

Diseño de Aleaciones Nanoestructuradas Magnéticas Blandas

Javier A. Moya¹, Soledad Gamarra Caramella¹, Carlos Berejnoi²

Resumen

Las propiedades magnéticas blandas de aleaciones nanocristalinas son evaluadas utilizando un modelo obtenido de la literatura, conjuntamente con un estudio estructural y magnético de algunas aleaciones de producción propia. Se analiza la influencia de los distintos parámetros en dichas propiedades con la intención de obtener información para diseñar materiales nanocristalinos ferromagnéticamente blandos con mejores características. El análisis determina que el tamaño de grano será fundamental para lograr un bajo campo coercitivo; para lograr una disminución mayor en dicho parámetro, se deberá trabajar sobre las anisotropías uniaxiales y, entre ellas, la magnetoelástica que básicamente depende de la composición química de la aleación. El empleo de la nanotecnología es una herramienta muy eficaz para lograr materiales energéticamente más eficientes.

Palabras clave: materiales magnéticos blandos, nanocristales, aleaciones metálicas amorfas

1. Introducción

Los vidrios metálicos son aleaciones metálicas con una estructura desordenada a escala atómica, semejante al vidrio (i.e., no son cristalinos). Esto se logra enfriando la aleación desde el estado líquido y actuando sobre: 1) la composición química de la aleación, incluyendo elementos que obstaculicen la cristalización como el B, el P, y en ciertas cantidades el C y el Si, y 2) utilizando elevadas velocidades de enfriamiento que limitan el movimiento atómico de manera de «congelar» la estructura

amorfa del líquido. En el año 1967, en los laboratorios del CalTech (EEUU), se obtiene el primer vidrio metálico ferromagnéticamente blando de composición química $\text{Fe}_{83}\text{P}_{10}\text{C}_7$ (%at.), con una imanación de saturación de unos 0.7 T y un campo coercitivo de ~ 240 A/m [1] despertando el interés de científicos ante la posibilidad de obtener magnetismo en un sistema desordenado. En 1969, se logra un hito importante al producir el material final en forma de cintas de varios metros de longitud con el empleo de la técnica de enfriamiento rápido denominada *melt-spinning* lo que llevó a estos

¹ Grupo Interdisciplinario en Materiales-IESIING, Fac. de Ingeniería, Universidad Católica de Salta, INTECIN UBA-CONICET, Campo Castañares s/n, Salta (A4402FYP), Argentina. jmoya@ucasal.net.

² Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta, Av. Bolivia 5150, Salta (4400) Argentina

Artículo publicado en el libro de actas del I Congreso Argentino de Ingeniería, CADI 2012. Mar del Plata, Argentina, 8 al 11 octubre 2012.

materiales definitivamente a su uso industrial [2]. Con la mencionada técnica, se logran velocidades de enfriamiento del orden de los 10^6 K/s.

En 1971, la compañía Allied Chemical (EEUU) inicia la actividad productiva de estos nuevos materiales con la cinta amorfa comercial Metgals® 2826 ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$). En 1974, investigadores de la misma compañía, publican y patentan el primer trabajo sistemático realizado en varias aleaciones amorfas ferromagnéticas [3] y, en 1982, son instalados en EEUU los dos primeros transformadores con núcleo amorfo (AMDT, de sus siglas en inglés, *Amorphous Magnetic Distribution Transformers*) realizados cada uno de ellos por General Electric y por la Westinghouse Electric [4] con una aleación de Fe-Si-B. Una de las más grandes ventajas que tienen los AMDT es su bajísima pérdida en vacío, que logran reducir en un 80% respecto de los transformadores tradicionales, disminuyendo en forma significativa tanto el consumo eléctrico como el calor disipado por la unidad. Además, los AMDT pueden ser usados tanto para baja frecuencia como para alta ($\sim 100\text{kHz}$). Para esta última aplicación se logra una disminución considerable de peso con respecto a los transformadores de Ferrita.

