59	475	535	550	580	615	650
0.2	C47	475	535	545	600	625	650
0.3	C58	475	535	545	600	625	650
0.4	C56	475	520	545	580	600	650
0.5	C50	475	520	535	560	580	650

De las curvas obtenidas por DSC y los difractogramas realizados a las aleaciones con tratamientos térmicos, se confirma que la formación de las fases cristalinas a partir de la fase amorfa tiene lugar en una etapa en la aleación base y en más de una etapa para las aleaciones con cobalto. A continuación, se presenta un análisis detallado de la evolución de las aleaciones en cuanto a la cristalización.

En general, todos los patrones de difracción constan de 3 picos principales, correspondientes a la fase α -Fe(Si) para la aleación base y a la fase α -FeCo(Si) para las aleaciones con cobalto; ambas fases son soluciones sólidas de Si y (Co,Si) disueltos en α -Fe, respectivamente. Además, se observa una diferencia significativa entre las aleaciones con bajos contenidos de Co ($x \leq 0.2$) y las aleaciones con altos contenidos de Co ($x \geq 0.3$), relacionada con la transformación paulatina y final desaparición de la fase Fe₃(B,P). Dentro de las fases que surgen con la adición de Co están Co₂P y Co₂Si, el pico principal conserva su posición, indicando que debido a las pequeñas diferencias en los radios atómicos del Fe y el Co, no se

da un cambio o una distorsión significativa en la red. Por otro lado, la intensidad de los picos principales aumenta al aumentar el contenido de Co, y la cantidad (e intensidad de los picos) de fases secundarias disminuye a medida que aumenta el contenido de Co, indicando que precipita mayor cantidad de fase ferromagnética principal (α -FeCo(Si)) en presencia de Co; este contenido de fase ferromagnética aumenta de aproximadamente 60% en la aleación base, a valores entre 70 y 80% con las diferentes adiciones de Co. Los porcentajes aproximados de cada una de las fases presentadas se dan con base en un proceso de cuantificación de fases llevado a cabo con ayuda del software de análisis de espectros de DRX (HighScore Plus), este proceso de cuantificación de fases solo se realizó a las aleación cristalizadas completamente, es decir, con tratamientos a 650°C.

Los tratamientos térmicos a la aleación base se realizaron a 475, 545, 560 y 650°C; en la Figura 20, se evidencia que las dos primeras temperaturas no generan ningún cambio estructural en la aleación, con recocido a 560°C se pueden apreciar algunos picos empezándose a formar; después de tratamiento a 650°C toda la aleación ha cristalizado con α -Fe(Si) como fase principal (presente en un 59.2%) y las fases Fe₃(B,P) y Fe₂B como fases secundarias en menor proporción (35.1 y 5.7% respectivamente), esta gráfica confirma el resultado que fue sugerido por el único pico exotérmico presentado en las curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido, indicando que la cristalización se da en una sola etapa, es decir, todas las fases precipitan simultáneamente.

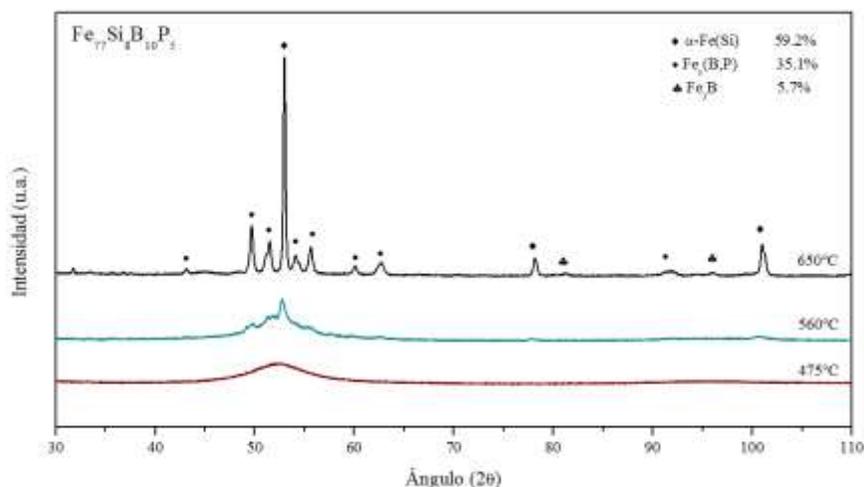


Figura 20. Difractogramas de la aleación base ($\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$) tratada térmicamente a diferentes temperaturas.

Como se mencionó anteriormente, con la adición de cobalto, el modo de cristalización cambia, y pasa de ocurrir en una etapa a ocurrir en dos; a pesar de esto, con $x = 0.1$ el cambio no es muy evidente, pues en el DSC solo se observa un pequeño abultamiento que da indicios de ser un segundo pico de cristalización. Las temperaturas seleccionadas para los tratamientos elaborados a la aleación $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con $x = 0.1$, son: 475, 535, 550, 580, 615 y 650°C; y en la Figura 21 se presentan las curvas obtenidas para los tratamientos térmicos a 475, 580 y 650°C, con las fases presentes; con la primera temperatura (475°C) no se observa cambio alguno respecto al estado “*as-spun*”, presentado en la Figura 15 y la única diferencia entre las curvas a más altas temperaturas es la intensidad de los picos, indicando que a 580°C precipita principalmente la fase $\alpha\text{-FeCo}(\text{Si})$, y se da el inicio de la precipitación de las otras fases correspondientes a boruros y fosfuros de Fe y Co; a pesar de que se esperaba solo la precipitación de la fase $\alpha\text{-FeCo}(\text{Si})$, la presencia de las otras fases es atribuible a que el segundo evento exotérmico del proceso de cristalización, apreciable en las curvas de DSC está poco definido. Con respecto a la aleación base, se observa que la cantidad de la fase principal, en este caso una solución sólida de $\alpha\text{-FeCo}(\text{Si})$, aumenta a más del 70%, y la fase $\text{Fe}_3(\text{B,P})$ disminuye considerablemente, además aparecen fases como Fe_2P , Co_2P , Fe_3B y Co_3B . Las fases Fe_3B y Co_3B solo se observan en la aleación tratada a 580°C porque son metaestables, y con el aumento de la temperatura, evolucionan a fases más estables. En el

espectro de la aleación con tratamiento a 650°C se presenta un pico cerca de 38° correspondiente a una fase sin identificar, que podría estar asociada a la presencia de óxidos resultado del tratamiento.

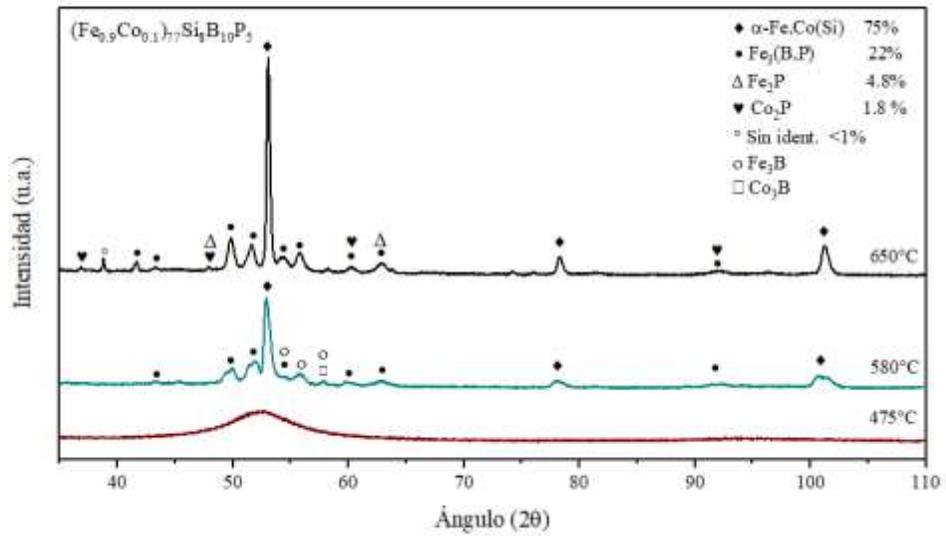


Figura 21. Difractogramas de la aleación $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con tratamiento a 475°C, 580°C y 650°C.

En la Figura 22, se presentan las curvas obtenidas para la aleación $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con $x = 0.2$ después de ser sometida a tratamientos térmicos a 475, 600 y 650°C, cada una con las fases presentes; igual que en la aleación anterior, no se observa cambio alguno en la cristalinidad con la primera temperatura de tratamiento, las fases presentes en las temperaturas más altas son las mismas, y debido a la cercanía de los eventos exotérmicos, a 600°C precipitan la fase $\alpha\text{-FeCo(Si)}$ y algunas de las fases secundarias en menor proporción; ya para la temperatura final, se observan todas las fases precipitadas. En esta aleación se observan picos correspondientes a una nueva fase (Co_2Si), además, la tendencia a disminuir de la fase $\text{Fe}_3(\text{B,P})$ continúa, evidenciada en solo el 8.6% presente.

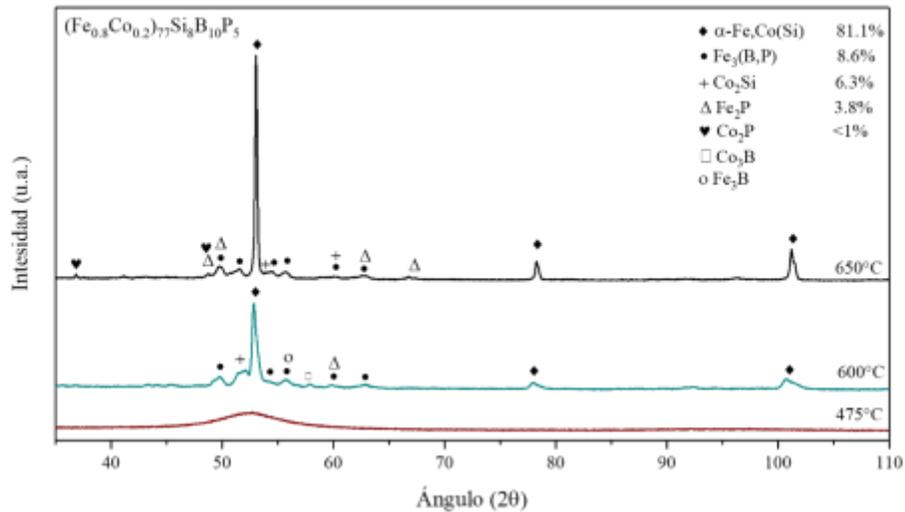


Figura 22. Difractogramas de la aleación $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con tratamiento a 475°C, 600°C y 650°C.

En la Figura 23, se presentan las curvas obtenidas para la aleación $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con $x = 0.3$ después de ser sometida a tratamientos térmicos a 475, 600 y 650°C; en esta aleación ya no hay presencia de la fase $\text{Fe}_3(\text{B,P})$, y por la presencia de las fases Fe_3P , Fe_2P , Fe_2B , Co_2P y FeB , se puede inferir que se ha dado una transformación debido al efecto del cobalto. A partir de este valor de x , la presencia de las fases Co_2P y Co_2Si se hace más evidente, con contenidos aproximados de 5 y 6%, respectivamente.

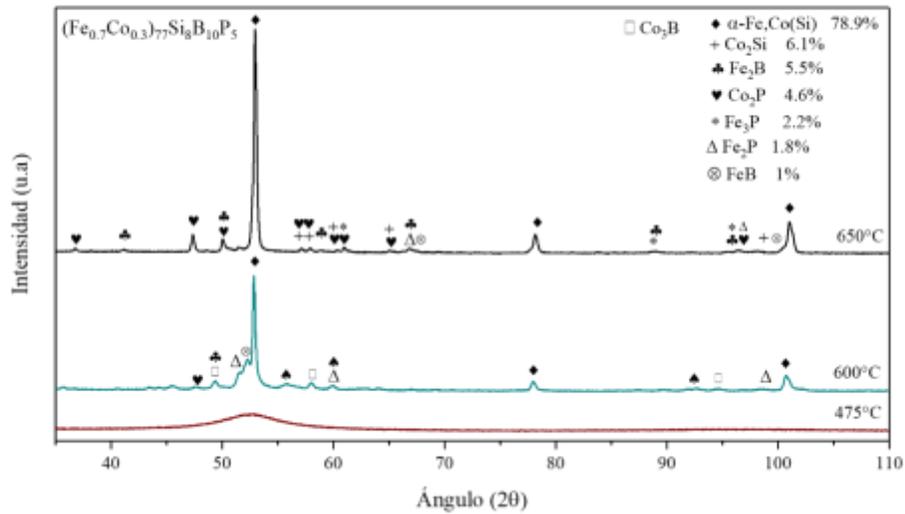


Figura 23. Difractogramas de la aleación $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con tratamiento a 475°C, 600°C y 650°C.

En la Figura 24, se presentan las curvas obtenidas para la aleación $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con $x = 0.4$ después de ser sometida a tratamientos térmicos a 475, 580 y 650°C; en esta aleación no se observa la aparición de nuevas fases, solo cambios en las proporciones de las fases presentes en la aleación anterior.

