

# Efecto de la sustitución de Nb en la nanocrystalización de aleaciones FeSiBCuNb

J.M. BORREGO Y A. CONDE

Departamento de Física de la Materia Condensada. Instituto de Ciencia de Materiales, C.S.I.C. Universidad de Sevilla.  
Apartado 1065. 41080-Sevilla

Se ha estudiado la influencia de la sustitución parcial de Nb por Zr en la evolución estructural y en las características de la nanofase de la aleación FeSiBCuNb. La transformación amorfo-cristal es cualitativamente similar a la de la aleación FINEMET, aún cuando la adición de Zr aumenta ligeramente la estabilidad térmica del amorfo frente a la nanocrystalización. La fracción de volumen de la nanofase, para un tratamiento térmico en las mismas condiciones, es algo menor en la aleación que contiene Zr, si bien no se aprecian cambios significativos en el valor máximo de dicha fracción de volumen. El tamaño medio de los nanocristales Fe,Si es también algo menor en la aleación con Zr.

*Palabras clave:* Aleaciones FINEMET; Crystalización; Nanoestructura

## Effect of Nb substitution on the nanocrystalization of FeSiBCuNb alloys

The influence of partial substitution of Nb by Zr in nanocrystalline FeSiBCuNb alloy on the structural evolution and on the nanophase characteristics was studied. Amorphous to crystal transformation is qualitatively similar to that found for FINEMET alloy but the Zr addition slightly increases the thermal stability of the amorphous against nanocrystalization. Volume fraction of the nanophase for the same annealing conditions decreases, but no significant changes in the maximum value of the nanophase fraction is found. The mean size of the nanocrystals is slightly lower for the Zr alloyed.

*Key words:* FINEMET alloys; Crystallization; Nanostructure

## 1. INTRODUCCIÓN

La crystalización controlada de vidrios metálicos se ha revelado como una vía de obtención de aleaciones nanocrystalinas. Las aleaciones FeSiBCuNb constituyen uno de los ejemplos más estudiados, debido a sus excelentes propiedades magnéticas tras tratamiento térmico a temperaturas del orden de 825 K durante 1 h (1,2). La microestructura del material, tras dicho recocido, consta de dos fases: una distribución de cristales bcc de Fe,Si, de tamaño medio del orden de 10 nm, uniformemente distribuidos en una matriz amorfa, y su formación y estabilidad se asocian a la acción combinada de Cu y Nb en los mecanismos de crystalización (1-3). Las características de la nanofase, de decisiva importancia en las propiedades magnéticas del material, y el dominio de temperaturas de su existencia, especialmente la temperatura de inicio de la nanocrystalización, varían con la composición del amorfo inicial.

En este trabajo se estudia la desvitrificación de una aleación FeSiBCuNb en la que el Nb se ha sustituido parcialmente por Zr, utilizando técnicas de calorimetría de barrido diferencial (DSC), difracción de rayos X y microscopía electrónica (TEM), investigando la influencia del elemento aleado en el proceso de nanocrystalización.

## 2. EXPERIMENTAL

La cinta amorfa de composición nominal  $Fe_{73,5}Si_{13,5}B_9Cu_1Nb_1Zr_2$  fue preparada por solidificación rápida, mediante una técnica de «melt-spinning», en el Instituto de Física de Materiales de la Universidad Politécnica de Varsovia (Polonia) y su carácter amorfo fue verificado por difracción de rayos X.

Las experiencias de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se han realizado en atmósfera de argón, en un calorímetro Perkin-Elmer DSC-2C previamente calibrado en temperatura y entalpía con patrones de plomo y  $K_2CrO_4$ .

La evolución estructural de las muestras sometidas a tratamiento térmico se ha estudiado por difracción de rayos X (radiación  $CuK\alpha$ ) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para las observaciones TEM las muestras se adelgazaron por pulido electrolítico, utilizando una técnica de doble haz con una solución perclórico-acético.

