

Estudio de propiedades magnéticas de la aleación $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ elaborada con materiales de baja pureza¹

Soledad Gamarra Caramella², Leonardo Marta²,
Carlos Berejnoi³, Javier Moya²

Resumen

Se estudian las propiedades magnéticas de la aleación de composición $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$, sintetizada en forma de cintas totalmente amorfas a partir de materiales de baja pureza, seleccionados por sus bajos costos y mayor disponibilidad. Las cintas sin recocidos presentan excelentes propiedades magnéticas con un campo coercitivo de 11 A/m, una permeabilidad a 100 kHz de 13000, pérdidas magnéticas por ciclo de 7 mJ/kg a 50 Hz y una imanación de saturación de 1.6 T. Luego de realizar tratamientos térmicos se observa un aumento significativo en la permeabilidad relativa hasta valores de 30000 a 100 kHz. Sin embargo, la inducción máxima a 500 A/m permanece constante, 1.6 T, el campo coercitivo aumenta levemente hasta valores de 13.5 A/m y las pérdidas magnéticas no presentan una mejora.

Palabras clave: metales amorfos - materiales magnéticos blandos - pérdidas energéticas

Abstract

Magnetic properties of the $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ alloy, synthesized as completely amorphous ribbons from low purity materials selected for its low costs and high availability, are studied. Non annealed ribbons exhibit excellent soft magnetic properties with a coercive field of 11 A/m, relative permeability of 13,000 at 100 kHz, magnetic losses per cycle of 7 mJ/kg at 50 Hz and a saturation magnetization of 1.6 T. After annealing a significant increase in the relative permeability, reaching values of 30,000 at 100 kHz, is observed. However, maximum induction at 500 A/m remains constant, the coercivity slightly increases to values of 13.5 A/m and the magnetic losses have no improvement.

Keywords: amorphous metals - soft magnetic materials - magnetic losses

¹ Trabajo presentado y publicado en las Actas del II Congreso Argentino de Ingeniería. Evaluado con recomendación de publicación completa.

² Grupo Interdisciplinario en Materiales-IESIING, Fac. de Ingeniería, Universidad Católica de Salta, INTECIN UBA-CONICET

³ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, UNSA.

Introducción

Las aleaciones metálicas amorfas son aquellas en las que el proceso de cristalización durante la solidificación se vio impedido. De este modo, conservan la estructura amorfa propia del estado líquido en el estado sólido. Para alcanzar este efecto, es necesario, por un lado, partir de una composición química que contenga elementos que obstaculizan la cristalización, que en el caso de las aleaciones de Fe estudiadas son el fósforo (P), boro (B), silicio (Si), carbono (C). Por otra parte, se requieren velocidades de enfriamiento altas, a fin de impedir el movimiento de los elementos hacia la formación de la red cristalina.

Es posible obtener metales nanocristalizados sometiendo a tratamientos térmicos controlados los metales amorfos obtenidos con composiciones que induzcan a la nanocristalización. La capacidad de impedir el crecimiento de los granos se atribuye a los elementos de transición temprana como Nb, Mo, Zr, etc.; por otra parte, la facultad de favorecer la nucleación de la fase α -Fe, se obtiene con elementos como el Cu [1]. La combinación de estos efectos, favorece la nanocristalización.

Los metales amorfos son especialmente desarrollados para su utilización como núcleos de transformadores, debido a que sus buenas propiedades magnéticas blandas reducen significativamente las pérdidas en vacío de dichos equipos. Sin embargo, las aleaciones base Fe poseen una importante magnetostricción ($\lambda > 20 \cdot 10^{-6}$). Los materiales nanocristalinos no tienen este problema, debido a que los nanocristales presentan una magnetostricción negativa, por lo que el balance entre la magnetostricción de la matriz amorfa y la de los nanocristales lleva a un valor casi nulo.

Últimamente se han desarrollado aleaciones nanocristalinas con un alto contenido de Fe y sin elementos de transición temprana, lo

que produce altas imanaciones de saturación, cercanas a las obtenidas con materiales tradicionales de FeSi de grano orientado (FeSi GO) y disminuye los costos del material.

En un trabajo anterior hemos presentado una aleación formada a partir de materias primas de baja pureza, lo que implica menores costos de producción y mayor accesibilidad a la materia prima, sin disminuciones significativas en la permeabilidad magnética [2]. Debido a que actualmente el principal uso de estos materiales corresponde a núcleos de transformadores, en el presente trabajo se estudian las pérdidas energéticas en frecuencia, la magnetización de saturación y el campo coercitivo tanto en el material *aq* como bajo la aplicación de recocidos.