La investigación en estos nuevos materiales marcó otro hecho importante en 1988 cuando un grupo de la Hitachi Metals desarrolló la aleación nanocristalina-amorfa $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$, FINEMET™ [5]. Se trata de sistemas con estructuras nanocristalinas que poseen granos ferromagnéticos de dimensiones comprendidas entre 10 y 20 nm inmersos en una matriz amorfa también ferromagnética. La forma más tradicional de sintetizarlas es obtener inicialmente la aleación en estado amorfo (con el método de *melt-spinning*, por ejemplo) y luego someterlas a un recocido a temperaturas de alrededor de 480 a 580 °C que produzca la cristalización parcial estructura amorfa inicial. En una primera etapa, los átomos de Cu se agrupan en

pequeños *clusters* que actuarán como centro de nucleación de los nanogranos. Seguidamente, se produce la nanocristalización de la fase ferromagnética blanda (por ej. el α -Fe). Temperaturas mayores de recocido provocarán la cristalización masiva de la muestra con fases paramagnéticas o ferromagnéticamente duras que destruirán las buenas propiedades magnéticas blandas.

Los parámetros típicos que definen a un material magnético blando son: bajo campo coercitivo, H_c , alta imanación de saturación, M_s , alta permeabilidad, μ , sobre todo en alta frecuencia, y baja magnetostricción, λ . Tanto el campo coercitivo como la permeabilidad están principalmente gobernados por anisotropías magnéticas. Las aleaciones metálicas amorfas poseen una anisotropía magnetocristalina de dos a tres órdenes de magnitud más baja que los materiales cristalinos tradicionales siendo esta la principal razón de sus excelentes propiedades magnéticas blandas. La imanación de saturación de las aleaciones amorfas suele ser un poco más baja que la de los materiales tradicionales, entre 0.7 y 1.4 T (contra 2.0 y 2.3 T de las aleaciones FeSi y FeCo tradicionales). La resistividad eléctrica es de un orden de magnitud superior a la de su contraparte cristalina, haciendo de estos materiales aptos para su uso en alta frecuencia por sus bajas pérdidas en corrientes parásitas, compitiendo en este último rango con las ferritas, con la ventaja de poseer una significativamente mayor imanación de saturación (para las Ferritas, $M_s = 0.25$ a 0.5T). Para el caso de los materiales nanocristalinos, éstos mejoran las propiedades de su precursor amorfo ya que muestran una mayor imanación de saturación que se acerca en la actualidad a los 1.9 T, una magnetostricción que puede ser nula y extremadamente baja fuerza coercitiva.

En este trabajo, presentamos un estudio sobre el diseño de aleaciones nanocristalinas

ferromagnéticamente blandas a partir de un estudio de algunas aleaciones de fabricación propia. Se pretende dar una visión general y acotada del tema que permita a ingenieros e investigadores comprender la problemática.

2. Materiales y métodos

El material utilizado para nuestros estudios consiste en tres aleaciones nanocristalinas

de nuestra producción y una cuarta aleación recientemente obtenida de la bibliografía, F2 (ver Tabla 1). Nuestras muestras fueron producidas en estado amorfo por la técnica de enfriamiento rápido de *melt-spinning* en forma de cintas con una sección de $1 \times 0.03 \text{ mm}^2$, y sometidas a un recocido de 1 hora a temperatura de $540 \text{ }^\circ\text{C}$ para lograr la cristalización parcial.

Tabla 1. Aleaciones estudiadas. Tr: temperatura de recocido, Hc: campo coercitivo.

Nombre	Composición [%at.]	Tr [$^\circ\text{C}$]	Hc [A/m]	Ref.
F1	$\text{Fe}_{76.8}\text{B}_{19.2}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$	540	17 ± 3	Sin publicar
FS	$\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$	560	1.3 ± 0.3	[6]
FSA	$\text{Fe}_{71.5}\text{Si}_{13.5}\text{Al}_2\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$	535	0.5 ± 0.2	[6]
F2	$\text{Fe}_{84}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_1$	430	5.1	[7]

Los estudios estructurales fueron realizados mediante las técnicas de difracción de rayos-X (radiación de Cu Ka) y de espectroscopía Mössbauer (con fuente de ^{57}Co en Rh). El campo coercitivo fue obtenido de ciclos de histéresis cuasiestáticos obtenidos mediante el método inductivo.

