

Efecto de la adición de Cr y Mo en la desvitrificación y propiedades magnéticas de aleaciones FeSiBCuNb

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 presencia de Cr y Mo, en sustitución de Fe, no altera las características cualitativas del proceso de desvitrificación de la aleación FINEMET pero da lugar a un aumento de la estabilidad térmica de la aleación amorfa frente a la nanocrystalización, retrasando también el comienzo de la segunda etapa de la cristalización. La temperatura de Curie de la fase amorfa inicial disminuye apreciablemente con la adición de Cr y Mo, mientras que la transición ferro-paramagnética de la nanofase Fe₃Si no resulta tan afectada. El aumento de la temperatura de Curie de la fase Fe₃Si con el tratamiento térmico se asocia a una disminución del contenido en Si de dicha fase. La temperatura de Curie de la fase boruro, producto mayoritario junto a la fase Fe₃Si tras la cristalización, muestra también una significativa variación debida a la adición de Cr y Mo.

Palabras clave: Aleaciones nanocrystalinas, cristalización, comportamiento termomagnético.

Influence of the Cr and Mo addition in devitrification and magnetic properties of FeSiBCuNb alloys

Fe substitution by Cr and Mo does not change qualitative characteristics of devitrification process in the FINEMET alloy but an enhancement of the thermal stability of the amorphous against nanocrystallization is found. The onset temperature of the second crystallization stage also increases with alloying. The Curie temperature of the as-cast amorphous phase is significantly lowered by Cr and Mo addition whereas ferro-paramagnetic transition of the Fe₃Si nanophase is not highly influenced. The increase in Curie temperature of the Fe₃Si phase with annealing is associated to a lowering in Si content of that phase. Curie temperature of the boride, majority product along with Fe₃Si phase after crystallization, also changes with Cr and Mo alloying.

Key words: Nanocrystalline alloys, crystallization, thermomagnetic behaviour.

1. INTRODUCCION

El descubrimiento de las excelentes propiedades como materiales magnéticamente blandos de las aleaciones nanocrystalinas obtenidas por cristalización controlada de vidrios FeSiBCuNb (1,3) ha concitado un gran interés científico y tecnológico sobre estas aleaciones. Tras un tratamiento térmico a ~825 K durante 1 hora, en la aleación nanocrystalina coexisten dos fases: granos ultrafinos de Fe₃Si- α , con un tamaño medio de ~10 nm, y una fase intergranular que contiene la matriz amorfa residual. El comportamiento magnéticamente blando de la aleación nanocrystalina tiene su origen en la muy reducida anisotropía efectiva, consecuencia de los granos ultrafinos de Fe- α , y en el valor cuasi-nulo del coeficiente de magnetostricción, y depende de las características de la nanofase (fracción de volumen, tamaño de grano, etc.) y de la matriz amorfa (composición, etc.).

La estabilidad térmica y las propiedades magnéticas de estas aleaciones cambian significativamente por la adición de metales de transición y, por ejemplo, la sustitución de Fe por Cr o Mo aumenta la estabilidad térmica del vidrio frente a la nanocrystalización y reduce la temperatura de Curie de la fase amorfa (4-6).

En este trabajo se analiza la influencia de la adición de Cr y Mo en el proceso de desvitrificación y en las características de

las fases magnéticas formadas en su transcurso. La transformación amorfo-nanocrystalino-cristalino se ha estudiado por calorimetría de barrido diferencial y termogravimetría magnética, utilizando como técnica estructural la difracción de rayos X. Las medidas termomagnéticas nos informan sobre la cristalización y el dominio de existencia de las fases magnéticas.

2. EXPERIMENTAL

La cinta amorfa, de composición nominal Fe_{68,5}Cr₄Mo₁Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉, fue preparada por solidificación rápida, mediante una técnica de «melt-spinning», en la Universidad del País Vasco (E.U.I.T.I. de San Sebastián).

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 K₂CrO₄.