La fracción de volumen de la nanofase Fe,Si en muestras tratadas térmicamente fue estimada a partir de las intensidades integradas del primer máximo de difracción de la fase amorfa y de la reflexión (110) de la fase Fe,Si, previa deconvolución y ajuste por funciones gaussianas y el tamaño medio de los nanocristales se ha estimado mediante la fórmula de Scherrer (4).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1. Transformación amorfo-cristal

El proceso de desvitrificación de la aleación estudiada muestra las características habituales en las aleaciones FeSiBCuNb, con dos etapas principales puestas de manifiesto en las curvas dinámicas de DSC por dos máximos exotérmicos bien separados. La figura 1 muestra las curvas de DSC de la aleación de referencia y de la que contiene Zr y en la Tabla I se detallan los parámetros característicos. Puede observarse cómo la adición de Zr retrasa ligeramente el inicio de la cristalización, al tiempo que produce una disminución de la temperatura de comienzo de la segunda etapa; es decir, el Zr tiene un efecto ligeramente estabilizante del amorfo frente a la nanocrystalización, si bien reduce el dominio de existencia de la nanofase. La entalpía asociada al primer máximo exotérmico es similar en ambas aleaciones, aunque ligeramente menor en la aleación que contiene Zr, mientras que la correspondiente a la segunda etapa de la transformación resulta ser doble en la aleación con Zr.

La cinética de transformación no isoterma se ha estudiado utilizando la ecuación de máxima velocidad de reacción de Gao y Wang (5) y los resultados se ilustran en la Fig. 2, que permite apreciar el buen ajuste lineal que se obtiene en todos los casos. Los valores obtenidos para las energías de activación y para los índices de Avrami son muy similares para la aleación de referencia y para la que contiene Zr; en particular, es de destacar el pequeño valor del exponente de Avrami,  $n \approx 0,75$ , relativo a la nanocrystalización. Valores del orden de la unidad del índice de Avrami, habituales en las aleaciones FeSiBCuNb (6-8), deben explicarse en términos de las peculiares características de los mecanismos de nucleación y crecimiento responsables de la formación de la nanofase en estas aleaciones (9).

El estudio de la evolución estructural de la aleación sometida a tratamiento térmico se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X. El carácter amorfo inicial de las muestras se evidencia por un máximo de gran amplitud angular centrado en  $2\theta \sim 45^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ ), posición angular que corresponde a la reflexión principal de la fase Fe- $\alpha$ . Tras un tratamiento térmico de las muestras durante 1 hora a temperaturas de  $\sim 725$  K, en el difractograma se detecta la presencia de las líneas características de la fase Fe<sub>3</sub>Si (bcc) y, para temperaturas de recocido de  $\sim 800$  K, se observan ya las líneas de superestructura (111) y (200) de la fase ordenada Fe<sub>3</sub>Si (DO<sub>3</sub>).

La segunda etapa de la transformación, consistente en la cristalización de la matriz amorfa residual con formación de boru-

TABLA I  
RESULTADOS DEDUCIDOS DE LAS CURVAS DSC

	Zr	Nb
$T_{p1}$ (K)	824	813
$\Delta H_1$ (kJ/kg)	66	70
$E_1$ (eV)	4,3	4,1
$n_1$	0,7	0,7
$T_{p2}$ (K)	956	961
$\Delta H_2$ (kJ/kg)	32	17
$E_2$ (eV)	4,8	4,6
$n_2$	2,1	2,3

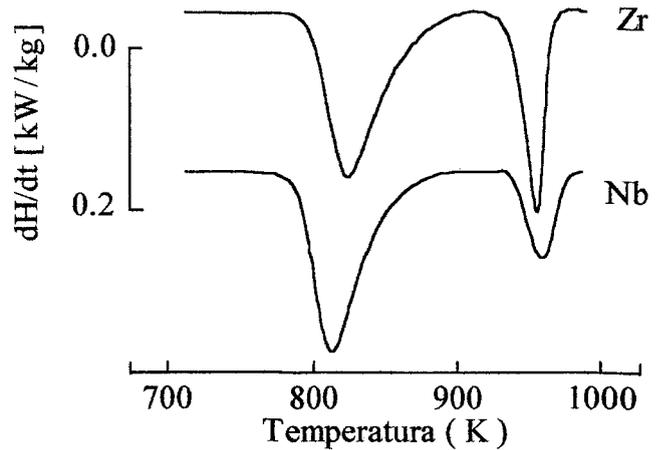


Fig. 1. Curvas de DSC, a 10 K/min, de la aleación de referencia y de la que contiene Zr.