Experimental

Las aleaciones se prepararon en un horno de inducción en atmósfera de Ar. Con base en reportes de aleaciones de alta imanación de saturación [3] se sintetizó la aleación de composición $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ a partir de materias primas de baja pureza. Se utilizaron ferroaleaciones industriales: Fe-Si, pureza 97.9; Fe-B, pureza 99.2; Fe-P, pureza 91.5 (% máscicos). La composición química, rica en Fe, se ajustó empleando hierro de construcción con un contenido de C de 0.06% máscico y pureza 99.5% máscico. Para la adición de Cu se utilizó Cu electrolítico. Estos materiales presentan purezas hasta en un 8% inferiores a las reportadas en la fabricación de aleaciones a partir de materia prima comercial [4], [5]. La selección de estas materias primas se basa en su mayor disponibilidad y menores costos respecto de aquellas de mayor pureza, que, en general, deben ser importadas. La elaboración de las cintas se realizó por el método *melt-spinning*. Este método consiste en una rueda de cobre que gira a una velocidad tangencial de

30 m/s sobre la que se eyecta el metal líquido a una presión de 0.17 Bar, a una distancia de 3 mm. Se obtuvieron cintas amorfas de espesores entre 15 y 30 nm y anchos inferiores a 1 mm. Estas cintas fueron luego sometidas a tratamientos térmicos por efecto Joule a fin de obtener muestras nanocristalinas. Los recocidos por efecto Joule se realizan haciendo pasar una corriente a través de la cinta. El paso de la corriente produce un calor proporcional al cuadrado de la intensidad de la corriente aplicada, que será el que genere el tratamiento térmico. La corriente es suministrada por una fuente de corriente programable Kepco, BOP 10-20, que a la vez es monitoreada con la caída de voltaje (V_r) sobre una resistencia patrón (R_p). Se mide asimismo la caída de voltaje en la muestra (V_m) y, dado que la corriente que circula por la resistencia patrón R_p es igual a la que circula por la muestra, la resistencia de la muestra corresponde a $R_m = R_p V_m / V_r$. En el presente trabajo, la corriente utilizada fue incrementándose desde un valor de 0.200 A hasta la fusión del material (> 1 A) a una tasa de crecimiento de 0.005 A/s. En la Fig. 1b se muestra un esquema del sistema utilizado.

Las cintas fueron caracterizadas estructuralmente por difracción de rayos-X (DRX), con un equipo Bruker, D2-Phaser y radiación

de $\text{Cu K}\alpha$.

Tanto los recocidos por efecto Joule como la medición de propiedades magnéticas se realizaron con equipos desarrollados en nuestro laboratorio por medio de instrumentación virtual (IV) (para más detalle, ver [6]). Este tipo de instrumentos consta fundamentalmente de una computadora equipada con un software potente, en el que se programan los diferentes equipos, y de una tarjeta adquisidora de datos, con acondicionamiento de señal. Se necesitan, a su vez, elementos específicos de cada instrumento como ser bobinas sensoras para la medición de propiedades magnéticas (Fig. 1a) y, en el caso del recocido, bornes para conectar la cinta y permitir el paso de la corriente (Fig. 1b). En el laboratorio se utiliza el programa de gestión de instrumentos y procesamiento de datos Labview y la Plataforma para Diseño y Generación de Prototipos, ELVIS II+ (de National Instruments), que posee varias opciones para la adquisición de datos, un generador analógico de funciones (FGEN) con un máximo de generación de onda sinodal de 5 MHz y cinco fuentes de baja potencia (entre fuentes variables y fijas). Para obtener mayores potencias de salida de la ELVIS II+, las señales de voltaje son amplificadas en una fuente programable Kepco, Bop 10-20 de 200W.