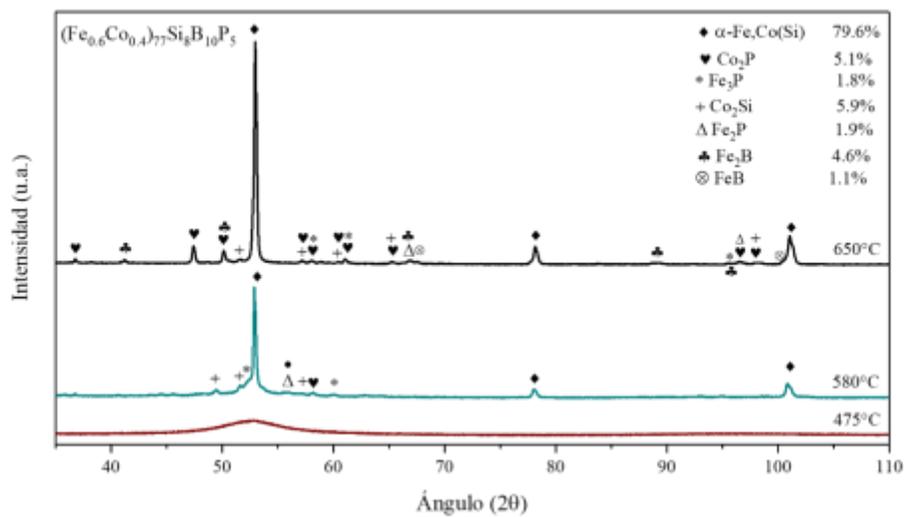


Figura 24. Difractogramas de la aleación $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con tratamiento a 475°C, 600°C y 650°C.

En la Figura 25, se presentan las curvas obtenidas para la aleación $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con $x = 0.5$ después de ser sometida a tratamientos térmicos a 475, 580 y 650°C; de manera similar a la aleación anterior, no se observa aparición de nuevas fases, solo cambio en la proporción de las fases presentes. Además, se observa que a diferencia de las aleaciones tratadas hasta el momento, en la primera temperatura no se observa precipitación de fases secundarias, solo hay evidencia de la fase $\alpha\text{-FeCo(Si)}$.

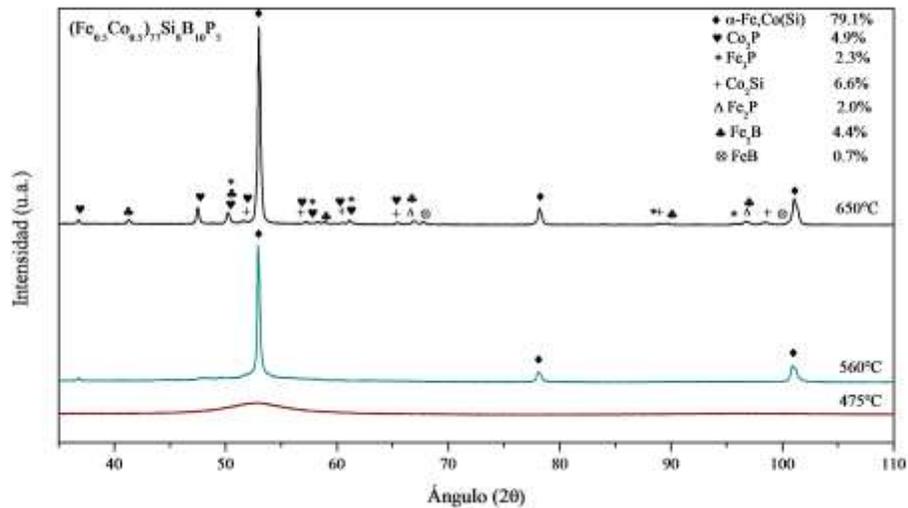


Figura 25. Difractogramas de la aleación $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con tratamiento a 475, 600 y 650°C.

6.5. Microscopía electrónica de transmisión

Mediante microscopía electrónica de transmisión se evalúan tres aleaciones, sin cobalto y con contenidos medio y alto del mismo, es decir, las aleaciones con $x = 0, 0.2$ y 0.4 , en tres estados estructurales, completamente amorfos (estado “*as-spun*”), con la estructura parcialmente cristalizada (en la cuarta temperatura de recocido – T4) y con la estructura completamente cristalizada (en la última temperatura de recocido – T6), para apreciar el cambio con la temperatura y el efecto del cobalto igualmente.

Aleación base – Fe₇₇Si₈B₁₀P₅

En la Figura 26 se presentan las micrografías de la aleación base. En estado “*as-spun*”, se observan algunas regiones con ordenamiento de corto alcance que no son resueltas por el DRX como fases cristalinas, y el patrón de difracción muestra un halo difuso sin puntos de reflexión de fases cristalinas, característico de aleaciones amorfas.

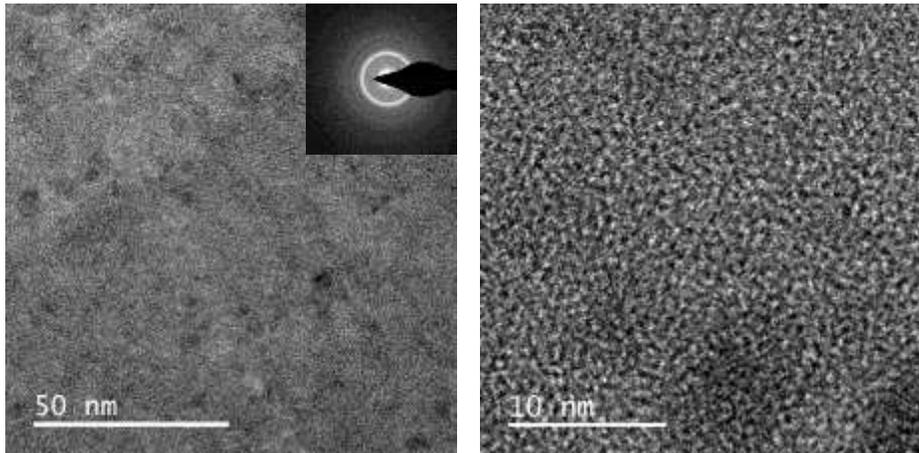


Figura 26. Micrografías TEM de la aleación base en estado “*as-spun*”.

En la Figura 27 se presentan las micrografías de la aleación base con recocido a 560°C, en la que han empezado a precipitarse algunos granos de la fase α -Fe(Si), de acuerdo a lo expuesto en la sección anterior. La Figura 27.a presenta la imagen tomada en campo oscuro, que permite apreciar la presencia de algunos granos de tamaño entre 15 y 25nm dispersos en la matriz amorfa (zona oscura). Las Figuras 27.b-d presentan micrografías en campo claro, en las que se puede ver zonas con arreglos cristalinos, es decir, nanogranos embebidos en una matriz amorfa, por lo que el patrón de difracción presenta tanto el halo difuso característico de la fase amorfa y algunos puntos de reflexión.

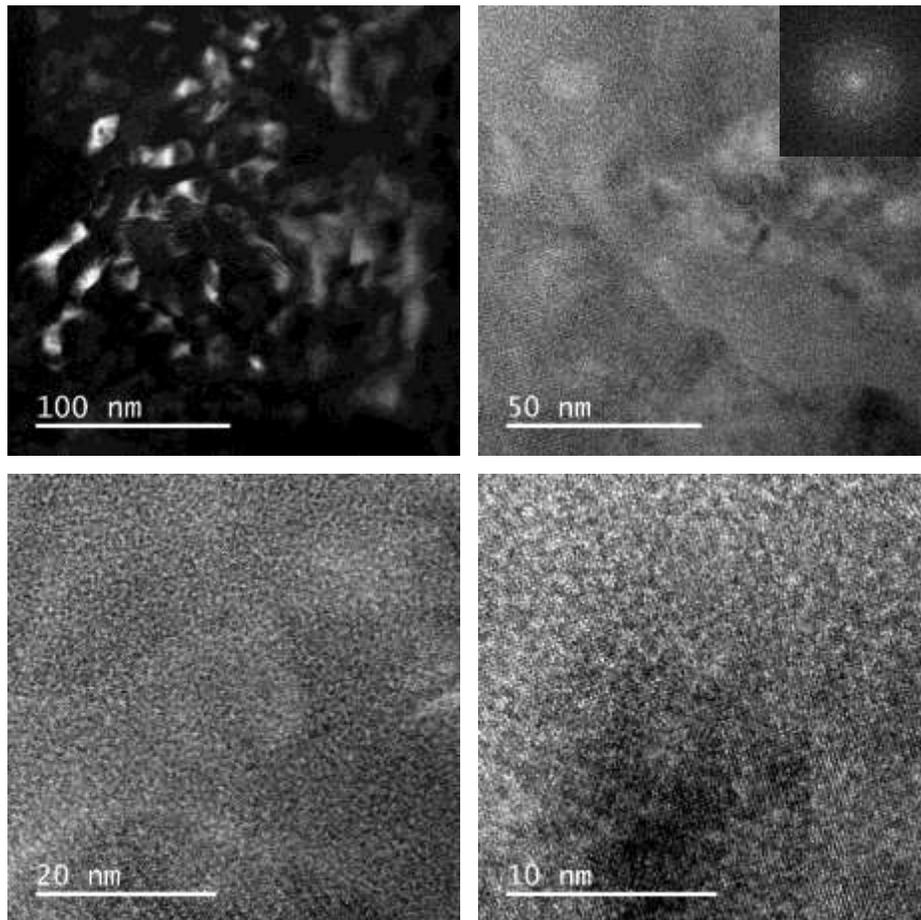


Figura 27. Micrografías de la aleación base ($\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$) después de ser sometida a tratamiento térmico a 560°C . a. Campo oscuro. b-d. Campo claro

En la Figura 28 se presentan las micrografías en campo claro de la aleación después de ser sometida a un tratamiento de recocido a 650°C . En la imagen a. se pueden ver claramente los granos que conforman el material con un tamaño entre 60 y 100nm, y dentro de ellos, agrupaciones de átomos ordenados, el patrón de difracción presenta puntos de reflexión de las fases cristalinas presentes en el material, con la medida de las distancias interplanares fue posible determinar que la mayoría de dichos puntos corresponden a la fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$, y unos pocos a la fase $\text{Fe}_3(\text{B,P})$.

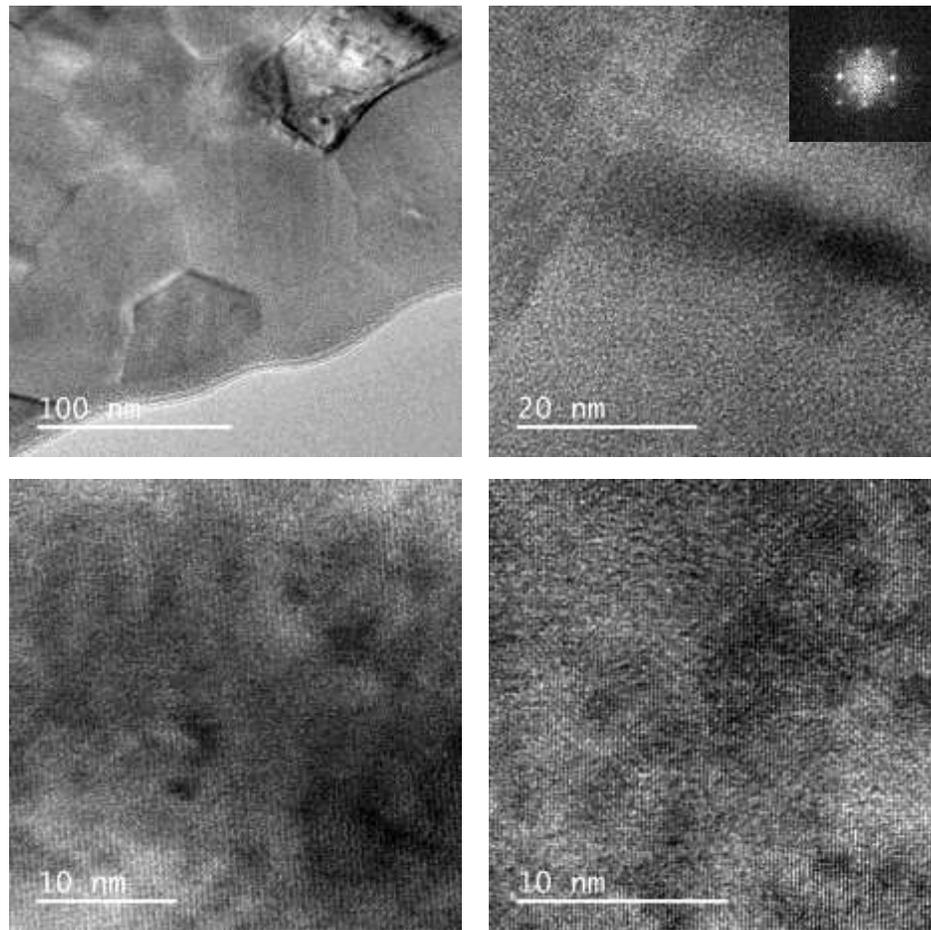


Figura 28. Micrografías de la aleación base ($\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$) después de ser sometida a tratamiento térmico a 650°C

Aleación con contenido medio de cobalto – $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$

En las Figuras 29, 30 y 31 se presentan las micrografías de la aleación $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con $x = 0.2$, en estado “*as-spun*”, después de tratamiento a 545°C y después de tratamiento a 650°C , en ese orden. En la Figura 29 se observa una estructura completamente amorfa, sin presencia de agrupaciones de átomos, y en el patrón de difracción se ven los halos difusos característicos de estructuras amorfas. En la Figura 30 se observan pequeños cristales de la fase $\alpha\text{-FeCo}(\text{Si})$ con un tamaño entre 15 y 40 nm, dispersos homogéneamente en la matriz amorfa.

