# Avances en las aleaciones magnéticas blandas

Advances in soft magnetic alloys

Diego Lisandro Rincón<sup>1</sup>

Ingeniería de materiales/ artículo de revisión

Citar: Rincón, D.L. (2022). Avances en las aleaciones magnéticas blandas. Cuadernos de Ingeniería (14). http:// revistas.ucasal.edu.ar

Recibido: febrero/2022 Aceptado: diciembre/2022

## Resumen

El presente trabajo pretende dar una visión general de los avances de los últimos tres años en los materiales magnéticos blandos, con especial interés en las aleaciones ricas en contenido de Fe del tipo nanocristalinas, y en algunos casos amorfas. Se hará foco en los tratamientos térmicos y en las velocidades de calentamiento, en la adición en componentes en la estructura de aleaciones magnéticas blandas, y en la composición de la matriz amorfa y los tamaños de grano.

Este estudio pone de manifiesto que la habilidad de formación vítrea (GFA) es una propiedad clave en la obtención de la aleación amorfa, y representa un inconveniente en el proceso de fabricación de aleaciones amorfas y nanocristalinas. Además, métodos de tratamiento térmico como el calentamiento por efecto Joule (Joule Heating) abren nuevas posibilidades para la obtención de aleaciones magnéticas blandas nanocristalinas. Se estudia, además, la evolución estructural de la aleación, dentro de los rangos del equipo JHS3 utilizado en este trabajo; por ello, las propiedades magnéticas reportadas son similares a las obtenidas en la literatura con otros tipos de equipamientos. Este método de trabajo también presenta medidas de resistencia eléctrica y dilatometría durante la evolución estructural de la aleación estudiada. Una buena opción es la familia Nanomet, que plantea nuevas configuraciones de recocido.

**Palabras clave**: materiales magnéticos blandos, aleaciones magnéticas blandas nanocristalinas y amorfas, habilidad de formación vítrea.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Universidad Católica de Salta

## Abstract

This work intends to give a general overview of the advances of the last three years in soft magnetic materials, with special interest in Fe-rich alloys of nanocrystalline type, and in some cases amorphous. Focus will be on heat treatments and heating rates, on the addition of components in the structure of soft magnetic alloys, and on amorphous matrix composition and grain sizes.

This study shows that the GFA glassforming ability is a key property in obtaining the amorphous alloy, and represents a drawback in the manufacturing process of amorphous and nanocrystalline alloys. In addition, heat treatment methods such as Joule Heating open new possibilities for obtaining nanocrystalline soft magnetic alloys. It allows the structural evolution of the alloy to be studied, provided that its variables remain within the equipment's ranges. The structural evolution of the alloy is also studied, within the ranges of the JHS3 equipment used in this work; therefore, the magnetic properties reported are similar to those obtained in the literature with other types of equipment. This working method also presents electrical resistance and dilatometry measurements during the structural evolution of the alloy under study. A good option is the Nanomet family, proposing new annealing configurations.

**Keywords:** soft magnetic materials, nanocrystalline and amorphous soft magnetic alloys, glass formation aptitude.

## 1. Introducción

Desde hace más de un siglo existe un gran interés científico y tecnológico por el desarrollo de los materiales magnéticos. A lo largo de estos años, las propiedades magnéticas blandas, de baja coercitividad y alta permeabilidad, se han mejorado progresivamente mediante la modificación de la composición o la estructura de las aleaciones ferromagnéticas (Muraca et al., 2009). De las múltiples aplicaciones de estos materiales, las más comunes son componentes de transformadores. El desarrollo de nuevas aleaciones para estos materiales busca mejoras en el ahorro de energía y amigabilidad para con el medioambiente.

La industria se enfoca en los materiales convencionales, los aceros al silicio grano orientado y grano no orientado (Azuma et al., 2020), siendo las aleaciones nanocristalinas de base Fe el material magnéticamente blando más importante con potencial para satisfacer estos requerimientos, durante su preparación y aplicaciones tecnológicas (Yu et al., 2020). La principal característica de una aleación magnéticamente blanda de buena prestación es tener un campo coercitivo H<sub>c</sub> bajo, y una alta imanación de saturación M<sub>s</sub>. De este modo, las aleaciones nanocristalinas presentan una estructura de una matriz amorfa con presencia de nanocristales, con tamaños menores a 60 nm. Normalmente la fase que precipita es  $\alpha$ -Fe o  $\alpha$ -Fe(Si) dependiendo de la composición de la aleación. A su vez, estas aleaciones presentan en su composición elementos que encarecen su fabricación, tales como el Nb. Es por ello que actualmente se buscan nuevos métodos para lograr este tipo de estructura, sustituyendo elementos costosos como el Nb por mayores porcentajes de Fe y estudiando la posibilidad de lograr esta estructura mediante el uso de tratamientos térmicos, aplicando diferentes tipos de técnicas.