Se sabe que el campo coercitivo está determinado por:

$$H_c = p_c \langle K \rangle / M_s \quad (1)$$

donde p_c es una constante adimensional con un valor cercano a 0.2 para nuestros materiales [8] y $\langle K \rangle$ es la constante de anisotropía total efectiva. La anisotropía total tiene las contribuciones de la anisotropía magnetocris-talina K_1 y de otras anisotropías uniaxiales K_u [9]:

$$\langle K \rangle = \sqrt{\langle K_1 \rangle^2 + \sum_i K_u^2} \quad (2)$$

En la Ec. (2), $\langle K_1 \rangle$ es la llamada anisotropía magnetocrystalina aleatoria. La regla clásica de dependencia del Hc con el tamaño de

grano, D, establece una relación de proporcionalidad inversa entre ellos, de manera tal que para tamaños de grano nanométricos, el Hc debería sufrir un incremento importante. Sin embargo, se ha encontrado un comportamiento diverso para $D < \sim 40 \text{ nm}$ que es explicado mediante el modelo de la anisotropía aleatoria, y puede ser evaluada según distintos modelos siendo el más simple el de Herzer [10]:

$$\langle K_1 \rangle = v_{cr}^2 \cdot K_1^4 D^6 / A_{cr}^3 \quad (3)$$

En donde v_{cr} es la fracción volumétrica de fase cristalina presente en el material (i.e., nanocristales), K_1 la anisotropía magnetocrystalina de la fase cristalina, D el tamaño de grano de los nanocristales y A_{cr} es la constante de interacción de canje que depende de cada material y vale entre 1 y $2 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ en nuestras aleaciones [11].

Dentro de las anisotropías uniaxiales, la más común es la anisotropía magnetoelástica que está dada por:

$$Ku^{el} = 2/3 |\lambda_{tot} \cdot \sigma_i| \quad (4)$$

Siendo σ_i el valor de las tensiones (mecánicas) interiores y λ_{tot} la constante de magnetostricción del material que puede ser evaluada en forma simple por:

$$\lambda_{tot} = v_{cr} \lambda_{cr} + (1 - v_{cr}) \lambda_{am} \quad (5)$$

En donde λ_{cr} y λ_{am} son las constantes de magnetostricción de la fase cristalina y amorfa respectivamente.

Incorporando las Ecs. (2) a (5) en la Ec. (1) podemos obtener el valor del campo coercitivo, Hc, con muy buena precisión, siendo las variables del sistema: K_1 , λ_{cr} , λ_{am} , v_{cr} , y D. El valor de las tensiones internas s será establecido en 1.5 MPa, valor válido para cuando el material está relajado [12].

Limitaciones del Modelo: al realizar la variación Hc (v_{cr}) del material supondremos: 1) una composición química fija independiente de v_{cr} (a pesar de que tanto los nanogranos como la matriz amorfa van cambiando de composición química y ello afectará los valores de K_1 como de λ_{cr} y λ_{am}) y 2) que es posible llegar a un 100% de v_{cr} , la fase nanocristalina α -Fe o una solución de ella (esto no será cierto ya que dependiendo de las distintas energías de activación, a una cierta Tr se produce la cristalización masiva en donde precipitan boruros u otros compuestos).

