
Efecto Invar en cintas amorfas FeZrBCu

Begoña Silván
Facultad de Ciencia y Tecnología
Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea

Trabajo de Fin de Grado
Grado en Física

Directores:
Patricia Lázpita
Pablo Álvarez

Julio 2015

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo. A mi director, Pablo Álvarez, por la orientación y las explicaciones, pero sobre todo por la motivación y la paciencia que me ha brindado. También a mi directora, Patricia Lázpita, por el seguimiento y supervisión.

Gracias a todos los compañeros de laboratorio que me han ayudado de un modo u otro. A Iñaki Orue, ya que sin su ayuda jamás hubiera conseguido poner en marcha el instrumental del laboratorio. A Andoni Lasheras por sus consejos, y todas esas muestras para poder hacer pruebas. A Aitor Larrañaga por hacer las difracciones de rayos X, y explicarme cómo hacerlas. Y a todos aquellos que se hayan cruzado en mi camino.

También a mis amigos que me han ayudado siempre que han podido. Y sobre todo me han hecho reír.

Y por supuesto, a mis padres, que me han apoyado desde que les di la mala noticia de que quería estudiar física. Y a mi hermano, que ha tenido que aguantarme incluso desde otro país.

Resumen

En 1897 Charles Edouard Guillaume descubrió que las aleaciones hierro-níquel presentaban una expansión térmica prácticamente nula, lo que le mereció el premio Nobel de Física de 1920. A dicha aleación (65 % Fe, 35 % Ni) se le llamó Invar, ya que mantiene las dimensiones invariables con la temperatura. Posteriormente se han descubierto muchos otros materiales que presentan características similares. Entre ellos existen muchos materiales amorfos, y debido a su estabilidad dimensional, se les llama *materiales invares*.

En este trabajo se busca cambiar de forma permanente la temperatura de Curie de las cintas amorfas de material invar. La temperatura de Curie es la temperatura a partir de la cual un material deja de ser ferromagnético y pasa a ser paramagnético. A día de hoy existen estudios en los que se cambia la temperatura de Curie de cintas amorfas invares, pero son cambios temporales. Para cambiar de forma permanente la temperatura de Curie es necesaria una deformación plástica de las muestras que cambien las propiedades magnéticas de las mismas permanentemente debido a los cambios estructurales. Las cintas se deformarán plásticamente aplicando una tensión sobre ellas al tiempo que son calentadas.

Hemos estudiado dos cintas de distinta composición: $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ y $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$. Hemos tratado las cintas termo-mecánicamente y a continuación las hemos analizado. La caracterización estructural la hemos realizado con un análisis rayos X y con un microscopio electrónico de barrido; hemos realizado los ciclos de histéresis de las muestras con un trazador de ciclos (a temperatura ambiente) y con un magnetómetro de muestra vibrante (a baja temperatura); y hemos medido la temperatura de Curie con el magnetómetro. En ambos casos hemos conseguido cambiar la temperatura de Curie de forma permanente, pero sólo en el caso de la $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ depende el cambio del tratamiento recibido: a mayores tensiones aplicadas, más sube la temperatura de Curie. En el caso de la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ la temperatura de Curie baja de igual manera con todos los tratamientos (distintas temperaturas de recocido y tensiones).

Índice general

| | |
|--|-----------|
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1. Fundamentos de magnetismo | 1 |
| 1.1.1. Introducción al magnetismo | 1 |
| 1.1.2. Temperatura de Curie | 3 |
| 1.2. Vidrios metálicos | 3 |
| 1.2.1. Transición vítrea | 4 |
| 1.2.2. Cintas amorfas | 5 |
| 1.2.3. Características de los vidrios metálicos | 5 |
| 1.3. Efecto Invar | 7 |
| 1.3.1. Expansión térmica | 7 |
| 1.3.2. Problema Invar | 7 |
| 1.3.3. Anomalías de materiales invares | 7 |
| 1.3.4. Aplicaciones | 9 |
| 1.4. Cintas amorfas FeZrB(Cu) | 9 |
| 1.5. Objetivos | 10 |
| 2. Técnicas experimentales | 11 |
| 2.1. Tratamiento termo-mecánico | 11 |
| 2.2. Caracterización estructural | 14 |
| 2.3. Caracterización magnética | 15 |
| 3. Resultados y discusión | 18 |
| 3.1. Ciclos de histéresis | 18 |
| 3.2. Tratamientos termo-mecánicos de las cintas | 18 |
| 3.3. Cinta Fe ₈₇ Zr ₆ B ₆ Cu ₁ | 20 |
| 3.3.1. Estructura | 20 |
| 3.3.2. Determinación de la temperatura de Curie | 22 |
| 3.3.3. Ciclos de histéresis | 23 |
| 3.4. Cinta Fe ₈₈ Zr ₈ B ₄ | 24 |
| 3.4.1. Estructura | 24 |
| 3.4.2. Determinación de la temperatura de Curie | 26 |
| 3.4.3. Ciclos de histéresis | 27 |
| 4. Conclusiones y futuros trabajos | 30 |

1 | Introducción

1.1. Fundamentos de magnetismo

1.1.1. Introducción al magnetismo

El magnetismo es un fenómeno físico asociado al movimiento de cargas eléctricas, que incluye campos y fuerzas producidas por los imanes, y que produce fuerzas de atracción o repulsión sobre otros materiales.

A día de hoy, no existen pruebas de la existencia de monopolos magnéticos aislados: los polos magnéticos siempre están unidos en dipolos, cuadripolos o multipolos. Los más simples son los dipolos, donde se encuentran unidos dos polos de igual intensidad p y de signo contrario. Cuando se encuentran separados por una distancia l , tienen un momento magnético $m = pl$. Cuando la distancia l es muy pequeña se habla de dipolos puntuales [1]. La materia está constituida por partículas elementales y moléculas que forman dipolos. Por lo tanto, un material de volumen V está formado por N dipolos que dan lugar a la imanación M :

$$M = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{V} \quad (1.1)$$

El *campo magnético inducido* H puede provenir de diversas fuentes. Se puede crear a partir de una bobina atravesada por una corriente I o mediante un campo eléctrico variable. Los materiales imanados también crean un campo magnético a su alrededor que produce fuerzas sobre otros dipolos o partículas cargadas en movimiento.

Existe una relación entre la imanación M y la intensidad del campo magnético aplicado H , conocida como susceptibilidad magnética χ :

$$\chi = \frac{dM}{dH} \quad (1.2)$$

Dependiendo del valor de χ se pueden diferenciar tres tipos de materiales magnéticos: materiales diamagnéticos ($\chi < 0$), materiales paramagnéticos ($\chi > 0$) y materiales ferromagnéticos ($\chi \gg 0$).

La dependencia de la imanación con respecto a la intensidad de campo magnético, curvas $M(H)$, es lineal en el caso de los materiales diamagnéticos y los paramagnéticos, y de forma $M = \chi H$; pero en el caso de los materiales ferromagnéticos la curva no es tan sencilla (Figura 1.1).

1.1. Fundamentos de magnetismo

La curva para los materiales ferromagnéticos se denomina *ciclo de histéresis* ya que el valor M depende del campo H aplicado con anterioridad. De la curva se obtienen varias características importantes de los materiales:

- *Imanación de saturación (M_s)*: Para valores suficientemente altos de H la imanación M del material se vuelve constante. Esto se debe a que todos los momentos magnéticos m están orientados paralelamente a H . Cuando se obtiene dicho valor M_s se dice que se ha llegado a la saturación magnética.
- *Imanación de remanencia (M_r)*: Cuando el campo magnético H se reduce a cero, el material sigue mostrando cierta imanación M_r .
- *Campo coercitivo (H_c)*: Se le llama así al campo magnético H_c necesario para des-
imanar el material.

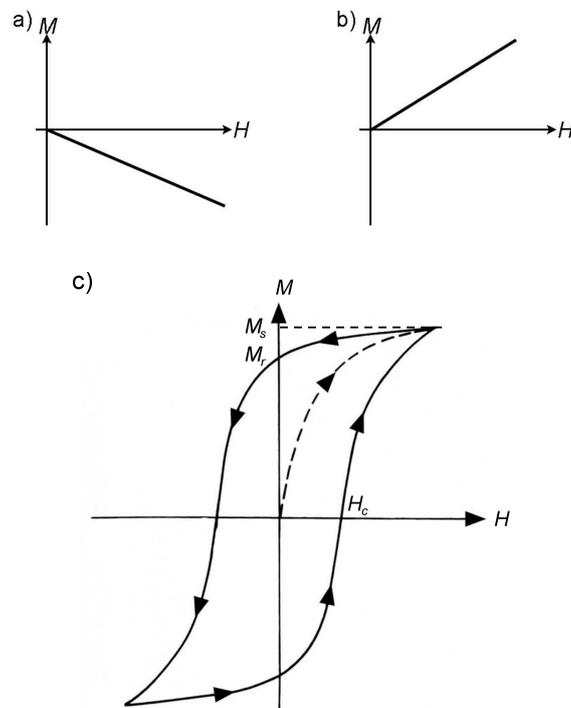


Figura 1.1: Curvas $M(H)$ para materiales a) diamagnéticos, b) paramagnéticos y c) ferromagnéticos

Atendiendo al valor del campo coercitivo se pueden distinguir dos tipos de materiales ferromagnéticos: los materiales blandos con un campo coercitivo pequeño ($H_c \approx 0,001-1$ A/m), y los duros, con un campo coercitivo superior ($H_c \approx 10 - 1000$ kA/m) (Figura 1.2). Los materiales duros requieren un campo magnético mayor que los blandos para llegar a la saturación [2].

En los materiales ferromagnéticos los dipolos están agrupados en dominios magnéticos, zonas donde todos los dipolos están alineados.

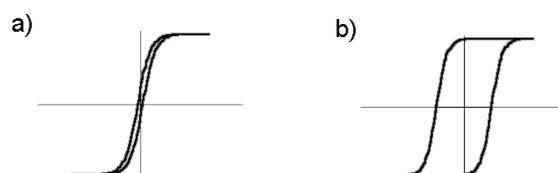


Figura 1.2: Ciclos de histéresis de materiales ferromagnéticos *a)* blandos y *b)* duros.

Los materiales magnéticos blandos son aquellos fáciles de imanar y desimanar. En este tipo de materiales, los dominios tienen facilidad para reorganizarse y alinearse con el campo magnético. Las paredes entre los dominios -zonas donde los dipolos cambian de orientación- se deforman o desplazan, creciendo así los dominios con orientación paralela al campo magnético a expensas de dominios con una orientación diferente. Los materiales magnéticos duros, son más difíciles de imanar y desimanar por la resistencia que opone el material a la reorientación de los dipolos.

1.1.2. Temperatura de Curie

Los materiales ferromagnéticos presentan una imanación M en la ausencia de un campo magnético. Esta imanación se debe a la interacción magnética entre los dipolos del material, y varía con la temperatura (Figura 1.3).

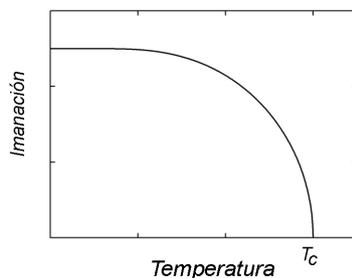


Figura 1.3: Imanación espontánea de un material en función de la temperatura.

La *temperatura de Curie* (T_C) se define la temperatura de transición entre los estados paramagnéticos y ferromagnéticos. El efecto puede ser explicado mediante la teoría de Weiss. Cuando la temperatura aumenta se produce un aumento de la energía térmica mientras que la energía de interacción se mantiene. Al sobrepasar T_C , los momentos magnéticos dejan de estar orientados unos con respecto a otros, y la energía térmica alcanza valores que contrarrestan dicha interacción magnética.

