

Vidrios Metálicos y Aleaciones Nanocristalinas: Nuevos Materiales de Estructura Avanzada

Javier Alberto Moya*

jmoja.fi.uba@gmail.com

Resumen

Los vidrios metálicos y las aleaciones nanocristalinas están cada vez más presentes en el mercado sin dejar de entusiasmar y desafiar a los investigadores en ciencia de materiales para lograr nuevas aleaciones, aplicaciones y productos. En este artículo se pretende dar a divulgación este nuevo tipo de materiales de estructura avanzada, haciendo hincapié en su uso más extendido como material ferromagnético y mencionando otras aplicaciones y los desafíos para el futuro.

Palabras Claves: Vidrios metálicos - Aleaciones amorfas – Nanocristales - Núcleos de transformadores

1. Introducción: qué son los vidrios metálicos

El término vidrio metálico (en inglés “*glassy metal*”) hace referencia a un material metálico con una estructura interna sin un orden atómico como la de un vidrio. Es decir, mientras un material metálico tradicional posee una estructura ordenada de átomos llamada estructura cristalina, los vidrios metálicos poseen el desorden atómico típico de los líquidos.

Los primeros vidrios metálicos se produjeron hacia 1960 cuando el grupo de Duwez (Klement et al 1960) del California Institute of

* El autor es Ingeniero Mecánico (UBA), Doctor en Ingeniería (UBA), miembro de la Carrera del Investigador del CONICET y profesor en la Facultad de Ingeniería e Informática de la UCASAL. Su actividad principal, actualmente, es la investigación en materiales en el Instituto de Estudios Interdisciplinarios en Ingeniería (IESIING) de la FII-UCASAL.

Technology (CALTech), se encontraban investigando sobre la retención de fase en aleaciones del tipo Cu-Ag, Ag-Ge y Au-Si. El método de fabricación consistía en eyectar la aleación fundida sobre una superficie fría dando lugar a una fina capa de metal rápidamente solidificada. Enfriando rápidamente una aleación de $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$ obtuvieron el inesperado resultado de un sólido con estructura atómica desordenada. En la Fig. 1 se esquematiza el proceso de obtención de un vidrio metálico en un diagrama TTT (tiempo-temperatura-transformación) tal como se muestra en la curva (a), en donde T_m y T_g son las temperaturas del líquido (*melt*) y de transformación vítrea (*glass*) respectivamente. El material permanece en un equilibrio metaestable; por lo tanto, si es sometido a un tratamiento térmico éste puede inducir la cristalización hacia otras fases estables o metaestables como muestra el tratamiento térmico indicado con la curva (b) de la Fig. 1: en este tratamiento, el material cristaliza en la región de la curva que está rayada. Por el contrario, en la región indicada entre T_x y T_g , el material, en estado plasto-viscoso, puede ser conformado sin perder su característica de amorfo (curva (c)).

Lograr amorfizar una aleación metálica no siempre resulta fácil; para ello es necesario la combinación de dos factores: 1) una velocidad de enfriamiento suficientemente rápida para “congelar” la estructura desordenada que posee el material fundido, y 2) elementos inhibidores de la cristalización en la composición química de la aleación. En el caso mencionado del experimento con la aleación $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$, la primera

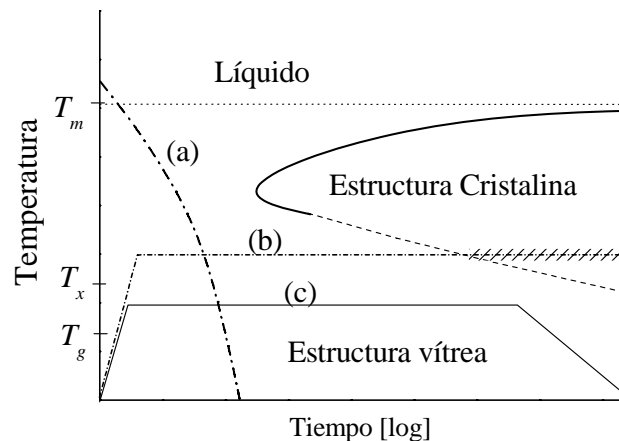


Fig. 1: Esquematización de una curva TTT para la formación y tratamientos térmicos de un vidrio metálico.

condición se cumple al ser eyectado el material sobre la superficie fría lo que resulta en una velocidad de enfriamiento del orden de 10^5 °C/seg, y la segunda condición viene dada por el contenido del 20% de Si.