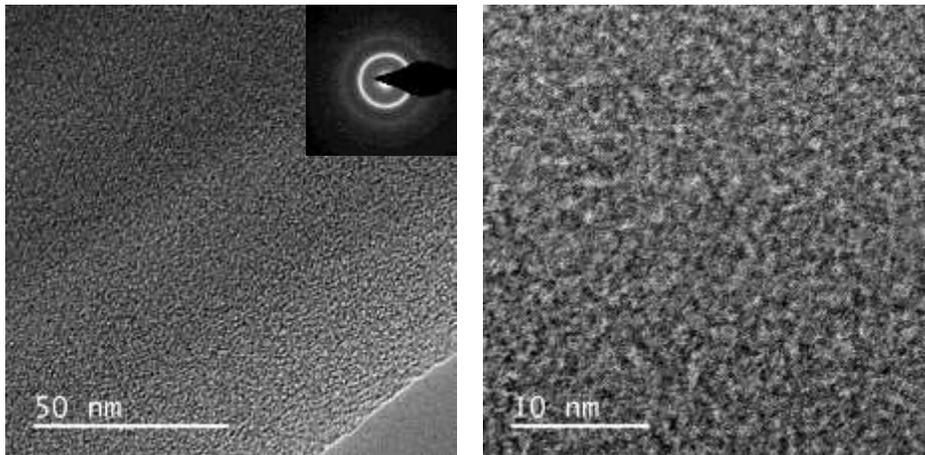


Figura 29. Micrografía de la aleación $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ en estado "as-spun"

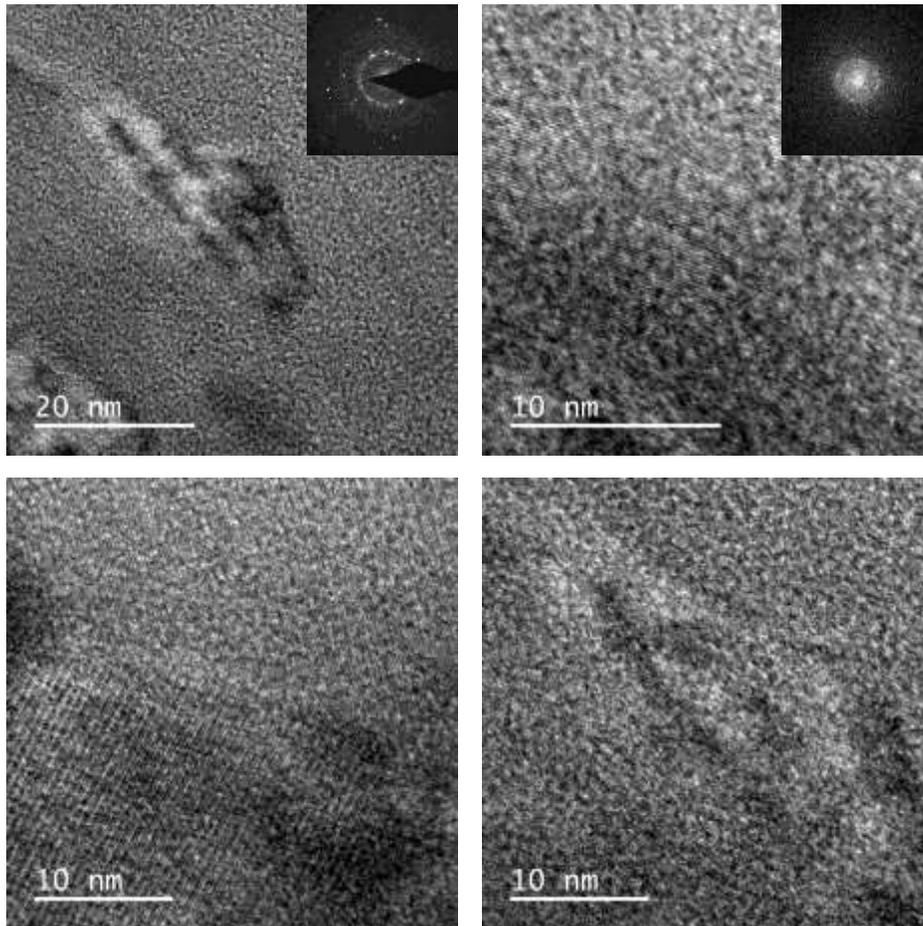


Figura 30. Micrografía de la aleación $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ después de recocido a 545°C.

En la Figura 31.a-d se presentan las imágenes en campo claro de la muestra, se puede apreciar como toda la estructura presenta estructura cristalina, con planos bien definidos, de los cuales es posible determinar que las fases correspondientes a los puntos presentes en el patrón de difracción son de la fase α -FeCo(Si). En la Figura 31.e-f se presentan micrografías en campo oscuro de la aleación completamente cristalina, estas imágenes corresponden a la misma sección de análisis, con el haz en diferentes dimensiones, en ella se puede apreciar que el tamaño de los granos varía entre 90 y 180nm. A diferencia de la Figura 27, donde la muestra está parcialmente cristalizada, en esta imagen, el fondo, no es completamente negro sino gris, lo que indica que toda la muestra esta cristalina y las secciones grises son granos que están en otras direcciones.

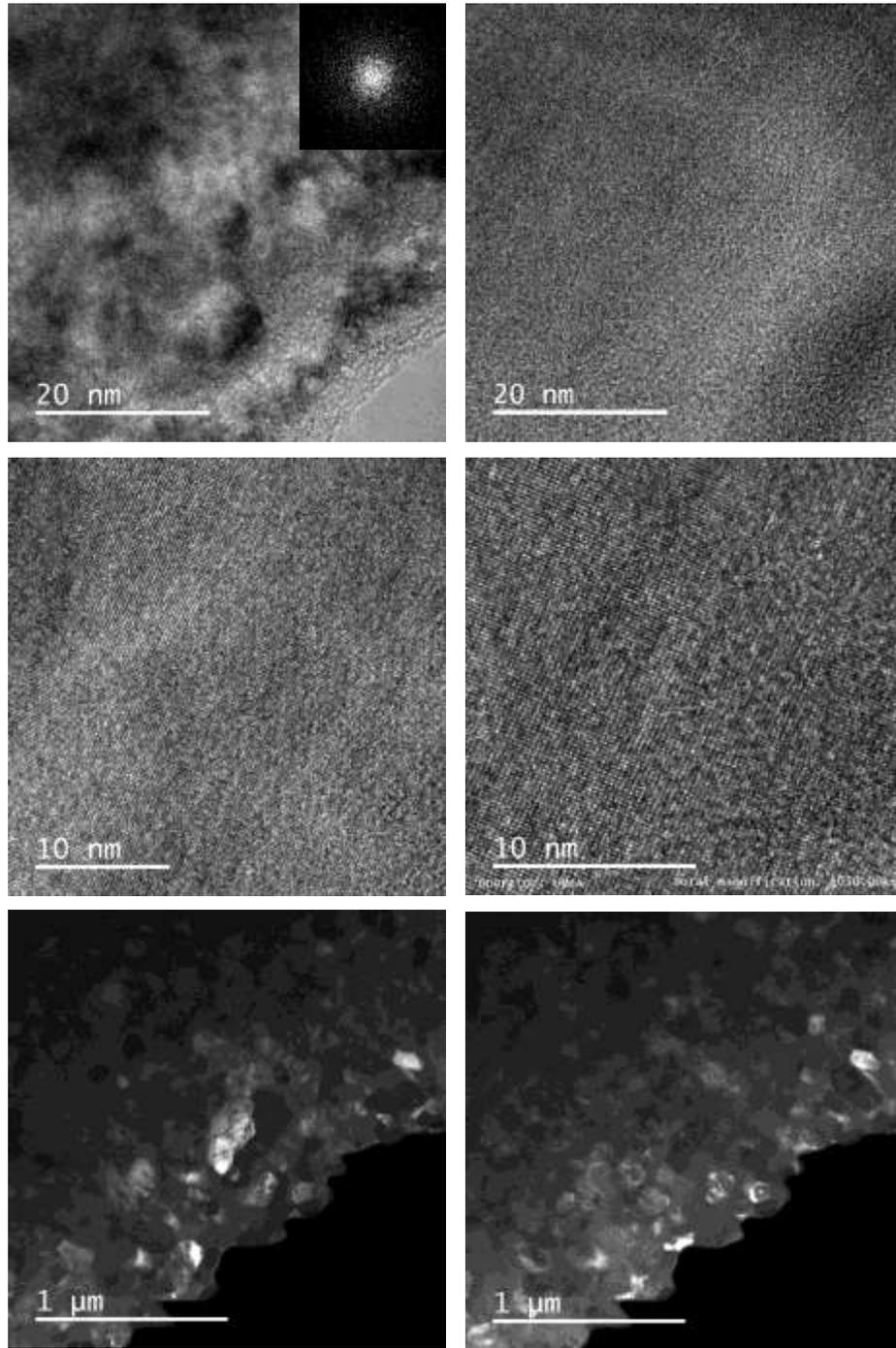


Figura 31. Micrográficas de la aleación $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ después de tratamiento a 650°C . a-d. campo claro. e-f campo oscuro.

Aleación con alto contenido de cobalto – $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$

En la Figura 32 se presentan las micrografías de la aleación con alto contenido de Co ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$) $_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ ($x = 0.4$) en estado “*as-spun*”, en ella se observa una estructura completamente amorfa, sin presencia de agrupaciones o arreglos de átomos. En el patrón de difracción se ve el halo difuso característico de materiales con estructura amorfa.

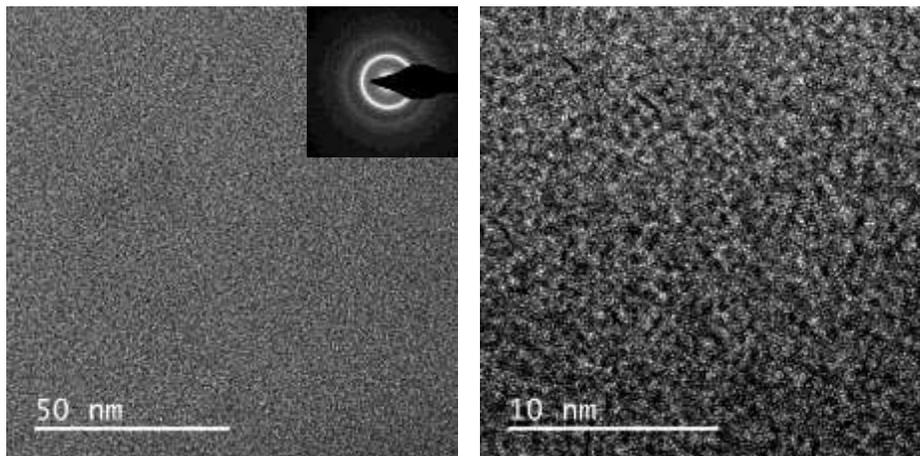


Figura 32. Micrografía de la aleación $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ en estado “*as-spun*”

En las Figuras 33 y 34 se presentan las imágenes obtenidas para la aleación $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ después de tratamientos a 545 y 650°C, respectivamente. En la primera, se observan granos con tamaño entre 10 y 20nm dispersos homogéneamente en la matriz amorfa, mientras que en la segunda se observan únicamente arreglos atómicos en toda la muestra. Los granos son más grandes (100-200nm) y el patrón de difracción muestra puntos de difracción confirmando la cristalinidad de la muestra con presencia de las fases α -FeCo(Si).

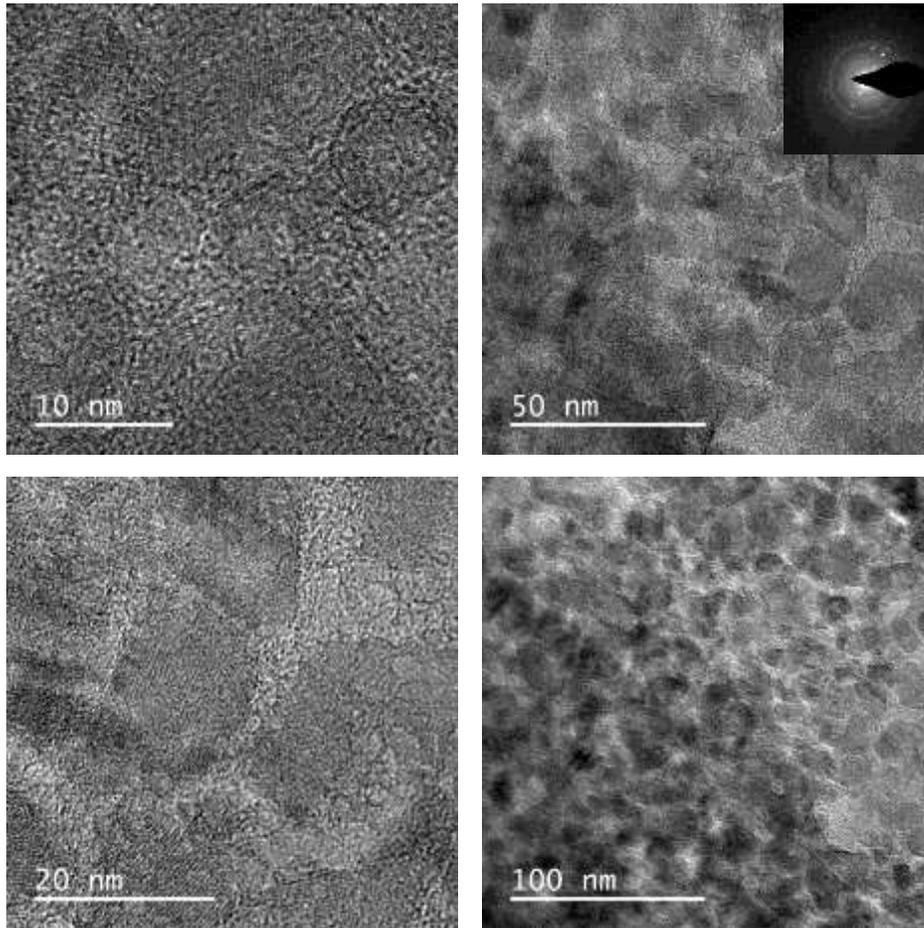


Figura 33. Micrografía de la aleación $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ después de tratamiento a 545°C .