1.2. Vidrios metálicos

Un vidrio metálico es un sólido desordenado (*sólido amorfo*), tomando como estándar de orden un cristal perfecto [3]. Se define como cristal perfecto aquel cuyos átomos o grupos de átomos están dispuestos siguiendo un patrón periódico en tres dimensiones

en un alcance infinito. Por lo tanto, un cristal finito o uno con defectos es un cristal imperfecto. Sin embargo, los defectos de un sólido amorfo son más drásticos.

Un sólido amorfo es un sólido con desorden topológico, es decir, aquel en el que no existe periodicidad traslacional. Aunque se pueden distinguir grados de desorden, en ningún caso existe orden de largo alcance característico de los cristales.

Hay varias técnicas que pueden ser utilizadas para preparar materiales amorfos: evaporación térmica, pulverización catódica, descomposición de descarga luminiscente, descomposición de vapor química, desecación de gel, deposición electrolítica . . . Una de las más comunes es la del enfriamiento ultrarrápido, que consiste en enfriar la aleación metálica a velocidades superiores a 10^5 K/s [4].

1.2.1. Transición vítrea

Los materiales obtenidos mediante el enfriamiento ultrarrápido suelen denominarse vidrios porque muestran el fenómeno de transición vítrea.

Cuando un líquido es enfriado pueden ocurrir dos cosas: la cristalización puede ocurrir a la temperatura de fusión T_m , o bien el líquido se enfriará por debajo de la temperatura de fusión logrando un líquido *subenfriado* cada vez más denso hasta lograr un vidrio. En el segundo caso, los átomos o moléculas no pueden desplazarse debido a la alta viscosidad, por lo que el sólido mantendrá la estructura del líquido. Los cambios se pueden observar mediante la monitorización del volumen frente a la temperatura (Figura 1.4).

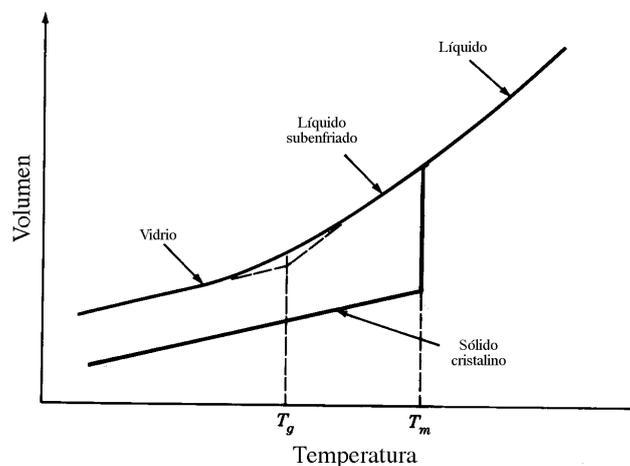


Figura 1.4: Esquema del cambio del volumen frente a la temperatura en un líquido subenfriado.

La cristalización supone un drástico cambio de volumen a la temperatura de fusión T_m , mientras que el vidrio se forma progresivamente. Debido a que la vitrificación es un proceso continuo, la temperatura de transición vítrea T_g no es fácil de definir. Se puede definir como la temperatura que se obtiene extrapolando las líneas de líquido y vidrio, donde obtenemos una temperatura que depende de la historia térmica del líquido, y por lo tanto varía dependiendo de cómo se haya enfriado el material.

Al enfriarse el líquido a diferentes velocidades, se obtendrán estructuras sólidas diferentes (Figura 1.5).

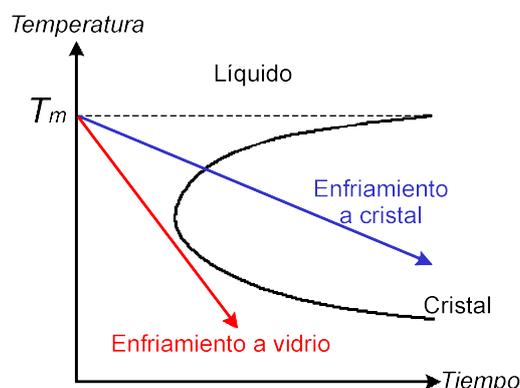


Figura 1.5: En el diagrama se muestran las estructuras sólidas que puede formar el líquido atendiendo a la velocidad de enfriamiento por debajo de la temperatura de fusión T_m .

1.2.2. Cintas amorfas

Las cintas amorfas son materiales con un grosor de unas micras, una anchura de milímetros y una longitud que puede variar desde centímetros a metros. Son muy utilizadas en diversos instrumentos, como pueden ser los núcleos de transformadores o los dispositivos antirrobo.

Se pueden obtener mediante el proceso de torneado en estado de fusión o *melt-spinning*, donde la aleación fundida mediante inducción se expulsa sobre una superficie en movimiento. El enfriamiento se produce a una velocidad aproximada de 10^6 K/s, por lo que la técnica se incluye bajo la categoría del enfriamiento ultrarrápido (Figura 1.6). La cinta se forma al entrar en contacto con la superficie plana en movimiento, generalmente una rueda que puede estar enfriada o no dependiendo de la velocidad de enfriamiento que se requiera. Desde una boquilla se inyecta el líquido a una presión ajustable hacia la rueda y se obtiene una cinta uniforme y continua, de unas pocas micras de grosor y anchura variable.

Las cintas ferromagnéticas de poco grosor muestran características que no se ven en muestras más gruesas. Los efectos de tamaño y de superficie se vuelven más pronunciados cuanto más fina es la cinta. Se aprecian modificaciones en propiedades magnéticas fundamentales, como pueden ser la temperatura de Curie o la imanación de saturación entre otros [4].

1.2.3. Características de los vidrios metálicos

Propiedades mecánicas. Este tipo de materiales no presenta dislocaciones por lo que tienen resistencias y límites elásticos mayores que sus homólogos cristalinos. Los cristales macroscópicos suelen estar formados por granos cristalinos microscópicos cuyas fronteras

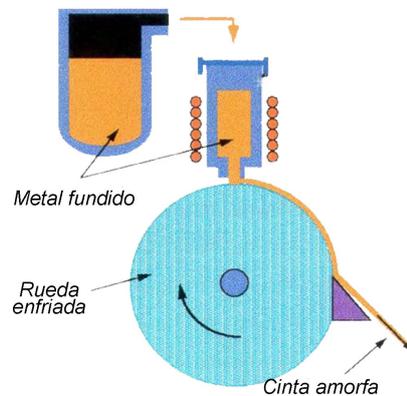


Figura 1.6: Esquema de la técnica de torneado en estado de fusión.

se llaman límites de grano. Como los vidrios metálicos son sólidos con estructura líquida no presentan dichos límites, lo que los hace menos propensos a la corrosión y más resistentes a los impactos.

La falta de dislocaciones los hace poco dúctiles, pero se pueden lograr deformaciones plásticas a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea T_g . A temperaturas muy inferiores a T_g el límite de rotura se encuentra en el mismo punto que el límite elástico, y por lo tanto la deformación plástica no existe, pero a medida que aumenta la temperatura también lo hace la zona plástica (Figura 1.7) [5].

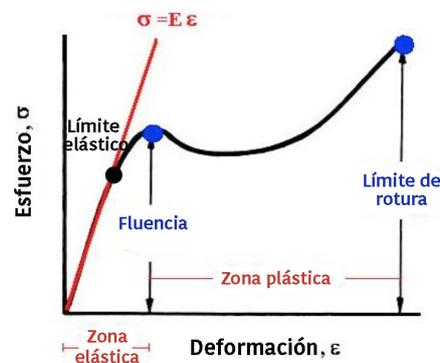


Figura 1.7: Diagrama tensión-deformación para temperaturas cercanas a la T_g .

Propiedades eléctricas y térmicas. La conductividad eléctrica es menor que en los materiales cristalinos por la falta de orden de largo alcance. Sin embargo, cuentan con electrones libres por lo que son conductores tanto eléctricos como térmicos.

Propiedades magnéticas. Al no existir fronteras de grano, los dominios no se anclan en defectos contribuyendo a la movilidad de las paredes de dominios. Por lo tanto

son materiales ferromagnéticos blandos con ciclos de histéresis muy estrechos, fáciles de imanar y desimanar.

La temperatura de Curie varía al aplicar tensiones a la muestra, ya que cambian las distancias interatómicas [6, 7]. La variación en las distancias entre átomos cambia a su vez la interacción magnética entre ellos, y las propiedades magnéticas.

1.3. Efecto Invar

1.3.1. Expansión térmica

Los metales y aleaciones en general aumentan de volumen al aumentar la temperatura. La expansión se mide con el coeficiente de *expansión térmica* α :

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} \quad (1.3)$$

A temperatura ambiente el valor de α ronda $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Los materiales invars son llamados así porque en estado ferromagnético mantienen el volumen prácticamente invariable con el cambio de temperatura. El coeficiente de expansión termal de estos materiales suele ser de $10^{-6} - 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [8].

1.3.2. Problema Invar

Desde el descubrimiento de los invars se ha intentado desarrollar una teoría que explique el origen del efecto invar, al que se llama *Problema Invar*.

El efecto invar se asume de naturaleza magnética, pero no existe una única teoría aceptada sobre su origen. Una de las teorías más aceptadas es la que dio Weiss en 1963 [9]. Esta teoría defiende la existencia de dos estructuras electrónicas γ_1 y γ_2 , ambas fcc pero de parámetros de red cristalina diferentes. Así, la estructura γ_1 se encuentra en estado antiferromagnético y es de menor volumen que la estructura γ_2 en estado ferromagnético. La transición del átomo magnetizado de un estado a otro se da mediante la excitación interna. Esta teoría, sin embargo, parece incompatible con algunos resultados experimentales.

Se han formulado otras teorías, como el modelo de *momento local desordenado*, que se basa en la posibilidad de la alineación antiparalela de espines [10].

1.3.3. Anomalías de materiales invars

Los materiales invars muestran diversas anomalías: en el módulo elástico, en la capacidad calorífica, en la imanación, en la temperatura de Curie, etc.

El coeficiente de expansión térmica varía con la proporción de níquel en el material invar FeNi (Figura 1.8), hallándose en el mínimo para una concentración de níquel del 36% (FeNi36, $\alpha \approx 1,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

La temperatura también hace variar el coeficiente de expansión térmica (Figura 1.9). A temperaturas inferiores a la temperatura de Curie, la expansión térmica es prácticamente nula e incluso negativa. Se debe a la interacción entre la vibración de la red

1.3. Efecto Invar

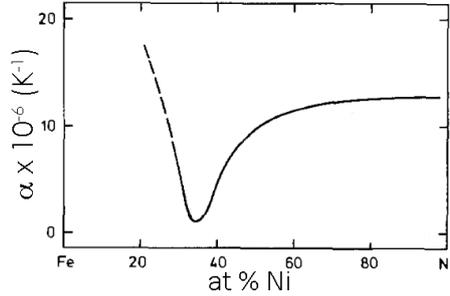


Figura 1.8: Coeficiente de expansión del Invar Fe-Ni en función del contenido en níquel [11].

cristalina y las fuerzas magnéticas. A partir de la T_C la expansión aumenta de forma muy rápida y está relacionado únicamente con la vibración de la red [12].

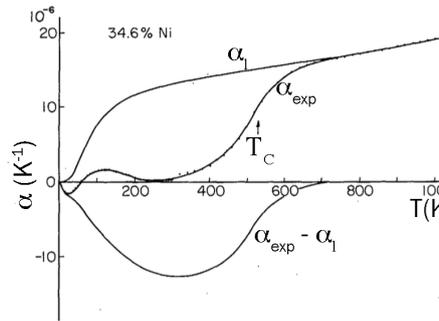


Figura 1.9: Coeficiente de expansión de Invar Fe-Ni (34.6% Ni) en función de la temperatura, donde α_1 es la expansión debida a la vibración de la red cristalina y el término α_{exp} es la expansión del material [13].