Siete años después, el mismo grupo de la CALTech desarrolló una aleación amorfa de mucha importancia tecnológica de composición química $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ (Duwez y Lin 1967) y por primera vez se realizaba una aleación amorfa económica. A la vez era la primera aleación amorfa ferromagnética.

Entre las distintas propiedades de este nuevo tipo de material podemos citar su capacidad de conducir corriente eléctrica (aunque en un orden de magnitud menor a la de los cristalinos), poseer un ferromagnetismo blando muy atractivo superior al de las aleaciones tradicionales y una excelente resistencia a la corrosión. Desde el punto de vista del comportamiento mecánico, la capacidad de deformación plástica se ve afectada por el desorden atómico que impide el libre movimiento de las dislocaciones. También por esta razón, la resistencia mecánica es muy superior a la de los metales convencionales, acercándose al límite teórico de su resistencia máxima.

Estos materiales se comenzaron a fabricar comercialmente en 1971 con la aleación Metgals® 2826 ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$) de la Allied Signal, Inc. Los métodos de producción resultan de tipo de la colada continua, con *planar flow casting* y *melt spinning* entre los más importantes, y consisten en el enfriamiento sobre una rueda -fabricada de un material de alta conductividad térmica y que gira a una velocidad tangencial de unos 40 m/seg- de un chorro de la aleación fundida (Fig. 2). De esta manera se obtienen cintas o chapas de material amorfo directamente desde el estado líquido con un espesor de entre 20 a 60 μm , y de ancho de hasta 25 cm. Es de notar que este método de fabricación evita todo el proceso de deformación plástica con los grandes trenes laminadores y tratamientos térmicos intermedios utilizados en chapas tradicionales.

El mayor empleo tecnológico en la actualidad de estas nuevas aleaciones es en el área de los materiales magnéticos blandos, como un sustituto superior al de los materiales magnéticos tradicionales en transformadores para la red eléctrica.

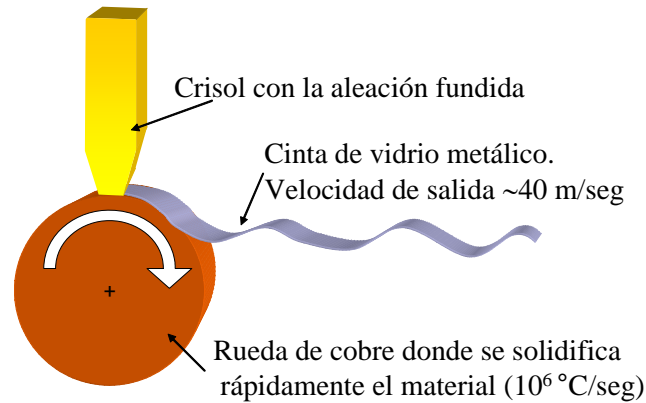


Fig. 2: Método de obtención de vidrios metálicos con la técnica de *melt spinning*.

2. Materiales para núcleos de transformadores

Los materiales magnéticos que se usan en los núcleos de los transformadores son llamados “blandos”, indicando la aptitud que tiene el material de imanarse y desimanarse en presencia o no de un campo magnético externo (al revés de los magnetos duros, comúnmente llamados imanes, en los cuales se busca que siempre la imanación quede inalterable). El proceso de imanación y desimanación de los magnetos blandos debe ocurrir 100 veces en un segundo si la frecuencia de la red eléctrica es de 50 Hz. Los parámetros típicos que definen este tipo de material son: bajo campo coercitivo, H_c , alta imanación de saturación, M_s , alta permeabilidad, μ , sobre todo en alta frecuencia, y baja magnetostricción, λ .

