

Estudios estructurales y magnéticos de la aleación nanocrystalina $\text{Fe}_{81-x}\text{Si}_x\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ de bajo costo¹

Soledad Gamarra Caramella², Leonardo Marta², Carlos Berejnoi³ & Javier A.Moya¹

Resumen

Se sintetizan aleaciones metálicas en forma de cintas de composición $\text{Fe}_{81-x}\text{Si}_x\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ ($x=2, 6$) a partir de materiales comerciales de baja pureza. El contenido de impurezas, favorece la cristalización de la aleación con $x=2$; con $x=6$ es posible obtener cintas amorfas. Se realizan tratamientos térmicos por efecto Joule a fin de promover la nanocrystalización del material. Se monitorea la resistencia eléctrica de la cinta durante la ejecución de los tratamientos térmicos, observando la variación estructural del material con el objeto de determinar la potencia necesaria para el recocido óptimo en relación a la permeabilidad magnética de la aleación con $x=6$. Las buenas propiedades obtenidas y la alta disponibilidad de la materia prima utilizada incentiva un mayor estudio de estas aleaciones.

Palabras clave: materiales magnéticos blandos-metales nanocrystalinos-permeabilidad magnética

1. Introducción

1.1 Aleaciones metálicas amorfas y nanocrystalinas

Las aleaciones metálicas amorfas, descubiertas en 1960, son aleaciones que conservan la estructura amorfa en el estado sólido propia del estado líquido, es decir, durante su proceso de solidificación no se produce cristalización.

Este efecto se logra, en primera instancia, partiendo de una composición química que contenga cantidades apropiadas de ciertos elementos que obstaculizan la cristalización, llamados amorfizantes, como ser fósforo (P), boro (B), silicio (Si), carbono (C). Asimismo, es necesario

alcanzar velocidades de enfriamiento muy elevadas, a fin de impedir el movimiento de los átomos durante el paso al estado sólido.

Estos materiales, utilizados fundamentalmente como núcleos de transformadores y en sensores, presentan muy buenas propiedades magnéticas blandas, como ser, una alta imanación de saturación y alta permeabilidad magnética. Sin embargo, las aleaciones base Fe poseen una importante magnetostricción ($\lambda \approx 20 \cdot 10^{-6}$) que afecta las propiedades blandas y, al intentar disminuirla

-
1. IX Jornadas de Ciencia y Tecnología de Facultades de Ingeniería del NOA, Santiago del Estero, octubre de 2013. Publicado en CD, ISSN 1853-7871
 2. Grupo Interdisciplinario en Materiales-IESIING, Fac. de Ingeniería, UCaSal, INTECIN UBA-CONICET.
 3. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta.

a valores cercanos a cero, se produce una significativa pérdida de la imanación de saturación.

Nuevos materiales, descubiertos por investigadores de la Hitachi Metals (Yoshizawa et al., 1988), permitieron solucionar este problema. Se trata de materiales nanocristalizados por medio de tratamientos térmicos controlados a partir de la aleación amorfa, obtenida con una composición que induzca a la nanocristalización. Se atribuye la capacidad de nanocristalizar a la presencia de elementos que impidan el crecimiento de los granos, como Nb, Mo, Zr, etc. y favorezcan la nucleación de α -Fe, como el Cu (Yoshizawa et al., 1988).

Debido a un balance entre la magnetostricción positiva de la matriz amorfa y el valor negativo de los nanocristales, estos materiales presentan una magnetostricción casi nula. Mejoran asimismo la imanación de saturación de su precursor amorfo y presentan muy baja fuerza coercitiva.

A partir de entonces, se han desarrollado diferentes aleaciones conteniendo elementos de transición temprana, para favorecer, como se ha mencionado, la nanocristalización. Sin embargo, recientemente se produjeron nuevos materiales magnéticos blandos nanocristalinos de composición Fe-Si-B-P-Cu (Makino et al., 2009). Estas aleaciones presentan un alto contenido de Fe, lo que, juntamente con la ausencia de elementos de transición, favorece una alta imanación de saturación (cercana a la obtenida con materiales tradicionales de FeSi de grano orientado), disminuyendo los costos del material.

