ANDREA FERRO MILONE (*)

Innovazione tecnologica e progressi nei materiali magnetici per l'elettrotecnica (**)

SOMMARIO. — Si fa un breve quadro dei progressi determinati dal progredire delle conoscenze nel campo dei materiali magnetici per impieghi elettrotecnici e sulle prospettive di sviluppo.

I materiali magnetici utilizzati nelle macchine e apparecchiature elettriche, essenzialmente i vari tipi di lamierino magnetico sono una importante classe di materiali che ha visto negli anni, con il progredire delle conoscenze, importanti miglioramenti. Può essere interessante riassumere, come esempio del progredire dell'innovazione tecnologica, i progressi fatti dagli inizi ad oggi. Il quadro è limitato ai materiali magnetici dolci rimandando ad altro lavoro il problema dei materiali per magneti permanenti che costituiscono un altro capitolo importante.

Progressi nel lamierino magnetico per macchine elettriche

Ampie rassegne sui progressi nei materiali magnetici dagli inizi fino agli anni '50 sono date ad esempio nei trattati classici di Greiner e altri [1], di Bozorth [2] e di Pawlek [3]. Nelle prime macchine elettriche costruite negli ultimi decenni dell'800 per il circuito magnetico si usava ferro dolce non meglio specificato e poco si sapeva dei fattori che ne controllavano le caratteristiche magnetiche.

La prima proposta di ridurre le perdite per correnti parassite nella lamiera aumentandone la resistività con l'aggiunta di silicio, e quindi producendo per le macchine elettriche un materiale espressamente costruito, è dovuta a Gumlich [4] sulla base di estese precedenti ricerche di Barrett, Brown e Hatfield [5, 6]. Circa nello stesso periodo, in particolare con i lavori di Weiss [7], si chiarivano gli aspetti fondamentali del comportamento ferromagnetico della ma-

(*) Istituto di Fisica Generale dell'Università di Torino - Gruppo Nazionale di Struttura della Materia del CNR e Istituto Elettrotecnico Nazionale G. Ferraris di Torino.

(**) Relazione presentata al Convegno sullo sviluppo della Scienza dei Metalli in occasione della celebrazione del centenario della nascita di Nicola Parravano (Roma, 6 novembre 1984).

teria e, qualche anno dopo, con le importanti misure di Honda e Kaya [8] e altri [2] su cristallo singolo di ferro si metteva in evidenza l'esistenza dell'energia di anisotropia magnetica del ferro e se ne caratterizzava il comportamento nelle diverse direzioni cristallografiche. Dal punto di vista metallurgico, pur senza saperne ancora dare a quell'epoca una spiegazione, si comprese presto la necessità, per avere una alta permeabilità e basse perdite per isteresi, di produrre materiali con contenuti di impurezze, in particolare carbonio, azoto e ossigeno, i più bassi possibili e avere il grano piuttosto grosso come messo in evidenza in accurati lavori di Yensen e Ziegler [9, 10]. Venivano pertanto estesamente studiate a partire dagli anni '20, ma ancora recentemente, le tecniche per ridurre l'azoto e decarburare accuratamente il materiale con idrogeno umido [11] anche in presenza di superfici ricoperte d'ossido [12, 13]. Livelli di purezza nel ferro rimarchevoli vennero già in quegli anni ottenuti con fusioni sotto vuoto e lunghe ricotture in idrogeno. Per una rassegna dei molti lavori vedasi ad esempio [2, 3]. Contributi importanti che meritano di essere citati negli anni tra il '25 e il '40, all'ottenimento di altissime permeabilità nel ferro, con la purificazione in H_2 ad altissima temperatura, sono quelli di un ricercatore di origine italiana ai Laboratori Bell, Cioffi [14, 15, 16].