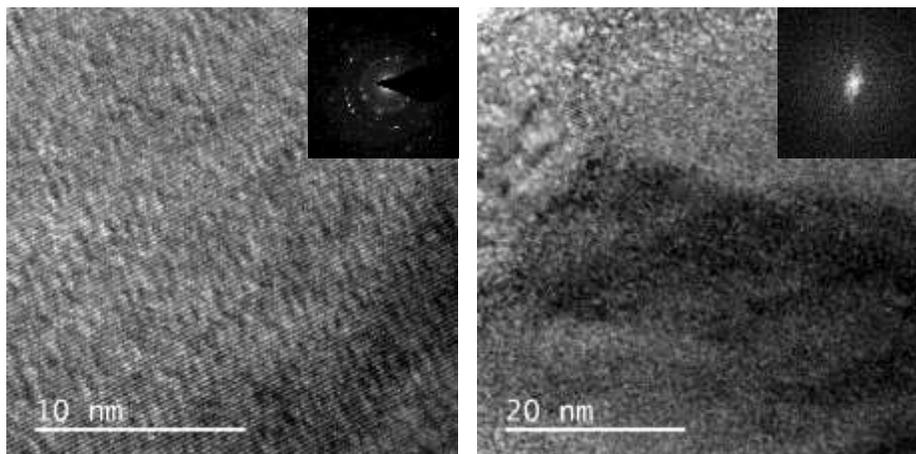


Figura 34. Micrografía de la aleación $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ después de tratamiento a 650°C .

En general, las micrografías TEM y sus correspondientes patrones de difracción confirman las estructuras reveladas por el DRX, así como la formación de cristales a medida que aumenta la temperatura, permitiendo observar, inicialmente una estructura completamente amorfa, seguida por, con un recocido a una temperatura intermedia, una estructura compuesta por algunos granos de las fases α -Fe(Si) y α -FeCo(Si) (para aleaciones sin y con Co, respectivamente), dispersos homogéneamente en la matriz amorfa remanente, y finalmente, con mayor temperatura, se observan estructuras completamente cristalinas.

6.6. Cinética de cristalización

El análisis de la cinética de cristalización se realiza bajo condiciones isócronas a las aleaciones $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con $x = 0, 0.2$ y 0.4 , a fin de conocer la influencia del contenido de cobalto en los parámetros cinéticos de aleaciones FeSiBP, y, por ende, el comportamiento de nucleación y crecimiento.

En la Figura 35 se presentan las curvas normalizadas en función del peso, obtenidas por calorimetría diferencial de barrido para las diferentes aleaciones a las velocidades de calentamiento indicadas; como se mencionó anteriormente, la aleación base solo presenta un pico exotérmico mientras que las aleaciones con cobalto, presentan dos. Para realizar un análisis adecuado del proceso de cristalización de las aleaciones con Co se hace necesaria la separación de los picos, ya que, al estar tan juntos, se puede presentar solapamiento de fases cristalizadas, y como el objeto de interés es el primer pico, por estar asociado a la fase magnéticamente blanda α -FeCo(Si), se realiza un ajuste Gaussiano con ayuda del software OriginLab® y los resultados de las aleaciones con cobalto presentados en esta sección, corresponden al pico principal obtenido de dicho tratamiento.

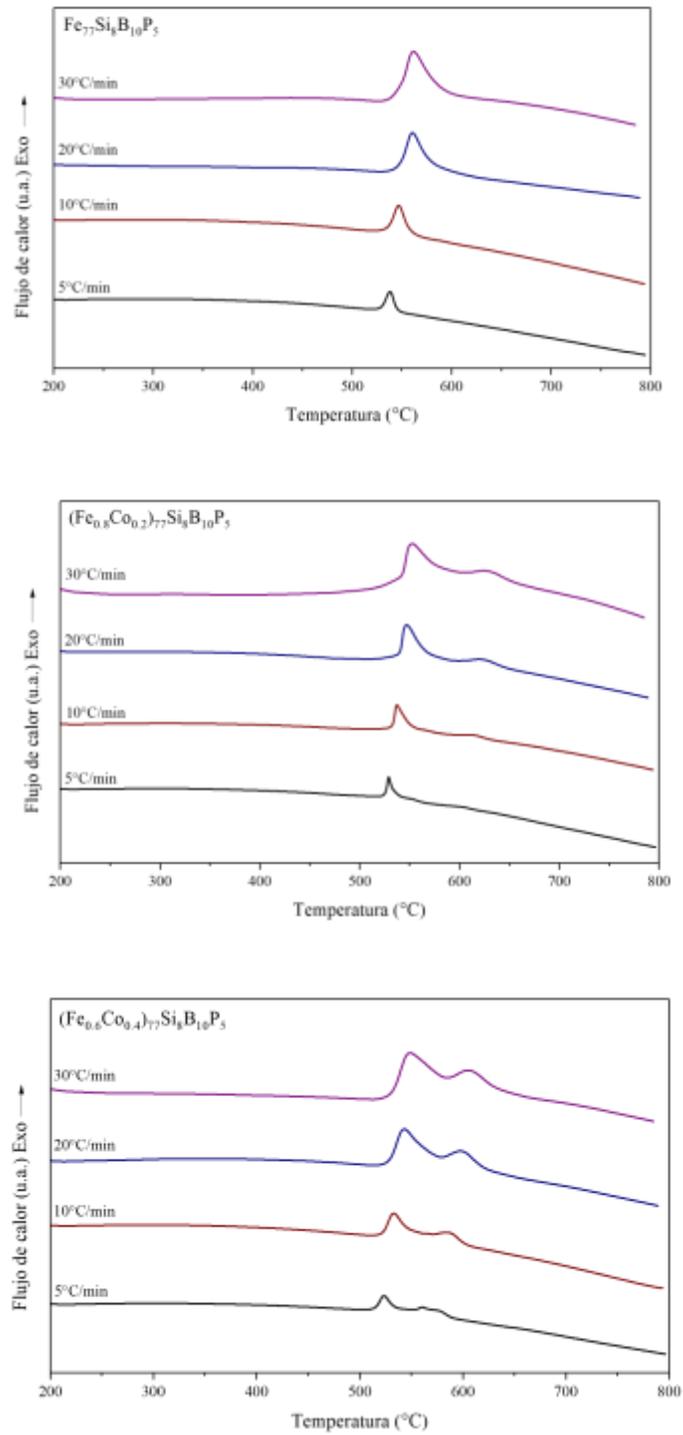


Figura 35. Curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido a diferentes velocidades de calentamiento para las aleaciones $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con $x = 0, 0.2$ y 0.4 .

En la Figura 36 se presentan los picos a las diferentes velocidades de calentamiento de las aleaciones analizadas; al aumentar la velocidad de calentamiento, los picos se mueven a la derecha debido al efecto termodinámico, y así mismo, la temperatura del pico y el flujo de calor son mayores al aumentar la velocidad de calentamiento β . Este comportamiento es típico de fenómenos cinéticos, donde el desarrollo del evento depende de la velocidad de calentamiento.

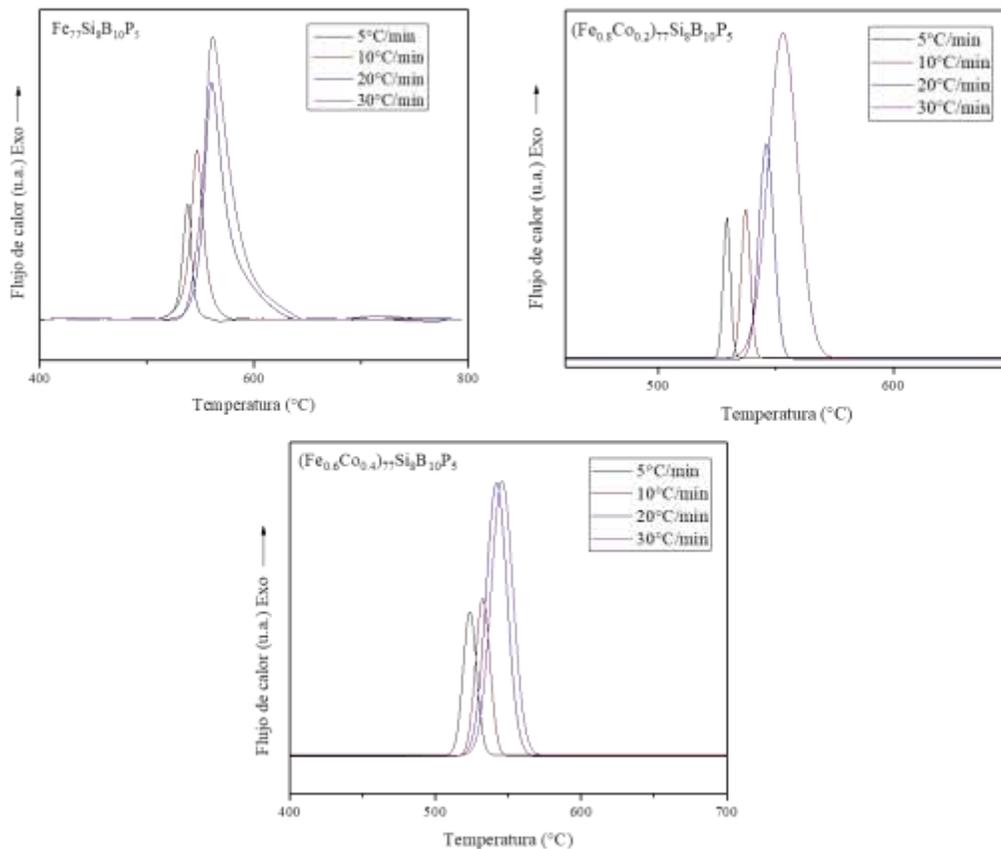


Figura 36. Picos obtenidos de las curvas de calorimetría diferencial de barrido de las aleaciones $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ con $x = 0, 0.2$ y 0.4 , correspondientes al primer evento exotérmico.

La energía de activación aparente se determina por los métodos de Kissinger y Ozawa descritos anteriormente en el capítulo 4, tanto para el proceso de nucleación, asociado a la temperatura de inicio de la cristalización (T_{X1}) como para el proceso de crecimiento, asociado

a la temperatura del pico (T_p). En la Figura 37 se muestran las gráficas de Kissinger y Ozawa, de nucleación y crecimiento, para todas las aleaciones y en la Tabla 6. se presentan los valores de energía de activación aparente.

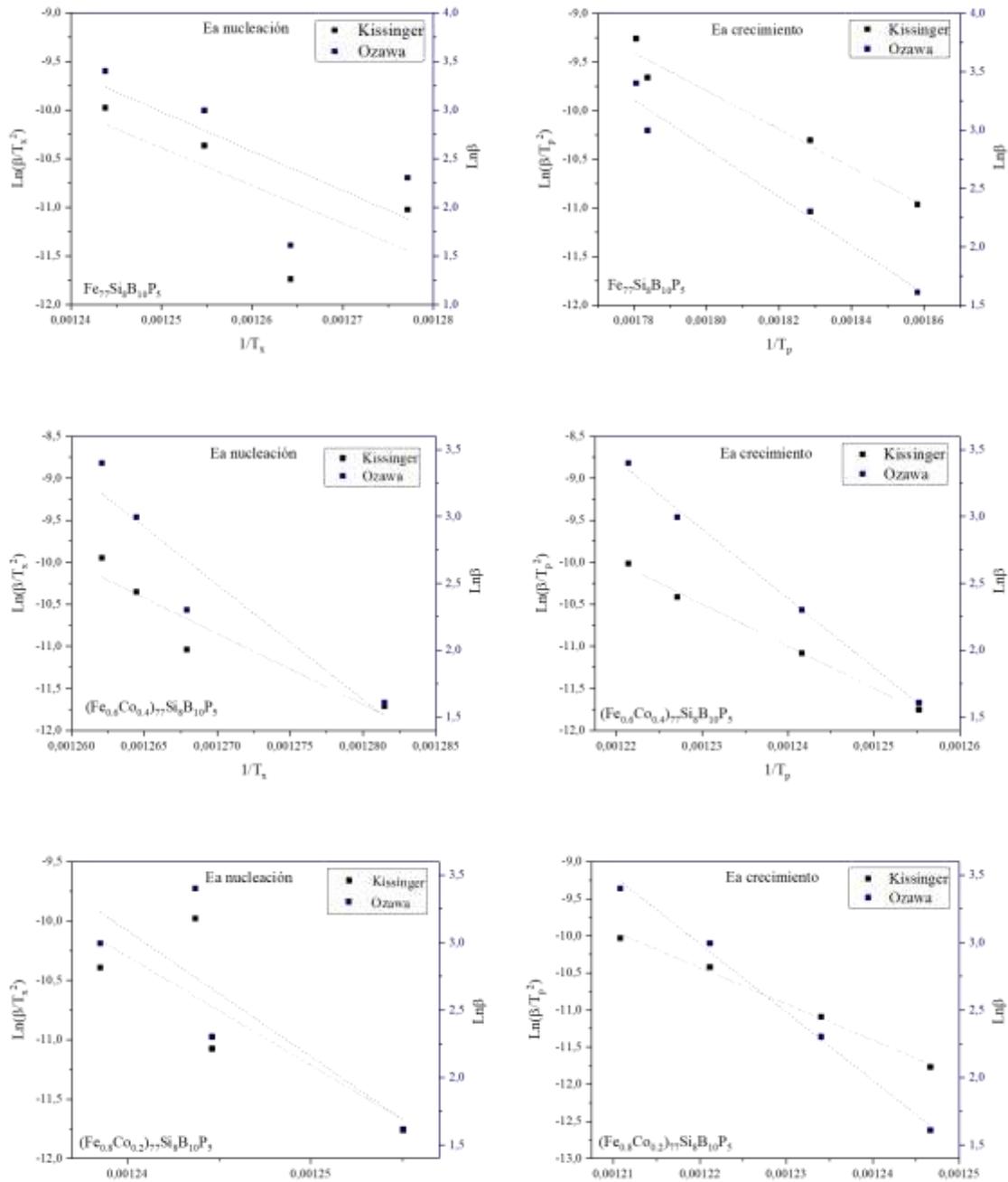


Figura 37. Diagramas de Kissinger y Ozawa con las energías de activación de nucleación y crecimiento de las aleaciones estudiadas.