A su vez tienen valores de campos coercitivos menores que los materiales tradicionales, con una consecuente importante disminución de las pérdidas en frecuencia. Como una ventaja económica adicional, se encuentran algunos reportes de la producción de estos materiales a partir de elementos o ferroaleaciones de origen comercial (Zhang et al., 2012; Urata et al., 2010).

En el presente trabajo se sintetizan cintas de composición $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ ($x=2, 6$) a partir de materias primas de baja pureza, a fin de estudiar la capacidad de amorfización y sus propiedades magnéticas en relación a aquellas obtenidas con materiales de pureza de laboratorio (99.9%). Con los materiales comerciales es posible obtener buenas características magnéticas blandas con bajos costos de producción. Asimismo, los elementos puros resultan más difíciles de conseguir debido a que son importados.

2. Experimental

2.1 Síntesis del material

Las aleaciones se prepararon en un horno de inducción en atmósfera de Ar. Se utilizaron como materias primas hierro de construcción con un contenido de C de 0.06% másico y pureza 99.5% másico, Cu electrolítico y las siguientes ferroaleaciones industriales: Fe-Si, pureza 97.9; Fe-B, pureza 99.2; Fe-P, pureza 91.5 (% másicos). La composición química, rica en Fe, se ajustó empleando hierro de construcción. Estos materiales presentan todas purzas inferiores a las reportadas por Zhang et al. (2012) y Urata et al. (2010). En algunos casos la diferencia alcanza un 8%.

Debido al elevado contenido de impurezas de las materias primas utilizadas, se sintetizaron dos aleaciones de composición $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ ($x=2, 6$), teniendo en cuenta que el contenido de Si favorece la estabilidad de la estructura nanocristalina (Zhang et al., 2012).

Las cintas se elaboraron por el método melt-spinning. Este método consiste en la eyección de la aleación fundida sobre una rueda construida con un material de alta conductividad térmica, que gira a una velocidad tangencial de 30 m/seg. De esta forma se alcanzan velocidades de enfriamiento del orden de 10^6 K/s.

Se obtuvieron cintas de distintos espesores, que van desde 15 a 30 μm y anchos de 0.75 mm.

2.2 Métodos empleados

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX).

Las cintas nanocristalinas se obtuvieron a partir del material amorfo, por medio de tratamientos térmicos. El método utilizado tradicionalmente consiste en someter las cintas a un tratamiento térmico en un horno convencional, por un tiempo determinado y a una dada temperatura. En este trabajo se realizaron recocidos por efecto Joule.

2.2.1 Tratamientos térmicos por efecto Joule

El método de recocido por efecto Joule aprovecha el calor que produce el paso de una corriente eléctrica por la sección de la muestra.

Las cintas recocidas con este método muestran mayor ductilidad que aquellas que fueron tratadas en hornos.

La resistencia eléctrica (R) de un material es muy dependiente de la estructura del mismo y, por lo tanto, monitoreando su valor durante la ejecución de los recocidos se pueden observar las modificaciones estructurales que se producen en las muestras y detener el tratamiento en el punto deseado de transformación.

El equipo utilizado para realizar los tratamientos térmicos se desarrolló con instrumentación virtual (IV) en nuestro laboratorio.

2.2.2 Mediciones de permeabilidad en frecuencia

Una de las principales propiedades que caracteriza a los materiales magnéticos blandos es la permeabilidad magnética y su comportamiento en frecuencia.

El sistema utilizado para determinar la permeabilidad, consiste en un bobinado primario, a través del cual se aplica un pequeño campo magnético alterno ($H_{ac} = 0.5 \text{ A/m}$), y una bobina sensora (bobinado secundario) dispuesta en el interior del bobinado primario y colineal al mismo. La muestra se coloca como núcleo en la bobina sensora y se lee la señal proveniente de la misma cuando actúa el campo H_{ac} que se relaciona con la permeabilidad por medio de la ecuación 1.

$$\mu = \frac{V}{N_2 \cdot S_2 \cdot \omega \cdot H_{ac} \cdot \mu_0} \quad (1)$$

Donde N_2 y S_2 son el número de vueltas del secundario y la sección del mismo; ω es la frecuencia de la corriente; H_{ac} el campo aplicado y μ_0 la permeabilidad del vacío. Las frecuencias evaluadas van desde los 30 kHz hasta los 5 Mhz.