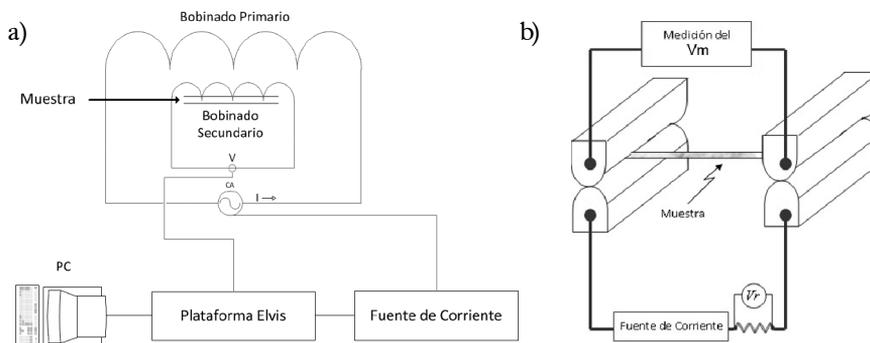


Fig. 1. a) Esquema de IV y del sistema para medición de propiedades magnéticas. b) Esquema del sistema para realizar recocidos por efecto Joule.

Caracterización Magnética

Permeabilidad Magnética. La permeabilidad de las muestras se determinó mediante el método inductivo con dos bobinados, primario y secundario o bobina sensora; esta última se coloca colineal y en el interior de la primaria. A través del primario se aplica el campo magnético alterno ($H_{ac} = 0.58 \text{ A/m}$) y en la bobina sensora se coloca como núcleo la muestra. La señal proveniente del secundario se registra cuando actúa el campo H_{ac} , a frecuencias que van desde 15 kHz a 3 MHz.

Ciclos de histéresis. La medición de los ciclos de histéresis se realizó con un sistema de bobinas similar al anterior. El voltaje proveniente del secundario se integra numéricamente por medio del software LabView, utilizando la regla trapezoidal. A partir de los ciclos, es posible obtener la inducción máxima alcanzada (B_m) con campos de hasta 500 A/m y el campo coercitivo (H_c). Las mediciones se realizaron a distintas frecuencias, desde 10 a 500 Hz.

Pérdidas energéticas. La medición de los ciclos de histéresis permite obtener las pérdidas energéticas del material. La pérdida energética total (P_{tot}) por ciclo a una determinada frecuencia e imanación de saturación puede descomponerse en tres contribuciones (Ec. 1), aplicando un modelo de separación de pérdidas [7].

$$P_{tot} = P_h + P_{Cl} + P_{exc} \quad (1)$$

La pérdida por histéresis, P_h , corresponde a la energía disipada aún bajo excitaciones cuasi estáticas. Esto se debe a que aparecen corrientes de Foucault a causa del movimiento de paredes, que debe superar barreras energéticas provocadas por los centros de anclaje. Los saltos del movimiento de paredes (efecto Barkhausen) generan pulsos de 10^{-9} s, tiempos mucho menores que los períodos de magnetización $1/f$, por lo que la pérdida por

histéresis no depende de la frecuencia. La pérdida clásica, P_{Cl} , depende de la conductividad eléctrica y densidad del material, así como del espesor de la muestra. Se calcula mediante las ecuaciones de Maxwell, considerando que el material no presenta dominios, es decir, es homogéneo desde el punto de vista magnético. La llamada pérdida por exceso, P_{exc} , se relaciona con el movimiento a gran escala de las paredes de los dominios, por lo que depende de la estructura de dominios. De esta forma, los datos pueden ajustarse a un polinomio en la frecuencia, como se expresa en la ecuación 2.

$$P_{tot} = k_0 + k_1 \cdot f + k_2 \cdot f^{1/2} \quad (2)$$

Resultados y discusión

Las muestras sintetizadas sin recocer (*aq*, por sus siglas en inglés: *as quenched*) presentan una permeabilidad relativa a 100 kHz de $\mu_r = (1300 \pm 35) \times 10$; inducción máxima a 500 A/m, $B_{m500} = (1.6 \pm 0.1) \text{ T}$; campo coercitivo a 50 Hz y saturación, $H_{c50} = (11 \pm 0.3) \text{ A/m}$ (valores obtenidos a partir de la realización de ensayos sobre tres muestras y el promedio de los valores medidos).

En la Fig. 2 se presentan los espectros de DRX de la cinta de composición $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ *aq* y con un recocido total. Puede observarse que la muestra *aq* es totalmente amorfa (presenta un halo alrededor de los $2\theta = 45^\circ$) mientras que para la muestra recocida, se detectan los picos correspondientes a las fases $\alpha\text{-Fe(Si)}$ y boruro de hierro (Fe_3B). El tamaño de grano del $\alpha\text{-Fe(Si)}$, determinado por la ecuación de Scherrer, es de 24.5 nm.