Las presiones alteran las fuerzas interatómicas al cambiar las distancias interatómicas promedio y pueden cambiar la T_C . El valor $-\partial T_C / \partial P$, es decir, la dependencia de la temperatura de Curie con la presión, se reduce con un aumento de la T_C (Figura 1.10). El cambio está relacionado, entre otros, con la densidad de estados [14].

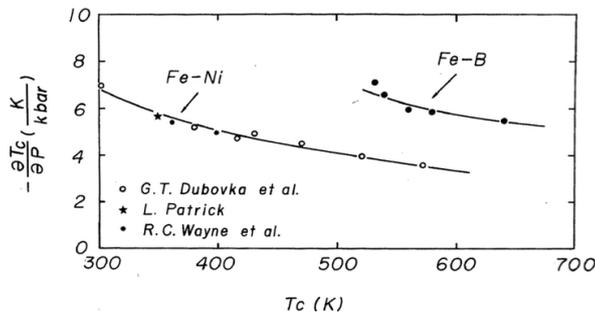


Figura 1.10: Coeficiente de presión de la temperatura de Curie en función de la temperatura de una aleación amorfa Fe-B y una aleación cristalina Fe-Ni [14].

Algunas de las propiedades físicas en las que también se pueden observar las anomalías invares pueden verse en el Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Lista de propiedades físicas donde se pueden observar las anomalías invares [11].

| Propiedad | Variable |
|--|----------------------------------|
| Expansión térmica | $\Delta l/l(T), \alpha(T)$ |
| Parámetro de red | $\alpha(T)$ |
| Capacidad calorífica | $c_V(T)$ |
| Magnetostricción de volumen espontanea | $\omega_s = (\Delta V/V)(T)$ |
| Magnetostricción de volumen forzada | $(\partial\omega/\partial H)(T)$ |
| Imanación dependiente de la presión | $-(dM/dP)_{T,H}$ |
| Imanación dependiente de la temperatura de Curie | $-(dT_C/dp)$ |
| Módulo de Young | $E(T)$ |
| Constantes elásticas | $C_L(T), C_{44}(T), C'(T)$ |

1.3.4. Aplicaciones

Los materiales invares se utilizan cuando se requiere una alta estabilidad dimensional con respecto a la temperatura. Algunas de las aplicaciones actuales incluyen, entre muchas otras, la instrumentación de precisión, medidores sísmicos, varillas de nivelación, válvulas de motores y péndulos de compensación en relojes mecánicos.

Los materiales invares son en su mayoría ferromagnéticos a temperatura ambiente. Variando la temperatura de Curie se pueden obtener materiales invares en diferentes márgenes de temperatura según la aplicación lo requiera.

Actualmente la T_C se utiliza para guardar en sistemas magneto-ópticos. También se tiene en cuenta al construir tacómetros, ya que la dependencia de la imanación con la temperatura puede afectar a la respuesta de salida de los sensores. Prestablecer la T_C de un modo controlado supondría poder construir sensores más precisos.

1.4. Cintas amorfas FeZrB(Cu)

En este trabajo se estudian cintas amorfas de material invar $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ y $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$, fabricadas mediante la técnica del *melt-spinning*.

La fase amorfa de estas muestras se mantiene por debajo de los 400 °C, y a partir de dicha temperatura se han observado distintas fases de cristalización, así como la evolución de la imanación espontanea en las diferentes fases. Se demostró que la nanocristalización de $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ muestra una fase rica en hierro similar a $\alpha\text{-Fe}$ [15, 16] con una temperatura de Curie mucho mayor que la de la fase amorfa [17].

También se ha analizado la T_C dependiendo de la composición de la cinta. La cantidad de pares Fe-Zr podría hacer variar la temperatura: una disminución de los pares Fe-Zr, debida a la introducción de boro por ejemplo, aumenta la temperatura de Curie [6].

1.5. Objetivos

Se han estudiado las variaciones de las propiedades magnéticas con la aplicación de tensiones. La temperatura de Curie aumenta linealmente de manera reversible al aplicar tensiones de tracción sobre la muestra (Figura 1.11). Una de las propuestas existentes para explicar las variaciones de T_C es el cambio en las interacciones interatómicas: la tensión refuerza el intercambio electrónico posiblemente debido al aumento en la densidad de estados en el nivel de Fermi [18].

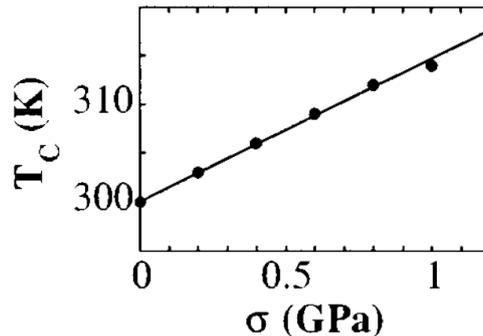


Figura 1.11: Temperatura de Curie en función de la tensión aplicada a una muestra amorfa $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ [18].

1.5. Objetivos

En este trabajo se busca cambiar de forma permanente la temperatura de Curie de des cintas amorfas de material Invar de composición $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ y $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$. Hasta ahora sólo se han publicado resultados de la variación de Curie mediante tensión con deformaciones elásticas, por lo que los cambios en las propiedades magnéticas no eran permanentes.

Para conseguir que los cambios sean permanentes se buscará la deformación plástica de las cintas aplicando tensiones mecánicas y tratamientos térmicos utilizando el efecto Joule, es decir, haciendo pasar una corriente por la misma.

Para aplicar los tratamientos hemos diseñado un sistema que permite la monitorización de la temperatura así como las deformaciones del eje largo de la cinta durante el tratamiento. El sistema también sirve para controlar el tiempo y la corriente de los tratamientos térmicos.

Posteriormente, se hará un análisis de las cintas para determinar la influencia de los tratamientos en distintas propiedades: curvas de imanación vs. temperatura, para determinar la temperatura de Curie de las muestras; ciclos de histéresis, para observar la evolución de la imanación de saturación con los tratamientos; y análisis de rayos X y con un microscopio electrónico, para ver si existen cambios en la estructura interna y la topografía.

2 | Técnicas experimentales

2.1. Tratamiento termo-mecánico

Las cintas serán sometidas a un tratamiento con el fin de obtener deformaciones plásticas. Hemos diseñado una estructura para llevar a cabo los tratamientos térmicos y de tensión (Figura 2.1). La muestra se cuelga de la estructura por la parte superior, y por la parte inferior va unida a un sensor de posición que controla la expansión de la cinta en su eje largo así como a una pesa para aplicar tensiones. La muestra está unida eléctricamente a una fuente de corriente, y la temperatura obtenida se mide con un termopar. La corriente de alimentación y los tiempos de recocido se controlan mediante un programa de LabVIEW diseñado para este trabajo (Figuras 2.2 y 2.3). El programa monitoriza los datos recogidos con una tarjeta de adquisición de datos: la temperatura, la deformación en el eje largo de la cinta y la resistencia eléctrica de la cinta durante los tratamientos.

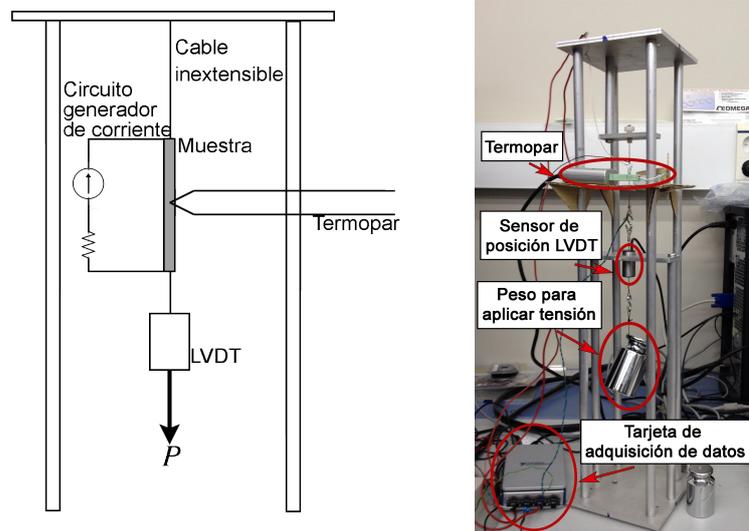


Figura 2.1: Esquema (derecha) y foto (izquierda) del montaje utilizado para el tratamiento térmico. Se han medido las siguientes variables: corriente de alimentación, resistencia y resistividad de la cinta, elongación de la cinta mediante el sensor LVDT y temperatura de la cinta.

2.1. Tratamiento termo-mecánico

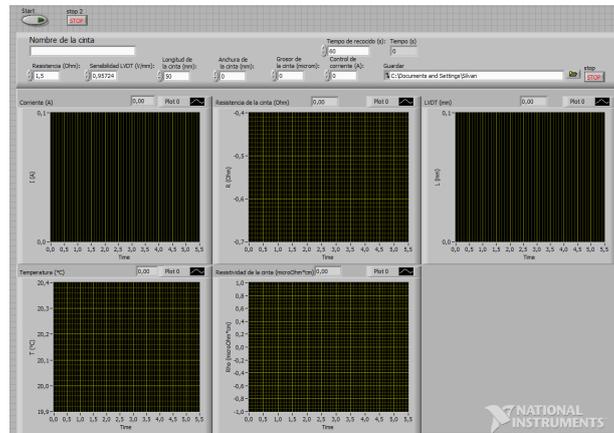


Figura 2.2: Panel frontal del programa utilizado para los tratamientos de flash annealing. Se puede controlar la corriente y el tiempo de recado.

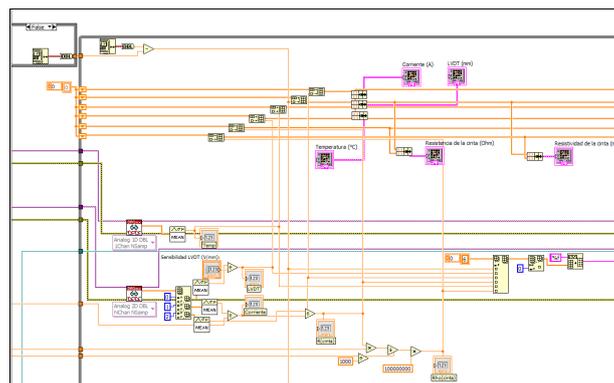


Figura 2.3: Imagen parcial del diagrama de bloques del programa utilizado. Se muestra la zona del diagrama en la que los datos son analizados y representados gráfica y numéricamente.

Aplicaremos el flash annealing para tratar de obtener una temperatura cercana a T_g y lograr así deformaciones plásticas. La técnica permite tiempos de calentamiento muy rápidos por el efecto Joule.

Determinación de la temperatura. Los termopares son sensores de temperatura que constan de dos metales de diferente naturaleza formando un circuito abierto. Entre sus extremos se obtiene una tensión que sólo depende de la naturaleza de los metales y de la temperatura de su unión. Este fenómeno lleva el nombre de *efecto Seebeck*.

Medir la temperatura de la muestra durante el tratamiento no es sencillo en el caso de las cintas porque tienen una masa muy pequeña, y un termopar común tiene una masa térmica mucho mayor que la muestra. Por eso se han utilizado termopares de 10 μm . La unión del termopar a la muestra también es complejo ya que ha de ser un adhesivo resistente a altas temperaturas además de conductor térmico. La tintura de pla-

ta es un buen conductor térmico pero no resiste temperaturas de 300 °C por lo que no es viable. El barniz resistente a altas temperaturas (adhesivo que hemos elegido) resiste la temperatura pero es difícil calcular la cantidad necesaria para que el termopar se adhiera a la muestra sin aislarlo térmicamente.