3. Resultados y discusión

3.1 Propiedades estructurales

En la Fig. 1 se muestra el espectro de DRX de la aleación $Fe_{87-x}Si_xB_8P_4Cu_1$ con $x=2$ sin tratamiento térmico (*as-quenched*). Puede observarse que presenta una estructura cristalina, formada claramente por granos de $\alpha\text{-Fe(Si)}$ y boruros.

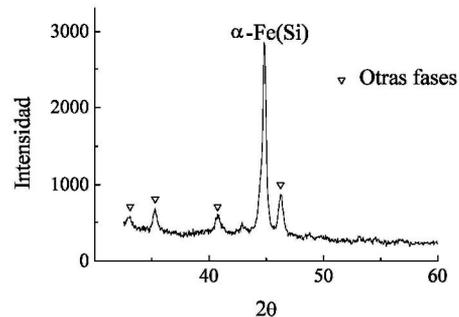


Figura 1. DRX de la aleación cristalina $Fe_{85}Si_2B_8P_4Cu_1$.

La cristalización de esta muestra se atribuye a un efecto desestabilizante de la estructura amorfa por parte de la mayor proporción de impurezas presentes en las materias primas en relación a los trabajos mencionados de otros autores.

En la Fig. 2 se muestran los espectros de la aleación $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$, sin tratamiento térmico y con un recocido hasta una potencia de 3W.

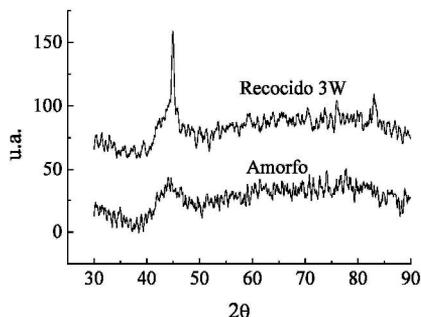


Figura 2. DRX aleación $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$.

Puede observarse que la muestra sin recocido presenta un halo centrado alrededor de los 45° , característico de la aleación amorfa. Sin embargo, al realizar un pequeño recocido se observan los picos correspondientes a los planos (1 1 0) y (3 2 1) del α -Fe(Si) en 2θ de 44.93° y 83.12° .

El tamaño de grano (D) se estima utilizando la fórmula de Scherrer a partir del ancho a la altura media del pico de difracción del plano (1 1 0), en el caso de las aleaciones con $x=2$. Para $x=6$ (recocida a 3W) se realiza un promedio del D encontrado para los picos (1 1 0) y (3 2 1). Asimismo, la posición del pico permite inferir el parámetro de red (a), mediante el cual es posible determinar la composición química de los nanogranos.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades obtenidas a partir de los difractogramas para las cintas de $\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ sin recocer y $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ recocida.

Tabla 1. Propiedades de los nanogranos.

Cintas	a [°A]	D [nm]	Comp. [%at de Si]
$\text{Fe}_{85}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$	2.856	29.76	8.43
$\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$	2.847	18.75	12.56

Como puede observarse, la cinta que cristaliza durante el proceso de *melt-spinning* presenta menor porcentaje de Si en los granos, debido al escaso tiempo de difusión del elemento durante el proceso de enfriamiento rápido (velocidad de enfriamiento: 10^6 K/seg). Esto se encuentra de acuerdo con lo observado por Zhang et al. (2012) en muestras de $\text{Fe}_{85.2}\text{Si}_2\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}$ que, sometidas a un tratamiento térmico óptimo, presentan granos de α -Fe(Si) con una composición de Si de 15%at.