Tuttavia si doveva attendere fino agli anni intorno al '40 con i lavori fondamentali di Bloch [17] sulla teoria delle pareti dei domini e il lavoro di Néel [18] sull'effetto dei precipitati amagnetici sul campo coercitivo e sulla permeabilità, per comprendere fisicamente il ruolo della purezza del materiale sulla qualità del materiale stesso.

Dal punto di vista industriale [1, 2] erano in produzione negli anni tra le due guerre varie leghe con diverso contenuto di silicio fino intorno al 4% classificate in base ai valori delle perdite. Un grosso progresso tecnico negli anni '30 fu l'introduzione della laminazione a freddo che consentiva di ottenere lamierini di spessore e dimensioni del grano controllate. Tuttavia i tenori più alti di silicio, intorno al 4%, dovevano sempre essere laminati a caldo fino allo spessore finale a causa della loro fragilità.

Con l'introduzione della laminazione a freddo si ebbe un altro importantissimo progresso nel lamierino per la costruzione dei trasformatori dovuto a Goss [19] con successivi approfondimenti di Cole e Davidson [20]. Goss osservò sperimentalmente che su un lamierino al 3% di Si contenente una piccola quantità di MnS con un ciclo di laminazione a caldo partendo da una temperatura di riscaldo molto alta e seguito da una laminazione a freddo in due stadi e una lunga ricottura finale in idrogeno sopra i 1200 °C si otteneva un materiale che, per ricristallizzazione secondaria, aveva, come chiarito da Bozorth [2] una forte tessitura (110) ⟨001⟩. Questo materiale, avendo l'asse di facile magnetizzazione nella direzione di laminazione, e quindi nel trasformatore nella direzione del campo magnetico, ha un'induzione di lavoro, a parità di campo, molto più alta che non il lamierino isotropo ottenuto fino allora e perdite notevolmente più basse. Il materiale così messo a punto rappresentò una vera e propria rivoluzione nel campo del lamierino per trasformatori. Ampie rassegne recenti sul

problema sono date ad esempio da Ferro e Soardo [22] e da Littman [23]. È interessante osservare che il meccanismo della ricristallizzazione secondaria essenziale per ottenere la tessitura era chiarito, almeno nelle linee principali, soltanto circa 20 anni dopo, in un fondamentale lavoro di May e Turnbull [24]. In questo lavoro veniva messo in evidenza il ruolo essenziale della presenza di fini precipitati dispersi per bloccare l'accrescimento del grano nella ricristallizzazione primaria e dare luogo, a più alta temperatura alla ricristallizzazione secondaria.

L'importanza tecnica della tessitura di Goss nel lamierino per trasformatori era, come già accennato, enorme potendosi portare l'induzione di lavoro da valori intorno a 1.2 T a valori tipicamente di 1.5 T e massimi di 1.7 T e riducendo le perdite di oltre un fattore 2. Questo ha continuato a stimolare una intensa attività di ricerca per ottenere ulteriori miglioramenti nella perfezione della tessitura. Così nel 1966 Taguchi e Sakakura [25, 26], dimostravano che una lega, in cui come inibitore della ricristallizzazione primaria si impiegava oltre all'MnS una piccola quantità di AlN e si eseguiva una laminazione a freddo molto più spinta, si otteneva, dopo ricristallizzazione secondaria, una tessitura di eccezionale perfezione con differenze di orientazione tra grano e grano dell'ordine di soli 3°.

Queste ricerche stimolavano a loro volta un'intenso lavoro anche di altri gruppi per ottenere tessiture di alta perfezione anche con altri tipi di additivi: così la Kawasaki [27] metteva in evidenza, che vi è un ottimo effetto inibitore dell'MnSe e di una piccola quantità di Sb. L'antimonio inibisce la ricristallizzazione primaria, non con la presenza di precipitati finemente dispersi, ma riducendo per segregazione la mobilità del bordo dei grani. Grenoble e Fiedler [28, 29, 30] alla General Electric più recentemente scoprivano il forte effetto inibitore del boro e dello zolfo in eccesso al Mn e dell'azoto in eccesso al B. Fiedler metteva anche in evidenza il ruolo importante del carbonio che dà luogo a una certa quantità di fase γ durante la laminazione a caldo e consente di solubilizzare ad alta temperatura una maggior quantità di nitruri. In Italia un interessante contributo all'ottenimento di tessiture orientate di alta perfezione è dovuto a Barisoni, Candiotti e Riccibitti [31, 32] che hanno dimostrato come si ottenga un deciso miglioramento della tessitura stessa in presenza, nella laminazione a freddo, di una fase dura, essenzialmente martensite.