Para calcular la corriente necesaria para calentar a una temperatura determinada hemos utilizado un método semiempírico. Utilizando los datos de la dependencia de la imanación con la intensidad y con la temperatura para unas muestras de características similares (cinta amorfa FeNbCuSiB) hemos extrapolado la curva de la dependencia de la imanación con la temperatura, $I(T)$ [19].

Hay que tener cuidado con la temperatura del recocido, ya que una temperatura superior a 400 °C provocaría la cristalización de las muestras [20, 21].

Tensión aplicada. Aplicaremos una tensión de tracción a las cintas con la ayuda de unos pesos. Al cambiar la longitud de la cinta estaremos cambiando la estructura interna del material amorfo. Ya que las cintas son de grosor muy pequeño ($\sim 20\mu\text{m}$) variarán las propiedades del material, como pueden ser el campo coercitivo, la imanación de saturación y la temperatura de Curie [9, 18, 22, 23].

Determinación de la elongación. La elongación de las cintas se medirá con un transformador de variación lineal o sensor LVDT. Son sensores de posición que utilizan el principio de la inducción en bobinas. Están formados por una bobina principal alimentada con una corriente AC y dos bobinas secundarias conectadas en serie y en oposición. En el centro tiene un núcleo magnético que se mueve con el movimiento a medir. La posición de dicho núcleo hará variar la inducción en ambas bobinas secundarias y por lo tanto también en el voltaje de salida. El LVDT incluye un controlador para obtener una salida que no sólo depende de la posición del núcleo, sino también de la dirección del movimiento.

Se ha calibrado el LVDT para la zona lineal, que tiene un rango de entrada de -7mm a +7mm (Figura 2.4).

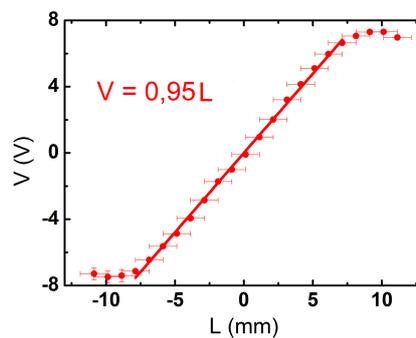


Figura 2.4: Calibración del sensor LVDT.

También hemos calculado la deformación plástica de las muestras midiendo la longitud inicial y final de las cintas con un calibre.

2.2. Caracterización estructural

Difracción de rayos X

La temperatura de cristalización de las cintas amorfas que vamos a estudiar está alrededor de los 400°C [20]. Es posible que los tratamientos realizados hayan cristalizado las muestras, y para ver si ha sido así, hemos hecho un análisis de difracción de rayos X con un difractómetro PANalytical X'Pert PRO (SGIker).

El sistema consta de un tubo de cobre que genera un haz de una longitud de onda determinada (Cu K- α) que pasa por una serie de colimadores y filtros para focalizarlo. Este rayo llega a la muestra y se difracta de forma que quedan reflejadas las estructuras internas del material.

Se formarán patrones de interferencias destructivas y constructivas dependiendo de la relación entre la longitud de onda emitida λ y el parámetro de red de los cristales a . Las interferencias constructivas vienen definidas por la condición de Bragg, donde θ es el ángulo incidente de los rayos X.

$$2a \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

El rayo difractado pasa a través de un monocromador que discrimina las posibles fluorescencias y el ruido y se recibe en el detector, que tiene una apertura de 3.5° con 255 detectores lineales. En el detector se reciben picos de mayor intensidad, cuya posición dependerá de los parámetros de red, y por lo tanto del material cristalino. La anchura de los picos se relaciona con el tamaño L de los nanocristales mediante la ecuación Debye-Scherrer:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

donde K es un factor de forma, λ es la longitud de onda de los rayos X emitidos y β es la anchura a media altura del pico difractado en el ángulo 2θ .

Para determinar la temperatura de cristalización y la evolución estructural de una muestra se puede hacer un análisis de rayos X en un rango de temperaturas. Consiste en realizar varios análisis de difracción de rayos X calentando la muestra entre una medida y otra, y ver así las diferencias de las señales de difracción en función de la temperatura. Hemos utilizado el difractómetro Bruker D8 Advance Vantec (SGIker), en un rango de temperaturas de 30 °C a 800 °C con una velocidad de calentamiento de 6 °C/s.

SEM

Para hacer un análisis topográfico de las muestras hemos utilizado el microscopio electrónico de barrido, o SEM por sus siglas en inglés. Hemos utilizado un microscopio Hitachi TM3000. Con esta técnica podremos ver si las muestras han sufrido variaciones en el espesor o en la superficie.

El SEM utiliza un haz de electrones para formar la imagen, por lo que la muestra ha de ser conductora. Los electrones acelerados se enfocan haciéndolos incidir sobre toda la superficie de la muestra mediante un barrido. Se producen interacciones entre el haz y la muestra: aparecen electrones secundarios, electrones retrodispersados, fotones (rayos X y luz visible) y se genera calor.

Para formar imágenes topográficas se usan normalmente los electrones secundarios. La dirección relativa de los mismos a la superficie produce un contraste de la rugosidad de la superficie en el detector colocado en un ángulo oblicuo. Se pueden obtener imágenes con aumentos de hasta $\times 30\,000$. También se pueden enfocar las muestras a diferentes profundidades utilizando diferentes energías para acelerar los electrones.

Los rayos X producidos en colisiones inelásticas permiten determinar la composición del material, ya que los electrones de la muestra tienen una energía discreta según el orbital del elemento [24].

2.3. Caracterización magnética

Trazador de ciclos

Queremos medir los ciclos de histéresis de las muestras para determinar su naturaleza magnética, así como sus características.

El sistema que hemos utilizado para medir los ciclos (Figura 2.5 (a)) utiliza la *bobina Helmholtz* para aplicar un campo magnético uniforme en la muestra a temperatura ambiente. El instrumento está formado por dos bobinas planas y coaxiales situadas a una distancia igual a su radio, por las que se hace pasar una corriente en el mismo sentido. El campo resultante en el eje central es muy uniforme (Figura 2.5 (b)).

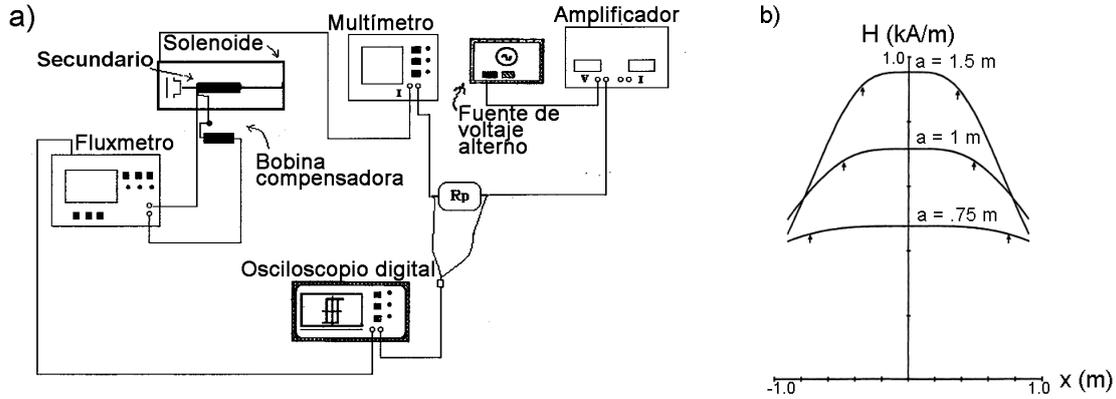


Figura 2.5: Medida de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente. a) Esquema del sistema para la medida de ciclos de histéresis [25]. b) Campo magnético en función de la distancia x desde el centro de las bobinas, donde a es el radio de las mismas [2].

Un campo magnético alterno $B(t)$ producido por las dos bobinas principales induce en una bobina secundaria de N_s vueltas una fuerza electromotriz ε

$$\varepsilon = -N_s A \frac{d}{dt}(B \cos \theta) \quad (2.3)$$

donde A es el área del solenoide secundario y θ es el ángulo entre el campo magnético B y la superficie de la bobina. En este caso $\theta = 0$.

2.3. Caracterización magnética

En dicha bobina secundaria se introduce la muestra a medir. Al aplicar un campo magnético la muestra se imana y cambia el flujo ϕ en la bobina secundaria

$$\phi = \mu_0 N_s A (M + H) \quad (2.4)$$

así como el voltaje inducido, ya que $V = -\frac{d\phi}{dt}$

$$V_{ind} = -\mu_0 N_s A \frac{d}{dt} (M + H) \quad (2.5)$$

Se incluye una bobina compensatoria para anular la señal debida al campo magnético aplicado. Esta bobina, en serie y oposición a la secundaria, se mueve en el espacio, de tal modo que se induce un voltaje V_{comp}

$$V_{comp} = \mu_0 N_s A \frac{dH}{dt} \quad (2.6)$$

y por lo tanto, la salida en voltaje V_{out} de la bobina secundaria en presencia de una muestra depende sólo de la imanación de la muestra

$$V_{out} = V_{ind} + V_{comp} = -\mu_0 N_s A \frac{dM}{dt} \quad (2.7)$$

Hemos medido los ciclos a temperatura ambiente en un rango de campos de $\approx \pm 23$ Oe.

VSM

Para conocer la temperatura de Curie de las muestras, tanto antes como después del tratamiento térmico, se ha utilizado el magnetómetro VSM (SGIker), por sus siglas en inglés, *Vibrating Sample Magnetometer* (Figura 2.6). Para ello, se medirá la imanación de la cinta en función de la temperatura con un campo magnético constante y se podrá determinar en qué punto se da la transición entre la fase ferromagnética y la paramagnética.

La muestra se coloca al final de una varilla rígida que se hace vibrar dentro de un campo magnético en el VSM. Para medir la imanación de la muestra se utilizan sondas Hall, que utilizan el principio magnético del mismo nombre. Conociendo el valor de corriente aplicado I , la anchura d del sensor y la densidad de cargas móviles n del material del sensor, se puede determinar la imanación de la muestra en relación a la salida de voltaje obtenida V_H , donde e representa la carga del electrón

$$M = \frac{1}{\mu_0} \frac{ned}{I} V_H \quad (2.8)$$

La varilla con la muestra se coloca entre los dos polos de un electroimán en los que se han montado las sondas Hall. El movimiento oscilatorio de la muestra induce un voltaje en las sondas que depende de la imanación de la misma.

El VSM dispone también de un horno cuyo margen de temperatura está entre -203 °C y 727 °C con una precisión de $0,5$ °C. Para medir las curvas $M(T)$ de las muestras hemos

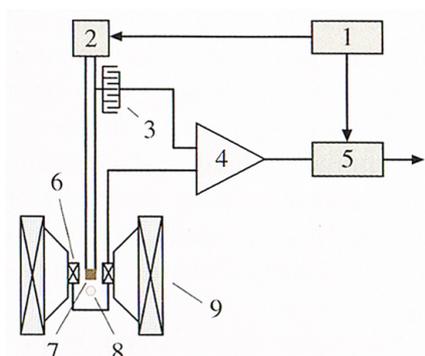


Figura 2.6: Esquema de VSM. 1: oscilador, 2: transductor, 3: condensador para mediciones de frecuencia y amplitud de las oscilaciones, 4: amplificador diferencial, 5: detector síncrono, 6: sensores de detección, 7: muestra, 8: sensor Hall [24].

utilizado un rango de temperaturas desde los 20 °C hasta los -14 °C para la muestra $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$, y desde los 30 °C hasta los 60 °C para la muestra $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$; aplicando un campo de 5 Oe. El campo ha de ser suficientemente alto como para poder imanar la muestra y que pueda ser medida. Pero si el campo es demasiado intenso, la temperatura de transición sufre una deriva a la vez que su valor pierde definición [26].