Los materiales magnéticos blandos tradicionales son las ferritas y los aceros al silicio cuyas propiedades podemos sintetizar en:

- Ferritas (cerámicos): Buena permeabilidad magnética a altas frecuencias y baja imanación de saturación. Las características magnéticas se deterioran rápidamente con el aumento de la temperatura.
- Fe-Si (metales): Imanación de saturación elevada y bajo campo coercitivo. Las propiedades magnéticas blandas se pierden a altas frecuencias.

Podemos comparar cualitativamente estos materiales tradicionales con los dos grandes grupos de vidrios metálicos magnéticos:

- Aleaciones amorfas base Fe: Con alta imanación de saturación. La magnetostricción λ no puede disminuirse hasta cero sin una notable pérdida de la imanación de saturación. Muy buena permeabilidad a alta frecuencia.
- Aleaciones amorfas base Co: Tienen valores de magnetostricción cercanos a cero ($\lambda \sim 0$). La imanación de saturación no es tan elevada como en las aleaciones base Fe. Excelente permeabilidad a alta frecuencia.

En la Tabla 1, en el Anexo, se dan los valores de los parámetros típicos de los materiales magnéticos blandos mencionados.

En el año 1982 fueron instalados en EEUU en forma experimental los dos primeros transformadores (de baja potencia) con núcleos amorfos: uno desarrollado por la General Electric y el otro por la Westinghouse Electric con núcleos producidos por la Allied Signal (Fe-Si-B).

Una de las más grandes ventajas que tienen los transformadores con núcleo amorfos (AMDT, de sus siglas en inglés, *amorphous magnetic distribution transformers*) es su bajísima pérdida en vacío, que es hasta un 80% menor que la pérdida en los transformadores tradicionales, disminuyendo en forma significativa tanto el consumo eléctrico como el calor disipado por la unidad. Otra ventaja de los AMDT es que pueden usarse tanto para baja frecuencia como para alta. Para esta última aplicación logramos una disminución considerable de peso con respecto a los transformadores de ferrita. En la Tabla 2 se comparan las propiedades de los primeros prototipos de transformadores de distribución tipo rurales con núcleo amorfo frente a los de núcleos tradicionales (Fe-Si cristalino o Ferrita) y en la Tabla 3 algunos aspectos económicos en la compra de transformadores.

3. Materiales Nanocristalinos

En 1988, investigadores de la Hitachi Metals (Yoshizawa et al. 1988) descubrieron un nuevo tipo de material con propiedades magnéticas blandas superiores a las de los vidrios metálicos. Se trata de sistemas con estructuras nanocristalinas que se obtienen a partir de

la cristalización controlada de aleaciones amorfas y que poseen granos de dimensiones comprendidas entre 10 y 20 nm inmersos en una matriz amorfa. Estos nuevos materiales nanocristalinos (aleaciones base Fe o Co) mejoran las propiedades de su precursor amorfo mostrando una alta imanación de saturación, magnetostricción casi nula y extremadamente baja fuerza coercitiva. El material desarrollado por la Hitachi tiene el nombre comercial de FINEMET y se obtiene partiendo de un vidrio metálico que se somete a un tratamiento térmico de una hora a una temperatura de recocido de 550 °C. Su composición química es $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ y la estructura interna se encuentra dividida en dos fases: la fase cristalina (o nanocristalina, más propiamente dicha), que representa un 60% de total del volumen del material, y está formada por nanogranos de fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ de ~20 nm de diámetro con un contenido de Si cercano al 20% (i.e. $\alpha\text{-Fe}_{80}\text{Si}_{20}$), y la matriz amorfa de composición rica en Fe, B y Nb (Fig. 3). Gracias al valor negativo de λ de la fase cristalina y del positivo de la fase amorfa se logran valores de magnetostricción prácticamente despreciables ($\lambda \approx 10^{-6}$ contra $\sim 23 \cdot 10^{-6}$ del producto en fase amorfa), que junto a una mayor magnetización de saturación (1.2 - 1.5 Tesla), una fuerza coercitiva de $\sim 0.5 \text{ Am}^{-1}$ y una permeabilidad magnética que excede los 10^4 para una frecuencia de 1kHz hace de estos materiales los más blandos, al menos a nivel productivo. Además de los FINEMET, se encuentran las aleaciones comerciales NANOPERM Fe-M-B (M = Zr, Hf, Nb) y HITPERM (Fe-Co-M-B-Cu). Actualmente varias empresas comercializan pequeñas bobinas, transformadores y filtros magnéticos confeccionados con material nanocristalino.