Por otra parte, es importante notar que el tamaño de los cristales de las cintas con $x=2$ es mayor al obtenido en las cintas que nanocristalizaron con el tratamiento térmico ($x=6$). Esto se debe a que en el caso de $x=2$, el grano crece directamente durante la colada, mientras que en las cintas con $x=6$ el crecimiento se produce durante el tratamiento térmico controlado, a partir de clusters que se forman en la colada (Makino, 2012).

En el caso de la cinta recocida (composición $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$), al observar el espectro de DRX resulta evidente que no se trata de un recocido en condiciones óptimas ya que un halo del material amorfo continúa presente alrededor de los 45° . Con recocidos a mayores potencias se deberían obtener granos con una concentración de Si mayor.

3.2 Monitoreo de resistencia eléctrica

Los tratamientos térmicos por efecto Joule fueron realizados con un incremento progresivo de la corriente con el tiempo, utilizando un $\Delta I = 10$ mA y un $\Delta t = 12$ seg.

En la Fig. 3 se muestra la variación de la resistencia eléctrica de una cinta de composición $Fe_{81}Si_6B_8P_4Cu_1$ en función de la potencia aplicada. El tratamiento, en este caso, consiste en el monitoreo de la resistencia eléctrica durante el aumento de la corriente hasta la cristalización total del material, a fin de observar los cambios estructurales en la muestra.

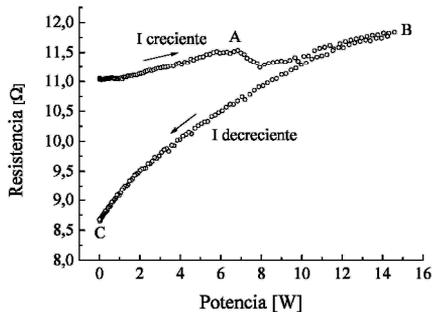


Figura 3. Curva de resistencia vs potencia aplicada, cinta $x=6$.

En la curva, pueden distinguirse diferentes zonas. Inicialmente, la resistencia del material amorfo crece monótonamente con la potencia aplicada. A partir del punto A la pendiente cambia de signo, debido a la nanocrystalización de α -Fe(Si) (el material se vuelve menos resistivo). La curva alcanza un mínimo, a partir del cual crece nuevamente con otra pendiente. Alrededor de una potencia de 10 W se observa una inestabilidad, atribuida a la cristalización de boruros. No se observan otros cambios hasta el final de nuestro recocido.

Seguidamente se procede a disminuir la potencia, observándose una caída monótona de la resistencia ($\Delta R/R=22\%$ a temperatura ambiente) mostrando la irreversibilidad de los cambios producidos.

Cuando vuelve a hacerse pasar corriente por el material recocido, la resistencia se mueve por

la curva que va de C a B, tanto al incrementar como al reducir la potencia. Esto implica que, luego del primer recocido, la muestra no sufre nuevos cambios estructurales.

3.3 Tratamientos térmicos y propiedades magnéticas

Se realizaron recocidos de cintas de la aleación amorfa $Fe_{81}Si_6B_8P_4Cu_1$ hasta alcanzar diferentes valores de potencias.

Posteriormente, se midió la permeabilidad inicial en frecuencia de las muestras sometidas a estos recocidos, a fin de buscar el tratamiento térmico óptimo.

Puede observarse que existe un tratamiento para el cual la permeabilidad es máxima, a 8,9 W, y que ésta cae de manera pronunciada al aumentar 1 W en la potencia del recocido.

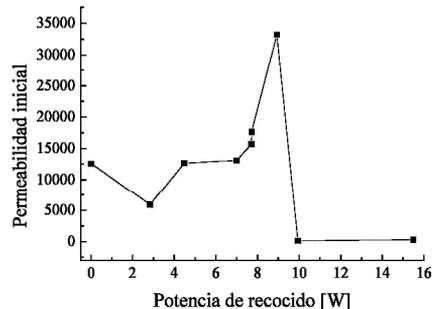


Figura 4. Permeabilidad inicial a 100 kHz en función de la potencia aplicada en el recocido, cinta $x=6$.

El valor obtenido para la permeabilidad máxima a 100 kHz, igual a 33000, está en concordancia con el valor de 36000 a 1 kHz para una aleación de composición $Fe_{84,3}Si_4B_8P_3Cu_{0,7}$, reportado por Kubota (2011).