Se estudió la variación de la permeabilidad (a temperatura ambiente) en función de los tratamientos térmicos sobre una misma muestra, incrementando la corriente de recocido en 0.02A luego de cada medición. Una vez realizada la medición, se retoma el recocido a

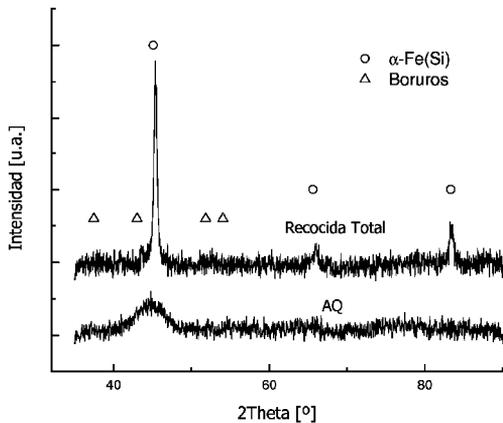


Fig. 2. Espectros de DRX de la muestra *aq* y bajo recocido hasta 1 A.

la misma corriente en que se cortó. La curva obtenida de esta forma (Fig. 3) muestra un amplio rango de corrientes de recocido en el que la permeabilidad es máxima. Se trata de un comportamiento distinto al observado en un trabajo previo (Fig. 3 gráfico insertado, [2]).

El amplio rango de permeabilidad máxima que se encuentra en este caso puede deberse a que el tratamiento al que fueron sometidas las muestras se realizó con una velocidad de calentamiento un 50% menor a la utilizada en el mencionado trabajo anterior [2]. La importancia de la velocidad del recocido en aleaciones de composición similar fue reportada por Guo et al., quienes hallaron una velocidad óptima de calentamiento para mejorar las propiedades magnéticas, a partir de la cual, una velocidad mayor o menor empeoraría dichas propiedades [8].

Puede observarse que hasta una corriente de 0.650 A la permeabilidad sube casi linealmente; a partir de ese recocido, se mantiene a un valor de alrededor de $\mu_r = 26000$, con un máximo de 30000, aproximadamente el doble al de la cinta *aq* ($\mu_r = 13000$) hasta una corriente de 0.950 A. Desde este valor, la permeabilidad baja abruptamente debido a la formación de boruros, como puede observarse en el DRX de la Fig. 2 con la muestra recocida

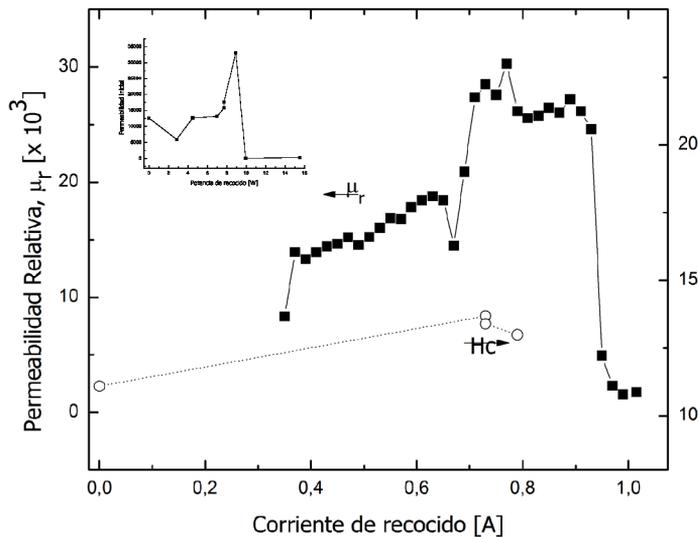


Fig. 3. Variación de μ_r a 100 kHz y del H_c a 50 Hz con el tratamiento térmico en función de la corriente de recocido.

hasta 1 A. El valor máximo observado concuerda con los reportados para cintas producidas a partir de materiales puros [9].

El campo coercitivo (H_c) de la muestra *aq* tiene valores semejantes a los reportados para aleaciones de composición similar [5]. Con los tratamientos térmicos, presenta un leve aumento (Fig. 3). Por su parte, la inducción máxima permanece prácticamente constante en un

valor de $B_m = 1.6$ T. Este resultado es inesperado debido a que la mejora en la permeabilidad magnética usualmente está acompañada de una consecuente disminución del H_c y/o aumento de B_m . Es necesario realizar estudios sobre la resistividad eléctrica de las muestras luego de los tratamientos térmicos, a fin de verificar si este comportamiento se debe a algún aumento en la misma.