Las medidas termomagnéticas se han efectuado en una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7, aplicando a la muestra el campo magnético (~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, previamente tratadas en un horno en atmósfera de argón, se ha estudiado por difracción de rayos X, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Evolución estructural

La transformación amorfo-cristal, como es habitual en las aleaciones tipo FINEMET, tiene lugar en dos etapas, reveladas en las curvas dinámicas de DSC (Fig. 1) por dos amplios máximos exotérmicos cuyos parámetros característicos aparecen detallados en la Tabla I. Como puede observarse, existe un amplio intervalo de temperaturas (>100 K) entre las dos etapas de cristalización, rasgo habitual en las aleaciones nanocristalinas típicas que garantiza la «estabilidad» de la nanofase frente a la cristalización completa del material. Por otro lado, la entalpía asociada a la nanocristalización es, aproximadamente, doble que la correspondiente a la segunda etapa de la transformación, resultado habitual en este tipo de aleaciones aún cuando existen casos en los que dicha razón de entalpías es varias veces mayor (7).

Los estudios previos sobre la influencia de la adición de Cr o Mo en la estabilidad térmica del amorfo frente a la nanocristalización indican, en ambos casos, un aumento aproximadamente lineal de la temperatura de inicio de la nanocristalización, al menos en el rango de composición explorado $0 \leq x \leq 5$ % at., si bien se observa un mayor efecto estabilizante del Mo (~ 15 K/ % at.) (6) que el del Cr (~ 5 K/ % at.) (5). En la aleación objeto de este estudio, con 4 % at. de Cr y 1 % at. de Mo, la temperatura del pico DSC de nanocristalización (830 K) es próxima a las obtenidas para las aleaciones con 5 % at. de Cr (825 K) y con 1 % at. de Mo (834 K), por lo que la presencia simultánea de ambos elementos refractarios no parece aumentar el alto efecto estabilizante del Mo.

La cinética no isoterma del proceso de nanocristalización se ha estudiado a partir de la ecuación de máxima velocidad de reacción de Gao y Wang (8), resultando un valor $n=1,1$ para el exponente de Avrami de la transformación. Este valor, próximo a la unidad y mucho menor que el valor encontrado para la precipitación primaria en vidrios FeSiB , está de acuerdo con la bibliografía existente para este tipo de aleaciones (9-11) y reflejaría las características específicas de los mecanismos de nucleación y crecimiento responsables de la formación de la nanofase.

La identificación de las fases cristalinas formadas durante las diferentes etapas del proceso de desvitrificación del material se ha llevado a cabo a partir de los difractogramas de rayos X de muestras sometidas previamente a tratamiento térmico. Para muestras parcialmente cristalizadas (en la primera etapa de la transformación) el difractograma (Fig. 2.a) muestra las líneas características de la fase bcc Fe_2Si junto al máximo correspondiente a la matriz amorfa residual. Tras un calentamiento hasta 1075 K, en la segunda etapa de cristalización, el diagrama (Fig. 2.b) muestra, junto a las líneas de la fase Fe_2Si , otras correspondientes a fases boruro tipo Fe_2B y Fe_{23}B_6 . Los resul-

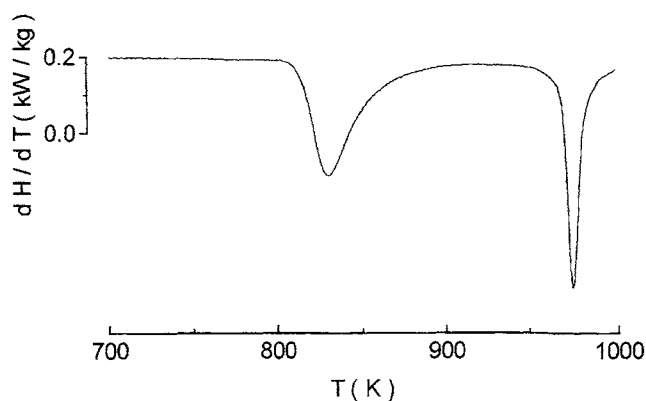


Fig. 1. Curva de DSC a 10 K/min.