Molto recentemente sono stati fatti ulteriori notevoli progressi nella comprensione del meccanismo con cui in queste leghe si produce, per ricristallizzazione secondaria la tessitura (110) ⟨001⟩, tuttavia si deve riconoscere che in parte il problema rimane ancora aperto. Littman e Dahlstrom [33], con un accurato studio su cristallo singolo laminato a freddo mettevano in evidenza che la condizione per ottenere questa tessitura è che vi sia alla fine della ricristallizzazione primaira soltanto una piccola frazione di grani (110) ⟨001⟩ circondati da una frazione relativamente alta di grani (111) ⟨112⟩ che sono a loro volta poi consumati nella ricristallizzazione secondaria dall'accrescimento dei grani (110) ⟨001⟩ stessi. Ricerche giapponesi [34, 35] hanno confermato questo

punto: in sostanza nella ricristallizzazione secondaria i grani (110) ⟨001⟩ si accrescono rapidamente a spese della matrice a grano fine perché circondati in media da grani con orientazioni (circa 35°) tali da avere bordi di alta energia e quindi con un forte guadagno di energia libera nell'accrescimento stesso.

Un recente contributo di Abruzzese e Riccibitti [36] ha messo assai bene in evidenza anche con elaborazioni al calcolatore il ruolo della tessitura primaria ai fini di ottenere la tessitura secondaria orientata. Contemporaneamente meritano di essere citati altri lavori italiani che contribuivano a chiarire diversi aspetti della dipendenza delle proprietà magnetiche dalla tessitura: veniva data una teoria quantitativa della origine della magnetostrizione negativa caratteristica di queste leghe [37, 38], una teoria quantitativa della forma delle curve di approccio alla saturazione e della rimanenza in funzione della dispersione angolare della tessitura [39, 40, 41] e veniva dato un importante contributo alla comprensione dell'origine delle perdite in corrente alternata di questo tipo di materiale [42, 43, 44].

La tessitura di Goss, come già detto, rimane la tessitura fondamentale del lamierino magnetico direzionale impiegato oggi nei trasformatori. Tuttavia negli anni tra il '50 e il '60, circa contemporaneamente in Germania Assmus [45] e negli Stati Uniti Kohler e Littman [46], sviluppavano un metodo per ottenere un'altra tessitura molto interessante dal punto di vista magnetico: la tessitura (100) ⟨001⟩ ottenuta per ricristallizzazione terziaria controllata in questo caso dalla tensione superficiale dei grani di questa orientazione modificata per effetto della presenza di H_2S nell'atmosfera di idrogeno della ricottura finale ad alta temperatura. Il processo messo a punto, molto interessante dal punto di vista scientifico, trovava per contro solo modeste applicazioni industriali [23] per il costo di produzione estremamente elevato e per il fatto che in definitiva le perdite in una delle possibili applicazioni più importanti, quella ai trasformatori, risultavano maggiori che non nel lamierino con tessitura di Goss per ragioni connesse con la più complicata struttura a domini. Nel lamierino isotropo, quale quello usato di regola nelle macchine elettriche rotanti, i progressi sono stati meno vistosi: essenzialmente si è cercato negli anni di ridurre il contenuto di impurezze precipitate, ossidi, solfuri, carburi e nitruri, impedire durante la ricottura finale la penetrazione di ossigeno soprattutto per le leghe contenenti Al con nuova formazione di ossidi e portare a valori ottimi ai fini di minimizzare le perdite le dimensioni del grano che devono tipicamente essere intorno a 0.1 mm. Per una rassegna sul problema vedasi ad esempio [47].

