

# Propiedades magnéticas y nanocrystalización de una aleación FeSiBCuNb

V. FRANCO, C.F. CONDE 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

La desvitrificación de la aleación amorfa  $Fe_{76}Cu_1Nb_3Si_{10,5}B_{9,5}$  tiene lugar en dos etapas. El principal resultado de la primera etapa es la nanocrystalización, que da lugar a una nanofase cristalina Fe,Si homogéneamente dispersa en la matriz amorfa. Al aumentar la temperatura, el contenido en Si de los nanocristales de Fe,Si disminuye, como pone de manifiesto el aumento observado de la temperatura de Curie de dicha fase. En la segunda etapa la matriz amorfa residual cristaliza, formándose fases del tipo boruro. El campo coercitivo disminuye en las muestras recocidas a temperaturas inferiores a la de inicio de la nanocrystalización o a lo largo de su transcurso, si bien se observa un ligero endurecimiento magnético en los primeros estadios de la formación de la nanofase. Un abrupto incremento de la coercitividad coincide con la aparición de boruros al inicio de la segunda etapa de la cristalización.

*Palabras clave:* Aleaciones nanocrystalinas, cristalización, imanación, coercitividad

## Magnetic properties and nanocrystalization of a FeSiBCuNb alloy

Devitrification of an  $Fe_{76}Cu_1Nb_3Si_{10,5}B_{9,5}$  amorphous alloy occurs in two main stages. Nanocrystalization is the main result of the first stage, to give an homogeneously dispersed Fe,Si nanophase. With increasing temperature the Si content of the Fe,Si crystals is lowered, as evidenced from an enhancement of the Curie temperature of this phase. In the second stage amorphous rest crystallizes and some boride-type phases are formed. The coercive field decreases with annealing at temperatures below and along the nanocrystalization but a slight magnetic hardening is observed at the beginning of the nanophase formation. An abrupt increase in coercivity coincides with the appearance of borides at the second crystallization stage.

*Key words:* Nanocrystaline alloys, crystallization, magnetization, coercivity

## 1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones ferromagnéticas amorfas figuran entre los materiales magnéticos más blandos pero pierden tal carácter cuando cristalizan, ya que los cristalitos formados dificultan el desplazamiento de paredes de dominios y dan lugar a una energía de anisotropía magnetocristalina. Sin embargo, cierto tipo de aleaciones amorfas ricas en Fe se hacen magnéticamente aún más blandas tras un tratamiento térmico adecuado, a temperaturas superiores a la de inicio de la cristalización.

Entre dichas aleaciones se encuentran las FeSiBCuNb, con bajo contenido de Nb (~3 %) y Cu (~1 %) (1) que, tras un recocido de 1 hora a temperaturas del orden de 825 K, se hacen más blandas que el amorfo inicial. Desde el punto de vista estructural las muestras sometidas a dicho tratamiento térmico están constituidas por una fase Fe,Si de grano ultrafino -de tamaño medio del orden de 10 nm- homogéneamente dispersa en una matriz amorfa residual. El comportamiento magnético del material depende de características de dicha nanofase Fe,Si, tales como: la fracción de volumen cristalizada, que puede alcanzar valores entre 60 y 80 %; el tamaño de los nanocristales, entre 10 y 20 nm, y la composición de los mismos, en torno al 20 % at. de Si, que pueden variar con la composición de la aleación (2-7).

En muestras recocidas a temperaturas más elevadas ( $T_a \sim 875$  K) se observa un abrupto incremento, de dos o tres órdenes de magnitud, del campo coercitivo y este endurecimiento magné-

tico coincide, estructuralmente, con el inicio de la segunda etapa de desvitrificación de la aleación, en la que cristaliza la matriz amorfa residual y se forman fases del tipo boruros de hierro ( $Fe_2B$ , entre otros).

En este trabajo se estudia la influencia del tratamiento térmico en el comportamiento magnético de una aleación FeSiBCuNb, en relación con la evolución microestructural del material, analizando la dependencia con la temperatura de la imanación específica y los cambios en el ciclo de histéresis y, en particular en el campo coercitivo, del material tratado térmicamente.