TABLA I
RESULTADOS DE LA CRISTALIZACIÓN NO ISOTERMA DSC

	Primera etapa	Segunda etapa
T_p (K)	830	973
ΔH (kJ/kg)	63	32
E_a (kJ/mol)	408	489
n	1,1	4,2

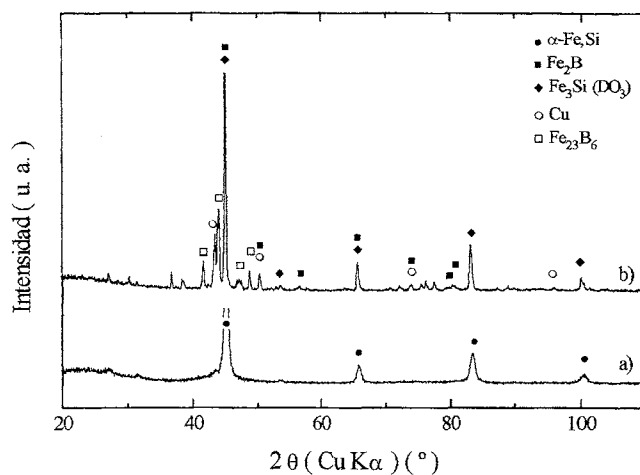


Fig. 2. Difractogramas de rayos X: a) muestra nanocristalina; b) muestra cristalizada.

tados estructurales descritos son análogos a los encontrados en aleaciones similares (12).

3.2. Comportamiento termomagnético

La dependencia con la temperatura de la imanación de la aleación amorfa inicial (Fig. 3.a) muestra sólo la caída a cero correspondiente a la transición ferro-paramagnética de la fase amorfa. A diferencia de las curvas $M(T)$ obtenidas para otras aleaciones del tipo FINEMET (4,11,13), no resulta evidente el aumento de imanación correspondiente a la formación de la nanofase. Sin embargo, aumentando la resolución en el rango

de temperaturas correspondiente, puede apreciarse un pequeño aumento de la imanación, del orden de un 5 % del encontrado en el caso de la aleación FeSiBCuNb, que se ilustra en la figura 3. Este pequeño valor de la imanación se asociaría a una pequeña fracción de volumen nanocrystalino y se debe a la proximidad de la temperatura de inicio de formación de la nanofase a la temperatura de Curie de la misma, originada por el efecto estabilizante de los aditivos; así, la nanocrystalización transcurre en gran parte en la región paramagnética, por lo que no hay contribución a la imanación.

Para muestras previamente nanocrystalizadas las curvas de imanación (Fig. 3.b) muestran una primera caída de la imanación, en la transición ferro-paramagnética de la matriz amorfa residual, a una temperatura más alta que la encontrada para muestras sin tratar. El aumento de la temperatura de Curie de la fase amorfa se debe al empobrecimiento en hierro de dicha fase por la precipitación de los nanocrystalos de Fe,Si, ya que en el sistema amorfo $Fe_{1-x}B_x$, la temperatura de Curie aumenta con el contenido en boro (14). La imanación no nula por encima de dicha temperatura se debe a la nanofase Fe,Si preexistente y se anula a la temperatura de Curie de dicha fase.

Las curvas de imanación de las muestras crystalizadas hasta la segunda etapa (crystalización de la matriz amorfa con formación de boruros) muestran (Fig. 3.c) una caída a cero en dos etapas, indicando las temperaturas de Curie de dos fases magnéticas: Fe,Si y un boruro. Puede observarse cómo ha habido un aumento de la temperatura de Curie de la fase Fe,Si, 895 K, respecto de la encontrada para la nanofase inicial, 860 K, lo que significaría una disminución del contenido en Si de ~21 % at. a ~18 % at., en dicha fase (15): en la recrystalización habría una difusión de Si hacia afuera de dichos crystalos, un hecho usual en este tipo de aleaciones. Sin embargo, es de hacer notar una pequeña disminución de la temperatura de Curie de la fase de Fe,Si final con la aleación de Cr y Mo, hecho que también se puso de manifiesto en las aleaciones con Cr (5).