3. Resultados

En la Fig 1 se muestran los gráficos de la difracción de R-X en las aleaciones nanocristalinas y son comparados con el

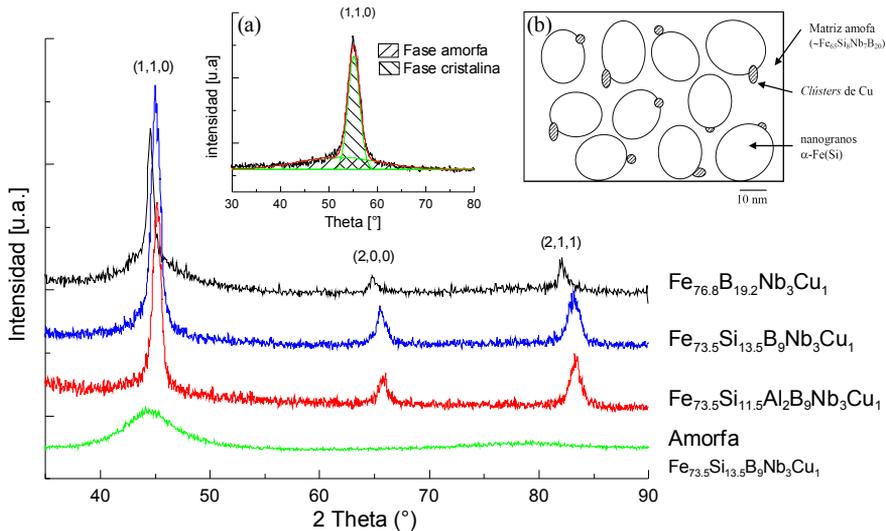


Figura 1. Difractograma de rayos-X para una muestra amorfa y las nanocristalinas. En los gráficos insertos: (a) ejemplo de un ajuste del pico (110), (b) Representación de la microestructura de la aleación Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁.

difractograma de un amorfo. Los picos de las aleaciones nanocrystalinas corresponden a la fase α -Fe o una solución sólida de ésta. En el gráfico inserto se ha colocado un ejemplo de ajuste del pico (110) en donde se observan las contribuciones de las fases amorfas y nanocrystalinas. Mediante el ajuste de los picos (110), (200) y (211) se obtuvo el tamaño de grano aplicando la fórmula de Scherrer. Asimismo, se obtuvo el valor del parámetro de red de los nanogranos a fin de determinar la composición química de los mismos (es decir, si se trata de α -Fe puro o una solución). Para el caso de la aleación F1, el tamaño de grano resultó en un valor de 12 ± 1 nm, mientras que el parámetro de red, a , fue de 2.870 \AA que corresponde al α -Fe puro. Sabemos que el α -Fe tiene una constante magnetocrystalina $K_1 = 47 \text{ kJ/m}^3$ y una constante de magnetostricción, $\lambda_{cr} = -4.4 \times 10^{-6}$ [13]. Son escasos los datos del valor

de la constante de magnetostricción de la fase amorfa que aparecen en la bibliografía; sin embargo, ésta puede ser aproximada al valor de $\lambda_{am} = 22 \times 10^{-6}$ de acuerdo a estudios previos y correspondencia con materiales similares y sin introducir error significativo en nuestro propósito [11,14,15]. El valor de la magnetización a saturación adoptado para esta aleación fue de $M_s = 1.4 \text{ T}$ [16] y $A_{cr} = 2 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ (valor del Fe puro). En la Fig. 2 se grafica el comportamiento del H_c en función de v_{cr} (Ec. (1)) para esta aleación, teniendo como parámetro el tamaño de grano. En ella se puede observar la fuerte dependencia del H_c con el D siendo éste el parámetro más importante a controlar en el material, al menos hasta cierto punto. Para el caso de la aleación F1, con un H_c de $17 \pm 3 \text{ A/m}$, y D de $\sim 12 \text{ nm}$, tendríamos un $v_{cr} \sim 30\%$, valor que está de acuerdo con lo reportado en una aleación similar [17].