## 2. EXPERIMENTAL

La cinta amorfa de composición nominal  $Fe_{76}Cu_1Nb_3Si_{10,5}B_{9,5}$  fue preparada por solidificación rápida, mediante una técnica de «melt-spinning», en el Instituto de Física de la Academia Eslovaca de Ciencias, en Bratislava. El análisis químico por espectrometría de plasma (ICP) dio como composición real de la cinta:  $Fe_{76}Cu_{1,0}Nb_{3,2}Si_{10,3}B_{9,5}$ .

Las experiencias de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se han realizado en atmósfera de argón, en un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7 previamente calibrado en temperatura y entalpía con patrones de plomo y  $K_2CrO_4$ .

Las medidas termomagnéticas se han efectuado en una ter-

mobalanza Perkin-Elmer TGA-7, aplicando a la muestra el campo magnético ( $\sim 20$  mT) de un pequeño imán. Las variaciones de fuerza magnética sobre la muestra, producidas por cambios en su imanación con la temperatura, se registran como variaciones de su peso aparente. Para la calibración en temperatura de la termobalanza se utilizaron los puntos de Curie de patrones de níquel, «perkalloy» e hierro. La temperatura de Curie de las fases amorfa y cristalinas se ha determinado a partir del punto de intersección de la tangente de máxima pendiente a la curva  $M(T)$  con el eje de temperaturas o con la curva de imanación extrapolada a temperaturas  $T < T_C$ , respectivamente.

La evolución estructural de las muestras sometidas a tratamiento térmico se ha estudiado por difracción de rayos X (radiación  $\text{CuK}\alpha$ ) 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.

Los ciclos de histéresis magnética M-H cuasi-estáticos se han medido a temperatura ambiente, en tiras de 10 cm de cinta sometidas previamente a diferentes tratamientos térmicos, utilizando un trazador automatizado (8) realizado en nuestro laboratorio.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Transformación amorfo-cristal y cinética de nanocrystalización

El proceso de desvitrificación de la aleación estudiada tiene lugar en dos etapas, que se ponen de manifiesto en las curvas de DSC dinámicas (Fig.1.a), por dos máximos exotérmicos principales. El primero de dichos máximos de DSC, con una entalpía de 44 kJ/kg, se inicia hacia 750 K (a 10 K/min) y, aún cuando en las aleaciones FeSiBCuNb suele ser ancho y aplanado, en este caso presenta una muy marcada asimetría, extendiéndose en su lado de alta temperatura hasta el comienzo del segundo máximo de DSC, a 925 K. Por otro lado, el segundo máximo de DSC, con una entalpía de 7 kJ/kg, es también complejo, desdoblándose en al menos dos máximos en las curvas de DSC obtenidas a velocidades de calentamiento más pequeñas.

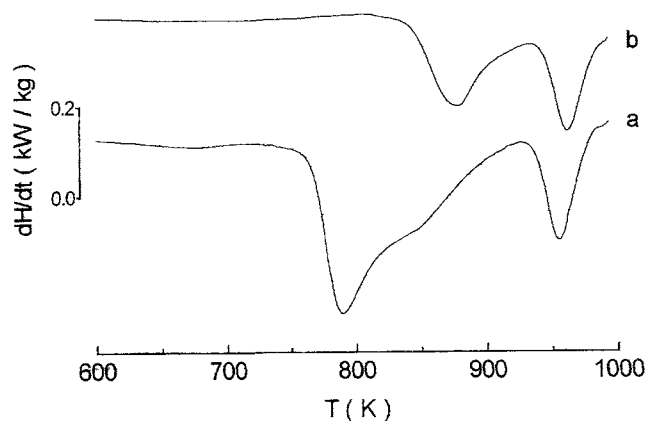


Fig. 1. Curvas de DSC, a 20 K/min., para muestras: a) sin tratar térmicamente; b) recocidas previamente a 750 K durante 1800 min.

TABLA I  
RESULTADOS DE LA CRISTALIZACIÓN NO ISOTERMA DSC

	Primera etapa	Segunda etapa
$T_p$ (K)	776	940
$\Delta H$ (kJ/kg)	44	7
$E_a$ (eV)	3,5	4,8
n	1,4	2,2

En muestras parcialmente cristalizadas, por recocido isotérmico previo a 750 K, el primer máximo de DSC se desplaza progresivamente hacia temperaturas más altas y disminuye su entalpía hasta estabilizarse, tras recocidos de larga duración, en un máximo simple situado en la porción de alta temperatura del inicial (Fig. 1.b), lo que parece indicar la posible existencia de dos procesos independientes en la primera etapa de cristalización.