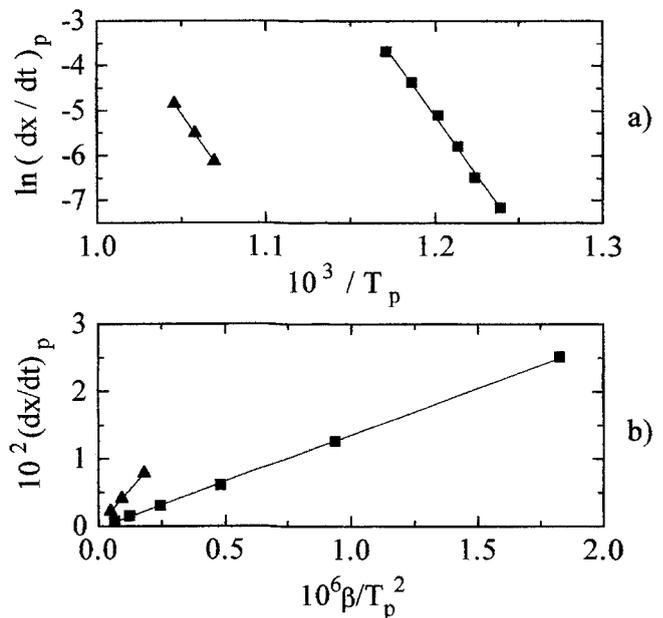


Fig. 2. Gráficas de Gao-Wang para la obtención de la energía de activación (a) y del exponente de Avrami (b) de las dos etapas de cristalización de la aleación con Zr.

ros ( $\text{Fe}_2\text{B}$ , entre otros) se detecta para temperaturas de recocido de  $\sim 850$  K. En el difractograma de estas muestras se detecta también la fase metálica Cu (fcc), aún cuando esta fase debe estar presente desde el inicio de la transformación.

Los resultados de difracción de rayos X, en completo acuerdo con los de difracción de electrones, se resumen en el diagrama de transición temperatura-tiempo de la figura 3, en el que las líneas delimitan los dominios de cada una de las etapas de la transformación descritas. Como puede apreciarse, existe una amplia zona en la que la nanofase Fe<sub>3</sub>Si coexiste con la matriz amorfa; es decir, la nanoestructura formada presenta una considerable estabilidad frente a temperaturas/tiempos de tratamiento térmico.

#### 3.2. Nanoestructura

En la región de coexistencia de la fase Fe<sub>3</sub>Si y de la matriz amorfa, un incremento de la temperatura o del tiempo de tra-

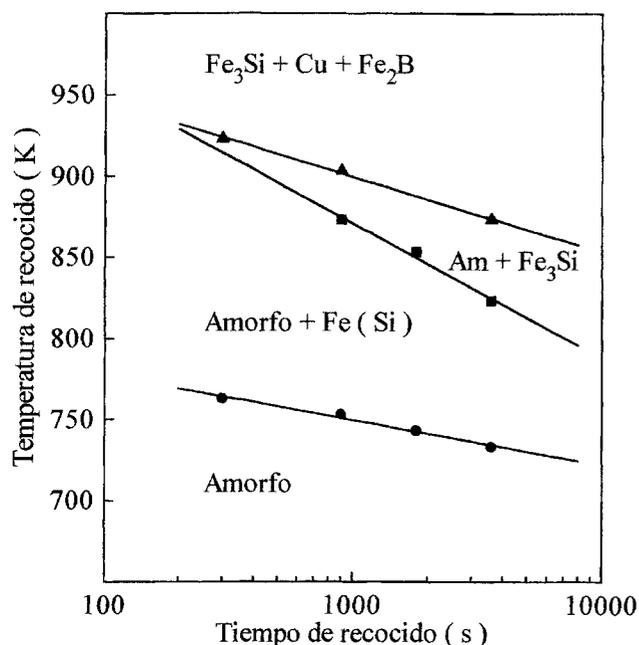


Fig. 3. Diagrama de transformación temperatura-tiempo para la aleación con Zr.