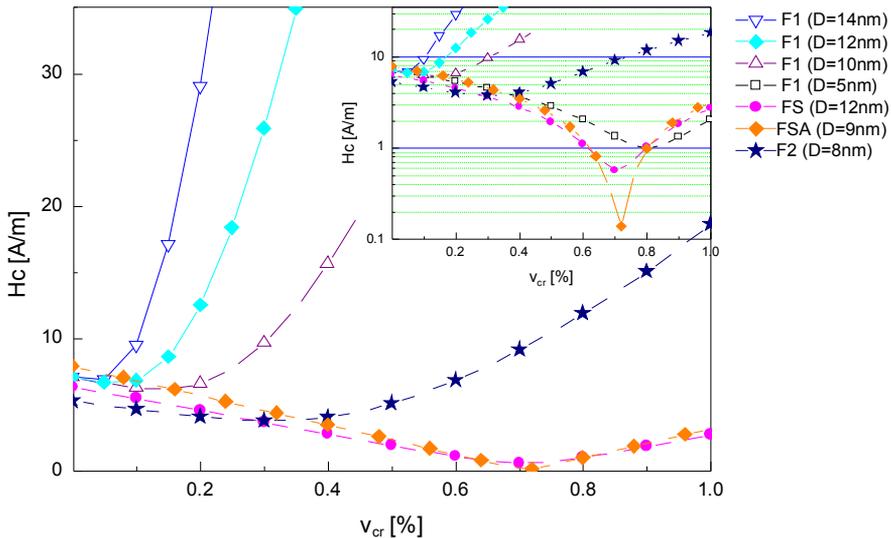


Figura 2. Comportamiento del H_c en función de v_{cr} según Eq. (1). Los símbolos llenos identifican las aleaciones estudiadas; los símbolos huecos simbolizan aleaciones hipotéticas. Inserto: gráfico a escala logarítmica en donde se aprecian las importantes variaciones a pequeños valores del H_c .

Una de las posibilidades para reducir el valor del Hc de nuestra aleación será, pues, actuar disminuyendo el valor de D. Al igual que en la metalurgia clásica, el D de los nanocristales dependerá de la velocidad de calentamiento durante el recocido de cristalización, V_r , y de la temperatura final del mismo, Tr: cuanto mayor sea V_r , menor será el D y cuanto mayor la Tr, mayor será el D. De la Tr, también dependerá la fracción de fase cristalina. Por tal motivo, con los tratamientos térmicos convencionales llegamos a una solución de compromiso no pudiendo controlar el tamaño de grano y la fracción cristalina a la vez. El valor $D \sim 12$ nm de nuestros nanogranos es un valor aceptable y de difícil modificación por métodos tradicionales; para disminuir el Hc deberemos actuar sobre otro factor importante que es la anisotropía magnetocristalina K_1 de los nanogranos de α -Fe.

Las aleaciones FINEMET logran ese propósito con el agregado de Si a la aleación amorfa inicial y que, una vez nanocristalizada, se reparte entre la fase amorfa y la nanocristalina. El Si cumple con varios objetivos: I) es un elemento eficiente para disminuir la K_1 del Fe, II) incrementa la resistencia eléctrica de la aleación reduciendo las corrientes parásitas cuando se trabaja en frecuencia, III) contribuye a la capacidad de formación de una aleación amorfa precursora de la nanocristalina, por lo que es posible reducir el contenido de B que es perjudicial para la Ms, y IV) es económico. Como contrapartida, el Si reduce un poco la Ms. Las aleaciones comerciales FINEMET más utilizadas son las FT-1 y FT-3 de composición química $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ y $Fe_{73.5}Si_{16.5}B_6Nb_3Cu_1$ respectivamente.

En este trabajo, hemos estudiado estructuralmente la aleación FT-1. El difractograma de R-X se encuentra en la Fig. 1 y de su análisis se obtiene que la aleación está compuesta por nanogranos de igual tamaño que

la aleación F1 (12 ± 1 nm) compuestos de solución sólida α -Fe(Si) con un contenido de 19% de Si en los nanogranos. Del análisis del espectro obtenido por la técnica de Mössbauer (según las fracciones de área relativas a los distintos sitios del Fe en la celda DO3; para mayor información acerca del tipo de ajuste ver Ref. [18]), se corrobora este contenido de Si en la aleación cristalina y, además, se obtiene una fracción volumétrica cristalina $v_{cr} = 0.57$ (empleando la técnica de [11]). Asimismo, fue posible deducir la composición química de la matriz amorfa remanente resultando en $Fe_{65}Si_8Nb_7B_{20}$. Para un contenido de 19% Si, la K_1 del α -Fe(Si) baja drásticamente al valor de 7000 J/m^3 y el valor del λ_{cr} para dicha composición resulta de la bibliografía en -7×10^{-6} [19]. En nuestro caso, un ajuste con nuestros valores (Hc, v_{cr} y D) da un $\lambda_{cr} = -7.5 \times 10^{-6}$. En la Fig. 2 se muestra el comportamiento del Hc en función de v_{cr} .