La cinética de la cristalización no isoterma se ha estudiado mediante la ecuación de máxima velocidad de reacción, deducida por Gao y Wang (9). Los valores obtenidos para la energía de activación y el índice de Avrami (Tabla 1) del proceso de nanocrystalización son similares a los encontrados en aleaciones del tipo FINEMET (4,10-12). En particular, el valor anómalamente bajo del índice de Avrami, próximo a la unidad, es típico de estas aleaciones nanocrystalinas y estaría relacionado con las características específicas de los mecanismos responsables de la formación de los nanocristales.

#### 3.2. Identificación de fases y microestructura

El carácter amorfo de la cinta original se pone de manifiesto en el difractograma de rayos X por un máximo de gran anchura centrado en  $2\theta \sim 45^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ ), posición angular de la principal línea característica de la fase Fe- $\alpha$ . Para muestras previamente calentadas hasta 800 K (en el intervalo de temperaturas de la primera etapa de cristalización), el difractograma (Fig. 2.a) muestra las líneas de la fase bcc Fe,Si con una anchura apreciable, que revela el pequeño tamaño medio de los cristales formados, junto al máximo debido a la fase amorfa residual.

Para muestras previamente calentadas hasta 975 K (en el intervalo de temperaturas del segundo máximo de DSC), junto a las líneas correspondientes a la fase Fe,Si, se observan (Fig. 2.b) otras líneas que corresponden a un boruro tipo  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ . La ausencia del máximo correspondiente al amorfo revela la completa cristalización de la muestra en esta segunda etapa. Finalmente, tras un calentamiento de la muestra a 1150 K, el difractograma (Fig. 2.c) revela la presencia de Fe,Si y  $\text{Fe}_2\text{B}$  como fases mayoritarias.

Las imágenes TEM de muestras calentadas a 800 K muestran (Fig. 3.a) una baja densidad de nanocristales, de 5 a 10 nm de tamaño medio, homogéneamente distribuidos en la matriz amorfa. La densidad de nanocristales aumenta con la temperatura/tiempo de tratamiento térmico pero el tamaño medio se estabiliza en torno a los 10-15 nm (Fig. 3.b). Para muestras calentadas a  $\sim 925$  K, en el intervalo de temperaturas del segundo máximo solapado del primer máximo de DSC, no se observan cambios significativos en las imágenes TEM si bien en los diagramas de difracción de electrones aparecen las líneas de superestructura de la fase  $\text{Fe}_3\text{Si}$  ordenada ( $\text{DO}_3$ ).

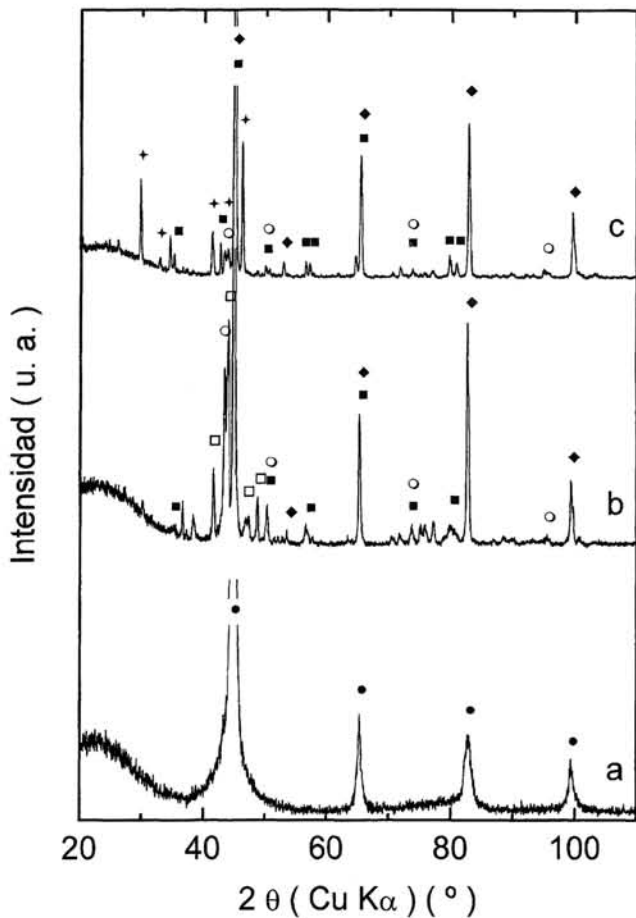


Fig. 2. Diagrama de difracción de rayos X de la aleación recocida a: a) 750 K durante 4 horas; b) 1025 K durante 30 min.; c) 1225 K durante 30 min. Los símbolos corresponden a las fases:  $\alpha$ -Fe, Si (●);  $Fe_3Si$  ( $DO_3$ ) (◆);  $Fe_2B$  (■); Cu (○);  $Fe_{23}B_6$  (□) y  $Fe_3Nb_4Si_5$  (+)