Recentemente oltre al controllo delle impurezze precipitate si è visto [48, 49] che, con opportuni cicli di laminazione a freddo e di ricottura e con l'aggiunta di piccole quantità di Sb che segregava al bordo dei grani, si poteva avere un miglioramento delle perdite e un aumento dell'induzione di lavoro sostanzialmente accentuando la tessitura cubica del lamierino. Questi risultati sono apparsi molto interessanti e stanno stimolando in questi anni una intensa attività di ricerca per mettere a punto la produzione di lamierini non direzionali di altissima qualità [50] con tessitura parzialmente orientata e cercando di otte-

nere la massima riduzione delle impurezze utilizzando tecniche di fusione sotto vuoto.

Negli ultimi anni per tutte queste leghe si è inoltre affermata industrialmente la produzione per colata continua e questo ha comportato indagini sulla diversa dimensione e distribuzione dei precipitati nel materiale che ha come conseguenza, a parità di altre condizioni, essendo in generale nella colata continua i precipitati più fini, un leggero peggioramento delle caratteristiche magnetiche [51].

Leghe Ferro Nichel

Queste leghe trovano applicazione soprattutto per impieghi di alta qualità in telefonia ed elettronica. Ampie rassegne sui progressi in queste leghe fino agli anni '50 sono dati ad esempio da Bozorth e Pawlek [2, 3] mentre la situazione dei progressi più recenti è data a desempio da Pfeifer e Radeloff [52]. Queste leghe apparvero fin dagli inizi molto interessanti per le altissime permeabilità che si potevano ottenere. Tra le prime ricerche su di esse merita di essere citato il contributo di Panebianco [53] anche se esso rimase poi un risultato isolato. È interessante osservare che anche qui le principali di queste leghe, come il mumetal e il permalloy sono state sviluppate negli anni 20 prima che si avesse una fondata teoria dei fattori che ne controllano le proprietà. Dal punto di vista della scienza dei metalli le proprietà magnetiche di questa classe di leghe sono in larga misura controllate da fenomeni di ordine direzionale: cioè la riorientazione per diffusione di coppie di atomi di soluto ad alta temperatura con formazione di una energia di anisotropia indotta e da fenomeni di ordine a lungo raggio, anch'essi controllati da diffusione, che modificano l'energia di anisotropia magnetica e la magnetostrizione e, come conseguenza, la permeabilità. Estendendo la teoria di Néel sviluppata per gli atomi interstiziali, la teoria generale degli effetti di ordine direzionale nelle leghe magnetiche veniva sviluppata da Biorci, Ferro e Montalenti [54, 55].

L'ordine direzionale può essere organizzato in un'unica direzione e questo è quello che si verifica nei trattamenti di ricottura in campo magnetico che consentono, per certe classi di leghe di ottenere un'altissima permeabilità, o soppresso abbassando la temperatura di Curie della lega ad esempio con l'aggiunta di rame, e questo è il caso del mumetal, o ancora, per altre leghe, raffreddando la stessa lega rapidamente. Identicamente si possono controllare con opportuni trattamenti termici gli effetti di ordine a lungo raggio. Ne segue che per ottenere le proprietà magnetiche volute devono essere accuratamente studiate le composizioni e i trattamenti termici [52]. Anche per queste leghe, per avere un'alta permeabilità, sono molto importanti le dimensioni del grano, le tessiture e l'eliminazione dei precipitati essenzialmente ossidi e solfuri. Molto importante è quindi la desolforazione e disossidazione nel bagno liquido e, nelle ricotture, il disporre di atmosfere di idrogeno con punti di rugiada particolarmente bassi [52].