El valor de K_1 y del D de la aleación anterior llevan el valor promedio del $\langle K_1 \rangle$ a $\sim 2 \text{ J/m}^3$. Este valor resulta muy pequeño y ulteriores reducciones no afectarán en un mejoramiento del Hc; entonces, entran en juego las anisotropías magnetoelásticas de la aleación a través de las constantes λ_{cr} y λ_{am} . Los granos de α -Fe(Si) con contenido de Si mayor que 14% presentan un valor negativo de l_{cr} , mientras que el amorfo base FeSiB presenta un valor positivo de λ_{am} . De acuerdo con la Ec. (5), es posible obtener una $l_{tot} = 0$ ya sea ajustando los valores de λ_{cr} y/o λ_{am} o la v_{cr} . El diseño de una óptima aleación se torna complicado por la interdependencia entre el contenido de soluto de los nanocristales de α -Fe (y por lo tanto, de los valores de K_1 y del l_{cr}) y la v_{cr} que a la vez dependen de la Tr. Un logro de diseño fue la aleación comercial FT-3 que presenta una $\lambda_{tot} = 0$ con un aumento del 3% de contenido de Si en detrimento del de B y, como consecuencia, una pequeña disminución de la Ms. Otra posibili-

dad de diseño puede hacerse ajustando la λ_{cr} del α -Fe(Si) con el agregado de un segundo elemento soluble en los nanogranos, como el Al. El efecto del Al será modificar las constantes λ_{cr} y λ_{am} ya que la constante K_1 no presentará grandes cambios (el efecto del Al es similar al del Si en este rango de composiciones). En 1998 realizamos varias aleaciones tipo FINEMET con el agregado de Al que fueron reportadas por primera vez en [6] y, seguidamente, por Tate *et al.* [20] y, más recientemente, en [21,22,23]. El difractograma presentado en la Fig.1 corresponde a la aleación $Fe_{71.5}Si_{13.5}Al_2B_9Nb_3Cu_1$ (FSA) y no presenta diferencias sustanciales con los de las otras aleaciones, salvo por un nuevo corrimiento de los picos. El agregado de Al en la celda del α -Fe produce un incremento del parámetro de red. Es decir que la red del α -Fe(Si,Al) sufrirá un incremento por la presencia del Al y una disminución por la presencia del Si por lo que no es posible determinar la cantidad de Si y de Al presentes en los

nanocristales sólo por esta técnica (es posible determinar la cantidad de Si y de Al con la ayuda combinada de la espectroscopía Mössbauer, como en [11], pero ello está fuera del alcance de este trabajo). El espectro Mössbauer de esta aleación puede verse en la Fig. 3; de los ajustes se puede obtener el contenido total de soluto (Si+Al) en la solución del α -Fe resultando ser de 19.8% y el $v_{cr} = 0.68$. En este caso, procediendo de la misma manera que con la aleación FS, determinamos una $\lambda_{cr} = \sim -8.4 \times 10^{-6}$, que será un dato a comprobar en futuros trabajos ya que carecemos de referencias bibliográficas. Con estos datos construimos la curva $H_c(v_{cr})$ para la muestra FSA también presente en la Fig. 2 en donde se aprecia una sensible mejora en el valor del campo coercitivo. Nótese que unos nanogranos de composición semejante a la aleación comercial SENDUST ($Fe_{85}Si_{26.5}Al_{5.5}$ % at.) con un $K_1 = \lambda = 0$ no sería efectivo ya que la magnetostricción no estaría contrabalanceada por la matriz amorfa.