Para realizar los ciclos de histéresis a baja temperatura también hemos utilizado el VSM, ya que el trazador de ciclos sólo permite hacer mediciones a temperatura ambiente. Para ello medimos la imanación mientras se aplica un campo magnético variable en un rango de $\approx \pm 200$ Oe manteniendo la temperatura constante a -20 °C.

3 | Resultados y discusión

3.1. Ciclos de histéresis

Hemos medido el ciclo de histéresis a temperatura ambiente de las dos cintas *as-quenched* (sin tratamiento) que se van a analizar en este trabajo: la cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$, con una anchura de $2,4 \pm 0,1$ mm y un grosor de 20 ± 2 μm ; y la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$, con una anchura de $1,4 \pm 0,1$ mm y un grosor de 26 ± 1 μm .

Hemos visto que la cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ es paramagnética a temperatura ambiente, con una susceptibilidad magnética de $\chi = 4 \times 10^{-6}$. La cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ es ferromagnética, y hemos determinado el campo coercitivo ($H_c = 10^{-5}$ T) y la imanación de saturación ($\mu_0 M_s = 0,55$ T).

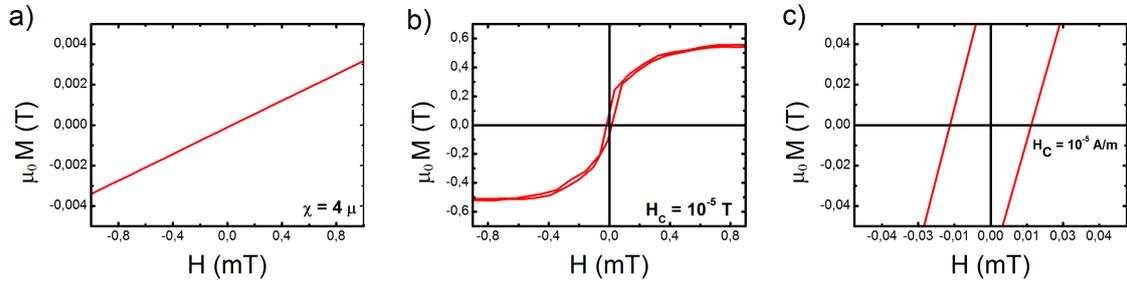


Figura 3.1: Ciclos de histéresis de las cintas $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ (a) y $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ (b y c) *as-quenched*. En la figura (a) vemos que el valor de la susceptibilidad es de $\chi = (4 \pm 1)10^{-6}$. La figura (c) corresponde a una escala mayor de la figura (b), donde se puede apreciar el valor de $H_c = 10^{-5}$ T.

3.2. Tratamientos termo-mecánicos de las cintas

Con el fin de obtener deformaciones plásticas en las cintas hemos aplicado diferentes tensiones a distintas temperaturas. Hemos soldado las cintas de unos 3 cm de longitud a unas anillas conductoras para poder colgarlas y, haciendo circular una corriente determinada a través de ellas, las hemos calentado a diferentes temperaturas utilizando el efecto Joule. Las corrientes se controlan con el mismo programa que monitoriza la elongación (λ_{tr}), temperatura (t_{term}) y resistencia de las cintas durante el proceso.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1. Para indicar los distintos

tratamientos termo-mecánicos aplicados a las muestras se ha utilizado la siguiente nomenclatura: $XTemp_\sigma$ donde X puede ser A (cinta $Fe_{88}Zr_8B_4$) o B (cinta $Fe_{87}Zr_6B_6Cu_1$), $Temp$ será la temperatura teórica del recocido en °C y σ la tensión aplicada en GPa.

Tabla 3.1: Muestras utilizadas y el tratamiento recibido (t : duración del tratamiento, I : corriente para el flash-annealing, σ : tensión aplicada). La temperatura T_{term} es la medida con el termopar durante el tratamiento y T_{teo} es el valor teórico. Se muestran las deformaciones relativas sufridas durante el tratamiento (λ_{tr}) y después del mismo, tanto antes (λ_σ) como después (λ_{pl}) de retirar la tensión. Los errores se muestran entre paréntesis. Las muestras A0 y B0 son las muestras as-quenched.

| Muestra | Nombre | Tratamiento | | | T_{teo} (°C) | T_{term} (°C) | λ_{tr} (%) | λ_σ (%) | λ_{pl} (%) |
|----------------------|---------------------|-------------|---------|----------------|----------------|-----------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| | | t (s) | I (A) | σ (GPa) | | | | | |
| | A0 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| $Fe_{88}Zr_8B_4$ | A275 _{0,4} | 60 | 1,40 | 0,4 | 275 | 335 | 1,9(1) | 1,5(1) | 2,8(2) |
| | A300 _{0,0} | 60 | 1,46 | 0,0 | 300 | – | – | – | 0,0(2) |
| | A300 _{0,4} | 60 | 1,46 | 0,4 | 300 | 330 | 11,9(1) | 20,8(1) | 20,0(2) |
| | A325 _{0,0} | 60 | 1,50 | 0,0 | 325 | 285 | 0,4(1) | –0,2(1) | –0,1(2) |
| | A325 _{0,2} | 60 | 1,50 | 0,2 | 325 | 265 | 2,0(1) | 1,6(1) | 3,9(2) |
| | A325 _{0,4} | 60 | 1,50 | 0,4 | 325 | 295 | 4,2(1) | 3,9(1) | 2,7(2) |
| | A325 _{0,6} | 29 | 1,50 | 0,6 | 325 | 300 | 22,0(1) | – | – |
| | B0 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| $Fe_{87}Zr_6B_6Cu_1$ | B100 _{0,0} | 60 | 0,51 | 0,0 | 100 | 60 | 0,0(1) | 0,0(1) | 0,0(2) |
| | B250 _{0,0} | 60 | 0,90 | 0,0 | 250 | – | 0,3(1) | –0,1(1) | 0,0(2) |
| | B250 _{0,9} | 60 | 0,90 | 0,9 | 250 | 125 | 11,4(1) | 13,9(1) | 11,9(2) |
| | B300 _{0,0} | 60 | 0,98 | 0,0 | 300 | – | – | – | 0,0(2) |
| | B300 _{0,6} | 60 | 0,98 | 0,6 | 300 | 290 | 1,6(1) | 1,3(1) | 3,5(2) |
| | B350 _{0,0} | 60 | 1,09 | 0,0 | 350 | 315 | 0,3(1) | –0,2(1) | 0,0(2) |
| | B350 _{0,9} | 60 | 1,09 | 0,9 | 350 | 250 | 2,5(1) | 2,3(1) | 1,1(2) |

Las diferencias entre las temperaturas calculadas semiempíricamente (T_{teo}) y las medidas por el termopar (T_{term}) pueden deberse a diversos factores. Entre ellos puede estar el adhesivo utilizado para unir el termopar a las cintas. Es posible que hayamos utilizado demasiado, aislando térmicamente el termopar (por ejemplo B250_{0,9}), o demasiado poco, haciendo que se despegara durante el tratamiento (por ejemplo B250_{0,0}). Una reducción en la sección de la cinta producida por las tensiones aumentaría la densidad de corriente en las muestras y por lo tanto, las temperaturas de recocido (ver incremento de T_{term} con la tensión aplicada en la muestra A325).

Hemos medido la elongación en tres momentos: durante el tratamiento (λ_{tr}), donde gran parte de la elongación es en realidad la expansión térmica de la cinta, ya que a temperaturas superiores a T_C la expansión térmica de los invars es como la de cualquier otro metal; después de retirar la corriente pero aplicando tensión (λ_σ), donde la elongación puede ser tanto plástica como elástica; y después de retirar la tensión (λ_{pl}), donde toda la deformación que existe es plástica. Vemos que tanto la muestra A300_{0,4} como la B250_{0,9} tienen valores λ_{pl} mucho mayores que el resto de las muestras de la misma composición

(5 y 3 veces más que la segunda cinta más deformada respectivamente). Puede deberse a que las soldaduras no han aguantado en su sitio durante el tratamiento, y lo que parece una deformación plástica sea en realidad un desplazamiento.

Vemos discordancia en algunas muestras entre las medidas λ_σ y λ_{pl} : la deformación plástica sufrida parece mayor que la deformación después del tratamiento térmico pero durante la aplicación de una tensión. Se debe a que se han realizado con diferente instrumentación: λ_σ se ha medido con el LVDT, mientras que λ_{pl} se ha medido utilizando un calibre.

3.3. Cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$

3.3.1. Estructura

Hemos analizado la estructura superficial e interna de las cintas para comprobar qué cambios han podido sufrir y si éstos han alterado sus propiedades magnéticas.

Estructura interna

Hemos realizado un análisis de rayos X para comprobar si la cinta se ha nanocristalizado (Figura 3.2). En todas las muestras aparece un halo amorfo, alrededor de $2\theta \approx 45^\circ$. Se observa un pico de alta intensidad en las muestras B300_{0,6} y B350_{0,9}, es decir, las muestras con mayores tratamientos térmicos y tensión. El pico que se encuentra en $2\theta \approx 65^\circ$ corresponde a nanocristales α -Fe de unos 15 nm.

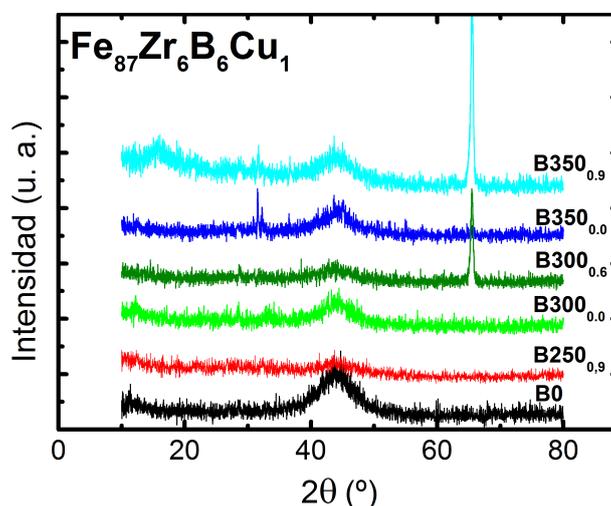


Figura 3.2: Patrón de difracción de rayos X de la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$.

La nanocristalización de la cinta puede deberse a que la deformación de la misma durante el tratamiento ha reducido su sección y, por lo tanto, la densidad de corriente ha aumentado, obteniendo así temperaturas de recocido muy superiores a las calculadas con la sección de la cinta as-quenched. Se han podido alcanzar temperaturas superiores a 400°C , donde sí es de esperar la cristalización de la muestra.

Topografía

Hemos medido la sección de la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ con el microscopio SEM para saber si se han producido variaciones en el espesor de las cintas (Tabla 3.2). Los electrones han sido acelerados con un voltaje de 5 kV.

Tabla 3.2: Espesor de las cintas $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ medidas con el SEM ($l \pm 1 \mu\text{m}$).

| Muestra | l (μm) |
|---------------------|-----------------------|
| B0 | 26 |
| B250 _{0,9} | 23 |
| B300 _{0,0} | 25 |
| B300 _{0,6} | 23 |
| B350 _{0,0} | 25 |
| B350 _{0,9} | 22 |

En la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ vemos que las muestras reducen su espesor al aplicarles tensión durante el tratamiento, $3,3 \mu\text{m}/\text{GPa}$. De acuerdo con los valores teóricos, habríamos obtenido temperaturas de $275 \text{ }^\circ\text{C}$ en la muestra B250_{0,9}, de $315 \text{ }^\circ\text{C}$ en la B300_{0,6} y de $395 \text{ }^\circ\text{C}$ en la B350_{0,9} al aumentar la densidad de corriente en las muestras. Ninguna muestra habría alcanzado los $400 \text{ }^\circ\text{C}$, donde esperábamos encontrar la nanocrystalización, y sin embargo, las muestras B300_{0,6} y B350_{0,9} presentan nanocristales. Es posible que la sección de la cinta fuera menor durante el recocido y por lo tanto la densidad de corriente y las temperaturas alcanzadas fueran mayores, superando los $400 \text{ }^\circ\text{C}$. También puede ser que al aplicar una tensión se favorezca la cristalización de las muestras, ayudando así a la reestructuración interna.