Sin embargo, es importante investigar el mejoramiento de las propiedades magnéticas blandas de las aleaciones de base Fe, a fin de orientar teóricamente una producción industrial. (Yu et al., 2020). En el presente trabajo se hace una revisión de los últimos avances logrados en los últimos tres años en aleaciones magnéticas blandas nanocristalinas, se identifican las nuevas aleaciones planteadas y los métodos empleados para lograr estructuras nanocristalinas que ofrecen mejores prestaciones y mejoras en la eficiencia energética.

## 2. Aleaciones magnéticas blandas nanocristalinas y amorfas

Los materiales magnéticos blandos o de alta permeabilidad se definen como aquellos en los que se pueden producir cambios muy grandes en la densidad de flujo magnético por campos muy pequeños, a veces tan bajos como 8 A.m<sup>-1</sup> (McCurrie, 1994). Normalmente se emplearon para estas aplicaciones materiales como aleaciones de Fe-Si, usado ampliamente en la construcción de transformadores. El desarrollo de estos materiales continuó con aleaciones amorfas, conocidas como vidrios metálicos; materiales que carecen de una estructura cristalina definida, y mejoran las prestaciones para este fin.

Según Herzer,

En 1988, Yoshizawa, Oguma y Yamauchi introdujeron una nueva clase de aleaciones a base de hierro que exhibían un comportamiento magnético blando superior. Las propiedades fueron una combinación única de bajas pérdidas, alta permeabilidad y magnetoestricción casi nula lograda por las aleaciones permanentes y las aleaciones amorfas a base de Co, pero con una magnetización de saturación de hasta 1.3 Tesla, mucho más alta que la que cualquiera de estos materiales puede ofrecer convencionalmente. Lo particular del nuevo material fue su microestructura ultrafina de b.c.c. Fe-Si con granulometrías de 1015 nm de donde se derivan finalmente sus propiedades blandas y que le dan el nombre de nanocristalino. (Herzer, 1997)

La Figura 1 muestra la relación entre la permeabilidad y la imanación de saturación de las principales familias de materiales magnéticamente blandos. Por su parte, en la Figura 2 —tomada de Herzer (1997)— se puede apreciar la relación del campo coercitivo en función del tamaño de grano, para aleaciones que van desde el estado amorfo, pasando por el nanocristalino y, finalmente, el estado cristalino.



Figura 1. Comparación de materiales magnéticos blandos tradicionales —indicados sin relleno— con los nuevos amorfos y nanocristalinos —regiones con distintos rellenos— (Makino et al., 1997).



Figura 2.- Coercitividad, H<sub>c</sub>, frente al tamaño de grano, D, para varias aleaciones metálicas magnéticas blandas: (▲) Fe-Nb-Si-B (Herzer, 1990), (●) Fe-Cu-Nb-Si-B (Herzer et al., 1992), (▽) Fe-Cu-V-Si-B (Sawa et al., 1990), (□) Fe-Zr-B (Suzuki et al., 1991), (◇) Fe-Co-Zr (Guo et al., 1991) Aleaciones de NiFe (△,⊠(cuadrados centrados con +)) (Pfeifer et al., 1980) y Fe-Si (O) (6,5% en peso) (Arai et al., 1984) (Herzer, 1997)

La amplia gama de materiales magnéticos blandos desarrollados con este objetivo puede clasificarse en tres familias: (i) cristalina: con orden de largo alcance, (ii) amorfa: con orden estructural de corto alcance, pero todavía con orden magnético de largo alcance y (iii) nanocristalina: nanocristales ferromagnéticos incrustados en una matriz amorfa ferromagnética con una longitud de correlación magnética mayor que el tamaño medio del grano (Muraca et al., 2009)

Actualmente, se pueden clasificar nueve grandes grupos de aleaciones magnéticamente blandas:

Para las aleaciones nanocristalinas:

- FINEMET Fe- Si- B- Nb- Cu
- HITPERM Fe- Co- B- Nb- Cu

- NANOPERM Fe- Nb- B- Cu- Zr
- NANOMET Fe- Si- B- P- Cu
- Fe- B- Si
- Fe- B- C

Para las aleaciones amorfas:

- Base Fe
- Base Fe- Ni
- Base Co.

Aunque se puede alcanzar fácilmente una alta magnetización de saturación ( $M_s$ ) en los materiales cristalinos convencionales, cuando se aumenta la concentración de Fe las propiedades magnéticas blandas empeoran debido a la alta anisotropía magnetocristalina de  $\alpha$ -Fe ( $K_1 = 47$ kJ/m<sup>3</sup>) (Muraca et al., 2009). Es por esto que se focalizará en materiales magnéticos blandos, amorfos y nanocristalinos, ricos en Fe, con porcentajes mayores al 80 % en su composición, dado que estas aleaciones presentan una mayor imanación de saturación a las de porcentajes menores. Además, el incremento del porcentaje de Fe reduce la cantidad de otros elementos presentes en estas, economizando estos elementos. Para estas familias de aleaciones, se analizarán los avances realizados en este campo en los últimos tres años.