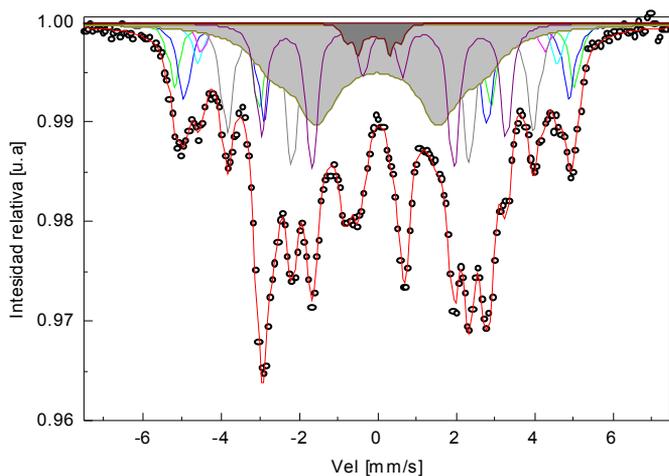


Figura 3. Espectro Mössbauer de la muestra FSA. Los cinco sextetos con fondo blanco corresponden a los distintos sitios cristalinos del Fe en la celda DO3. El ajuste con fondo gris corresponden a la fase amorfa ajustada con dos sextetos con un valor grande de ancho de línea, $G = 1.38$ mm/s, [18]. Los círculos blancos son los datos experimentales.

Finalmente, incorporamos también un análisis de las últimas aleaciones nanocristalinas que están siendo investigadas en la literatura, destacando entre ellas la de mayor imanación de saturación con el agregado de Co, $(\text{Fe,Co})_{87}(\text{C}_1\text{B}_7)_{13}$ (con $M_s = 1.86\text{T}$) [24], la $\text{Fe}_{84.8}\text{B}_8\text{P}_6\text{Cu}_{1.2}$ (con $M_s = 1.78\text{T}$) [25] y la que analizaremos, desarrollada por Fan *et al.*, $\text{Fe}_{84}\text{B}_{10}\text{C}_6\text{Cu}_1$ (con $M_s = 1.78\text{T}$) [7]. Básicamente, esta aleación es muy similar a la F1 en el sentido que posee nanogranos de α -Fe y una matriz amorfa rica en Fe y B. El principal logro de estas nuevas aleaciones consiste en el gran porcentaje de hierro presente en una aleación amorfa (que luego formará un nanograno rico en Fe) logrando un gran aumento de la M_s y con un reducido D. En la Fig. 2 hemos representado la curva $H_c(v_{cr})$ también de esta aleación a partir de los datos de la bibliografía. Comparada con nuestra aleación F1, la de Fan *et al.* posee un H_c de casi un orden de magnitud menor y ello es consecuencia casi directa del tamaño de grano de la aleación F2.

4. Conclusiones

Con un modelo simple se ha demostrado la importancia del tamaño de grano, del valor de las constantes de las anisotropías cristalina y magnetoelástica de la fase cristalina y de la amorfa, y su importancia en el diseño de aleaciones nanocristalinas ferromagnéticamente blandas.

En una primera etapa, lo más efectivo para reducir el H_c es reducir el D. Esto puede lograrse hasta cierta medida con tratamientos térmicos específicos o investigando en los llamados métodos no convencionales (como Joule heating [26] o Flash annealing [27]). No siempre será posible reducir a voluntad el D por lo que debemos actuar, como segunda medida, disminuyendo la constante de anisotropía K_1 del nanocristal de α -Fe. Ello se logra incorpo-

rando otros elementos como el Si, el Al o el Co, por ejemplo. Finalmente, se puede trabajar sobre las constantes de magnetostricción (anisotropía magnetoelástica) de manera de anular las acciones opuestas de las fases nanocristalinas y amorfas. La incorporación de elementos, como los mencionados anteriormente, inciden en esta última propiedad, pudiendo obtenerse muy buenos resultados con un adecuado diseño.

Estas consideraciones podrán ser utilizadas también a la hora de fabricar materiales magnéticos nanocristalinos con materia prima comercial, eligiendo los elementos económicamente disponibles en la región.