Le dimensioni del grano sono controllate dai tassi di laminazione a freddo, dalle dimensioni e dalla quantità di precipitati presenti e dai tempi e dalle temperature di ricottura. Una dipendenza del campo coercitivo e quindi delle perdite dall'inverso delle dimensioni del grano [56] è generalmente ben verificata [52]. In queste leghe per laminazioni molto spinte può inoltre formarsi durante la ricottura una netta tessitura cubica che, quando la costante di anisotropia K_1 è maggiore di 0, come nelle leghe al 56% di Ni è favorevole per ottenere una elevata permeabilità. Questa tessitura si distrugge per ricristallizzazione secondaria a temperatura molto elevata e quindi quest'ultima deve essere evitata [57]. Altre leghe con problematiche affini dal punto di vista metallurgico, per altro di minore interesse dovuto al limitato impiego, sono le leghe a base cobalto [52].

Leghe magnetiche amorfe

La scoperta dovuta a Duwez e collaboratori [58, 59] che, per certe composizioni, circa corrispondenti a un eutettico, in leghe metallo metalloide o metallo metallo con atomi di diametro molto diverso, si potevano avere, per raffreddamento ultrarapido, leghe con struttura amorfa ha aperto recentemente straordinarie possibilità per nuovi materiali magnetici. La struttura amorfa avendo energia magnetocristallina nulla, salvo i piccoli contributi magnetostrittivi e di ordine direzionale, tende intrinsecamente a dare permeabilità estremamente elevate. Contemporaneamente la presenza di una elevata concentrazione di elementi in soluzione solida e il disordine alzano molto la resistività, il che rende questi materiali molto interessanti per applicazioni in alta frequenza. Inoltre ancora questi materiali sono caratterizzati da un limite elastico e una durezza estremamente elevati il che li rende, a differenza delle leghe Ferro-Nichel, praticamente insensibili ai maltrattamenti meccanici nel montaggio nelle apparecchiature.

La ricerca su queste nuove leghe è stata pertanto intensissima in tutto il mondo a partire dagli anni '70. Ampie rassegne recenti sui progressi nella ricerca su queste leghe sono ad esempio date da Davis e collaboratori [60] e, sulle tecniche di fabbricazione, da Hilsinger e Hock [61] e in numerosi libri recenti con raccolte di articoli di vari autori, vedasi ad esempio [62, 63].

La tecnica di fabbricazione consolidata negli anni tra il '73 e il '79 per produrre leghe magnetiche amorfe è quella messa a punto nella forma primitiva da Bedell e Wellstager [60] e che consiste nel far arrivare un sottile getto di lega fusa sulla superficie di un tamburo di rame freddo rotante ad alta velocità, tipicamente intorno a 30 m/s.

La tecnica ha visto un importante progresso nel '79 quando Narashimhan dell'Allied Chemicals [64] ha messo a punto il metodo di solidificazione per flusso planare consistente nel portare quasi a contatto l'ugello da cui esce il metallo liquido con il tamburo rotante in modo da vincolare le condizioni di uscita del metallo stesso. Questa tecnica, dopo numerosi ulteriori affinamenti

tecnologici, è quella che consente oggi di produrre in modo continuo nastri di larghezza fino a 150 mm. delle diverse leghe.

Sulle leghe amorfe vi è stata, come già accennato, negli ultimi anni una attività di ricerca intensissima e oggi si può ritenere di essere arrivati alla comprensione della loro struttura almeno negli aspetti fondamentali, soprattutto con l'aiuto di modelli al calcolatore, di misure ai raggi X di funzioni di distribuzione radiale degli atomi, (vedasi ad esempio il lavoro di Boudreaux in ref. 63) e ultimamente con i notevoli lavori di indagine sugli effetti di ordine a corto raggio presenti studiati con metodi EXAFS (Extended X-Rays absorption fine structure) [65].

Le composizioni di maggior interesse per i materiali magnetici sono ad esempio le leghe tipiche FeSiBi (Fe82B12Si6) e affini con alta saturazione e le leghe Fe40Ni40P14B6 a più bassa saturazione ma di più alta permeabilità e di più facile fabbricazione [60, 61, 63].