## 3. Componentes en la estructura de aleaciones magnéticamente blandas

En la composición de una aleación nanocristalina podemos reconocer cuatro grupos de elementos que la componen. Reconocemos el porcentaje Fe, los elementos que propician la estructura vítrea o amorfa cuando la aleación es enfriada rápidamente, los elementos que impiden el crecimiento de grano y la formación de boruros Fe-B y los elementos que mejoran la nucleación. Si tomamos por ejemplo la aleación Fe<sub>84</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>8</sub>, reconocemos primeramente su porcentaje de Fe; asimismo, los elementos formadores de estructura amorfa como el Si, B y Nb, siendo el Nb el elemento que impide el crecimiento de granos y la formación de los boruros FeB. Además, reconocemos el Cu como el elemento que mejora la nucleación en este material.

El principal inconveniente en la producción de aleaciones magnéticas blandas es la producción de las aleaciones amorfas que posteriormente serán tratadas para obtener las aleaciones nanocristalinas. La prioridad en este punto es la habilidad para la formación vítrea de las aleaciones (GFA, por sus siglas en inglés). De este modo, la GFA se determina por los parámetros  $P_{HS} = \Delta H^C .(\Delta S_{\sigma}/k_B)$ ,  $(\Delta S_C/R)$ , donde  $\Delta H^C$  es la entalpía de la mezcla química;  $\Delta S_{\sigma}/k_B$  es la entropía de discordancia y  $\Delta S_C/R$  es la entropía configuracional. La GFA se puede determinar cuantitativamente mediante el parámetro de capacidad de formación de vidrio PHS, que es el producto de la entalpía química  $\Delta H^C$  y la entropía de desajuste normalizada  $\Delta S_{\sigma}/k_B$ . Además, Ramakrishna Rao et al. (2013) propusieron un parámetro (PHSS) es  $P_{HSS} = \Delta H^C .(\Delta S_{\sigma}/k_B).(\Delta S_C/R)$  (Zhang et al., 2014). El PHSS combina todos los parámetros termodinámicos necesarios que influyen en el GFA en una sola cantidad y sus predicciones del GFA necesitan ser evaluadas en comparación con el PHS, así como con otros criterios del GFA (Rao et al., 2013)

El estudio de parámetros termodinámicos PHS y PHSS se toma como referencia para mejorar esta propiedad (Dastanpour et al., 2020b). La composición de los elementos seleccionados para la aleación será clave para determinar estas propiedades. Es por esto que se pueden predecir ciertos comportamientos en la GFA, de acuerdo con los componentes y composiciones que se agreguen a la aleación. Las principales aleaciones estudiadas en estos años fueron aleaciones de las familias Fe-Zr-B, las familias Nanomet, caracterizadas por los altos porcentajes de Fe mayores a 80 %.

Los últimos años se estudió la influencia del Cu sobre familia de aleaciones del tipo FeZrB. Estudios demuestran que la adición de Cu aumenta el intervalo de tratamiento térmico para aleación  $Fe_{s0}Zr_9B_{10}Cu_1$ , llegando a valores de 154,7 °C. De este modo, se simplifica el proceso de cristalización, refinando los granos y aumentando la densidad numérica de los nanocristales  $\alpha$ -Fe. Además, se encuentra que el campo coercitivo H<sub>c</sub> de estas familias de aleaciones difiere entre sí, esto se debe a sus complejos procesos de cristalización (Yu et al., 2020).

Las aleaciones de la familia Nanomet han tenido un número importante de estudios en los últimos años, los cuales se centran en tratamientos térmicos, como así también en la adición de nuevos elementos a esta aleación con la finalidad de mejorar determinadas propiedades magnéticas y de nucleación de nanocristales.

#### Adición de Co, C y Mo en aleaciones del tipo Nanomet

La sustitución de parte del porcentaje de Fe por Co, C y Mo tiene como finalidad mejorar la GFA mediante la mejora en los valores de los parámetros PHSS y PHS en las aleaciones del tipo Nanomet. Estudios realizados en la aleación Nanomet confirman que la sustitución simultanea de 4 % de Co, 1 % C y 1 % de Mo en lugar de Fe mejoró el parámetro PHSS de -2,04 kJ. mol<sup>-1</sup> a -4,83 kJ. mol<sup>-1</sup> (Dastanpour et al., 2020b).