Tabla 5. Valores de energía de activación aparente, de nucleación y crecimiento, de las aleaciones estudiadas, encontrados por los métodos de Kissinger y Ozawa.

x	<i>Ea</i> nucleación (kJ/mol)		<i>Ea</i> crecimiento (kJ/mol)	
	Kissinger	Ozawa	Kissinger	Ozawa
0	538,007	524,194	373,883	367,868
0.2	789,148	763,494	407,028	399,919
0.4	701,917	679,904	417,046	409,351

De la tabla se puede concluir que los valores de energías de activación obtenidos por el método de Kissinger y el método de Ozawa para la misma temperatura, tienen ligeras

variaciones atribuibles a las diferentes aproximaciones que usa cada método, sin embargo, estas variaciones no son muy significativas.

En cuanto al proceso de nucleación, se puede inferir que el cobalto juega un papel importante en la movilidad atómica, pues, con bajos contenidos de cobalto ($x = 0.2$) la barrera energética para que inicie el proceso de nucleación, aumenta significativamente con respecto a la base, lo que indica que, la tendencia a la precipitación de las fases cristalinas de estas aleaciones, disminuye, y como consecuencia la estabilidad térmica, es mayor (esto puede estar asociado también a mayor capacidad formadora de vidrio [67]), pero, con mayores contenidos de cobalto ($x = 0.4$) la barrera energética disminuye ligeramente, generando una posible disminución en la estabilidad térmica y en la capacidad formadora de vidrio. Por otro lado, la energía de activación de crecimiento aumenta al aumentar el contenido de cobalto; pero, en todos los casos, los valores para la nucleación son mayores que los de crecimiento, sugiriendo que en aleaciones amorfas base-Fe, el proceso de nucleación es más difícil que el de crecimiento y que se requiere mayor energía para iniciar el proceso de cristalización que para su proceder.

Es posible inferir también que la presencia de cobalto afecta drásticamente la nucleación, pues los valores de E_a para las aleaciones con cobalto son significativamente mayores que los de la aleación base, sin embargo, el cambio en los valores de E_a de crecimiento no es tan drástico al adicionar o aumentar el contenido de cobalto.

Los altos valores de E_a de las aleaciones con cobalto, respecto a los de la aleación base, están en concordancia con lo mencionado anteriormente respecto al efecto del cobalto en la estabilidad térmica y por el aumento en la temperatura Curie, también pueden estar asociados a la presencia de dos picos exotérmicos en las curvas de calorimetría diferencial de barrido; los picos solapados, o la falta de definición del segundo pico (en el caso de $x = 0.2$), indican, como se confirmó con los resultados de DRX, que la mayoría de las fases precipitan simultáneamente, lo que podría representar obstáculos en la movilidad atómica, haciendo mayor esa barrera energética, retardando el inicio del proceso de nucleación, por lo que los valores para la aleación con $x = 0.2$ son mayores.

La energía de activación aparente representa la energía promedio de todo el proceso de cristalización, incluyendo la nucleación y el crecimiento; sin embargo, el proceso de cristalización de las aleaciones amorfas base-Fe es complejo y los mecanismos pueden variar en cada etapa. Partiendo de la fracción de cristalización χ , se evalúa la energía de activación local mediante el método KAS (Ecuación 3, sección 4.1.2.4.) para obtener información más detallada del proceso en función de la fracción cristalizada; las curvas para cada aleación se presentan en la Figura 38 en ella se puede ver la fuerte dependencia de la energía de activación en la fracción de cristalización, confirmando que la cristalización es un proceso que se da en varias etapas; los resultados aquí presentados concuerdan con los resultados obtenidos para energías de activación globales, donde la barrera energética para iniciar el proceso de cristalización (nucleación) es mayor que la necesaria para el crecimiento, y se puede confirmar que el proceso avanza de manera gradual, desde un estado de mayor dificultad (mayores valores de $E(\chi)$, lo que indica que la barrera energética que se debe superar para dar inicio al proceso es mayor) a uno de menor dificultad (menores valores de $E(\chi)$).

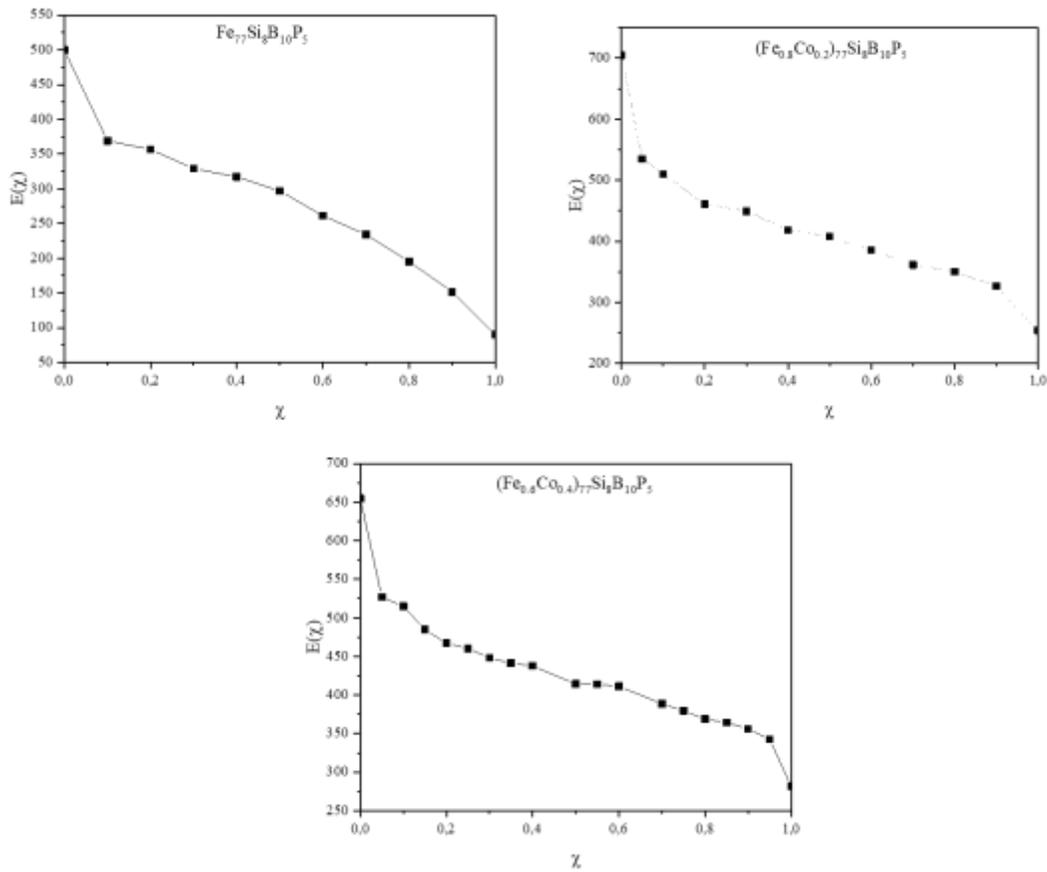


Figura 38. Curvas de energía de activación local para las aleaciones $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ y $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$.

Los valores de fracción cristalizada $\chi = S/S_0$ obtenidos a partir del método presentado en la Figura 3, se grafican en función de la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento, y se presentan en la Figura 39. Todas las curvas presentan el comportamiento y forma sigmoideal típica de estas aleaciones, indicando que la cristalización se da en tres etapas:

- i. $0 < \chi < 0.1$
- ii. $0.1 < \chi < 0.9$
- iii. $0.9 < \chi < 1$

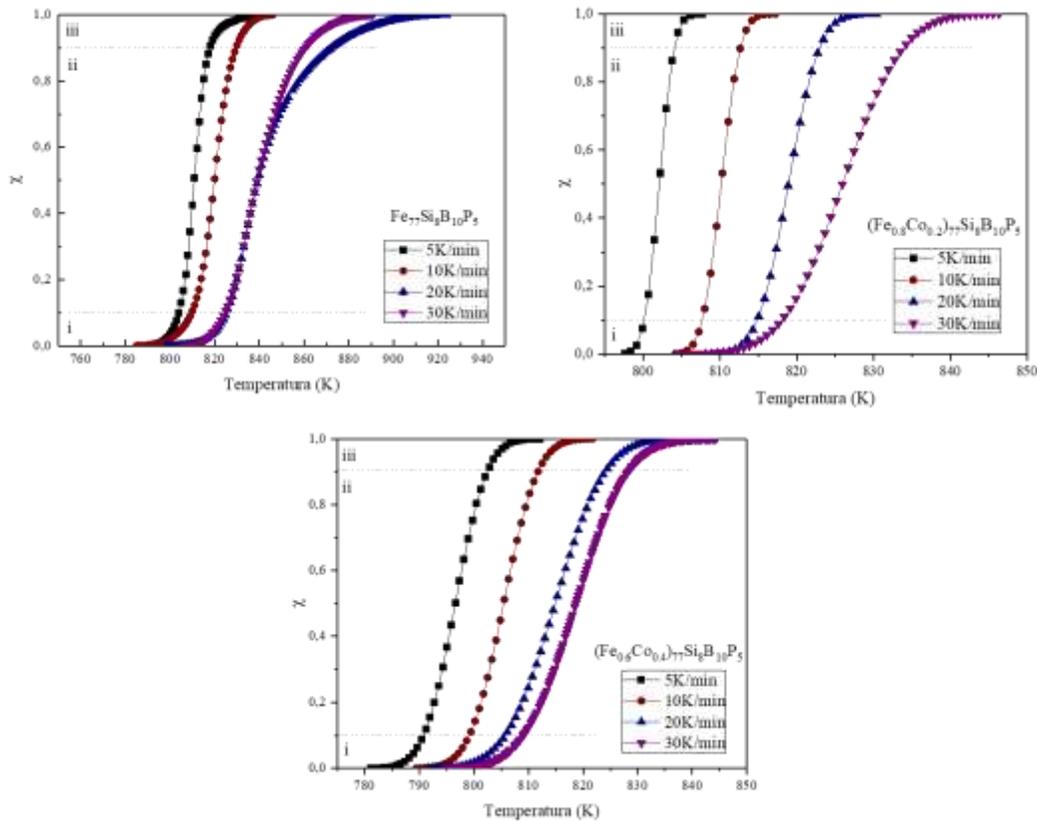


Figura 39. Curvas de fracción cristalizada en función de la temperatura de las aleaciones $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ y $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$.

En la primera etapa, las pequeñas variaciones en la pendiente de la curva, indican que la velocidad de reacción es baja, es decir, que el proceso de cristalización ocurre lentamente. En esta etapa, la nucleación es el proceso dominante y está marcada por la precipitación de núcleos en varios puntos de la matriz amorfa (nucleación). Esta sección de estas curvas se puede relacionar con la sección $\chi < 0.1$ en las curvas presentadas en la Figura 38 demostrando que se requiere un alto valor de energía para empezar el proceso de cristalización, pero, una vez esta energía es alcanzada, el proceso de cristalización continúa inmediatamente, de forma más rápida, como se observa en la segunda etapa de las curvas presentadas en la Figura 39, donde la fracción cristalizada aumenta drásticamente debido a que hay un crecimiento de los núcleos y el área superficial entre éstos y la matriz amorfa aumenta, en esta etapa se estabiliza

el proceso de cristalización. Finalmente, en la tercera etapa, la velocidad del proceso de cristalización disminuye por choque de cristales y disminución en el área superficial entre la fase cristalizada y la matriz amorfa. El decrecimiento en el área superficial se da por el choque de unos núcleos con otros y el proceso de cristalización se completa gradualmente.

En general, en todas las aleaciones, las curvas se mueven a la derecha al aumentar la velocidad de calentamiento, comportamiento típico de procesos térmicos, que se asocia a la velocidad con que aumenta movilidad de los átomos con el aumento de la velocidad de calentamiento, ya que aumenta la tasa de nucleación y crecimiento.

El exponente de Avrami es el parámetro cinético que permite conocer tanto los mecanismos de nucleación y crecimiento que se presentan en la aleación conforme se calienta y cristaliza, como la dimensionalidad del proceso. Para su determinación, se realizan gráficas $\ln[-\ln(1-\chi)]$ vs $\ln 1/T$, presentadas en la Figura 40, en cierta zona de las curvas se observa un comportamiento lineal, por lo que, como primera aproximación, se podría considerar la posibilidad de estudiar el proceso de cristalización con el modelo JMA. Sin embargo, los resultados previos y las zonas no lineales de estas curvas permiten interpretar que los mecanismos de nucleación y crecimiento no son los mismos a lo largo de todo el proceso, por lo que se realiza una validación con la función normalizada $z(\chi)$.