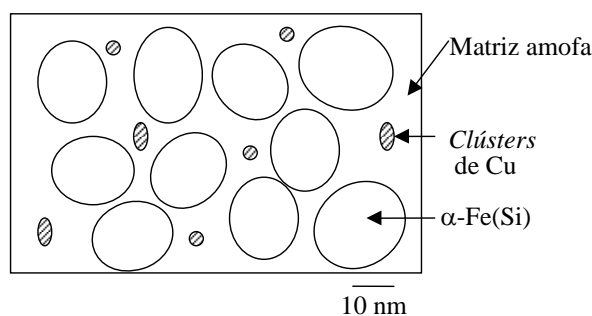


Fig. 3: Representación esquemática de la microestructura de la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ (Herzer 1997).

4. El secreto de las excelentes propiedades magnéticas blandas

Tanto el campo coercitivo como la permeabilidad están gobernados por la anisotropía magnética. Es decir, las propiedades magnéticas no son iguales en todas las direcciones del material, de manera tal que si se lo imana en una dirección responderá distinto a que si se lo imana en otra. Hay varios factores que causan la anisotropía. La primera de ellas, llamada anisotropía magnetocristalina, radica en la misma estructura ordenada que poseen los metales tradicionales en donde una dirección no es equivalente a cualquier otra. Esta anisotropía magnetocristalina resulta despreciable en los vidrios metálicos ya que todas las direcciones de imanación le resultan equivalentes. En la Fig. 4 se representa un material cristalino con cuatro direcciones privilegiadas (o equivalentes) en las cuales el vector imanación prefiere orientarse y un material amorfo sin ninguna preferencia por alguna dirección.

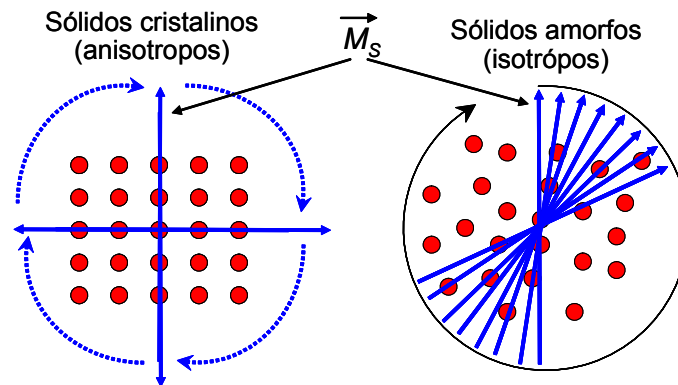


Fig. 4: Representación de un material cristalino (anisótropo) y uno amorfo (isótropo). El vector imanación M_s puede rotar libremente en el material amorfo mientras que lo hace discretamente en el cristalino

Otro tipo de anisotropía que entorpece la libre rotación de la imanación es la anisotropía magnetoelástica relacionada con la constante de magnetostricción λ . Cuanto más pequeña sea ésta, menos anisótropo (o más isótropo) será el material. Hay varios materiales cristalinos con $\lambda \sim 0$ como ser el Sendust (aleación de Fe-Si-Al) y entre los amorfos están las aleaciones base Cobalto, aunque, como se dijo anteriormente, éstas poseen bajo M_s . Estos dos tipos de anisotropía también se ven muy disminuidas en el caso de las aleaciones

nanocristalinas: Siendo los cristales tan pequeños la anisotropía magnetocrystalina los toma como si no estuvieran y, en este sentido, el comportamiento es igual al de un amorfo. Pero tenemos otras dos ventajas: por una parte la presencia de cristales que, aunque sean pequeños, aumentan significativamente la imanación de saturación y por otra se permite lograr un valor magnetostricción nulo combinando los valores de λ positivo de la matriz amorfa con la de los cristales con un λ negativo. En la Fig. 5 se comparan los materiales magnéticos blandos tradicionales con los nuevos amorfos y nanocristalinos. Cuanto mayor permeabilidad y mayor imanación de saturación tengan a la vez, serán mejores materiales magnéticos blandos.