Se estimaron los valores de  $\Delta H^{C}$ ,  $\Delta S_{\sigma}/k_{B}$ ,  $\Delta S_{C}/R$ , PHS y PHSS del Co-C-Mo y se comprobó que eran inferiores a los de cualquier otra sustitución verificada. Los valores (negativos) de PHS y PHSS para la aleación Co-C-Mo fueron al menos 2 veces mayores que para Nanomet, lo que sugiere la mayor GFA entre las aleaciones sustituidas (Dastanpour et al., 2020b)

La mejora del GFA se verificó como una tasa de enfriamiento crítico claramente reducida. Esta investigación puede seguir optimizándose, pero el presente resultado demuestra que es posible mejorar significativamente el GFA de este sistema, y confirma la importancia de los PHSS y PHS para el diseño de la composición. Dastanpour y su equipo afirman, en su investigación, que estos valores pueden seguir mejorándose y sugieren también optimizar otros sistemas de aleaciones siguiendo la misma estrategia.

## Adición de P en aleaciones del tipo Nanomet

Agregar P a aleaciones del tipo Nanomet afecta la GFA. Para porcentajes menores a 1 % de P esta propiedad aumenta, la pérdida de núcleo disminuye gradualmente y la permeabilidad aumenta. La adición de porcentajes de P entre 1 y 2,5 % produce una disminución rápida de la GFA, esto se refleja en el crecimiento de los granos, en el aumento rápido de campo coercitivo y en la pérdida de núcleo (Zhang et al., 2020). Para aleaciones del tipo  $(Fe_{s0}Si_8B_6Nb_5Cu)_{99}P$  se obtienen valores de permeabilidad de 75,93 A/m, incrementando este valor en un 5 %; además, las pérdidas en el núcleo disminuyen un 14 % con respecto a la aleación Nanomet sin adición de P.

El valor de  $\mu_e$  disminuye con el aumento de la frecuencia del campo magnético porque el mayor contenido de P aumenta H<sub>e</sub>, y el dominio magnético con alta coercitividad es más fácil de relajar a alta frecuencia (Zhang et al., 2020).

## Adición de Ni y Mo en aleaciones del tipo Nanomet

La adición de Ni o Mo a aleaciones del tipo Nanomet por medio de la técnica de *sputtering* no mejora las propiedades magnéticas blandas, pero sí su resistencia a la corrosión. Los resultados son coherentes con estudios anteriores que muestran una mejora de la resistencia a la corrosión por la sustitución de Ni. La coercitividad magnética de las películas delgadas de las aleaciones tratadas se deteriora en comparación con la de una muestra sin tratar. Esto hace suponer que la aleación Nanomet sin alear presenta mejores propiedades magnéticas que la aleación con adición de estos elementos (Yamazaki et al., 2021).

#### Tratamientos térmicos de aleaciones Nanomet

Otro aspecto importante es el tratamiento térmico que se emplee para lograr la estructura nanocristalina; es importante en este aspecto el desarrollo de tratamientos térmicos para lograr la estructura de nanocristales en una matriz amorfa.

Partiendo de una aleación amorfa el tratamiento térmico es la estructura para lograr aleaciones nanocristalinas. Tomando una aleación del tipo Nanomet, los principales avances en los tratamientos térmicos son la cristalización de la aleación amorfa  $\text{Fe}_{83.3}\text{Si}_4\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_{0.7}$  y la formación de nanocristales  $\alpha$ -Fe con un tamaño de 17 ± 5 nm en la matriz amorfa después de un recocido a 450 °C durante 10 min (Dastanpour et al., 2020a).

Moya (2019) plantea tratamientos térmicos por medio de la técnica de Joule Heating, empleando pulsos eléctricos a muestras de material amorfo. Este método reconoce dos tipos de experimentos, de tipo (i) y (ii). Los tratamientos del tipo (i) proveen de una técnica para estudiar la evolución estructural del material medido a temperatura ambiente y su comportamiento a alta temperatura. Mientras que (ii) permite el estudio de la dinámica de evolución estructural con diferentes velocidades de calentamiento y, además, permite diseñar el tratamiento térmico más adecuado.



**Figura 3.** Evolución de la imanación de saturación y el campo coercitivo H<sub>c</sub> con pulsos de recocido de corriente de pasos de amplitud creciente de  $\Delta I_{ann} = 0.015 \text{ A}$  (Moya, 2019).

En la Figura 3 se puede apreciar el comportamiento de campo coercitivo H<sub>c</sub> y la imanación de saturación sobre de una muestra de Nanomet en forma de cinta utilizando pulsos de corriente continua.



Figura 4. Esquema general del equipo de Joule Heating Scanning Structure System (JHS3) (Moya, 2017).



Figura 5. Esquema ilustrativo de un calentamiento por pulsos (Moya, 2017).

En la Figura 4 se aprecia un esquema del equipo de Joule Heating Scanning Structure System planteado por Moya, donde las muestras de aleación amorfas introducidas en el interior de dos bobinas registran las propiedades magnéticas, mientras se inyecta corriente desde sus extremos. A su vez, la muestra es enfriada desde la parte superior mediante la inyección de aire a temperatura ambiente por un pequeño ventilador, en intervalos entre los ciclos. En la parte inferior, un pequeño sistema de balanza con pesos y contrapesos permite introducir una pequeña tensión y mantener estirada la muestra. Para registrar el desplazamiento de la muestra se utiliza un sensor LVDT, colocado de forma solidaria con esta. En la Figura 5 se presenta un esquema ilustrativo de las corrientes de calentamiento inyectadas en la muestra, en función del tiempo de ensayo.