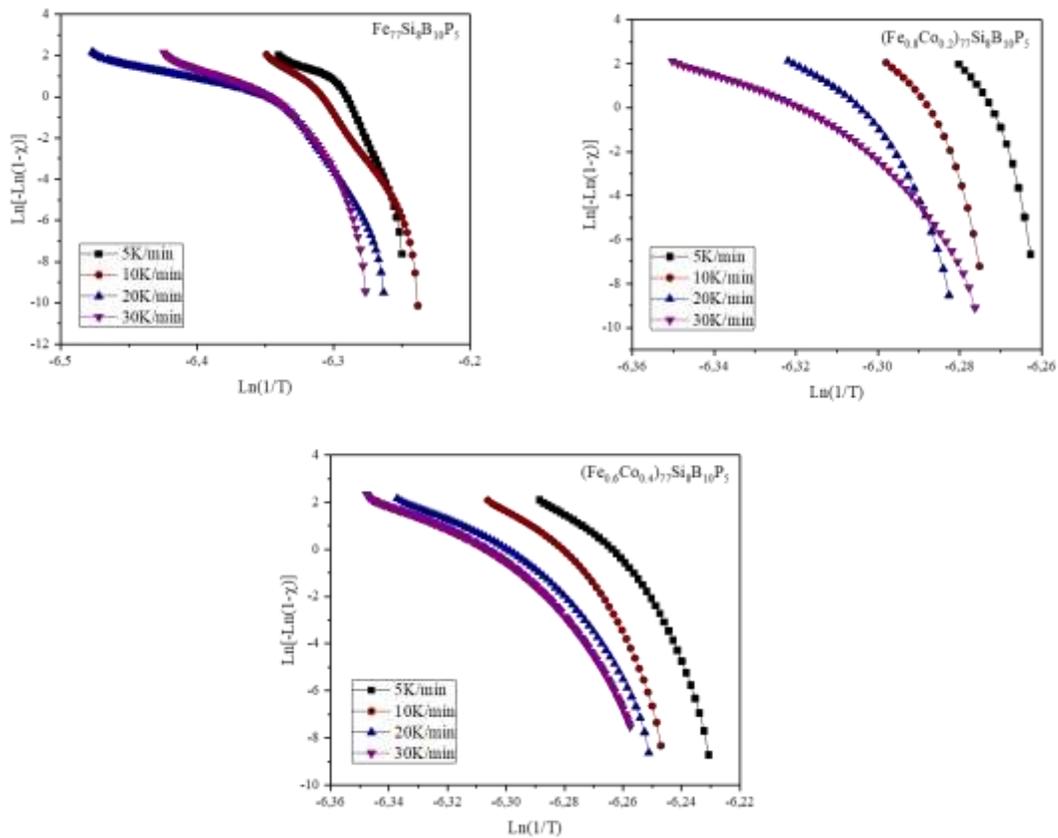


Figura 40. Gráficas $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-x)]$ vs $\text{Ln}1/T$. para las aleación $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ y $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$.

En la Figura 41 se presentan las curvas de la función normalizada $z(\chi)$ con respecto a la fracción de cristalización y en la Tabla 7 se presentan los valores máximos para cada curva. Los saltos presentados en las curvas b y c se deben a la falta de suficientes datos para darle continuidad a la curva, ya que los puntos son tomados a partir de las curvas obtenidas de la deconvolución de las curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido; sin embargo, es posible concluir que, como todos los valores máximos están alejados del valor característico del modelo JMA, éste no se puede usar para describir el comportamiento de cristalización del evento exotérmico evaluado, por lo que se procede a usar el método de Matusita et al.

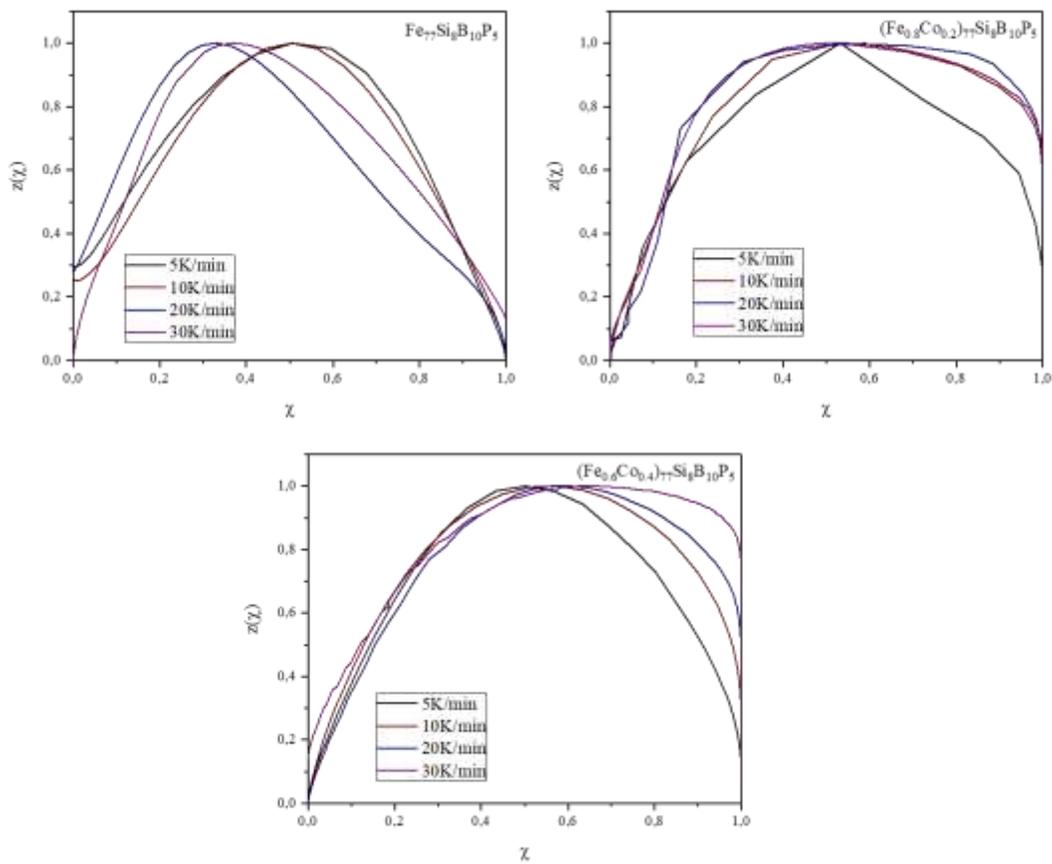


Figura 41. Curvas de la función normalizada $z(\chi)$ con respecto a la fracción de cristalización de las aleaciones $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ y $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4})_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$.

Tabla 6. Valores máximos de la función $z(\chi)$ para cada aleación a cada velocidad de calentamiento.

Vel. Calentamiento (β)	χ en $z(\chi)\text{max}$		
	C42 ($x=0$)	C47 ($x=0.2$)	C56 ($x=0.4$)
5	0,506953	0,532347	0,501565
10	0,504612	0,531761	0,574225
20	0,332405	0,590552	0,606290
30	0,368805	0,499106	0,647296

De acuerdo a Matusita et al., para la evaluación de los parámetros n y m se toman tres temperaturas dentro de cada evento exotérmico analizado, y se realizan las graficas $\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - \chi)]$ vs $\text{Ln}\beta$ presentadas en la Figura 42, en la Tabla 8 se presentan los valores de n y m obtenidos.

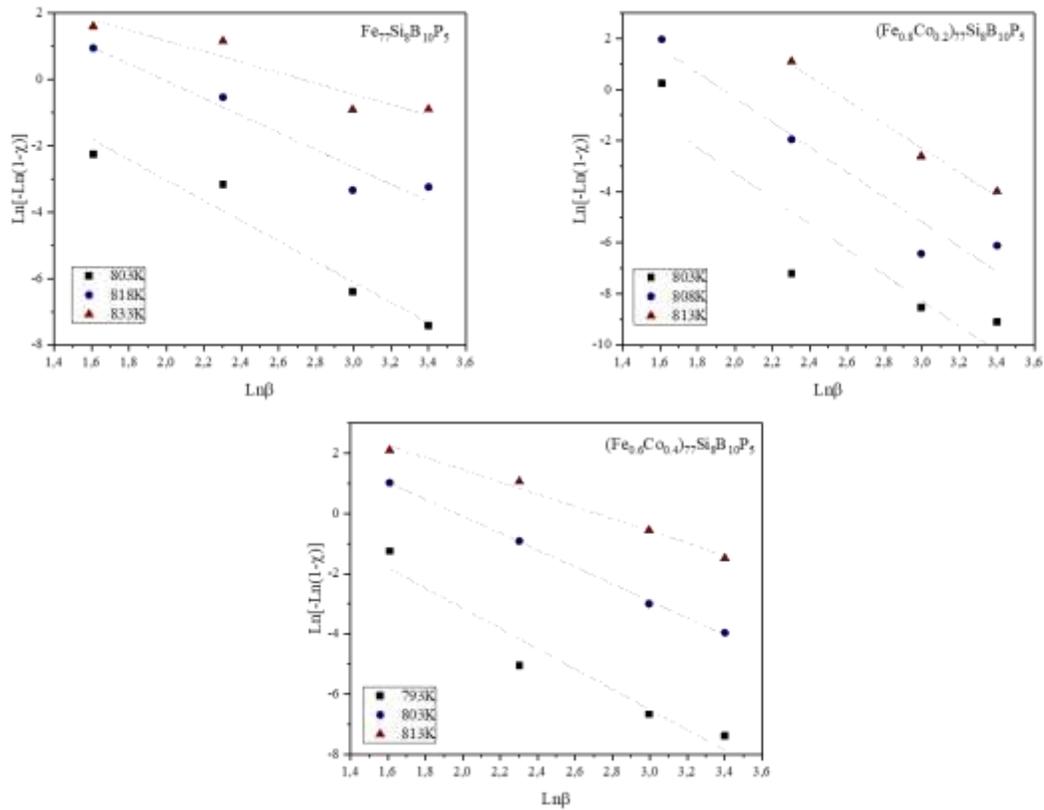


Figura 42. Curvas $\text{Ln}\beta$ vs $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-\chi)]$ para determinación de parámetros cinéticos.

Tabla 7. Valores de n y m obtenidos por el método de Matusita et al.

	T1	T2	T3	n	m
C42 (x=0)	3,075860	2,591390	1,602440	2,423	1,423
C47 (x=0.2)	4,999290	4,875220	4,719950	4,865	3,865
C56 (x=0.4)	3,365540	2,815530	2,027280	2,736	1,736

Con base en estos valores, y asumiendo que las aleaciones no tienen núcleos preexistentes, ya que en los difractogramas de las aleaciones en estado “*as-spun*” no se observa ningún pequeño pico que indique lo contrario, y en las imágenes obtenidas por TEM no se observa presencia de núcleos preexistentes en el estado “*as-spun*”, se puede concluir, que de forma global, los mecanismos de nucleación de las aleaciones son: para la aleación base crecimiento controlado por difusión en una dimensión con tasa de nucleación decreciente, para la aleación con bajo contenido de Co: crecimiento controlado por interfaz con tasa de nucleación creciente, y para la aleación con alto contenido de cobalto: crecimiento controlado por interfaz en dos dimensiones con tasa de nucleación cercana a cero. Sin embargo, de la Tabla 8, se hace evidente, que los valores obtenidos para n a las diferentes temperaturas evaluadas difieren considerablemente entre cada temperatura, lo que sugiere que existen diferentes mecanismos a lo largo del proceso de cristalización, y que generalizar, con el valor promedio encontrado, no es adecuado para el propósito del estudio.

De manera general, se puede concluir que el cobalto genera un aumento de la energía de activación de nucleación, lo que quiere decir que se requiere sobrepasar una alta barrera energética para que se inicie la cristalización, índice de mejora en la estabilidad térmica, y, una vez superada esa barrera energética, el proceso de cristalización avanza fácil y rápidamente. La determinación de los mecanismos de nucleación y la dimensionalidad del crecimiento en las aleaciones estudiadas, se dificulta mediante los procesos de cristalización isócrona que fueron desarrollados en este proyecto. Así, al no ser posible el uso del modelo JMA, y ser el método de Matusita et al., uno isocinético, que no permite obtener valores locales de n , se recomienda, para trabajos futuros, el estudio de la cinética de cristalización del presente sistema de aleaciones bajo condiciones isotérmicas; o el uso en conjunto de los modelos de Málek [77] y de Šesták-Berggren [111], sugeridos por Jamili-Shirvan et al. [74].

6.7. Síntesis

En general, en el sistema base propuesto, $\text{Fe}_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$, la adición de cobalto mejora la estabilidad térmica, resultado que se evidencia en la separación de la precipitación de fases en dos eventos exotérmicos, además en un aumento de la temperatura Curie y la energía de activación de nucleación; sin embargo, la magnetización de saturación se ve comprometida con la adición de cobalto, cuando el valor de x es igual o mayor a 0.2. De los tratamientos térmicos realizados es posible afirmar que las aleaciones en estado cristalino están compuestas principalmente por las fases $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ (para la aleación base) y $\alpha\text{-FeCo}(\text{Si})$ (para las aleaciones con cobalto); ambas, son soluciones sólidas de Si y (Co,Si) disueltos en $\alpha\text{-Fe}$, respectivamente. Con la adición de cobalto se da una paulatina y final desaparición de la fase $\text{Fe}_3(\text{B,P})$, que se transforma en fases de boruros y fosfuros de hierro, además, surgen las fases Co_2P y Co_2Si , cuyo contenido va en aumento al aumentar el contenido de Co. Con la desaparición de la fase $\text{Fe}_3(\text{B,P})$, que estaba presente en la aleación base casi en un 40%, se da un aumento en la cantidad de la fase ferromagnética (de ~60 a ~80%), por lo que se podría esperar aumento en las propiedades magnéticas en estado nanocristalino, sin embargo, este análisis no entra dentro de los alcances del presente trabajo. Con ayuda de las imágenes TEM y las distancias interatómicas fue posible confirmar la presencia muchas de las fases identificadas en los difractogramas arrojados por el DRX.