Finalmente, tras un calentamiento por encima de los 1000 K, las imágenes TEM (Fig. 3.c) muestran la coexistencia de cristales de diferentes tamaños medios y los diagramas de difracción de electrones permiten identificar como mayoritarias las fases Fe, Si y boruro, de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X.

### 3.3. Propiedades magnéticas

Las curvas imanación-temperatura de las muestras no tratadas térmicamente exhiben, como ilustra la figura 4.a, las características usuales en las aleaciones tipo FINEMET (5,6,12): i) una primera caída a cero de la imanación (~550 K) asociada a la transición ferro-paramagnética de la fase amorfa original; ii) un incremento de la imanación a la temperatura de inicio de la nanocrystalización (~760 K), y iii) una nueva caída a cero de la imanación, alrededor de 900 K, asociada a la transición ferro-paramagnética de la nanofase Fe, Si.

Para muestras nanocrystalinas las curvas M(T) presentan las características de un sistema bifásico: la caída a cero de la imanación en dos etapas revela las temperaturas de Curie de la fase amorfa y de la nanofase Fe, Si. A medida que aumenta la fracción de volumen de la nanofase pre-existente en la muestra, se observa un aumento de la temperatura de Curie de la fase amorfa residual que estaría asociado al progresivo empo-

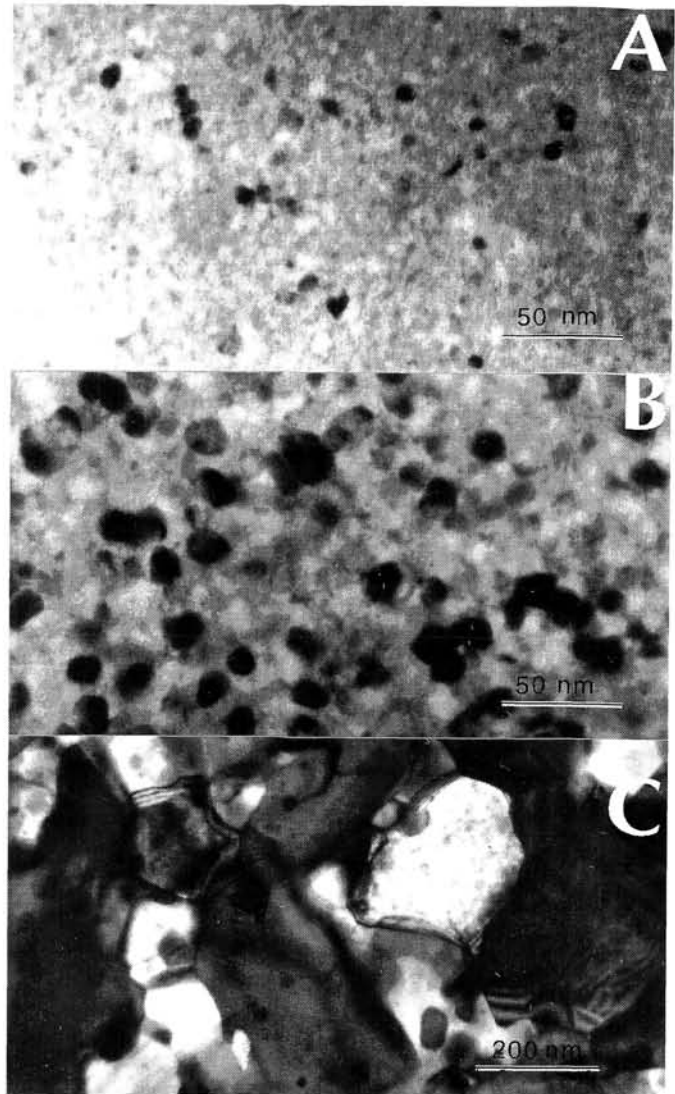


Fig. 3. Imágenes TEM de muestras recocidas a: a) 750 K durante 10 min.; b) 800 K durante 60 min.; c) 1225 K durante 30 min.