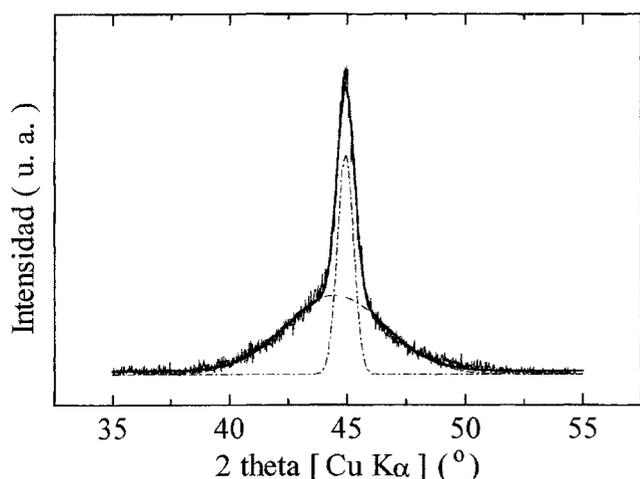
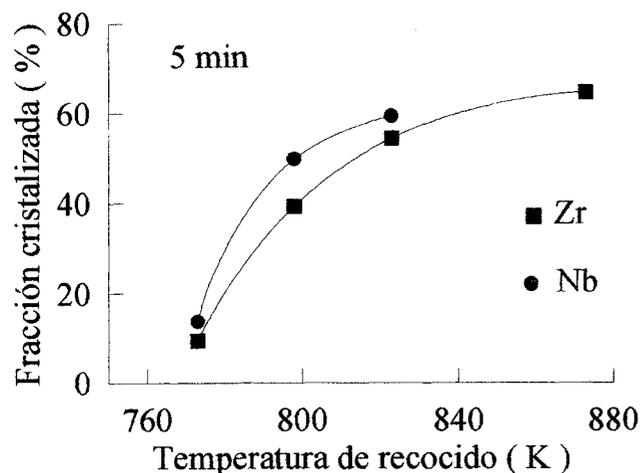


Fig. 4. Deconvolución del perfil de difracción para la separación de las contribuciones del amorfo y de la nanofase.



tamiento isoterma da lugar a un aumento de la fracción de volumen de la nanofase y del tamaño medio de los nanocristales Fe,Si, hasta alcanzar un valor máximo «estable» de ambos.

La figura 4 ilustra un ejemplo de deconvolución del perfil de difracción de rayos X para separar la contribución de la fase amorfa y de la nanocristalina y, a partir de las respectivas intensidades integradas, determinar la fracción de volumen de la fase nanocristalina. De este modo se han construido las gráficas de la figura 5 que muestran el comportamiento de dicha fracción de volumen con la temperatura de recocido para tratamientos isócronos de 5 y 60 minutos, respectivamente.

Los resultados obtenidos indican que la fracción nanocristalina aumenta monótonamente con la temperatura de recocido y, para una temperatura dada, aumenta con el tiempo de tratamiento. La influencia de la sustitución parcial de Nb por Zr también queda patente: para las mismas condiciones de tratamiento térmico, el volumen nanocristalizado es menor en la aleación que contiene Zr, en concordancia con el efecto estabilizante del amorfo frente a la nanocristalización de dicho aditivo, deducido de los resultados de DSC. Sin embargo, los valores máximos de la fracción nanocristalina, ~65 %, son prácticamente iguales en ambas aleaciones.

El tamaño medio de los nanocristales Fe,Si, estimado a partir de la anchura a mitad del máximo (FWHM) de las reflexiones, también aumenta monótonamente con la temperatura-tiempo de tratamiento hasta alcanzar un valor estable. La figura 6 muestra la dependencia de dicho tamaño medio en función de la temperatura, para tratamientos isócronos de 5 minutos, de la aleación de referencia y de la aleada con Zr, pudiendo observarse una pequeña disminución del tamaño medio, para idénticas condiciones de tratamiento, en la aleación que contiene Zr. Esta variación del tamaño medio estaría relacionada con la diferencia de entalpía asociada a la nanocristalización (primer máximo de DSC): al aumentar la densidad de fronteras de grano, la entalpía de transformación debe disminuir debido a la energía asociada a las interfaces amorfo-cristal.