7. CONCLUSIONES

Fue posible, mediante la técnica de “*melt spinning*”, la obtención de aleaciones con estructura completamente amorfa en forma de cintas, con dimensiones homogéneas y buen acabado superficial, en todo el sistema de aleaciones propuesto, en muchas de ellas, con diferentes condiciones de proceso.

La adición de Co da lugar a un cambio en la configuración atómica de la estructura con orden de corto alcance, modificando favorablemente la estabilidad térmica, y desfavorablemente la magnetización de saturación.

El aumento en la estabilidad térmica se hace evidente con el aumento en la temperatura Curie (que es de aproximadamente el 30%, para valores de x de 0.4), aumento en el ΔT (con valores de x de 0.3), y el aumento en la energía de activación de nucleación (ya que con la adición de cobalto se necesita superara una mayor barrera energética para iniciar el proceso de cristalización).

En las aleaciones estudiadas se obtiene un aumento en el valor de magnetización de saturación con adiciones leves de cobalto ($x = 0.1$), con altos contenidos del mismo ($x \geq 0.2$), los valores de M_s disminuyen.

A pesar de que la respuesta magnética de las aleaciones desarrolladas no representa una diferencia significativa en cuanto a las aleaciones amorfas actualmente utilizadas (Metglas®), los valores de T_c sí representan una mejora significativa cuando se trata de estabilidad térmica, por lo que las aleaciones de composición $(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{77}Si_8B_{10}P_5$ podrían tener potencial aplicación en dispositivos electrónicos que impliquen trabajos a altas temperaturas además del comportamiento magnéticamente blando.

En general, con el desarrollo del presente proyecto, se comprobó la importancia de los elementos de aleación, tanto en el proceso de obtención como en las propiedades finales de las aleaciones amorfas. Fue posible obtener buenas propiedades individuales, es decir, buenos valores de magnetización de saturación en aleaciones con bajos contenidos de Co y

alta estabilidad térmica con altos contenidos de Co. Con los conocimientos adquiridos, en cuanto al funcionamiento del equipo e influencia de los parámetros de proceso, diseño de aleaciones, obtención de las cintas e influencia de los elementos de aleación, se tienen bases firmes para próximas etapas en la investigación de estas aleaciones en el Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales.

8. TRABAJOS FUTUROS

Los objetivos planteados en el presente trabajo fueron cumplidos en su totalidad, sin embargo, aquí se presentan algunas sugerencias para complementar la caracterización de sistema $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{77}\text{Si}_8\text{B}_{10}\text{P}_5$ que no fue posible realizar dentro del marco del proyecto por falta de disponibilidad en los equipos requeridos para cada una de ellas, éstas son:

- Determinar la capacidad formadora de vidrio por las diferentes técnicas presentadas en el marco teórico, como T_{rg} , α , β y γ , además de la determinación del diámetro crítico.
- Estudio de las propiedades magnéticas en función de la temperatura mediante ciclos de histéresis $M_v s T$, medidas de coercitividad (H_c) y pérdidas en vacío para determinar si el material es competente con las aleaciones actualmente utilizadas y candidato potencial para los núcleos de los transformadores eléctricos.
- Realizar el análisis de cinética de cristalización bajo condiciones isotérmicas, a fin de encontrar valores locales de los parámetros cinéticos energía de activación y exponente de Avrami, y así, tener resultados más concluyentes del proceso de cristalización.

Además, con base en los conocimientos adquiridos sobre las aleaciones amorfas del sistema FeSiBP modificado con Co, se proponen una serie de variaciones en la composición, que podrían permitir una combinación de buenas propiedades magnéticas blandas y estabilidad térmica:

- Un estudio de la aleación con la misma cantidad de material ferromagnético, con rangos más estrechos en la variación del contenido de Co, es decir, valores de x entre 0 y 0.2, ya que entre ellos está el mayor valor de M_s del sistema.
- Se podría considerar un cambio en la composición, aumentando el contenido de material ferromagnético, pero conservando la relación Fe/Co que mayor T_c presente, con el objetivo de mejorar M_s y conservar la estabilidad térmica.

9. REFERENCIAS

- [1] JFE 21st Century Foundation, “An introduction to iron and steel processing,” *Kawasaki Steel 21st Century Foundation*, 2003. [Online]. Available: http://www.jfe-21st-cf.or.jp/chapter_1/1d_2.html.
- [2] R. Hasegawa and D. Azuma, “Impacts of amorphous metal-based transformers on energy efficiency and environment,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, pp. 2451–2456, Oct. 2008.
- [3] A. Makino, “Nanocrystalline Soft Magnetic Fe-Si-B-P-Cu Alloys With High B of 1.8-1.9T Contributable to Energy Saving,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 48, no. 4, pp. 1331–1335, 2012.
- [4] P. Duwez, “Metallic Glasses - Historical Background,” *Top. Appl. Phys.*, vol. 46, pp. 19–23, 1959.
- [5] W. Klement, R. H. Willens, and P. Duwez, “Non-Crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys,” *Nature*, vol. 187, pp. 869–870, 1960.
- [6] C. Suryanarayana and A. Inoue, “Metallic Glasses,” in *Bulk Metallic Glasses*, 2012, pp. 11–47.
- [7] J. F. Löffler, A. A. Kündig, and F. H. D. Torre, “Rapid Solidification and Bulk Metallic Glasses — Processing and Properties,” in *Materials Processing Handbook*, 2007, p. Ch 17.
- [8] E. Axinte, “Metallic glasses from ‘alchemy’ to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals,” *Mater. Des.*, vol. 35, pp. 518–556, 2012.
- [9] P. Duwez and S. C. H. Lin, “Amorphous ferromagnetic phase in iron-carbon-phosphorus alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 10, pp. 4096–4097, 1967.
- [10] Metglas Inc, J. Schwindel, and J. Smith, “Material Safety Data Sheet: Metglas 2605 SA1 Iron Based Alloy,” [Online], 2003.
- [11] H. Metals, “Amorphous Metal Distribution Transformers Metglas(R), Inc.” 2016.
- [12] A. Inoue and J. S. Gook, “Fe-based ferromagnetic glassy alloys with supercooled liquid region,” *Mater. Trans.*, vol. 36, pp. 1180–1183, 1995.
- [13] A. Peker and W. L. Johnson, “A Highly Processable Metallic-Glass - Zr₄₁Ti₁₃Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5},” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 17, pp. 2342–2344, 1993.
- [14] X. H. Lin and W. L. Johnson, “Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 11, pp. 6514–6519, 1995.

- [15] N. Chen, L. Martin, D. V. Luzguine-Luzgin, and A. Inoue, "Role of Alloying Additions in Glass Formation and Properties of Bulk Metallic Glasses," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 12, pp. 5320–5339, 2010.
- [16] V. Franco and O. Gutfleisch, "Magnetic materials for energy applications," *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 64, no. 7, pp. 750–751, 2012.
- [17] R. S. Sundar and S. C. Deevi, *Soft magnetic FeCo alloys: alloy development, processing, and properties*, vol. 50, no. 3. 2005.
- [18] L. J. Wang, J. Q. Li, and H. J. Wang, "Application of nanocrystalline magnetic materials in electromechanical devices," *Mater. Sci. Forum*, vol. 694, pp. 341–344, 2011.
- [19] M. A. Willard and M. Daniil, "Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys Two Decades of Progress," in *Handbook of Magnetic Materials*, 1st ed., vol. 21, Elsevier B.V., 2013, pp. 173–342.
- [20] Z. Lu and C. Liu, "Glass Formation Criterion for Various Glass-Forming Systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 11, p. 115505, Sep. 2003.
- [21] T. Gheiratmand and H. R. M. Hosseini, "Finemet nanocrystalline soft magnetic alloy: Investigation of glass forming ability, crystallization mechanism, production techniques, magnetic softness and the effect of replacing the main constituents by other elements," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 408, pp. 177–192, 2016.
- [22] C. C. Tsuei and P. Duwez, "Metastable amorphous ferromagnetic phases in palladium-base alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 1, p. 435, 1966.
- [23] M. Chen, "A brief overview of bulk metallic glasses," *NPG Asia Mater.*, vol. 3, no. 9, pp. 82–90, Sep. 2011.
- [24] C. Suryanarayana and a Inoue, "Iron-based bulk metallic glasses," *Int. Mater. Rev.*, vol. 58, no. 3, pp. 131–166, Apr. 2013.
- [25] A. L. Greer, "Confusion by design," *Nature*, vol. 366, pp. 303–304, 1993.
- [26] H. R. Lashgari, D. Chu, S. Xie, H. Sun, M. Ferry, and S. Li, "Composition dependence of the microstructure and soft magnetic properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloys: A review study," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 391, pp. 61–82, 2014.
- [27] F. L. Kong, C. T. Chang, A. Inoue, E. Shalaan, and F. Al-Marzouki, "Fe-based amorphous soft magnetic alloys with high saturation magnetization and good bending ductility," *J. Alloys Compd.*, vol. 615, pp. 163–166, 2014.
- [28] C. D. Graham and T. Egami, "Magnetic Properties of Amorphous Alloys," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 423–457, 1978.
- [29] M. E. McHenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, *Amorphous and nanocrystalline*

materials for applications as soft magnets, vol. 44, no. 4. 1999.

- [30] A. Makino, T. Kubota, M. Makabe, C. Chang, and A. Inoue, “Fe-metalloid metallic glasses with high magnetic flux density and high glass-forming ability,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 561–565, pp. 1361–1366, 2007.
- [31] A. Inoue, “Bulk amorphous and nanocrystalline alloys with high functional properties,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 304–306, pp. 1–10, May 2001.
- [32] T. Bitoh, A. Makino, and A. Inoue, “Origin of low coercivity of Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge) bulk glassy alloys,” *Mater. Trans.*, vol. 44, no. 10, pp. 2020–2024, 2003.
- [33] A. Hirata, N. Kawahara, Y. Hirotsu, and A. Makino, “Local structure changes on annealing in an Fe-Si-B-P bulk metallic glass,” *Intermetallics*, vol. 17, no. 4, pp. 186–189, 2009.
- [34] B. Shen, M. Akiba, and A. Inoue, “Effects of Si and Mo additions on glass-forming in FeGaPCB bulk glassy alloys with high saturation magnetization,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 10, pp. 1–6, 2006.
- [35] A. Makino, A. Inoue, and T. Mizushima, “Soft Magnetic Properties of Fe-Based Bulk Amorphous Alloys,” *Material Transactions JIM*, vol. 41, no. 11, pp. 1471–1477, 2000.
- [36] J. Wang, R. Li, N. Hua, L. Huang, and T. Zhang, “Ternary Fe–P–C bulk metallic glass with good soft-magnetic and mechanical properties,” *Scr. Mater.*, vol. 65, no. 6, pp. 536–539, Sep. 2011.
- [37] S. X. Zhou *et al.*, “The relationship between the stability of glass-forming Fe-based liquid alloys and the metalloid-centered clusters,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 2, pp. 1–6, 2012.
- [38] B. Shen, M. Akiba, and A. Inoue, “Excellent soft-ferromagnetic bulk glassy alloys with high saturation magnetization,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 13, pp. 22–25, 2006.
- [39] K. Mondal and B. S. Murty, “On the parameters to assess the glass forming ability of liquids,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 16–17, pp. 1366–1371, Jun. 2005.
- [40] B. Yang, Y. Du, and Y. Liu, “Recent progress in criteria for glass forming ability,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, no. 1, pp. 78–84, Feb. 2009.
- [41] D. Turnbull, “Under what conditions can a glass be formed?,” *Contemp. Phys.*, vol. 10, no. 5, pp. 473–488, 1969.
- [42] Z. P. Lu and C. T. Liu, “A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses,” *Acta Mater.*, vol. 50, no. 13, pp. 3501–3512, Aug. 2002.
- [43] C. Suryanarayana and A. Inoue, “Synthesis of Bulk Metallic Glasses,” in *Bulk Metallic Glasses*, 2011, pp. 145–186.