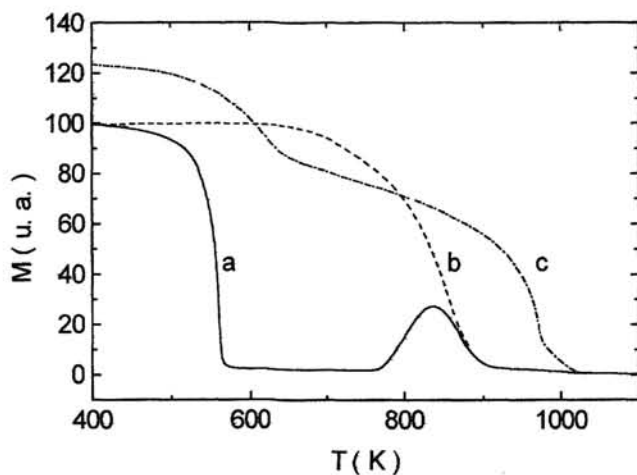


Fig. 4. Dependencia de la imanación con la temperatura en: a) muestra original; b) muestra nanocrystalizada; c) muestra totalmente cristalizada.

breccimiento en hierro de dicha fase amorfa como resultado de la precipitación de nanocristales de Fe,Si. A este respecto hay que señalar que para el sistema  $Fe_{1-x}B_x$ , la temperatura de Curie aumenta con el contenido en metaloide hasta un 30 % at. de boro (13). Para muestras nanocristalizadas (finalizada la etapa de nanocristalización) las curvas  $M(T)$  sólo muestran (Fig. 4.b) la transición ferro-paramagnética de la nanofase Fe,Si, no siendo claramente observable la transición correspondiente al amorfo residual.

Finalmente, para las muestras totalmente cristalizadas (calentadas previamente hasta 1100 K) las curvas  $M(T)$  (Fig. 4.c) exhiben una caída a cero de la imanación en dos etapas, lo que indica la presencia de, al menos, dos fases magnéticas, con temperaturas de Curie del orden de 640 y 1025 K, entre los productos finales de la cristalización. Dichas fases serían la Fe,Si (recristalizada) y un boruro de hierro. Es de hacer notar el aumento significativo de la temperatura de Curie de la fase Fe,Si final respecto del valor encontrado para la nanofase inicial, que revelaría una disminución del contenido de Si de ~20 % at. a ~10 % at. (14) de la fase Fe,Si tras la recristalización, resultado acorde con la bibliografía existente sobre aleaciones similares (6,12).

La influencia del tratamiento térmico en las características magnéticas del material, a temperatura ambiente, se ha estudiado a partir de los ciclos de histéresis cuasiestáticos obtenidos tras recocidos isócronos, de 1 hora de duración, a diferentes temperaturas. En la figura 5 se ilustra la variación del campo coercitivo en función de la temperatura de recocido. Como puede observarse, el campo coercitivo disminuye con el recocido, siendo el efecto más notable a medida que aumenta la temperatura de recocido; este ablandamiento magnético para temperatura/tiempo de recocido inferiores a los de inicio de la nanocristalización isoterma, para alcanzar el mínimo valor de la coercitividad en los umbrales de dicha transformación, debe tener su origen en los procesos de relajación estructural y de cristalización superficial, al igual que ocurre en las aleaciones ferromagnéticas amorfas convencionales.

Para temperaturas de recocido algo superiores, que corresponden a los primeros estadios de la nanocristalización, se

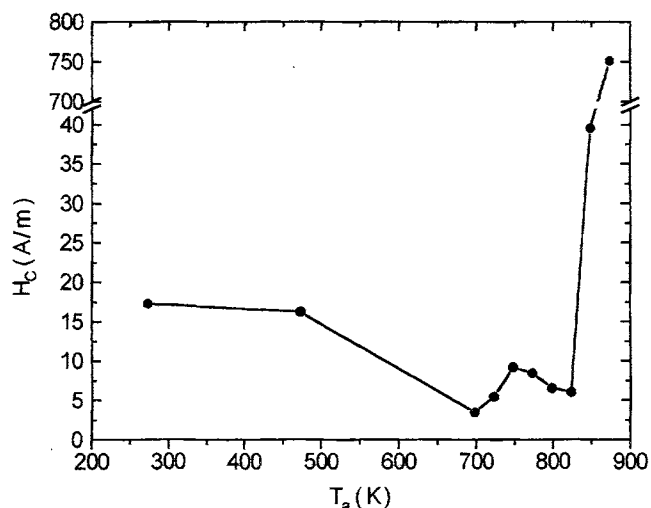


Fig. 5. Dependencia del campo coercitivo con la temperatura de recocido de las muestras para tratamientos isócronos (60 min.)