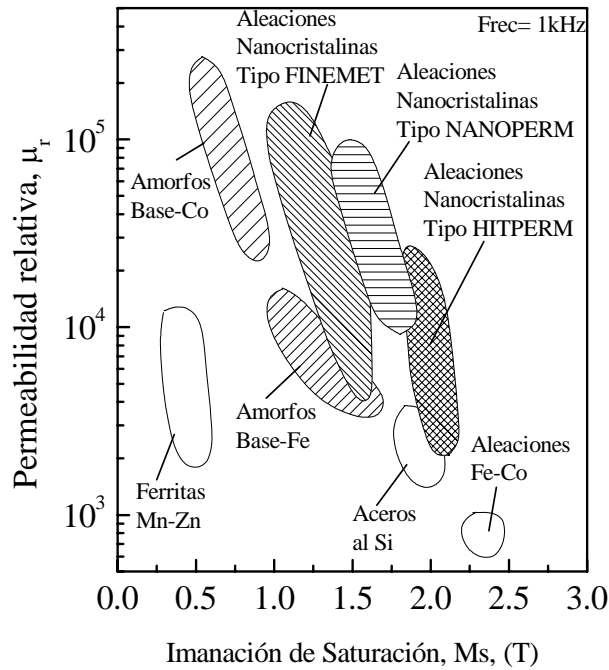


Fig. 5: Comparación de materiales magnéticos blandos tradicionales (indicados sin relleno) con los nuevos amorfos y nanocristalinos (regiones con distinto rellenos) (Makino *et al.* 1997).

5. Estado del arte

El uso más difundido de los metales amorfos magnéticos es para núcleos de transformadores (actualmente limitado a 10 MVA) ya que

son claves para la optimización de la energía y cuidado del medio ambiente. Existen varios proyectos en Europa para impulsar el uso de los transformadores AMDT (Leonardo Energy) mientras que en la Argentina está en elaboración un plan para el desarrollo de AMDT partiendo desde el material mismo.

No obstante esta masiva aplicación, aún quedan mucho por investigar. Un sondeo por una base de datos de publicaciones científicas (Scopus) muestra que un 50% de las publicaciones sobre materiales magnéticos blandos hacen referencia a estos tipos de materiales, en donde se apunta a aumentar la imanación de saturación, a disminuir λ , a hacer aleaciones más estables con la temperatura, más tenaces mecánicamente, más económicas, nuevas aplicaciones y nuevos desarrollos tecnológicos.

5.1 Aleaciones amorfas masivas

Por otra parte crece mucho el interés científico y tecnológico en lograr aleaciones amorfas con espesores cada vez mayores: estas reciben el nombre de “vidrios metálicos masivos” (*bulk metallic glasses*). Como se vio al principio, una de las condiciones para producir un vidrio metálico era la de enfriar rápidamente el metal fundido para evitar el normal proceso de cristalización. Esto limitaba no solo las aleaciones con cierta capacidad de amorfizar sino también la forma del producto el cual debía tener una de sus dimensiones pequeñas para lograr la eficaz extracción del calor. Para los productos en forma de chapas esto no representa problema. Sí resulta un inconveniente si se busca un uso estructural para aplicaciones que sean o no electromagnéticas. Vitralloy es la marca comercial de la aleación $Zr_{41.2}Be_{22.5}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}$ desarrollada nuevamente por el CALTech y comercializada por la empresa Liquidmetal (1992) con la que se realizan implementos para el deporte (núcleos de pelotas de golf, esquíes, raquetas de tenis etc.), cubiertas de teléfonos móviles o de memorias flash, instrumental quirúrgico, materiales de protección en aplicaciones militares, recubrimientos para endurecer aceros, etc. Más recientemente, en 2004, dos grupos de investigación trabajando independientemente, uno del Laboratorio Nacional de Oak Ridge (Lu y Liu, 2004) y el otro de la Universidad de Virginia (Ponnambalam et al. 2004), ambos en EEUU, desarrollaron dos aleaciones masivas base Fe (aleaciones multicomponentes tipo Fe-Cr-Co-Mo-Mn-C-B-(Y, Ln)) no magnéticas llamándolas, quizás con cierto anhelo, aceros amorfos estructurales