Es notable destacar el avance en materia de estos nuevos materiales magnéticos si se compara los valores de M_s y H_c de las últimas aleaciones mencionadas de las Refs. [25] y [7], ambas nanocristalinas, con el primer vidrio metálico ferromagnético obtenido en 1967 (mencionado en la Introducción, ref. [1]) ya que todos los casos poseen un contenido casi idéntico de Fe y de elementos inductores de la amorfización. El progreso fue debido a la manipulación de la materia en el orden de la nanoescala.

5. Referencias bibliográficas

- [1] P. Duwez, J. Appl. Phys. 38 (1967) 4096.
- [2] R. Pond, R. Maddin, Trans. Metall. Soc. AIME 245 (1969) 2475–2476.
- [3] H.S. Chen, D.E. Polk, Novel Amorphous Metals And Amorphous Metal Articles, U.S. Patent 3.856.513, 1974.
- [4] N. DeCristofaro, Materials Research Society Bulletin 23 (1998) 50–56.
- [5] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, J. Appl. Phys. 64 (1988) 6044.
- [6] J. Moya, M.J. García, M. Vázquez, H. Sirkin, Le Journal de Physique IV 08 (1998) Pr2–135–Pr2–138.

- [7] X. Fan, A. Ma, H. Men, G. Xie, B. Shen, A. Makino, A. Inoue, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 07A314.
- [8] G. Herzer, *IEEE Transactions on Magnetics* 25 (1989) 3327–3329.
- [9] K. Suzuki, G. Herzer, J.M. Cadogan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 177-181 (1998) 949–950.
- [10] G. Herzer, *Scripta Metallurgica et Materialia* 33 (1995) 1741–1756.
- [11] J.A. Moya, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 1784–1792.
- [12] M. Tejedor, J. Garcýia, J. Carrizo, L. Elbaile, J. Santos, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 202 (1999) 485–491.
- [13] I.D. Mayergoyz, G. Bertotti, *The science of hysteresis*, Elsevier/Academic Press, Amsterdam, 2006.
- [14] G. Herzer, *Materials Science and Engineering: A* 133 (1991) 1–5.
- [15] A. Celawska-Waniewska, R. Zuberek, P. Nowicki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 157-158 (1996) 147–148.
- [16] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, *Journal of Applied Physics* 74 (1993) 3316.
- [17] I. Škorvnek, C. Kim, J. Kove, P. Švec, R. Sato-Turtelli, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 215-216 (2000) 440–442.
- [18] J.A. Moya, V.J. Cremaschi, H. Sirkin, *Physica B: Condensed Matter* 389 (2007) 159–162.
- [19] A. Zhukov, J. Gonzalez, en: Y. Liu, D.J. Sellmyer, D. Shindo (Eds.), *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, Springer US, Boston, MA, 2006, pp. 1091–1157.
- [20] B.J. Tate, B.S. Parmar, I. Todd, H.A. Davies, M.R.J. Gibbs, R.V. Major, *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 6335.
- [21] I. Todd, B.J. Tate, H.A. Davies, M.R.J. Gibbs, D. Kendall, R.V. Major, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 215-216 (2000) 272–275.
- [22] R. Zuberek, C. Miguel, J. Gonzalez, P. Garcýia-Tello, G.R. Aranda, T. Kulik, H. Szymczak, *Materials Science and Engineering: A* 375-377 (2004) 1173–1176.
- [23] H. Liu, C. Yin, X. Miao, Z. Han, D. Wang, Y. Du, *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 246–249.
- [24] T. Kumakawa, T. Fukuzaki, K. Nishimoto, R. Tamura, *Journal of Physics: Conference Series* 232 (2010) 012009.
- [25] A. Urata, H. Matsumoto, S. Yoshida, A. Makino, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) S431–S433.
- [26] C. Moron, F. Maganto, A. Garcýia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276 (2004) 1417–1418.
- [27] S.H. Yoon, S.B. Kim, H.M. Lee, C.S. Kim, *Journal of Applied Physics* 91 (2002) 2337.