observa un pequeño aumento del campo coercitivo que podría explicarse por un aumento de la anisotropía magnetoelástica al formarse los primeros cristalitas en la matriz amorfa. Dichos cristalitas podrían actuar como centros de atrapamiento para el desplazamiento de paredes de dominios, en tanto la longitud de correlación estructural es mayor que la longitud de canje pero, al aumentar el tamaño y número de los nanocristales, la longitud de correlación de canje supera a la estructural y, al promediarse las inhomogeneidades magnéticas, se produce un ablandamiento del material (3,15).

Finalmente, el abrupto incremento del campo coercitivo observado para temperaturas de recocido de ~825 K se corresponde, estructuralmente, con el inicio de la segunda etapa de cristalización por lo que el fuerte endurecimiento magnético del material coincide con la aparición de boruros por transformación de la matriz amorfa residual.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Dres. P. Duhaj y P. Svec, del Instituto de Física de la Academia Eslovaca de Ciencias, la preparación y análisis 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. V. Franco agradece la Beca de Investigación de la Fundación Cámara de la Universidad de Sevilla. ♦

## 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. Y. Yoshizawa. «Effects of magnetic field annealing on magnetic properties in ultrafine crystalline Fe-Cu-Nb-Si-B alloys». *IEEE Trans. Magn.* **25** 3324-3326 (1989).
3. G. Herzer. «Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets». *IEEE Trans. Magn.* **25** 3327-3329 (1989).
4. G. Hampel, A. Pundt, J. Hesse. «Crystallization of  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ : structure and kinetics examined by x-ray diffraction and Mossbauer effect spectroscopy». *J. Phys. Cond. Matter.* **4** 3195-3214 (1992).
5. M. Müller, N. Mattern, L. Illgen. «The influence of the Si/B content on the microstructure and on the magnetic properties of magnetically soft nanocrystalline FeSiB-CuNb alloys». *Z. Metallkde.* **82** 895-901 (1991).
6. C.F. Conde, M. Millán, A. Conde. «Thermomagnetic study of devitrification in nanocrystalline Fe(Cr)SiB-CuNb alloys». *J. Magn. Magn. Mat.* **138** 314-318 (1994).
7. 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).
8. V. Franco, J. Ramos-Martos, A. Conde. «Autocalibrating quasistatic M-H hysteresis loop tracer with negligible drift». *Rev. Sci. Instr.* **67** 4167-4170 (1996).
9. Y. Q. Gao, W. Wang. «On the activation energy of crystallization in metallic glasses». *J. Non-Cryst. Solids.* **81** 129-134 (1986).
10. P. Allia, M. Baricco, E. Bonetti, L. Del Bianco, P. Tiberto, G. Valdré, F. Vinai. «A study of the amorphous-to-nanocrystalline transformation in  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$  through combined measurements of electrical resistivity, mechanical spectroscopy and TEM». *NanoStruct. Mat.* **3** 433-440 (1993).
11. 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).
12. C. F. Conde, A. Conde. «Crystallization of a FINEMET type alloy: nanocrystallization kinetics». *Mat. Lett.* **21** 409-414 (1994).
13. L. K. Varga, E. Zsoldos, A. Lovas, E. Kisdí-Koszó. «High heating rate thermomagnetic curves of amorphous ribbons». *Key. Eng. Mat.* **81-83** 487-492 (1993).
14. R. M. Bozorth, «Ferromagnetism». p. 79. Van Nostrand, New York (EE.UU.) 1963.
15. M. Vázquez, P. Marín, A. O. Olofinjaina, H. A. Davies. «The magnetic properties of FeSiBCuNb wires during the first stages to the nanocrystallization process». *Mat. Sci. Forum* **179-181** 521-526 (1995).