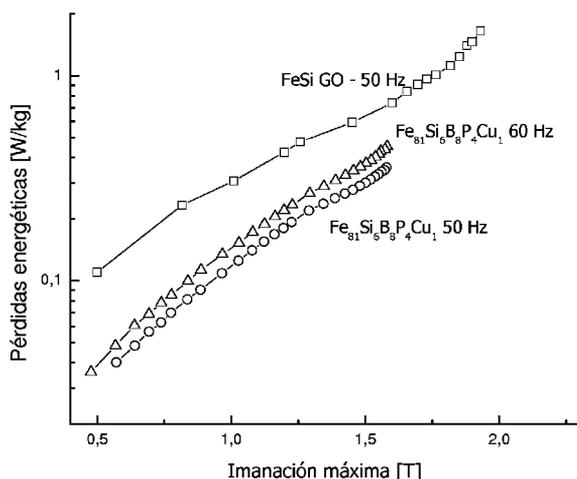


Fig. 4. Imanación máxima de saturación vs. pérdidas energéticas a las frecuencias de 50 y 60 Hz de la aleación *aq* y a 50 Hz del FeSi GO.

Debido a que estos materiales se utilizan principalmente como núcleos de transformadores, en la Fig. 4 se muestra la pérdida energética total (P_{tot}) en función de B_m a valores de 50 y 60 Hz (frecuencias en que la corriente es generada) de la muestra *aq*. Las muestras recocidas ensayadas no han presentado mejoras en el valor de las pérdidas y no se reportan en el trabajo. A modo de comparación, en la Fig. 4 también hemos colocado las pérdidas correspondientes a la aleación de FeSi GO a 50 Hz [4] que corresponde al material magnético blando por excelencia extensamente empleado. Puede observarse que las P_{tot} de la aleación

Fe₈₁Si₆B₈P₄Cu₁ son mucho menores que las del FeSi GO en todo el rango estudiado, alcanzando valores de hasta un 45% menos. Como es de esperarse, las pérdidas de la aleación aumentan con la frecuencia y al aumentar la excitación magnética del material.

La variación de las pérdidas en función de la frecuencia de magnetización se observa en la Fig. 5, para dos valores de inducción máxima (1.4 y 1.6 T). En la figura insertada superior se muestra el ajuste de la curva con el modelo de separación de pérdidas. Un análisis de las componentes de la pérdida total (Fig. insertada inferior) permite observar que las

P_{Cl} y P_{Exc} no representan un porcentaje importante hasta los 200 Hz, siendo el principal aporte el de P_{h} . A partir de este valor, la pérdida por corrientes parásitas, P_{Cl} , constituye la mayor contribución a las pérdidas energéticas totales.

Por otra parte, en el rango de frecuencias estudiado, la P_{Exc} implica un valor inferior al 15% del total, lo que podría indicar una estructura fina de los dominios magnéticos [10].

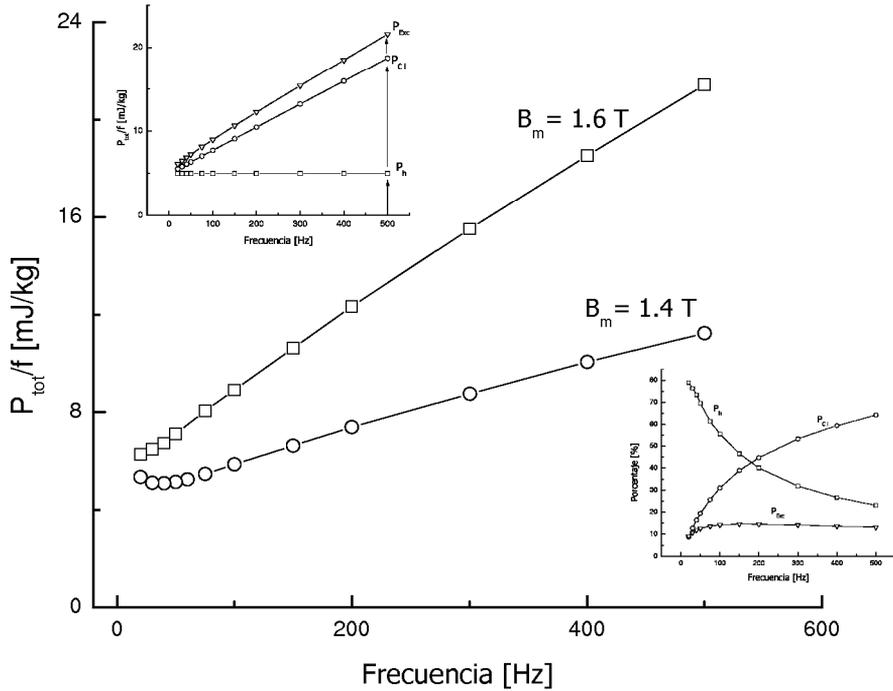


Fig. 5. Pérdidas totales por ciclo para la aleación a distintas B_m . Fig. insertada superior: separación de las pérdidas para $B_m = 1.6$ T. Se indican las diferentes contribuciones de pérdidas magnéticas. Fig. insertada inferior: contribución porcentual de cada componente.