(*structural amorphous steels*), aún con muy poca aplicación y mucho desarrollo por hacer.

6. Conclusión

El potencial uso de estos materiales de estructura avanzada es muy grande y quedan muchas dificultades por resolver en manos de los investigadores y tecnólogos. La posible transferencia a la industria argentina de los mismos hace que sea aún más atractivo su estudio, conocimiento y divulgación en nuestra sociedad.

Anexo

A continuación se muestran una serie de tablas donde el interesado puede comparar cuantitativamente:

Tabla 1: Materiales magnéticos blandos tradicionales (cerámicos y aleaciones metálicas) con los nuevos materiales de estructura avanzada (vidrios metálicos y nanocristalinos)

Tabla 2: Características técnicas de los primeros prototipos de transformadores amorfos frente a los transformadores tradicionales.

Tabla 3: Aspectos económicos de transformadores de distribución y potencia, tradicionales y con núcleo amorfo.

Tabla 1(a): Imanación de saturación M_s , campo coercitivo H_c , Temperatura de Curie T_C , pérdidas magnéticas y permeabilidad inicial μ_i de ferritas de Mn-Zn y Ni-Zn de alta permeabilidad.

Ferrita	$\mu_0 M_s$ [Tesla]	H_c [A/m]	T_C [°C]	Pérdidas [W/m ³]	μ_i (< 500 kHz)
Mn-Zn	0.3 – 0.5	4 - 100	100 - 250	50 - 200	500 – 20 000
Ni-Zn	0.1 – 0.36	16 – 1 600	100 - 500	(muy bajas)	10 - 2 000

Tabla 1(b): Ídem Tabla 1(a) para metales

Material	$\mu_0 M_s$ [Tesla]	H_c [A/m]	T_C [°C]	Pérdidas [W/m ³]	μ_i	μ_r máx
Fe ₉₇ Si ₃ Orientado	2.01	13.5	740	40	1 400	-
Permaloy 45 Fe ₅₅ Ni ₄₅)	1.6	27	~600	120	2 500	25 000
Supermalloy (Ni _{79.5} Fe ₁₅ Mo ₅ Mn _{0.5})	0.8	180	400	-	7 500	-
Sendust (Fe ₈₅ Si ₁₀ Al ₅)	0.89	1.6	-	-	3 000	10 000
Fe 99.95%	2.15	4.5	770	270	10 000	180 000
Fe 99.8%	2.15	80	770	-	150	5000

Tabla 1(c): Ídem Tabla 1(a) para vidrios metálicos

Composición de Vidrios Metálicos	$\mu_0 M_s$ [Tesla]	H_c [A/m]	T_C [°C]	μ_r máx
Fe ₈₀ B ₂₀	1.6	6	378	23 000
Fe ₈₁ B _{13.5} Si _{3.5} C ₂	1.6	6.4	370	23 000
Fe ₄₀ Ni ₃₈ Mo ₄ B ₁₈	0.88	8	353	65 000
Co based	0.6	1.5	250	45 000

Tabla 1(d): Ídem Tabla 1(a). Se agregan datos de: diámetro de grano D , magnetostricción λ , resistividad ρ , y espesor de la chapa, t . Pérdidas medidas a 0.2 T, 100 kHz