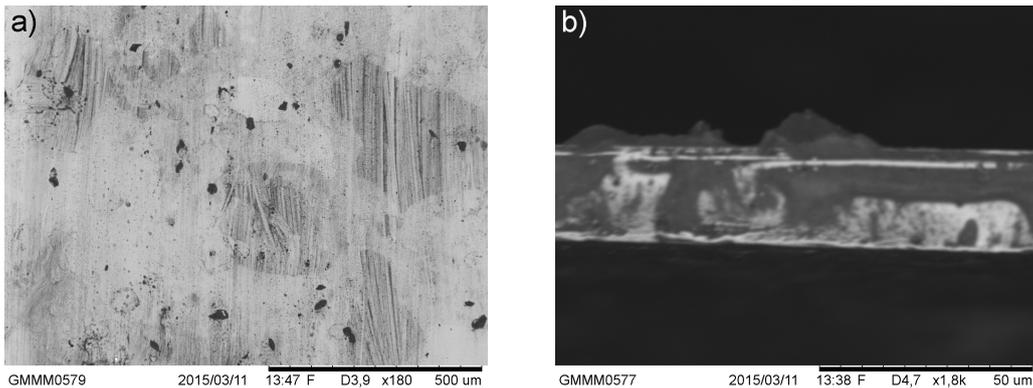


Figura 3.3: Topografía de (a) la superficie y (b) el canto de la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ B300_{0,6} ($T_{teo}=300 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma=0,6 \text{ GPa}$) donde se puede ver la uniformidad de su superficie y sección.

La superficie de las cintas $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ no presenta grietas ni roturas, y la sección es uniforme (Figura 3.3).

3.3.2. Determinación de la temperatura de Curie

Hemos estimado la temperatura de Curie de la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ con los diferentes tratamientos térmicos. Para ello, hemos medido la imanación vs. temperatura en el magnetómetro VSM con un campo aplicado de 0.5 mT. Vemos una disminución de la imanación con la temperatura que indica la transición del estado ferromagnético al paramagnético (Figura 3.4).

Para estimar la temperatura de Curie, hemos calculado la $\frac{dM}{dT}$ vs. T (inset de la Figura 3.4), es decir, el cambio de la imanación con respecto a la temperatura. La temperatura de Curie corresponde a la temperatura en la cual se obtiene el mínimo de $\frac{dM}{dT}(T)$. Los resultados obtenidos se muestran en el Tabla 3.3, y la temperatura de Curie tiene un error de ± 1 °C.

Tabla 3.3: Temperatura de Curie de las cintas $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ tratadas ($T_C \pm 1$ °C).

| Muestra | T_C (°C) |
|---------------------|------------|
| B0 | 51 |
| B100 _{0,0} | 45 |
| B250 _{0,0} | 45 |
| B250 _{0,9} | 45 |
| B300 _{0,0} | 45 |
| B300 _{0,6} | 46 |
| B350 _{0,0} | 45 |
| B350 _{0,9} | 44 |

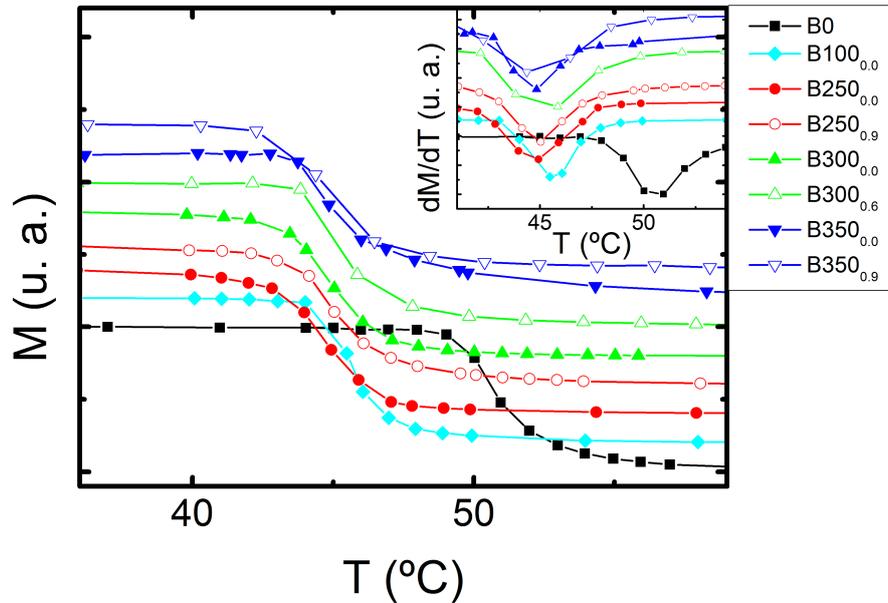


Figura 3.4: Representación $M(T)$ normalizada de la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$, así como de la temperatura de Curie de las cintas (inset).

La temperatura de Curie baja alrededor de $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ al aplicar los diferentes tratamientos térmicos, incluso con temperaturas de recocido muy bajas. Las tensiones aplicadas o la nanocrystalización de las muestras no afectan al cambio de la T_C .

3.3.3. Ciclos de histéresis

Mediante los ciclos de histéresis podemos ver si las propiedades magnéticas de la cinta se han alterado y en qué medida (Figura 3.5). Las mediciones las hemos realizado con el trazador de ciclos unos $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ por debajo de la temperatura de Curie para asegurarnos de que la muestra está en fase ferromagnética. En la figura hemos comparado las muestras tratadas (línea gruesa) con una cinta as-quenched de la misma longitud (línea fina) para reducir el efecto del factor desimanador.

La inclinación de las curvas depende del tratamiento recibido. En general, cada pareja tiene una inclinación similar, lo que indica que la anisotropía de forma juega un papel muy relevante. Las muestras con un tratamiento únicamente térmico (B300_{0,0} y B350_{0,0}) logran un ciclo menos inclinado, pero en las muestras a las que también se les ha aplicado tensión (B250_{0,9} y B300_{0,6}) el ciclo se inclina, independientemente de si la muestra ha cristalizado o no: la tensión, y por lo tanto las deformaciones plásticas, provocan una imanación en el eje difícil (perpendicular a la tensión aplicada).

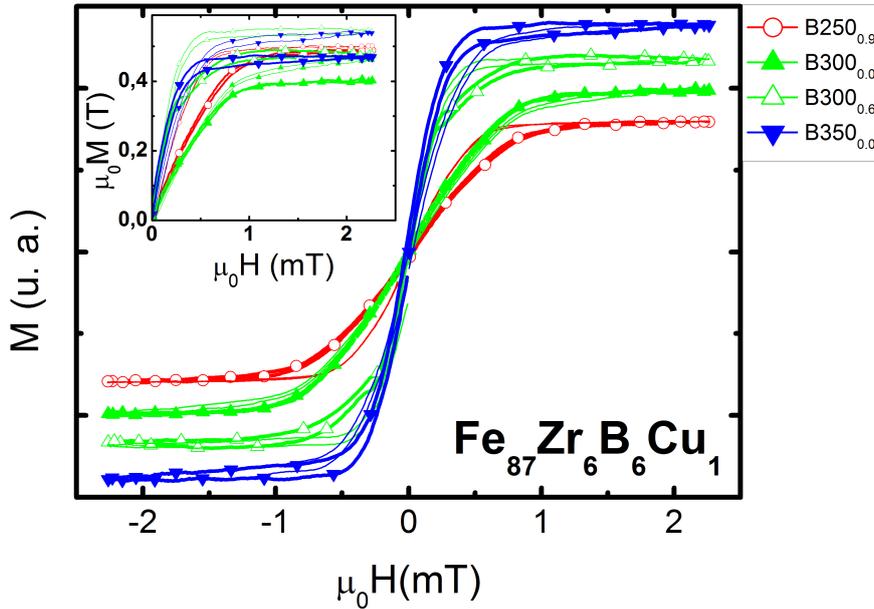


Figura 3.5: Ciclos de histéresis de las cintas $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ tratadas. La línea gruesa corresponde a la cinta tratada mientras que la fina corresponde a una muestra as-quenched de la misma longitud. Las diferencias entre las cintas as-quenched se deben a factores de forma. Los ciclos en el gráfico están normalizados, y en el inset se muestra la magnitud real de las mediciones.

La imanación de saturación baja en todos los casos con respecto a la muestra sin tratamiento. Al medir los ciclos a la misma temperatura, la temperatura de Curie está

más cerca de la temperatura de medida (20 ± 1 °C) en aquellas muestras cuya T_C es menor, y cuanto más nos acercamos a la temperatura de Curie desde temperaturas inferiores, más baja es la imanación de saturación debido a un cambio en las interacciones magnéticas: las fuerzas interatómicas pierden fuerza frente a la energía térmica (ver Figura 1.3). El aumento de la imanación de saturación, por lo tanto, no depende del tratamiento recibido sino de la temperatura de Curie de la muestra.

En cuanto al campo coercitivo no se aprecian cambios significativos. En todas las cintas H_C tiene un valor muy pequeño, del orden 10^{-5} T.

3.4. Cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$

3.4.1. Estructura

Estructura interna

Siguiendo los mismos pasos que hemos seguido con la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ y para comprobar que la cinta no se ha nanocrystalizado con el tratamiento térmico, hemos realizado un análisis de rayos X de las muestras.

En la Figura 3.6 se pueden ver varios picos de intensidad variable. Son todos de pequeña intensidad y se deben probablemente a impurezas de la cinta.

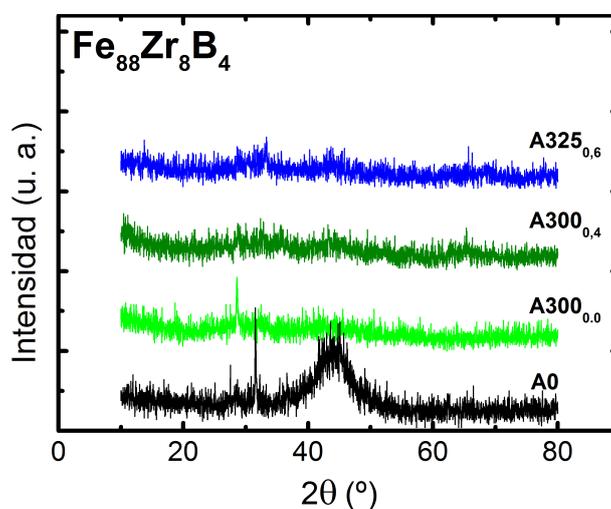


Figura 3.6: Patrón de difracción de rayos X de la cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$.

Nos llama la atención la desaparición del halo amorfo con los tratamientos térmicos. La desaparición del halo puede deberse a dos motivos : *a*) a un aumento en desorden de la estructura amorfa; y *b*) a la formación de un monocristal, cuyo plano de red está fuera de foco.

Hemos hecho un análisis de TRX (rayos X con temperatura) de la muestra as-quenched para comprobar cómo se produce la desaparición del halo (Figura 3.7), desde los 30 °C hasta los 795°C, haciendo un análisis de difracción cada 15 °C.