Conclusiones

La aleación $\text{Fe}_{81}\text{Si}_6\text{B}_8\text{P}_4\text{Cu}_1$ sintetizada a partir de materiales de muy baja pureza presenta excelentes propiedades magnéticas. Las bajas pérdidas magnéticas mejoran las obtenidas por el FeSi GO.

Es posible ajustar un modelo de separación

de pérdidas energéticas, a fin de observar la contribución de los distintos componentes. Se detecta que hasta valores cercanos a 200 Hz la pérdida por histéresis implica el mayor aporte. A partir de este valor, la pérdida clásica contribuye el aporte más significativo a las pérdidas totales.

Con el recocido realizado a estas cintas se

observa un aumento importante en la permeabilidad, hasta valores semejantes a los reportados para aleaciones sintetizadas con materiales puros. Sin embargo, los recocidos no generan mejoras en la inducción máxima ni en el campo coercitivo que aumenta levemente.

Es necesario continuar investigando, a fin de corroborar si es posible encontrar un tratamiento térmico óptimo para estos materiales, sintetizados a partir de materias primas de baja pureza, que puedan mejorar las ya bajas pérdidas que posee el material sin recocido (*aq*).

Referencias bibliográficas

1. Yoshizawa, Y., Oguma, S., Yamauchi, K.: New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *Journal of Applied Physics*, 64 (1988) 6044-6046.
2. Gamarra, S., Marta, L., Berejnoi, C., Moya, J.: Estudios estructurales y magnéticos de la aleación nanocristalina $Fe_{81}Si_6B_8P_4Cu_1$ de bajo costo. Investigación en Facultades de Ingeniería del NOA (2013).
3. Makino, A., Men, H., Kubota, T., Yubuta, K., Inoue, A.: FeSiBPCu nanocrystalline soft magnetic alloys with high Bs of 1.9 Tesla produced by crystallizing hetero-amorphous phase. *Materials Transactions*, 50 (2009) 204-209.
4. Urata, A., Matsumoto, H., Yoshida, S., Makino, A.: Fe-Si-B-P-Cu Nanocrystalline Alloy Ribbons With High Saturation Magnetic Flux Density Prepared Using Industrial Materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 47, 10 (2011) 3177-3179.
5. Zhang, Z., Sharma, P., Makino, A.: Role of Si in high Bs and low core-loss $Fe_{85.2}B_{10-x}P_4Cu_{0.8}Si_x$ nano-crystalline alloys. *Journal of Applied Physics*, 112 (2012) 103902-1-8.
6. Moya, Javier A., Gamarra Caramella, S., Berejnoi, C.: Desarrollo de un sistema para la caracterización de materiales magnéticos blandos a partir de la Instrumentación virtual. *Cuadernos de la Facultad de Ingeniería e Informática*, 6 (2011) 45-56.
7. Bertotti, G.: General Propierties of Power Losses in Soft Ferromagnetic Materials. *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 24, 1 (1988) 621-630.
8. Guo, M., Wang, Y.G., Miao, X.F.: Effect of heating rate on the microstructural and magnetic properties of nanocrystalline $Fe_{81}Si_4B_{12}P_2Cu_1$ alloys. *J. Mater. Sci.*, 46 (2011) 1680-1684.
9. Kubota, T., Makino, A., Inoue, A.: Low core loss of $Fe_{85}Si_2B_8P_4Cu_1$ nanocrystalline alloys with high Bs and B800. *Journal of Alloys and Compounds*, 509S (2011) S416-S419.
10. Lavorato, G.C., Fiore, G., Tiberto, P., Baricco, M., Sirkin, H., Moya, J.A.: Structural and magnetic properties of $Fe_{76}P_5(Si_{0.3}B_{0.5}C_{0.2})_{19}$ amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds* (2011).

Recibido: agosto de 2014
Aceptado: octubre de 2014