Las observaciones de microscopía electrónica (TEM) en muestras calentadas hasta completar el primer máximo de DSC muestran (Fig. 7.a) la presencia de la nanofase Fe,Si, con un tamaño medio de los nanocristales acorde con el determinado a partir de la anchura de las líneas de difracción de rayos X, dispersa en la matriz amorfa, que se pone de manifiesto por el halo presente en los diagramas de difracción de electrones.

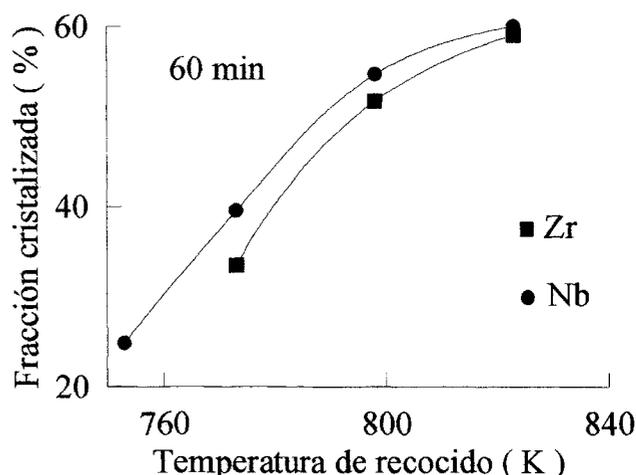


Fig. 5. Dependencia con la temperatura de la fracción nanocristalina en tratamientos isócronos.

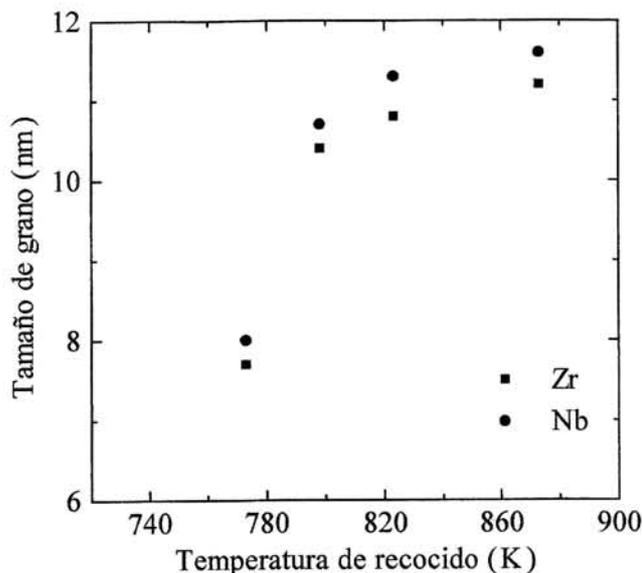


Fig. 6. Variación con la temperatura del tamaño medio de los nanocristales en recocidos isocronos de 5 min.

Para muestras calentadas hasta el final del segundo máximo de DSC se observa (Fig. 7.b) un significativo aumento del tamaño de grano y los diagramas de difracción son complejos, detectándose junto a la fase Fe<sub>2</sub>B, otros boruros y siliciuros (Fe<sub>2</sub>B, entre otros). Los resultados microestructurales descritos resultan ser muy similares a los obtenidos para otras aleaciones tipo FINEMET (10).

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Prof. H. Matyja, del Instituto de Física de Materiales de la Universidad Politécnica de Varsovia, la preparación de la cinta amorfa. El presente trabajo ha sido financiado por la CICYT (Proyecto MAT95-961-CO2-01) y por el PAI de la Junta de Andalucía. ♦

#### BIBLIOGRAFIA

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma y K. Yamauchi. «New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure». *J. Appl. Phys.* **64** 6044-6046 (1988).
2. G. Herzer. «Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets». *IEEE Trans. Magn.* **25** 3327-3329 (1989).
3. U. Köster, U. Schünemann, M. Blank-Bewersdorff, K. Brauer, M. Sutton y G. B. Stephenson. «Nanocrystalline materials by crystallization of metal-metalloid glasses». *Mat. Sci. Eng.* **A133** 611-615 (1991).
4. H.P. Klug, L.E. Alexander. «X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials», p. 618, John Wiley & Sons, 1974.