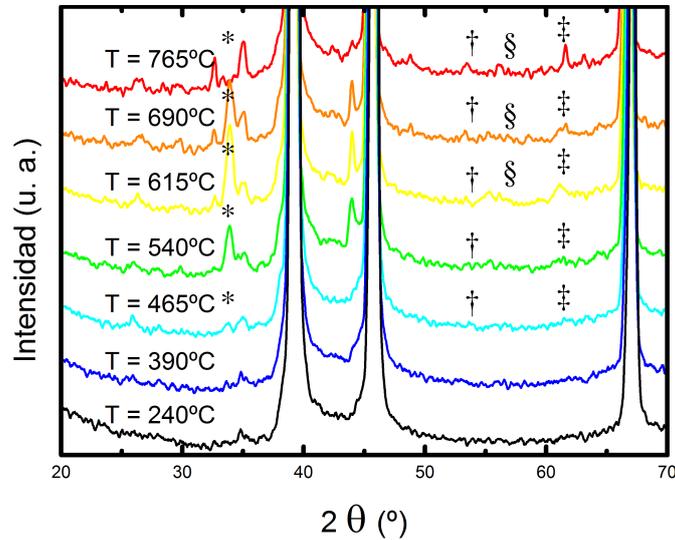


Figura 3.7: Patrón de difracción de rayos X de la cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ a varias temperaturas. Podemos ver la aparición de algunos picos de difracción a partir de la medición realizada a $T = 465^\circ\text{C}$ debido a la aparición de óxidos de hierro.

En el rango de temperaturas que hemos elegido comenzamos midiendo la cinta en estado amorfo. Los mayores picos de difracción son señales del portamuestras de platino utilizado, y su desplazamiento se produce por la expansión térmica.

En ninguno de los patrones aparece el halo amorfo, probablemente debido al alto grado de desorden de las muestras. A partir de los 465°C aparecen óxidos de hierro, que se ven en los picos cuya intensidad aumenta con la temperatura de medición. Los picos que aparecen en $2\theta \approx 33^\circ$ (*) corresponden al óxido Fe_2O_3 ; los que aparecen $2\theta \approx 54^\circ$ (†) y en $2\theta \approx 61^\circ$ (‡), corresponden a FeO ; y los que aparecen en $2\theta \approx 57^\circ$ (§) corresponden a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La aparición de estos óxidos se debe al lento proceso de calentamiento en aire.

Topografía

Hemos utilizado el SEM para determinar el espesor de las cintas y ver si ha variado con las deformaciones plásticas (Tabla 3.4). Los electrones han sido acelerados con un voltaje de 5 kV.

Tabla 3.4: Espesor de las cintas $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ medidas con el SEM ($l \pm 2 \mu\text{m}$).

| Muestra | l (μm) |
|---------------------|-----------------------|
| A0 | 19 |
| A300 _{0,0} | 20 |
| A300 _{0,4} | 21 |
| A325 _{0,6} | 19 |

3.4. Cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$

No se ven cambios significativos en la superficie de las cintas pero es difícil de determinar ya que tienen una superficie muy irregular y presentan grietas y variaciones en el grosor de incluso el 5% (Figura 3.8). Teniendo en cuenta los errores en la medición ($\pm 1 \mu\text{m}$) y las irregularidades ($\pm 1 \mu\text{m}$), vemos que el grosor de las cintas no ha cambiado significativamente con los tratamientos.

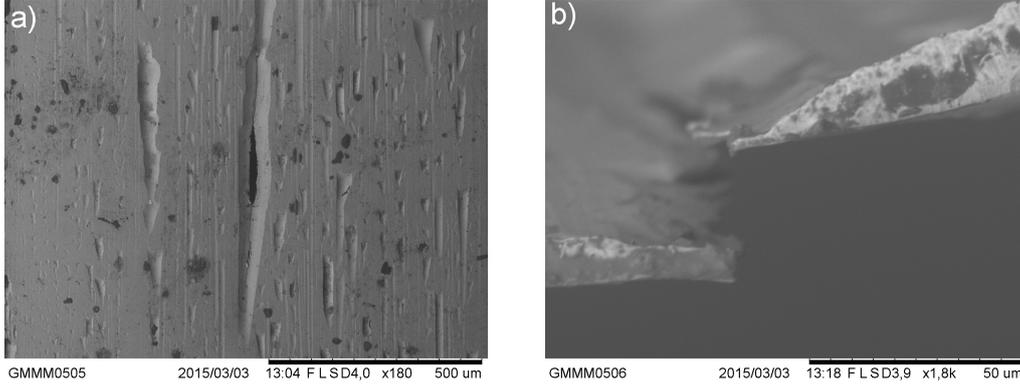


Figura 3.8: Topografía de a) la superficie y b) el canto de la cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ A325_{0,6} ($T_{teo}=325 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma=0,6 \text{ GPa}$) donde se pueden ver las irregularidades y grietas de su superficie.

3.4.2. Determinación de la temperatura de Curie

Siguiendo los mismos pasos que con la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$, hemos medido la imanación de la cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ con respecto a la temperatura utilizando parámetros similares ($H = 0,5 \text{ mT}$). Hemos normalizado los resultados y los hemos desplazado para una mejor visualización. (Figura 3.9). Vemos que la caída de la imanación con la temperatura no se produce en el mismo punto para todas las muestras.

Hemos calculado la temperatura de Curie de las muestras a partir el cambio de la imanación con respecto a la temperatura y lo hemos representado gráficamente (inset de la Figura 3.9). La temperatura de Curie corresponde al mínimo de $\frac{dM}{dT}(T)$. Los resultados (Tabla 3.5) tienen un error de $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 3.5: Temperatura de Curie de las cintas $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ tratadas ($T_C \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).

| Muestra | T_C ($^\circ\text{C}$) |
|---------------------|----------------------------|
| A0 | 8 |
| A275 _{0,4} | 12 |
| A300 _{0,0} | 9 |
| A300 _{0,4} | 10 |
| A325 _{0,0} | 11 |
| A325 _{0,2} | 10 |
| A325 _{0,4} | 12 |
| A325 _{0,6} | 11 |

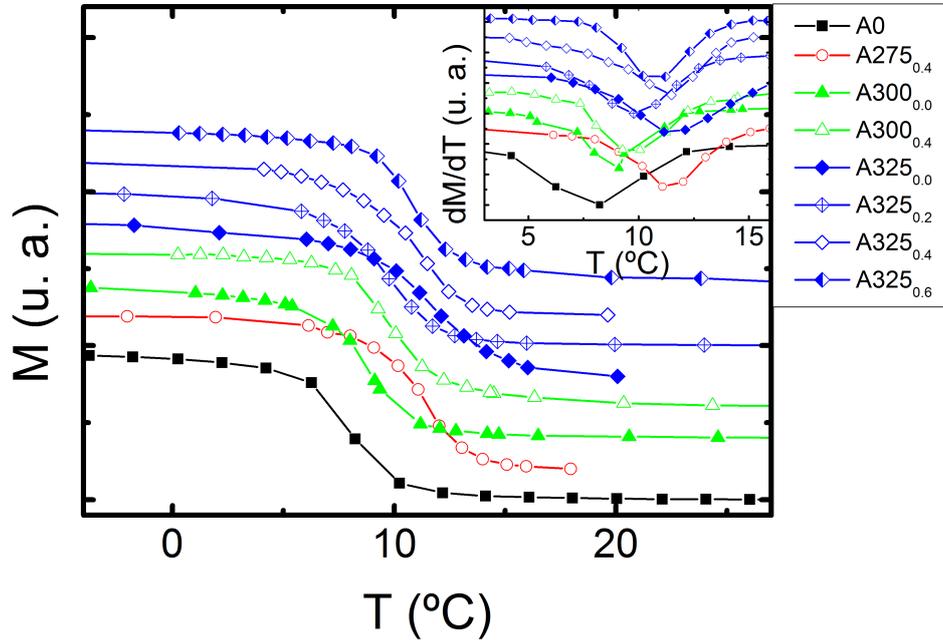


Figura 3.9: Representación $M(T)$ normalizada de la cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$, así como de la temperatura de Curie de las cintas (inset).

Al contrario que con las muestras de la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$, la temperatura de Curie aumenta en distinta medida con los diferentes tratamientos.

Hemos calculado el efecto que tienen las tensiones y las temperaturas de recocido en la temperatura de Curie (Figura 3.10 (a)). Para calcular el efecto de la temperatura de recocido hemos comparado las cintas con tensión constante a 0.4 GPa (Figura 3.10 (a), \blacklozenge), y para calcular el efecto de las tensiones hemos comparado las cintas con temperatura de recocido a 325 °C (Figura 3.10 (a), \bullet).

Vemos que la T_C aumenta de forma significativa con la temperatura; en cambio, el efecto de la tensión mecánica no está bien definida, pero sí se aprecia una tendencia a aumentar con la tensión, estrechamente ligada con la deformación plástica (Figura 3.10 (b)). El tratamiento térmico produce cambios en las fuerzas interatómicas de las muestras que se ven reflejadas en el aumento de la T_C . Las deformaciones plásticas, por su parte, también ayudan al aumento de la T_C pero de manera menos significativa. No hemos tenido en cuenta la muestra $\text{A300}_{0,4}$ ya que la deformación medida es mucho mayor que en el resto de las muestras y se debe seguramente a un desplazamiento de las soldaduras.

3.4.3. Ciclos de histéresis

Hemos medido los ciclos de histéresis de las muestras tratadas para ver el efecto que los tratamientos han podido tener sobre sus propiedades magnéticas (Figura 3.11). Para realizar los ciclos hemos optado por una temperatura de $-20,0 \pm 0,5$ °C, igual que en el caso de la muestra $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ unos 30 °C por debajo de la temperatura de Curie. Al

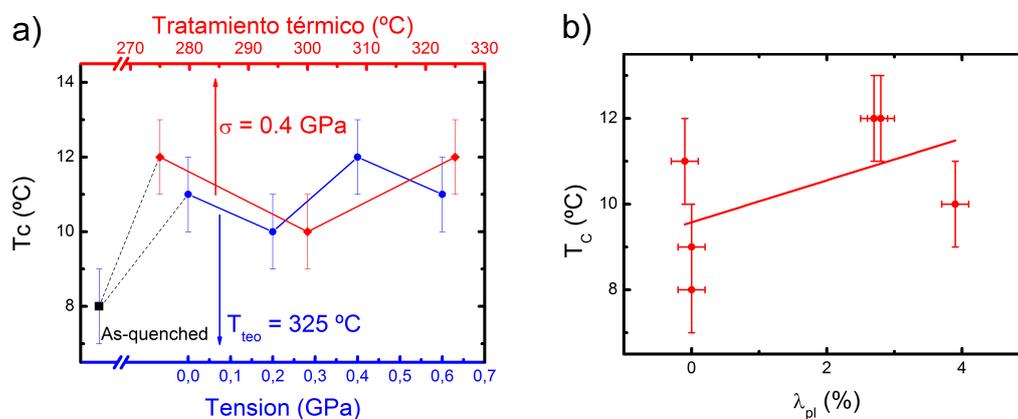


Figura 3.10: Efecto de distintas variables en la temperatura de Curie. *a)* Efecto de la temperatura de recocido a tensión constante ($\sigma = 0,4$ GPa) y de la tensión aplicada a temperatura de recocido constante ($T_{teo} = 325$ °C). *b)* Evolución de T_C con respecto a la deformación plástica obtenida.