Molto lavoro sulle leghe amorfe è stato fatto anche in Italia da vari gruppi. In particolare all'Istituto Elettrotecnico Nazionale Galileo Ferraris è stata costruita una macchina da laboratorio per la produzione di piccoli campioni di nastri amorfi ed è ora in corso di installazione una macchina più grossa finanziata dal CNR nell'ambito del programma finalizzato metallurgia e sono state preparate diverse leghe.

Un'altra piccola apparecchiatura sotto vuoto è stata messa a punto all'Istituto Chimico della Facoltà di Farmacia dell'Università di Torino.

Sulle leghe amorfe sono stati studiati in particolare gli effetti di instabilità che danno luogo a derive delle proprietà magnetiche nel tempo [66, 67] e ne è stata data una teoria generale [68, 69] che lega l'intensità di questo effetto di viscosità magnetica al quadrato della magnetostrizione, sono state studiate le dispersioni di campo molecolare con spettroscopia Mossbauer in funzione del volume libero della lega legato a sua volta alla velocità di raffreddamento [70] e studiate le variazioni irreversibili di resistività elettrica legate ai cambiamenti di ordine a corto raggio [71]. All'Istituto Chimico dell'Univeristà di Torino Antonione e altri e Cocco e collaboratori all'Università di Venezia hanno eseguito studi ai raggi X di evoluzione delle funzioni di distribuzione radiale degli atomi in diverse leghe magnetiche [72, 73], studiate le formazioni di tessiture e la cristallizzazione [74] e studiato l'effetto dell'aggiunta di elementi di transizione sulla temperatura di decomposizione da amorfo a cristallino di leghe a base FeB [75].

Prospettive di sviluppo futuro

Per le leghe magnetiche tradizionali, lamierino al silicio e leghe Ferro-Nichel, si è certamente raggiunto un punto in cui non vi sono più da aspettarsi molti progressi se non ancora continui piccoli miglioramenti della qualità legati a un tenace attento lavoro per ridurre il contributo delle variabili che influiscono

negativamente come le impurezze. Qualche progresso in alcuni tipi di lamierino si avrà ancora con un miglioramento delle tessiture. Sulle leghe magnetiche amorfe, mentre i problemi di base si possono ritenere in certa misura risolti, rimane da fare ancora una notevole attività di ricerca per mettere a punto nuove leghe e soprattutto mettere a punto metodi di produzione affidabili e che riducano i costi.

RIFERIMENTI

[1] Greiner E.S., Marsh J.S. and Stringhton B. (1953) - *The alloys of iron and silicon.* McGraw Hill Co., N. York.

[2] Bozorth R.M. (1951) - *Ferromagnetism.* D. Van Nostrand, N. York.

[3] Pawlek F. (1952) - *Magnetische Werkstoffe.* Springer Verlag, Berlin.

[4] Gumlich E. (1912) - « Ferrum », *10*, 33.

[5] Barrett W.F., Brown F. and Hadfield R.A. (1900) - « Sci. Trans. Roy Dublin Soc. », *7*, 67.

[6] Barrett W.F., Brown W. and Hadfield R.A. (1902) - « J. Inst. Elec. Engineers », *31*, 674.

[7] Weiss P. (1907) - « J. Physique », *6*, 661.

[8] Honda K. and Kaya S. (1926) - « Sci. Rept. Tohoku Univ. », *15*, 721.

[9] Yensen T.D. (1924) - « Trans. Am. Inst. Electrical Eng. », *43*, 145.

[10] Yensen T.D. and Ziegler N.A. (1935) - « Trans. ASM », *23*, 556.

[11] Carpenter V.W. and Jackson J.M. (1942) - U.S. Patent 2287467.

[12] Godec Z. (1979) - « IEEE Trans. on Mag. » MAG, *14*, 4.