## Avances en sistemas de aleaciones ricas en Fe

Además de las aleaciones del tipo Fe-Zr-B y Nanomet se plantea otro tipo de aleaciones, como lo son Fe<sub>86+x</sub>(B<sub>12.5</sub>M<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.4</sub>Hf<sub>0.6</sub>)<sub>14-x</sub>, Fe<sub>85</sub>Si<sub>0-5</sub>B<sub>9</sub>P<sub>4</sub>-Cu<sub>0-5</sub>C<sub>0.1</sub>M<sub>0.9</sub>, Fe<sub>83-85</sub>(B, C, Si)<sub>14-16</sub>P<sub>1</sub>, Fe<sub>73</sub>Mo<sub>4</sub> B<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>P<sub>8</sub>C<sub>5</sub> y Fe<sub>80</sub>Al<sub>2</sub>B<sub>5</sub>P<sub>9</sub>C<sub>4</sub>.

Las aleaciones de la familia Fe-B-Cu-Hf dopadas con Si y con una coadición menor de P y aleaciones de Si con alta relación Si/P de 3/1 pueden mantener una alta GFA relativamente fuerte y todas las cintas amorfas son fáciles de fabricar. Después de su recocido con campo magnético, las

#### Diego Lisandro Rincón

cintas cristalizadas de Fe<sub>86.4</sub>  $(B_{12}P_{0.25}Si_{0.75}Cu_{0.4}Hf_{0.6})_{13.6}$  y Fe<sub>86.4</sub>  $(B_{12.5}Si_{0.5}Cu_{0.4}Hf_{0.6})_{13.6}$  exhiben altos B<sub>s</sub> de 1.98 T y 1.95 T y baja H<sub>c</sub> de 2,1 A.m<sup>-1</sup> y 3,1 A.m<sup>-1</sup> (Xiao et al., 2021).

El estudio de las aleaciones  $Fe_{85}Si_{0.5}B_9P_4$ .  $Cu_{0.5}C_{0.1}M_{0.9}$  donde M representa Fe, Ni, Gd, Al, Co, V y se estudió Hf, Ti y Cr. Se encuentra que la adición de Al, Co y Ni induce mayores energías de nucleación  $E_x$  y energía de crecimiento de grano  $E_p$  en las aleaciones  $Fe_{85}Si_{0.5}B_9P_4$ .  $Cu_{0.5}C_{0.1}M_{0.9}$ ; esto mejora eficazmente la GFA suprimiendo el excesivo crecimiento de los granos  $\alpha$ -Fe. La adición de Gd promueve un incremento del intervalo de Temperatura  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_{x2} - T_{x1}$ ), mejora la estabilidad térmica de la matriz amorfa y suprime la precipitación de fases secundarias (Xu et al., 2021).

En general, la temperatura de inicio de la cristalización  $(T_{x1})$ , la temperatura de pico  $(T_{p1})$ , véase Figura 6) y la diferencia de temperatura  $(\Delta T)$  de las aleaciones amorfas a una determinada velocidad de calentamiento pueden utilizarse para caracterizar la capacidad de formación de amorfos y la estabilidad térmica, mientras que la energía de activación de la cristalización puede reflejar fundamentalmente la barrera energética que el estado amorfo necesita superar durante el proceso de cristalización (Xu et al., 2021).



**Figura 6.** Curvas de análisis DSC de  $Fe_{85}Si_{0.5}B_9P_4Cu_{0.5}C_{0.1}M_{0.9}$  (M = Fe, Ni, Gd, Al, y Co) de cinta de aleación amorfa a velocidad de calentamiento de 40 °C/min en atmosfera de nitrógeno (Xu et al., 2021).

El resultado indica que la adición menor de elementos como Al, Ni y Co proporciona una barrera energética más alta, que dificulta la nucleación y el crecimiento de los granos de  $\alpha$ -Fe, mejorando así la capacidad de formación amorfa y la estabilidad térmica de las aleaciones (Xu et al., 2021).

El planteo de la aleación  $\text{Fe}_{83-85}$  (B, C, Si)  $_{14-16}P_1$  mostró alta imanación de saturación con valores de 1,61–1,71 T, y un campo coercitivo H bajo, de 2,2–8,7 A.m<sup>-1</sup>. En la región de composición rica en Fe, se demostró que los metaloides exhiben efectos mucho más significativos sobre la magnetización de saturación que el Fe (Shi et al., 2021).