Asimismo, este autor obtiene una resistividad $\rho=0.827 \mu\Omega m$ para dicha aleación. El valor de nuestra aleación $Fe_{81}Si_6B_8P_4Cu_1$, con mayor cantidad de Si, lo que aumenta la resistividad y afecta la respuesta en frecuencia de la per-

meabilidad, es de aproximadamente $\rho=1.6\mu\Omega\text{m}$.

En la Fig. 5 se muestra la respuesta de la permeabilidad inicial en frecuencia de la muestra sin recocido y con un recocido óptimo (8.9 W).

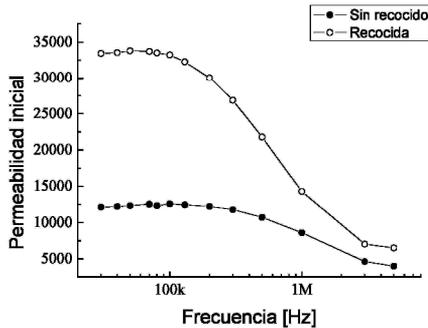


Figura 5. Permeabilidad en frecuencia de cinta con $x=6$ amorfa y recocida.

4. Conclusiones

Se sintetizaron aleaciones nanocristalinas que se reportan con valores de alta imanación de saturación, semejantes a la de los materiales cristalinos comerciales, y de bajas pérdidas en frecuencia. Las aleaciones producidas tienen la composición $\text{Fe}_{87-x}\text{Si}_x\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ ($x=2, 6$). Se utilizaron materias primas que presentan purzas inferiores (hasta en un 8%) a las reportadas por otros autores, lo que disminuye los costos de producción de estos materiales.

Se observa que el alto contenido de impurezas, favorece la cristalización de la aleación con $x=2$, mientras que con $x=6$ se obtienen cintas amorfas.

Por medio de mediciones de resistencia, se observa la variación estructural del material (amorfo inicialmente) al realizar tratamientos térmicos por efecto Joule, detectándose el comienzo de la nanocristalización de $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$.

Se encuentra, asimismo, que el recocido óptimo para la aleación, a fin de obtener la permeabilidad inicial máxima ($\mu_{i(100\text{kHz})}=33000$), debe realizarse hacia los 8.9 W.

Los bajos costos y la disponibilidad de los materiales utilizados justifica la pequeña disminución en capacidad de amorfización y propiedades magnéticas de las cintas obtenidas.

5. Referencias

- Kubota, T., A. Makino & A. Inoue, Low core loss of $\text{Fe}_{85}\text{Si}_{2}\text{B}_{8}\text{P}_{4}\text{Cu}_{1}$ nanocrystalline alloys with high Bs and B800, *Journal of Alloys and Compounds*, 509S, S416-S419, 2011.
- Makino, A., H. Men, T. Kubota, K. Yubuta & A. Inoue, FeSiBPCu nanocrystalline soft magnetic alloys with high Bs of 1.9 Tesla produced by crystallizing heteroamorphous phase, *Materials Transactions*, 50, pp.204–209, 2009.
- Makino, A., Nanocrystalline soft magnetic Fe-Si-B-P-Cu alloys with high B of 1.8-1.9 T contributable to energy saving, *IEEE Transactions on Magnetics*, 48, 1331-1335, 2012.
- Urata, A., H. Matsumoto, S. Yoshida & A. Makino, High Bs FeSiBPCu nanocrystalline wide ribbons using industrial raw materials, *Materials Science Forum*, 654-656, 1102-1105, 2010.
- Yoshizawa, Y., S. Oguma & K. Yamauchi, New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, *Journal of Applied Physics*, 64, 6044–6046, 1988.
- Zhang, Z., P. Sharma & A. Makino, Role of Si in high Bs and low core-loss $\text{Fe}_{85.2}\text{B}_{10-x}\text{P}_4\text{Cu}_{0.8}\text{Si}_x$ nano-crystalline alloys, *Journal of Applied Physics*, 112, 103902-1-8, 2012.