[13] Abruzzese C. e Marini B. (1982) - « J. Magn. Magn. », *15*, 26.

[14] Chopp P.P. (1932) - « Phys. Rev. », *39*, 363.

[15] Chopp P.P. (1934) - « Phys. Rev. », *45*, 742.

[16] Chopp P.P., Williams H. and Bozorth R.M. (1937) - « Phys. Rev. », *51*, 1009.

[17] Bloch F. (1932) - « Z. Physik », *74*, 295.

[18] Neel L. (1944) - « Cahiers Phys. », *25*, 21.

[19] Goss N.P. (1934) - U.S. Patent 1965339.

[20] Cole G.H. and Davidson R.L. (1939) - U.S. Patent 2158065.

[21] Bozorth R.M. (1935) - « Trans. AIME », *23*, 1102.

[22] Ferro A. and Soardo G.P. (1980) - « J. of Magn. and Mag. Mat. », *19*, 6.

[23] Littman M.F. (1982) - « J. of Magn. and Magn. Mat. », *26*, 1.

[24] May J.E. and Turnbull D. (1938) - « Trans. AIME », *212*, 769.

[25] Taguchi S. *et al.* (1966) - U.S. Patent 3287183.

[26] Taguchi S. (1976) - « Tetsu to Hagane », 62, 905.

[27] Kawasaki Steel Corps. (1972) - Japanese Patent 118524.

[28] Grenoble H.E. (1975) - U.S. Patent 3903842.

[29] Fiebler H.C. (1977) - « IEEE Trans. on Mag. » MAG, *13*, 1433.

[30] Grenoble H.E. (1977) - « IEEE Trans. on Mag. » MAG, *13*, 1427.

[31] Bartoni M. *et al.* (1973) - U.S. Patent 3940263.

[32] Bartoni M., Barteri M. and Ricciuti R. (1975) - « IEEE Trans. Magn. » MAG, *11*, 1361.

[33] Littman M.F. and Daniletrom N.A. (1978) - « J. Appl. Phys. », *49*, 2034.

[34] Inoguti T., Maeda C., Itoh Y. and Shimanaka H. (1983) - Proc. Int. Conf. on Textures Tokio, 948.

[35] Sakai T., Matano M., Shindo T. and Shozaki M. (1983) - Proc. Int. Conf. on Textures Tokio, 938.

[36] Abruzzese C. and Ricciuti R. (1984) - « J. of Magn. and Magn. Mat. », *41*, 11.

[37] Allia P., Ferro Milone A., Montalenti G., Soardo G.P. and Vinai F. (1978) - « IEEE Trans. on Mag. » MAG, *14*, 362.

[38] Allia P., Ferro Milone A., Soardo G.P. and Vinai F. (1980) - « Journ. of Magn. and Magn. Mat. », *18*, 1430.

[39] Allia P., Celasco M., Ferro Milone A., Masoero A. and Stefanescu A. (1981) - « J. Appl. Phys. », *52*, 1439.

[40] Allia P., Celasco M., Ferro Milone A., Masoero A. and Stefanescu A. (1981) - « IEEE Trans. on Mag. » MAG, *17*, 2615.

[41] Allia P., Celasco M., Ferro Milone A., Masoero A. and Stefanescu A. (1982) - « J. of Magn. and Magn. Mat. », *26*, 23.

[42] Mazzetti P., Ferro A., Montalenti G. and Soardo G.P. (1977) - « IEEE Trans. on Mag. » MAG, *13*, 1514.

[43] Bertotti G., Fiorillo F. and Sassi M.P. (1981) - « EEE Trans. on Mag. » MAG, *17*, 2852.

[44] Bertotti G. (1984) - « J. Magn. and Magn. Mat. », *41*, 253.

[45] Assmus F. *et al.* (1957) - « Z. Metal », *48*, 341.

[46] Kohler D.M. and Littman M.F. - U.S. Patent 3130092.