Los efectos de los metaloides B, C y Si en la imanación de saturación dependen en gran medida del contenido de Fe. Para las aleaciones amorfas con menor contenido de Fe, el momento magnético insuficiente es la razón principal detrás de la inadecuada imanación de saturación, mientras que, para las aleaciones amorfas con alto contenido de Fe, la interacción de intercambio magnético débil y la baja temperatura de Curie se convierten en los factores predominantes que influyen en la imanación de saturación (Shi et al., 2021).

A su vez, se demostró que la adición de C es eficaz para aumentar el momento magnético de las aleaciones amorfas a base de Fe, lo que también eleva los límites inferiores de B<sub>s</sub> en las aleaciones amorfas ricas en Fe (Shi et al., 2021).

El estudio de las aleaciones  $Fe_{73}Mo_4B_5Si_5P_8C_5$  y  $Fe_{80}Al_2B_5P_9C_4$  muestra que exhibieron una excelente estabilidad térmica. El comportamiento de cristalización de la aleación  $Fe_{80}Al_2B_5P_9C_4$  recocida a 525 °C ocurrió en dos etapas. Para la aleación  $Fe_{80}Al_2B_5P_9C_4$  recocida a 450 °C se obtuvieron propiedades magnéticas blandas superiores con imanación de saturación superiores a 1,5 T y campo coercitivo H<sub>c</sub> bajo de 5,3 A.m<sup>-1</sup>. Sin embargo, la dureza de la aleación disminuyó con la aparición de partículas cristalinas, en particular, en la aleación  $Fe_{73}Mo_4B_5Si_5P_8C_5$  (Liu et al., 2021).

#### Planteo de una nueva aleación magnéticamente blanda

Se pueden considerar dos etapas importantes en el proceso de diseño de una aleación magnéticamente blanda de estructura nanocristalina. La primera de ellas es la obtención de la aleación amorfa, donde el factor principal es la GFA; la segunda etapa es el tratamiento térmico. Por ello, la aleación de la familia Nanomet puede ser una buena opción para planteos de tratamientos térmicos mediante la técnica de Joule Heating. Es posible modificar los métodos de recocido de estas aleaciones mediante la configuración de diferentes tipos de pulsos.

## 4. Aspectos de especial consideración

La sustitución de parte del porcentaje de Fe por Co, C y Mo tiene como finalidad mejorar la GFA mediante la mejora en los valores de los parámetros PHSS y PHS en las aleaciones del tipo Nanomet. Estudios realizados en la aleación Nanomet confirman que la sustitución simultanea de 4 % de Co, 1 % C y 1 % de Mo en lugar de Fe mejoró el parámetro PHSS de -2,04 kJ. mol<sup>-1</sup> a -4,83 kJ. mol<sup>-1</sup> (Dastanpour et al., 2020b).

#### Diego Lisandro Rincón

Agregar P a aleaciones del tipo Nanomet afecta la GFA. Para porcentajes menores a 1 % de P esta propiedad aumenta, la perdida de núcleo disminuye gradualmente y la permeabilidad aumenta. La adición de porcentajes de P entre 1 y 2,5 % produce una disminución rápida de la GFA, esto se refleja en el crecimiento de los granos, el aumento rápido de campo coercitivo y en la perdida de núcleo (Zhang et al., 2020). Se obtienen valores en (Fe<sub>80</sub>Si<sub>8</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>5</sub>Cu)<sub>99</sub>P de permeabilidad de 75,93 de un 5 % más alto, perdidas de núcleo de 370 W.Kg<sup>-1</sup> de un 14 % menor que la aleación Nanomet sin P.

Generalmente la sustitución de Ni o Mo por Fe no mejora las propiedades magnéticas, pero sí su resistencia a la corrosión para la aleación Nanomet. Por lo general, la aleación Nanomet sin alear presenta mejores propiedades magnéticas que la aleación con adición de estos elementos.

Partiendo de una aleación amorfa, el tratamiento térmico es la estructura para lograr aleaciones nanocristalinas. Tomando una aleación del tipo Nanomet, los principales avances en los tratamientos térmicos son la cristalización de la aleación amorfa  $Fe_{83.3}Si_4B_8P_4Cu_{0.7}$  y la formación de nanocristales  $\alpha$ -Fe con un tamaño de 17 ± 5 nm en la matriz amorfa después de templar a 450 °C durante 10 min (Dastanpour et al, 2020a).

Las aleaciones de la familia Fe-B-Cu-Hf dopadas con Si y con una coadición menor de P y aleaciones de Si con alta relación Si/P de 3/1 pueden mantener una alta GFA relativamente fuerte y todas las cintas amorfas son fáciles de fabricar. Después de su recocido con campo magnético, las cintas cristalizadas de Fe<sub>86.4</sub>(B<sub>12</sub>P<sub>0.25</sub>Si<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.4</sub>Hf<sub>0.6</sub>)<sub>13.6</sub> y Fe<sub>86.4</sub> (B<sub>12.5</sub>Si<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.4</sub>Hf<sub>0.6</sub>)<sub>13.6</sub> exhiben altos B<sub>s</sub> de 1.98 T y 1.95 T y baja H<sub>c</sub> de 2,1 A.m<sup>-1</sup> y 3,1 A.m<sup>-1</sup> (Xiao et al., 2021).