Alloy	D (nm)	M_s (T)	λ (10 ⁻⁶)	H_c (A/m)	μ_i (1 kHz)	ρ (μΩcm)	Pérdidas (W/kg)	t (μm)
Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{13.5} B ₉	13	1.24	2.1	0.5	100.000	118	38	18
Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{15.5} B ₇	14	1.23	~0	0.4	110.000	115	35	21
Fe ₈₄ Nb ₇ B ₉	9	1.49	0.1	8	22.000	58	76	22
Fe ₈₆ Cu ₁ Zr ₇ B ₆	10	1.52	~0	3.2	48.000	56	116	20
Fe ₉₁ Zr ₇ B ₃	17	1.63	-1.1	5.6	22.000	44	80	18

Tabla 2 (a): Pérdidas en núcleos de Fe-Si y de vidrios metálicos de los primeros prototipos de transformadores de 10, 15 y 25 kVA.

Potencia [kVA]	Pérdidas núcleo FeSi [W]	Pérdidas núcleo Amorfo [W]	Fabricante
10	40	13.5	Osaka Transf.
10	40	11	Westinghouse
15	50	14	Allied y MIT
25	85	28	General Electric
25	85	16	Prototype Allied

Tabla 2(b): Comparación de propiedades de dos transformadores de 10 kHz, uno con núcleo de vidrio metálico y el otro con núcleo de ferrita.

	Núcleo Amorfo	Núcleo Ferrita
Volumen bruto	200 cm ³	300 cm ³
Peso total	520 g	1000 g
Densidad de Flujo	0.55 T	0.2 T
Pérdidas a 100 °C	5.4 W	≥ 6.3 W
Potencia de excitación	7.6 VA	72.7 VA

Tabla 3: Eficiencia, estimación de ahorro, costo de unidad y retorno de la inversión para transformadores eficientes entre los que se encuentran dos con núcleos amorfos. Se toma como base al estándar A-A' según normas CENELEC HD428 (European Copper Institute, 1999).

Transformador	100 kVA					1600kVA				
	Eficiencia (%)	Ahorro (kWh)	Ahorro (€)	Costo Unidad (€)	Retorno Inversión (Años)	Eficiencia (%)	Ahorro (kWh)	Ahorro (€)	Costo Unidad (€)	Retorno Inversión (Años)
A-A'	94,71	-	-	2.538	-	-	-	-	9.434	-
C-C'	96,46	996	52	2.799	5,0	98,99	9.759	507	10.147	1,4
A-AMDT	98,71	2.277	118	3.456	7,7	99,38	19.447	1.011	14.953	5,5
C-AMDT	98,77	2.310	120	3.567	8,6	99,45	20.972	1.091	15.469	5,5

Bibliografía

- Duwez, P. y Lin, S.C. Amorphous Ferromagnetic Phase in Iron-Carbon-Phosphorus Alloys. *J. Appl. Phys.* 38:4097, 1967.
- European Copper Institute. *The scope for energy saving in the EU through the use of energy efficient electricity distribution transformers*. European Commission, 1999. Disponible en <http://www.leonardo-energy.org>
- Herzer, G. En: *Handbook of Magnetic Materials*, 1997th edition, by K.H.J. Buschow (ed.) Elsevier Science B.V., Vol. 10, Chap. 3, 415, 1997.
- Klement, W., Willens, R.H. y Duwez, P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature* 187:869–70, 1960.
- Lu, Z.P., Liu, C.T., Thompson, J.R. y Porter, W.D. Structural Amorphous Steels. *Phys. Rev. Lett.* 92: 245503, 2004.
- Makino, A., Hatanai, T., Naitoh, Y., Bitoh, T., Inoue, A. y Masumoto, T. Applications of Nanocrystalline Soft Magnetic Fe-M-B (M = Zr, Nb) Alloys "Nanoperm". *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 33, 5: 1997.
- Ponnambalam V., Poon, S.J. y Shiflet G.J. Fe–Mn–Cr–Mo–(Y, Ln)–C–B (Ln = Lanthanides) bulk metallic glasses as formable amorphous steel alloys. *J. Mater. Res.* 19 (5): 1320, 2004.
- Yoshizawa Y., Oguma, S. y Yamauchi, K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J. Appl. Phys.* 64:6044, 1988.