[47] Brissonneau P. (1980 - « J. on Magn. and Magn. Mat. », *19*, 52.

[48] Goto I., Shimanaka H., Ibie T., Matsumura K., Nakamura H. and Shono Y. (1977) - « Proc. Conf. Soft. Magn. Mat. », *3*, Bratislava.

[49] Shimanaka H., Itoh Y., Ibie T., Matsumura K., Nakamura H. and Shono Y. (1980) - Symposium on Energy efficient electrical Steels TMS of AIME, 195.

[50] Schimotama H., Miyoshi K. Tamino M. and Wada T. (1983) - « IEEE Trans. on Mag. MAG », *19*, 2013.

[51] Canonotti M., Bocci G., Ferro Milone A. and Ricciuti P. (1980) - « J. of Magn. and Mag. Mat. », *21*, 137.

[52] Pfeiffer F. and Radeloff C. (1980) - « J. of Magn. and Mag. Mat. », *19*, 190.

[53] Panebianco G. (1910) - « Rendiconti dell'Accademia delle Scienze - Napoli », *16*, 216.

[54] Bionci G., Ferro Milone A. and Montalenti G. (1960) - « Il Nuovo Cimento », Ser. X, *18*, 229.

[55] Bionci G., Ferro Milone A. and Montalenti G., I and II - « J. Appl. Phys. », *31*, 2121 (1960) and *32*, 630 (1961).

[36] Mager A. (1952) - « Ann. Phys. », *6*, F11, 15.

[37] Kang I.K., Schulfield H.H. and Martin A.P. (1967) - « J. Appl. Phys. », *38*, 1179.

[38] Klement W., Willens R.H. and Duwez P. (1960) - « Nature », *187*, 869.

[39] Duwez P. (1976) - « Ann. Rev. Materials Science », *6*, 83.

[40] Davis L.A., De Cristofaro N. and Smith C.H. (1980) - Proc. Conference on metallic glasses: Science and Technology, 1 CRIP, Budapest.

[41] Hilzinger R.R. and Hoch S. (1980) - Proc. Conference on metallic glasses: Science and Technology, 71 CRIP, Budapest.

[42] Hasegawa R. (1983) - Glassy metals: magnetic chemical and structure properties CRC press Boca Rato.

[43] *Amorphous metallic alloys*, F.E. Luborsky editor Butterworth London (1983).

[44] Narasimhan M.C. (1979) - U.S. Patent 4142371.

[45] Wong T. (1983) - *Glassy metals*, I, Editors H.J. Guntherodt and G. Beck, Springer Verlag, Berlin.

[46] Allia P., Mazzetti P. and Vinai F. (1980) - « J. of Magn. and Magn. Mat. », *15*, 1361.

[47] Allia P. and Vinai F. (1980) - « J. de Physique », *41*, C8, 654.

[48] Allia P., Sato Turtelli R., Soardo G.P., Vinai F. and Lovas A. (1982) - « J. Appl. Phys. », *53*, 7849.

[49] Allia P. and Vinai F. (1982) - « Phys. Rev. », B26, 6141.

[50] Allia P., Ferro Milone A., Vinai F., Fratucello G. and Rosconi F. (1982) - « J. Appl. Phys. », *53*, 7750.

[51] Allia P., Andreone D., Riontino G., Sato Turtelli R. and Vinai F. (1982) - « J. Appl. Phys. », *53*, 8798.

[52] Cocco G., Schiffini L., Lucci A. and Antonione C. (1984) - « J. of non Crystalline Solids », *30*, 339.

[53] Cocco G., Enzo S., Antonione C., Riontino G. and Venturello G. (1984) - « Solid State Communications », *51*, 777.

[54] Antonione C., Battezzati L. and Venturello G. (1982) - Proc. Int. Conf. on rapidly quenched metals, Japan Inst. of Metals, 679.

[55] Antonione C., Riontino G. and Venturello G. (1985) - « Materials Chemistry and Physics », *12*, 199.