El estudio de las aleaciones  $Fe_{85}Si_{0.5}B_9P_4$ .  $Cu_{0.5}C_{0.1}M_{0.9}$  donde M representa Fe, Ni, Gd, Al, Co, V y se estudió Hf, Ti y Cr. Se encuentra que la adición de Al, Co y Ni induce mayores energías de nucleación  $E_x$  y energía de crecimiento de grano  $E_p$  en las aleaciones  $Fe_{85}Si_{0.5}B_9P_4$ .  $Cu_{0.5}C_{0.1}M_{0.9}$ ; esto mejora eficazmente la GFA suprimiendo el excesivo crecimiento de los granos  $\alpha$ -Fe. La adición de Gd promueve un incremento del intervalo de Temperatura  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_{x2} - T_{x1}$ ), mejora la estabilidad térmica de la matriz amorfa y suprime la precipitación de fases secundarias.

El planteo de la aleación  $\text{Fe}_{83-85}$  (B, C, Si)  $_{14-16}\text{P}_1$  mostró alta imanación de saturación con valores de 1,61–1,71 T y un campo coercitivo H<sub>c</sub> bajo de 2,2–8,7 A.m<sup>-1</sup>. En la región de composición rica en Fe, se demostró que los metaloides exhiben efectos mucho más significativos sobre la magnetización de saturación que el Fe.

El estudio de las aleaciones  $Fe_{73}Mo_4B_5Si_5P_8C_5$  y  $Fe_{80}Al_2B_5P_9C_4$  muestra que exhibieron una excelente estabilidad térmica. El comportamiento de cristalización de la aleación  $Fe_{80}Al_2B_5P_9C_4$  recocida a 525 °C ocurrió en dos etapas. Para la aleación  $Fe_{80}Al_2B_5P_9C_4$  recocida a 450 °C se obtuvieron propiedades magnéticas blandas superiores con imanación de saturación superiores a 1,5 T y campo coercitivo  $H_c$  bajo de 5,3 A.m<sup>-1</sup>. Sin embargo, la dureza de la aleación disminuyó con la aparición de partículas cristalinas, en particular, en la aleación  $Fe_{73}Mo_4B_5Si_5P_8C_5$  (Liu et al., 2021).

## 5. Consideraciones finales

El objetivo de este estudio fue dar una introducción sobre los nuevos avances en los materiales magnéticos blandos en los últimos tres años. El aporte fundamental de este trabajo radica en dar una visión de los avances en las aleaciones magnéticas blandas, del grupo ricas en Fe, focalizando en aleaciones con porcentajes de Fe mayores al 80 %.

Estos resultados ponen de manifiesto que la habilidad de formación vítrea es una propiedad clave en la obtención de la aleación amorfa, representando un cuello de botella en este proceso. La adición de elementos como el Co, C, Mo y P a aleaciones del tipo Nanomet permite modificar la habilidad de formación de vidrio (GFA), el comportamiento de cristalización y las propiedades magnéticas. El P es un elemento económico que mejora las propiedades magnéticas blandas, empleándose en el rango de porcentaje adecuado. Además, la adición de Cu en aleaciones de la familia Fe-Zr-B permitió aumentar el intervalo de tratamiento térmico, llegando a valores de 154,7 °C. Esto permitió la simplificación del proceso de cristalización, refinando los granos y aumentando la densidad numérica de los nanocristales  $\alpha$ -Fe.

Métodos de tratamiento térmico como el Joule Heating abren nuevas posibilidades para la obtención de aleaciones magnéticas blandas nanocristalinas, siendo este calentamiento por efecto Joule una buena opción para la familia de materiales Nanomet. Se plantean así nuevas configuraciones de recocido.

## Referencias

- Arai, K. I., Tsutsumitake, H., y Ohmori, K. (1984, septiembre). Grain growth of rapid quenching high siliconiron alloys. *IEEE Transactions on magnetics, Vol. MAG-20*, 5.
- Azuma, D., Ito, N., y Ohta, M. (2020). Recent progress in Fe-based amorphous and nanocrystalline soft magnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 501 (2020) 166373.
- Dastanpour, E., Enayati, M. H., y Ström, V. (2020a). Non-isothermal nanocrystallization of Fe83.3Si4B8P4Cu0.7 (NANOMET®) alloy: modeling and the heating rate effect on magnetic properties. J. Phys. D: Appl. Phys., 53. 215002 (7pp).
- Dastanpour, E., Enayati, M., Masood, A., y Ström, V. (2020b). On the glass forming ability (GFA), crystallization behavior and soft magnetic properties of nanometsubstituted alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 529. 119774.
- Guo, H. Q., Reiningerh, T., Kronmüller, H., Rapp, M., y Skumrev, V. K. (1991). Magnetism and Microstructure in Nanocrystalline FeCoZr Ferromagnets. *Phys. Stat. Sol.*, (a) 127, 519 75.50; 64.80; S1.1; S1.2.
- Herzer, G. (1997). Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys. Hanau Germany: Vacuumschmelze GmbH D-63450.
  - —— (1990, septiembre). Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Transactions on magnetics*, 26 (5).
- Herzer, G., y Warlimont, H. (1992). Nanocrystalline soft magnetic materials by partial crystallization of amorphous alloys. *Nanostructured materials*, *1*, 263-268.