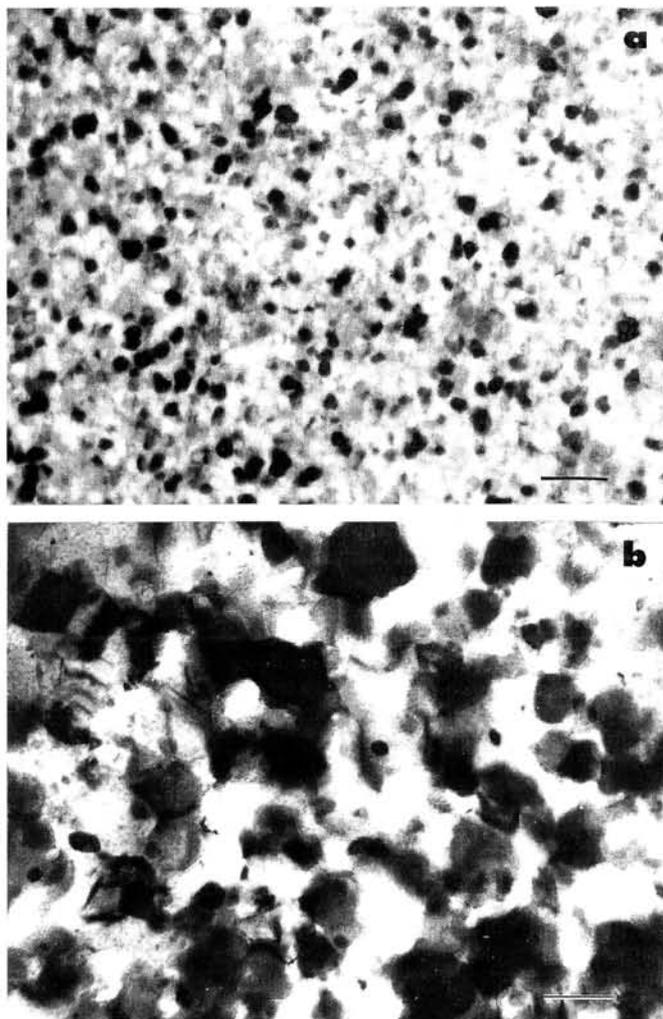


Fig 7. Imágenes TEM de: a) muestra nanocristalina (calentada hasta 830 K); b) muestra cristalizada (calentada hasta 1000 K). (La barra corresponde a 50 nm en a) y a 100 nm en b)).

5. Y. Q. Gao, W. Wang. «On the activation energy of crystallization in metallic glasses». *J. Non-Cryst. Solids.* **81** 129-134 (1986).
6. P. Allia, M. Baricco, E. Bonetti, L. Del Bianco, P. Tiberto, G. Valdré, F. Vinai. «A study of the amorphous-to-nanocrystalline transformation in Fe<sub>73.5</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub> through combined measurements of electrical resistivity, mechanical spectroscopy and TEM». *NanoStruct. Mat.* **3** 433-440 (1993).
7. I. Matko, P. Duhaj, P. Svec, D. Janickovic. «Formation of nuclei of metastable phases in nanocrystalline materials». *Mat. Sci. Eng.* **A179/A180** 557-562 (1994).
8. C. F. Conde, A. Conde. «Crystallization of a FINEMET type alloy: nanocrystallization kinetics». *Mat. Lett.* **21** 409-414 (1994).
9. J.C. Holzer, K. F. Kelton. «Kinetics of the amorphous to icosahedral phase transformation in Al-Cu-V alloys». *Acta Metall. Mater.* **39** 1833-1843 (1991).
10. M. Millán, C. F. Conde, A. Conde. «Microstructural evolution of FINEMET type alloys with chromium: An electron microscopy study». *J. Mat. Sci.* **30** 3591-3597 (1995).

♦♦♦