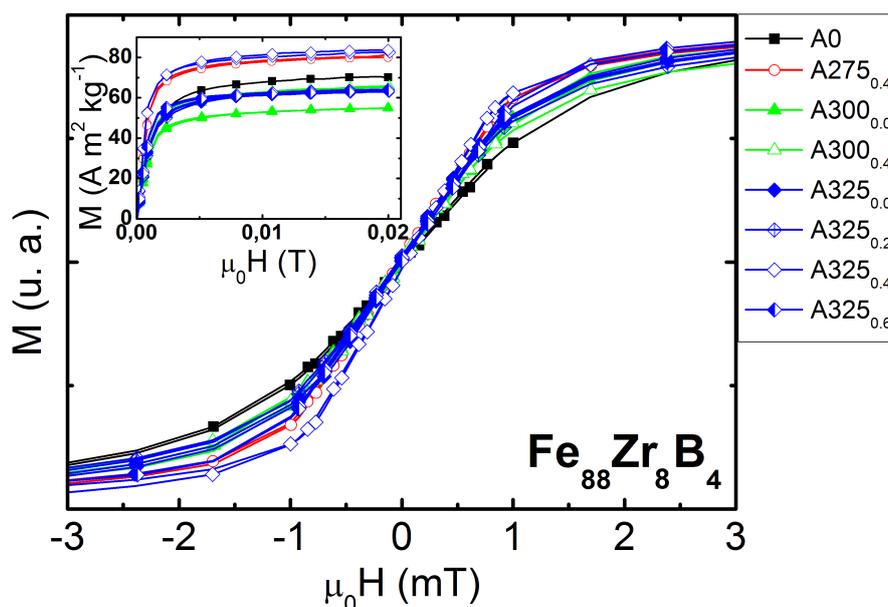


Figura 3.11: Ciclos de histéresis de las cintas $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ tratadas. Los ciclos en el gráfico están normalizados, y en el inset se muestra la magnitud real de las mediciones.

ser unos ciclos de histéresis a baja temperatura hemos utilizado el VSM¹.

¹Conviene observar que las unidades de la imanación no coinciden con las de la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ (Figura 3.5). Se debe a que hemos utilizado diferente instrumentación: en el VSM, utilizado para bajas temperaturas, se tiene en cuenta la masa de las muestras y por eso medimos la imanación en $\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$; en el trazador de ciclos, para mediciones a temperatura ambiente, consideramos la sección de la cinta y no la masa, obteniendo la imanación en T.

Para poder medir el ciclo de histéresis en el VSM hemos tenido que utilizar muestras de 5 ± 1 mm de longitud y de $1,3 \pm 0,3$ mg de masa. Cualquier efecto de anisotropía magnética queda oculto bajo las anisotropías de forma.

Vemos que todos los tratamientos enderezan el ciclo de histéresis con respecto a la muestra sin tratar sin cambiar el valor del campo coercitivo ($H_C \approx 10^{-5}$ T, muy similar al de la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$). El enderezamiento del ciclo de histéresis puede deberse a una liberación de tensiones producida por los tratamientos [27].

La imanación de saturación aumenta en unos casos y disminuye en otros (Tabla 3.6). Representando la imanación de saturación frente a la temperatura de Curie (Figura 3.12) vemos que ésta aumenta en las muestras tratadas. Este cambio, igual que en el caso de la muestra $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$, no se debe a cambios en la estructura interna de la cinta, sino al intervalo entre la temperatura de medida de los ciclos (a baja temperatura, $-20,0 \pm 0,5$ °C) y la temperatura de Curie de cada muestra. Cuanto más pequeño es el intervalo, más baja la imanación de saturación por la relación $M(T)$ de los materiales ferromagnéticos ya que la imanación cae rápidamente al acercarse a la T_C (ver Figura 1.3).

Tabla 3.6: Imanación de saturación de la cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ frente a la temperatura de Curie.

| Muestra | M_S ($\text{A m}^2\text{kg}^{-1}$) |
|---------------------|--|
| A0 | 70 |
| A275 _{0,4} | 80 |
| A300 _{0,0} | 55 |
| A300 _{0,4} | 65 |
| A325 _{0,0} | 63 |
| A325 _{0,2} | 63 |
| A325 _{0,4} | 83 |
| A325 _{0,6} | 64 |

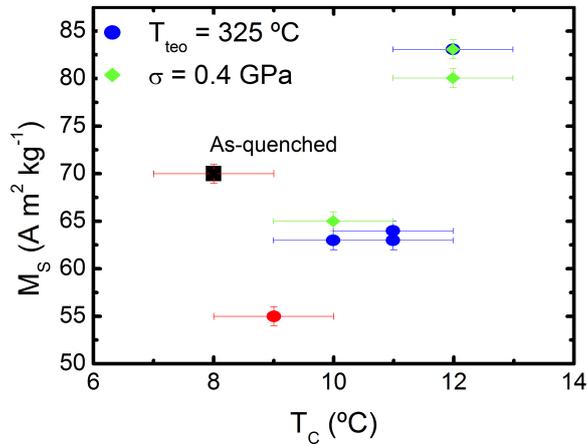


Figura 3.12: Variaciones de la imanación de saturación M_s con respecto a la T_C . Hemos representado las muestras tratadas a temperatura constante ($T_{teo} = 325$ °C) y las tratadas a tensión constante ($\sigma = 0,4$ GPa) de manera independiente.

4 | Conclusiones y futuros trabajos

En este trabajo hemos conseguido cambiar la temperatura de Curie de unas cintas FeZrB(Cu) aplicando diversos tratamientos. Estos tratamientos consisten en calentar las muestras y aplicarles tensión mediante un sistema que hemos diseñado que permite monitorizar la temperatura y elongación de las mismas. Las dos muestras analizadas ($\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ y $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$) han sido tratadas de un modo similar. Sin embargo, muestran comportamientos diferentes.

1. La variación que se aprecia en ambas cintas en la imanación de saturación M_s se debe principalmente a la diferencia entre la temperatura de Curie de las muestras y la temperatura a la que se han realizado los ciclos de histéresis, los tratamientos no parecen afectar a M_s . Cuanto menor es el intervalo entre la temperatura de medida y la temperatura de Curie de las muestras más baja la imanación M_s .
2. Los ciclos de histéresis se enderezan en la cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ al tratarlas térmicamente. Este cambio puede deberse a una liberación de tensiones internas.

No podemos hablar de anisotropías magnéticas ya que las diferencias en el tamaño de las muestras y, por lo tanto, las diferentes anisotropías de forma, ocultan cualquier efecto de anisotropía magnetoelástica que pueda haber.

3. La variación de la T_C en ambas cintas es contraria, es decir, unos tratamientos similares hacen subir la T_C de la cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ y bajan la de $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$.
 - a) Los tratamientos en la cinta $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$ bajan la temperatura de Curie T_C alrededor de 6 °C en todos los casos, independientemente de los tratamientos aplicados y los cambios estructurales, como puede ser la nanocristalización. Si bien se observan cambios en la T_C , no se puede determinar el papel que juega la tensión en dichos cambios.
 - b) Los tratamientos en la cinta $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_8\text{B}_4$ hacen aumentar la temperatura de Curie. La temperatura de recocido afecta significativamente a la T_C de la muestra, y también lo hace la tensión aplicada: la temperatura de Curie sube con la aplicación de tensiones mayores. La deformación plástica de las muestras está relacionada con la tensión aplicada, y por lo tanto, cuanto mayor es la deformación más sube la T_C . Estos resultados coinciden con los estudios que relacionan el aumento de la T_C con la tensión aplicada, que se explica con un cambio de las fuerzas interatómicas debido a la reestructuración interna.

En futuros trabajos sería interesante analizar la nanocristalización de las cintas $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_6\text{B}_6\text{Cu}_1$. Hemos visto que la aplicación de tensiones durante el tratamiento térmico hace nanocristalizar las muestras, pero desconocemos el porqué. No sabemos si se debe a una disminución de la sección de la muestra que hace aumentar la densidad de corriente del flash annealing, a que las tensiones ayudan a una reestructuración del material u otros motivos. Para determinar cuál es, se podrían utilizar otras técnicas de calentamiento, como el uso de un horno convencional mientras se aplican diferentes tensiones a la muestra.

También podría ser interesante conocer la anisotropía magnetoelástica de las muestras amorfas con diferentes tratamientos. Debido a las anisotropías de forma no hemos podido determinar, a partir de los ciclos de histéresis, los cambios que se han podido producir en la distribución de los dominios por efecto de las tensiones. Se podría medir la anisotropía durante el tratamiento monitorizando la imanación de la muestra en función de un campo aplicado, es decir, monitorizando el ciclo de histéresis durante el tratamiento. Otra opción sería medir, con la ayuda de una galga, la magnetostricción al aplicar un campo magnético a la muestra ya tratada.

Bibliografía

- [1] A. Garg. *Classical Electromagnetism in a Nutshell*. Princeton University Press, 1st edition, 2012.
- [2] D. Jiles. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman and Hall, 1st edition, 1991.
- [3] S. R. Elliot. *Physics of Amorphous Materials*. Longman, 1st edition, 1983.
- [4] F. E. Lubrorsky, editor. *Amorphous Metallic Alloys*. Butterworths-Heinemann, 1st edition, 1983.
- [5] J. Richeton, S. Ahzi, K. S. Vecchio, F. C. Jiang, and R. R. Adharapurapu. *International Journal of Solids and Structures*, 43:2318–2335, 2006.
- [6] M. L. Fernández-Gubieda, P. Gorria, J. M. Barandiaran, and L. F. Barquín. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 97:206–208, 1995.
- [7] H. S. Chen. *Physica Status Solidi*, 17 A:561–566, 1973.
- [8] Y. Nakamura. *IEEE Transactions on Magnetics*, 12(4):278–291, 1976.
- [9] R. J. Weiss. *Proceedings of the Physical Society*, 82(281–288), 1993.
- [10] M. van Schilfhaarde, I. A. Abrikosov, and B. Johansson. *Nature*, 400:46–49, 1999.
- [11] K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth, editors. *Ferromagnetic materials: A handbook on the properties of magnetically ordered substances*, volume 5. Elsevier, 1990.
- [12] J. B. Al-Dabbagh, I. K. Faluji, and Y. B. Hashim. *International Journal of Engineering and Science*, 1(1):48–51, 2012.
- [13] M. Matsui and S. Chikazumi. *Journal of the Physical Society of Japan*, 45(2):458–465, 1978.
- [14] K. Fukamichi, M. Kikuchi, H. Hiroyoshi, and T. Masumoto. *Science reports of the Research Institutes*, 1978:199–214, 1978.
- [15] P. Gorria, I. Orúe, F. Plazaola, M. L. Fernández-Gubieda, and J. M. Barandiaran. *IEEE Transactions on Magnetics*, 29(6):2682–2684, 1993.

-
- [16] I. Orúe, P. Gorria, F. Plazaola, M. L. Fernández-Gubieda, and J. M. Barandiaran. *Hyperfine Interactions*, 4:2199–2205, 1994.
- [17] A. Ślawska Waniewska, P. Nowicki, H. K. Lachowicz, P. Gorria, J. M. Barandiaran, and A. Hernando. *Physical Review B*, 50(9):6465–6467, 1994.
- [18] J. M. Barandiaran, P. Gorria, I. Orúe, M. L. Fernández-Gubieda, and F. Plazaola. *American Physical Society*, 54(5):3026–3029, 1996.
- [19] P. Gorria. *Estudio de las propiedades magnéticas de algunas aleaciones amorfas y nanocristalinas ricas en Fe*. Ph.D. thesis, Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea, 1996.
- [20] P. Gorria. *Propiedades Magnéticas de Materiales Nanocristalinos*. Master’s thesis, Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea, 1993.
- [21] T. Jagielinski. *IEEE Transactions on Magnetics*, 19(5):1925–1927, 1983.
- [22] P. Gorria, I. Orúe, M. L. Fernández-Gubieda, F. Plazaola, N. Zabala, and J. M. Barandiaran. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 157/158:203–204, 1996.
- [23] D. G. Rancourt and M. Z. Dang. *American Physical Society*, 54(17):12225–12231, 1996.
- [24] Czichos, Saito, and Smith, editors. *Handbook of Materials Measurement Methods*. Springer, 1st edition, 2006.
- [25] P. Álvarez. *Propiedades Magnéticas de Cintas de Aleaciones Nanoperm*. Master’s thesis, Universidad de Oviedo, 2006.
- [26] R. L. Hadimani, Y. Melikhov, J. Snyder, and D. Jiles. *Journal of Applied Physics*, 105(07A927), 2009.
- [27] A. Zhukov, J. M. Blanco, J. Gonzalez, M. J. G. Prieto, E. Pina, and M. Vazquez. *Journal of Applied Physics*, 87(3):1402–1409, 2000.