La temperatura de Curie del amorfo inicial, ~510 K, es unos 50 K superior a la encontrada para las aleaciones con 5 % at. de Cr (5) o de Mo (6) -la influencia de uno u otro elemento en la temperatura de Curie del amorfo es muy similar: ~25 K / % at.- y se correspondería con la de la aleación con 3 % at. de Cr (o de Mo). El mismo efecto se observa para la temperatura de Curie de la fase final boruro, ~615 K, que también resulta próxima a la encontrada para la aleación con 3 % at. de Cr. A diferencia de las fases mencionadas, la influencia de la adición de elementos refractarios en la temperatura de Curie de la fase Fe,Si no es muy significativa, lo que hace pensar que dichos elementos, fundamentalmente, irían a formar parte de la fase boruro.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. A. Rodríguez Pierna, de la E.U.I.T.I de San Sebastián (Universidad del País Vasco) 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. ♦

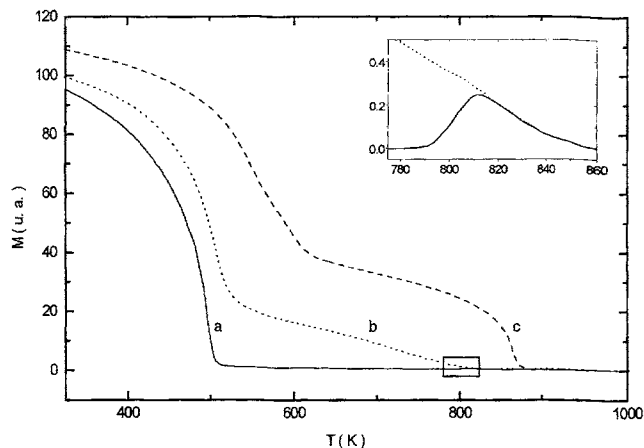


Fig. 3. Curvas de imanación, a 10 K/min: a) muestra amorfa (el recuadro aparece ampliado en la parte superior); b) muestra nanocrystalina; c) muestra crystalizada.

BIBLIOGRAFÍA

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma, 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. A. Slawska-Waniewska, M. Gutowski, H. Lachowicz, T. Kulik, H. Matyja. «Superparamagnetism in a nanocrystalline Fe-based metallic glass». *Phys. Rev. B* **46** 14594-14597 (1992).
5. 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).
6. C.F. Conde, A. Conde. «Influence of Mo addition in crystallization of FeSiBCuNb alloys». Pendiente de publicación. *Phil. Mag. B*.
7. L.K. Varga, E. Bakos, I. Bakonyi, L.F. Kiss. «The kinetics of amorphous-nanocrystalline transformation for a Finemet alloy». *Mat. Sci. Engng.* **A179/A180** 567-571 (1994).
8. Y. Q. Gao, W. Wang. «On the activation energy of crystallization in metallic glasses». *J. Non-Cryst. Solids.* **81** 129-134 (1986).
9. 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).
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. C.F. Conde, A. Conde. «Crystallization of a FINEMET type alloy: nanocrystallization kinetics». *Mat. Lett.* **21** 409-414 (1994).
12. 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).
13. 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).
14. L. K. Varga, E. Zsoldos, A. Lovas, E. Kisdi-Koszó. «High heating rate thermomagnetic curves of amorphous ribbons». *Key. Eng. Mat.* **81-83** 487-492 (1993).
15. R. M. Bozorth, «Ferromagnetism», p. 79. Van Nostrand, New York (EE.UU.) 1963.