- Liu, C., Zhang, Y., Zhang, C., Kang, J., Yuan, G., y Misra, R. (2021). Thermal, magnetic and mechanical behavior of large-sized Fe-based amorphous alloy ribbons by twin-roll strip casting. *Intermetallics*, 132 107144.
- Makino, A., Hatanai, T., Naitoh, Y., Bitoh, T., Inoue, A., y Masumoto, T. (1997). Applications of Nanocrystalline Soft Magnetic Fe-M-B (M = Zr, Nb) Alloys "Nanoperm". *IEEE Transactions on Magnetics*, *33*(5).
- McCurrie, R. A. (1994). Ferromagnetic Materials, Structure and Properties. Academic Press.
- Moya, J. A. (2019). Magnetic properties in rapid current annealed Fe85.2Si0.5B9.5P4Cu0.8 (NANOMET) ribbon. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 491 (2019) 165614.
- ——— (2017). Structural and magnetic properties evolution study method using a single ribbonshaped sample. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials 432* 300303.
- Muraca D., Silveyra J., Pagnola M., Cremaschi V. (2009). Nanocrystals magnetic contribution to FINEMETtype softmagnetic materials with Ge addition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321 36403645
- Pfeifer, F., y Radeloff, C. (1980). Soft magnetic Ni-Fe and CoFe alloys. Some physical and metallurgical aspects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 19* 190207 Session 5: NiFe and CoFe alloys.
- Rao, B. R., Srinivas, M., Shah, A. K., Gandhi, A.S. y Murty, B. S. (2013). A new thermodynamic parameter to predict glass forming ability in iron based multi-component systems containing zirconium. *Intermetallics*, 35. 7381
- Sawa, T., y Takahashi, Y. (1990). Magnetic properties of FeCu (3d transition metals) SiB alloys with fine grain structure. *Journal of Applied Physics*, 67, 5565.
- Shi, L., Hu, X., Li, Y., Yuan, G., y Yao, K. (2021). The complementary effects of Fe and metalloids on the saturation magnetization of Febased amorphous alloys. *Intermetallics.*, *131* 107116.
- Suzuki, K., Makino, A., Kataoka, N., Inoue, A., y Masumoto, T. (1991). High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe-Zr-B and Fe-Zr-B-M (M = Transition Metal) *Alloys with Nanoscale grain size. Material Transactions.*, *JIM*, 32(1) 93-102.
- Xiao, M., Zheng, L., Zhou, L., Yu, H., Wang, G., y Zeng, D. (2021). Composition dependence of amorphous forming, crystallization behaviors and magnetic properties in Fe-rich FeBCu-Hf alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 556 120560.
- Xu, J., Liu, X., Wang, G., Luo, T., Wang, J., Lu, K., Yang, Y. (2021). Crystallization behavior, soft magnetic properties and good bending ductility of high Fe content FeSiBCuPC alloys induced by composition design. *Journal of Alloys and Compounds*, 859 157850
- Yu, W., Lin, H., Lu, L., Wang, L., y Xing, G. (2020). Effect of chemical composition and Cu addition on crystallization and magnetic characteristics of FeZrB alloys. *Physics Letters*, A384 126640.
- Zhang L., Chen H., Ouyang Y., Du Y. (2014, abril). Amorphous forming ranges of Al-Fe-Nd-Zr system predicted by Miedema and geometrical models. *Journal of Rare, 32*(4), 343.
- Zhang, Z., Jiang, Z., Meng, L., Yu, H., Ma, H., y Guan, L. (2020). The Magnetic Properties and Glass Formation Ability of the Fe80Si8B6Nb5Cu Amorphous-Nanocrystalline Alloys with Different Phosphorus Addition. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*.

# Diego Lisandro Rincón

**Perfil académico y profesional**: Ingeniero industrial graduado en la Universidad Católica de Salta en 2011. Master en Ingeniería Industrial por la Universidad Europea del Atlántico en 2018. Actualmente es becario doctoral del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Su tema de investigación es la producción y caracterización de aleaciones nanoes-tructuradas magnéticas blandas para su empleo en la eficiencia energética. Se desempeña como docente e investigador en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Católica de Salta.

Correo electrónico: drincon@ucasal.edu.ar