- [44] V. I. Tkatch, A. I. Limanovskii, S. N. Denisenko, and S. G. Rassolov, "The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 323, no. 1–2, pp. 91–96, 2002.
- [45] T. Gheiratmand, H. R. M. Hosseini, P. Davami, F. Ostadhossein, M. Song, and M. Gjoka, "On the effect of cooling rate during melt spinning of FINEMET ribbons," *Nanoscale*, vol. 5, no. 16, p. 7520, 2013.
- [46] H. H. Liebermann and C. D. Graham, "Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 12, no. 6, pp. 921–923, 1976.
- [47] H. Fiedler, H. Mühlbach, and G. Stephani, "The effect of the main processing parameters on the geometry of amorphous metal ribbons during planar flow casting (PFC)," *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 10, pp. 3229–3235, 1984.
- [48] B. Vishwanadh, D. Srivastava, R. Balasubramaniam, and G. K. Dey, "A study on synthesis, crystallization, and magnetic behavior of nanocrystalline Fe-based metallic glasses," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 7, pp. 1560–1572, 2008.
- [49] C. Suryanarayana and C.C. Koch., "Nanocrystalline materials – Current research and future Directions," *Hyperfine Interact.*, vol. 130, pp. 5–44, 2000.
- [50] T. Kubota, A. Makino, and A. Inoue, "Low core loss of Fe₈₅Si₂B₈P₄Cu₁ nanocrystalline alloys with high Bs and B₈₀₀," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, pp. S416–S419, Jun. 2011.
- [51] K. S. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, "Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 19, pp. 5743–5774, 2003.
- [52] C. Suryanarayana, "Mechanical behavior of emerging materials," *Mater. Today*, vol. 15, no. 11, pp. 486–498, Nov. 2012.
- [53] A. Inoue, B. L. Shen, and C. T. Chang, "Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in [(Fe_{1-x}Cox)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ system," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 14, pp. 4093–4099, 2004.
- [54] A. H. Taghvaei and J. Eckert, "A comparative study on the isochronal and isothermal crystallization kinetics of Co_{46.45}Fe_{25.55}Ta₈B₂₀ soft magnetic metallic glass with high thermal stability," *J. Alloys Compd.*, vol. 675, pp. 223–230, 2016.
- [55] A. Pratap and A. T. Patel, "Crystallization Kinetics of Metallic Glasses," in *Advances in crystallization processes. Dr Yitzhak Mastai (Ed)*, vol. 1, 2012, pp. 107–126.
- [56] Q. Gao, Z. Jian, J. Xu, M. Zhu, F. Chang, and A. Han, "Crystallization kinetics of the Cu₅₀Zr₅₀ metallic glass under isothermal conditions," *J. Solid State Chem.*, vol. 244, no. June, pp. 116–119, 2016.
- [57] Q. P. Cao, J. W. Liu, J. F. Li, Y. H. Zhou, X. D. Wang, and J. Z. Jiang, "Isochronal

- crystallization kinetics of Cu₆₀Zr₂₀Ti₂₀ bulk metallic glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 3, pp. 1182–1187, 2011.
- [58] Z. F. Yao, J. C. Qiao, C. Zhang, J. M. Pelletier, and Y. Yao, “Non-isothermal crystallization transformation kinetics analysis and isothermal crystallization kinetics in super-cooled liquid region (SLR) of (Ce_{0.72}Cu_{0.28})_{90-x}Al₁₀Fe_x (x = 0, 5 or 10) bulk metallic glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 415, pp. 42–50, 2015.
- [59] J. C. Qiao and J. M. Pelletier, “Crystallization kinetics in Cu₄₆Zr₄₅Al₇Y₂ bulk metallic glass by differential scanning calorimetry (DSC),” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, no. 14, pp. 2590–2594, 2011.
- [60] H. E. Kissinger, “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis,” *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, 1957.
- [61] W. Li, Y. Z. Yang, and J. Xu, “Crystallization and soft magnetic properties of metalloid-free Fe₈₉Hf₇Al₃Zr₁ amorphous alloy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 461, pp. 93–97, 2017.
- [62] W. Lu, B. Yan, and W. H. Huang, “Complex primary crystallization kinetics of amorphous Finemet alloy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 40–42, pp. 3320–3324, 2005.
- [63] N. Guo, C. Tang, J. Wang, C. Hu, and H. Zhou, “Kinetics of glass transition of La₆₅Al₂₀Co₁₅ metallic glass,” *J. Alloys Compd.*, vol. 629, pp. 11–15, 2015.
- [64] P. Ramasamy, M. Stoica, A. H. Taghvaei, K. G. Prashanth, R. Kumar, and J. Eckert, “Kinetic analysis of the non-isothermal crystallization process, magnetic and mechanical properties of FeCoBSiNb and FeCoBSiNbCu bulk metallic glasses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 7, 2016.
- [65] A. H. Moharram, A. M. Abdel-Bast, and F. S. Shokr, “Crystallization Kinetics of the Se₈₀Te₁₅Sb₅ Glass,” *Chalcogenide Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 435–442, 2016.
- [66] P. Rezaei-Shahreza, A. Seifoddini, and S. Hasani, “Thermal stability and crystallization process in a Fe-based bulk amorphous alloy: The kinetic analysis,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 471, no. April, pp. 286–294, 2017.
- [67] H. dou Wei, Q. he Bao, C. xia Wang, W. shan Zhang, Z. Z. Yuan, and X. ding Chen, “Crystallization kinetics of (Ni_{0.75}Fe_{0.25})₇₈Si₁₀B₁₂ amorphous alloy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, no. 17, pp. 1876–1882, 2008.
- [68] T. Ozawa, “Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis,” *J. Therm. Anal.*, vol. 2, no. 3, pp. 301–324, 1970.
- [69] J. Wang *et al.*, “An integral fitting method for analyzing the isochronal transformation kinetics: Application to the crystallization of a Ti-based amorphous alloy,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 11, pp. 1448–1453, 2009.
- [70] L. Hu and F. Ye, “Crystallization kinetics of Ca₆₅Mg₁₅Zn₂₀ bulk metallic glass,” *J.*

Alloys Compd., vol. 557, pp. 160–165, 2013.

- [71] Y. Zhi-jie, D. Shu-e, W. Xiang-hui, and L. Pei-xia, “Applicability of Johnson-Mehl-Avrami model to crystallization kinetics of Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ bulk amorphous alloy,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 18, no. 20051032, pp. 138–144, 2008.
- [72] Z. J. Yan, S. R. He, J. R. Li, and Y. H. Zhou, “On the crystallization kinetics of Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ amorphous alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 368, no. 1–2, pp. 175–179, 2004.
- [73] J. Málek, “Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials,” *Thermochim. Acta*, vol. 355, no. 1–2, pp. 239–253, 2000.
- [74] Z. Jamili-Shirvan, M. Haddad-Sabzevar, J. Vahdati-Khaki, and K. F. Yao, “Thermal behavior and non-isothermal crystallization kinetics of (Ti₄₁Zr₂₅Be₂₈Fe₆)₉₃Cu₇ bulk metallic glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 447, pp. 156–166, 2016.
- [75] K. Matusita, T. Komatsu, and R. Yokota, “Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 1, pp. 291–296, 1984.
- [76] K. Nakamura, K. Katayama, and T. Amano, “Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, no. 4, pp. 1031–1041, 1973.
- [77] J. Málek, “The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses,” *Thermochim. Acta*, vol. 267, no. C, pp. 61–73, 1995.
- [78] J. S. Blázquez, C. F. Conde, and A. Conde, “Non-isothermal approach to isokinetic crystallization processes: Application to the nanocrystallization of HITPERM alloys,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 8, pp. 2305–2311, 2005.
- [79] Y. Han *et al.*, “FeCo-based soft magnetic alloys with high Bs approaching 1.75 T and good bending ductility,” *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 364–368, 2017.
- [80] F. Wang *et al.*, “Excellent soft magnetic Fe-Co-B-based amorphous alloys with extremely high saturation magnetization above 1.85 T and low coercivity below 3 A/m,” *J. Alloys Compd.*, vol. 711, pp. 132–142, 2017.
- [81] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2009.
- [82] a. L. Greer, “Metallic Glasses,” *Science (80-.)*, vol. 267, no. March, pp. 11–47, 1995.
- [83] M. R. Koblischka and U. Hartmann, “Recent advances in magnetic force microscopy,” *Ultramicroscopy*, vol. 97, no. 1–4, pp. 103–112, 2003.
- [84] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed. IEEE Press and Wiley, 2009.

- [85] J. Zhang, H. Fujimori, a Inoue, and T. Masumoto, “Specific-heat behavior on soft magnetic thick amorphous ribbons of an Fe-B-Si alloy,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 99, pp. 35–38, 1988.
- [86] Metglas Inc, “Data Sheet: Metglas 2605SA1,” [Online], 2011.
- [87] Y. Ogawa, M. Naoe, Y. Yoshizawa, and R. Hasegawa, “Magnetic properties of high Bs Fe-based amorphous material,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 304, no. 2, pp. 675–677, 2006.
- [88] S. Tumanski, “Magnetic Materials,” in *Handbook of Magnetic Measurements*, 2004, pp. 117–158.
- [89] J. Zhang, C. Chang, A. Wang, and B. Shen, “Development of quaternary Fe-based bulk metallic glasses with high saturation magnetization above 1.6 T,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 12–13, pp. 1443–1446, 2012.
- [90] A. Makino, T. Kubota, C. Chang, M. Makabe, and A. Inoue, “FeSiBP Bulk Metallic Glasses with Unusual Combination of High Magnetization and High Glass-Forming Ability,” *Mater. Trans.*, vol. 48, no. 11, pp. 3024–3027, 2007.
- [91] A. Makino, T. Kubota, C. Chang, M. Makabe, and A. Inoue, “FeSiBP bulk metallic glasses with high magnetization and excellent magnetic softness,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 20, pp. 2499–2503, Oct. 2008.
- [92] a. Makino, T. Kubota, M. Makabe, C. T. Chang, and a. Inoue, “FeSiBP metallic glasses with high glass-forming ability and excellent magnetic properties,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 148, no. 1–3, pp. 166–170, Feb. 2008.
- [93] H. Gao, R. Xiang, S. Zhou, B. Dong, and Y. Wang, “The influence of P on glass forming ability and clusters in melt of FeSiBP amorphous soft-magnetic alloy,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 10, pp. 7804–7810, 2015.
- [94] I. Janotova, J. Zigo, P. Svec, I. Matko, D. Janickovic, and P. Svec, “Analysis of phase transformations in Fe-(Co)-B-Si-(P).,” *J. Alloys Compd.*, vol. 643, no. S1, pp. S265–S269, 2015.
- [95] H. Sun *et al.*, “Effect of Nb addition on the glass-forming ability, mechanical and soft-magnetic properties in $(\text{Co}_{0.942}\text{Fe}_{0.058})_{72-x}\text{Nb}_x\text{B}_{22.4}\text{Si}_{5.6}$ bulk glassy alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 504, no. SUPPL. 1, pp. S31–S33, 2010.
- [96] K. Amiya, A. Urata, N. Nishiyama, and A. Inoue, “Thermal stability and magnetic properties of (Fe, Co)-Ga-(P, C, B, Si) bulk glassy alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 448–451, pp. 356–359, 2007.
- [97] C. Zhao *et al.*, “Correlation between soft-magnetic properties and Tx1-Tcin high BsFeCoSiBPC amorphous alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 659, pp. 193–197, 2016.
- [98] B. Shen, A. Inoue, and C. Chang, “Superhigh strength and good soft-magnetic properties of (Fe,Co) -B-Si-Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability,”

Appl. Phys. Lett., vol. 85, no. 21, pp. 4911–4913, 2004.

- [99] K. Xu, H. Ling, Q. Li, J. Li, K. Yao, and S. Guo, “Effects of Co substitution for Fe on the glass forming ability and properties of Fe₈₀P₁₃C₇ bulk metallic glasses,” *Intermetallics*, vol. 51, pp. 53–58, 2014.
- [100] A. Inoue and R. E. Park, “Soft magnetic properties and wide supercooled liquid region of Fe-P-B-Si base amorphous alloys,” *Materials Transactions, JIM*, vol. 37, no. 11, pp. 1715–1721, 1996.
- [101] M. Meyers and K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*. 2009.
- [102] A. Inoue and B. Shen, “Soft magnetic properties of nanocrystalline Fe – Co – B – Si – Nb – Cu alloys in ribbon and bulk forms,” *J. Mater. Res.*, vol. 18, pp. 2799–2806, 2003.
- [103] F. R. De Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen, “Cohesion in Metals,” in *Cohesion in Metals*, F. R. De Boer and D. G. Pettifor, Eds. Elsevier Sci. Publishers B.V., 1989.
- [104] T. Instruments, “Determination of Curie Point Temperature by TGA.”
- [105] Y. Dong, A. Wang, Q. Man, and B. Shen, “(Co_{1-x}Fe_x)₆₈B_{21.9}Si_{5.1}Nb₅ bulk glassy alloys with high glass-forming ability, excellent soft-magnetic properties and superhigh fracture strength,” *Intermetallics*, vol. 23, pp. 63–67, 2012.
- [106] “3.2 Pérdidas magnéticas por corrientes de Foucault,” no. 7.
- [107] Y. Dong, A. Wang, Q. Man, and B. Shen, “(Co_{1-x}Fe_x)₆₈B_{21.9}Si_{5.1}Nb₅ bulk glassy alloys with high glass-forming ability, excellent soft-magnetic properties and superhigh fracture strength,” *Intermetallics*, vol. 23, pp. 63–67, 2012.
- [108] J. Torrens-Serra, P. Bruna, J. Rodriguez-Viejo, S. Roth, and M. T. Clavaguera-Mora, “Effect of minor additions on the glass forming ability and magnetic properties of Fe-Nb-B based metallic glasses,” *Intermetallics*, vol. 18, no. 5, pp. 773–780, 2010.
- [109] Y. Zhang, P. Sharma, and A. Makino, “Effects of cobalt addition in nanocrystalline Fe_{83.3}Si₄B₈P₄Cu_{0.7} soft magnetic alloy,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 50, no. 4, pp. 8–11, 2014.
- [110] Y. Zhang, P. Sharma, and A. Makino, “Upper Limit for the Simultaneous Existence of High B_s and low H_c in nanocrystalline FeCoSiBPCu alloys,” *Intermag 2015*, vol. 7, p. 2015, 2015.
- [111] J. Šesták and G. Berggren, “Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures,” *Thermochim. Acta*, vol. 3, no. 1, pp. 1–12, 1971.
- [112] W. F. Smith and J. Hashemi, *FUNDAMENTOS DE LA CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES*, 4th ed. McGraw-Hill, 2004.