

PARÁMETROS MAGNÉTICOS, TÉRMICOS Y CINÉTICOS EN LA CRISTALIZACIÓN DE UNA ALEACIÓN AMORFA DEL TIPO $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$

A. Echavarría ⁽¹⁾, J. Obando ⁽¹⁾, A. Rosales-Rivera ⁽²⁾ y J. Minotas ⁽¹⁾

(1) Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, COLOMBIA.

(2) Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, COLOMBIA.

E-mail (autor de contacto): aechave@udea.edu.co

RESUMEN

Los vidrios metálicos del tipo FeSiB exhiben características magnéticas blandas que los hacen atractivos para núcleos de transformadores, por sus bajas pérdidas por histéresis. Las muestras amorfas de aleación $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$ se procesaron por la técnica Melt spinning, en la Universidad de Antioquia, pionera en Colombia en la implementación de esta técnica. Las muestras cristalinas se obtuvieron a partir de las muestras amorfas por un tratamiento isotérmico a 600 °C durante una hora. Tanto las muestras amorfa y cristalina fueron evaluadas por las técnicas XRD, DSC, TGA, y VSM (magnetometría vibrante). El material amorfo mostró nula cristalinidad y su curva de histéresis muestra que es magnéticamente blando. Por otro lado, las muestras cristalinas exhiben mayores pérdidas por histéresis. Se propone el siguiente mecanismo de la transformación amorfa → cristalina: Formación de dos fases amorfas activadas ricas en silicio y boro respectivamente, precipitación de la fase $\alpha(Fe_{0,79}Si_{0,21})$ asociado al primer pico del ensayo DSC y coprecipitación del compuesto Fe_2B y $\alpha(Fe_{0,79}Si_{0,21})$, asociados al segundo pico del ensayo DSC. A partir de los datos experimentales se deduce el calor de cristalización promedio de la fase $\alpha(Fe_{0,79}Si_{0,21})$.

Tópico: T2_Echavarría_n1.doc

Palabras clave: vidrio metálico, cinética de cristalización, FeSiB

1. INTRODUCCIÓN

Los vidrios metálicos son materiales que carecen de orden atómico de largo alcance y pueden producirse por diferentes técnicas, muchas de las cuales involucran la solidificación desde el estado líquido o gaseoso, a altas velocidades de enfriamiento [1]. Particularmente, la técnica de Melt Spinning consiste en impactar un chorro de metal fundido sobre la superficie de una rueda giratoria a alta velocidad generándose un enfriamiento rápido del material y como producto final, una cinta de aleación amorfa. La ausencia de estructura cristalina genera materiales magnéticamente blandos y con una resistividad eléctrica mayor a los materiales cristalinos de igual composición, lo que favorece su uso en transformadores de alta frecuencia [2-4]. El objetivo de la presente investigación es caracterizar el proceso de transformación amorfo → cristalino de la aleación $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$ y proponer un mecanismo que explique dicho proceso, monitoreado calóricamente mediante el ensayo DSC.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todos los materiales utilizados fueron de pureza analítica, tal como lo suministran las casas distribuidoras. Los materiales de partida (Fe, Si, B) en polvo se mezclaron en proporciones definidas y se formaron pastillas de aproximadamente 2 g. Las pastillas prensadas se profundieron con ayuda de un horno de plasma, con atmósfera de Ar, para lograr homogeneidad en la aleación. Se utilizó un equipo de Melt Spinning fabricado en la

Universidad de Antioquia para obtener las cintas de material amorfo, utilizando un horno de inducción BEGo de 5kW, 68 kHz. La velocidad de rotación de la rueda fue 25 m/s. Se utilizó un crisol de cuarzo con un orificio de 0,7 mm ubicado a 0,6 mm de la superficie de la rueda. La aleación se expulsa inmediatamente después de fundida, por una sobrepresión de Ar de 3 bar. Las muestras cristalinas se obtuvieron por el tratamiento a 600 °C en atmósfera de Ar por 1 hora. Todas las probetas se caracterizaron mediante las técnicas XRD, SEM y VSM (magnetometría vibrante). Se observó el comportamiento termomagnético del material amorfo por medio de una prueba TGA en presencia de un campo magnético. Los equipos de análisis utilizados fueron DTA-TGA de TA Instruments modelo SDT Q 600, XRD Rigaku, Miniflex, VSM desarrollado por el Grupo de Magnetismo y Materiales Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. La obtención de las cintas de vidrio se ilustra en la figura 1.



Figura 1. Obtención de cintas metálicas por la técnica Melt Spinning. Se aprecia en primer plano la bobina

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro XRD mostrado en la figura 2, indica que los picos situados a $45,3^\circ 2\theta$ y $83,6^\circ 2\theta$, se correlacionan con las reflexiones de los planos (110) y (211) de una matriz cristalina del tipo BCC, con un radio atómico promedio de $1,23 \text{ \AA}$. En este caso, puesto que dicha matriz debe estar constituida por Fe y Si [5-6], se espera una relación $\text{Fe/Si} = 79/21$, que concuerda con el radio atómico promedio de $1,23 \text{ \AA}$. Por otra parte, los picos situados a $45,3^\circ 2\theta$ y $81,9^\circ 2\theta$, coinciden con los correspondientes a los planos (021) y (330) del compuesto Fe_2B –BCT-.

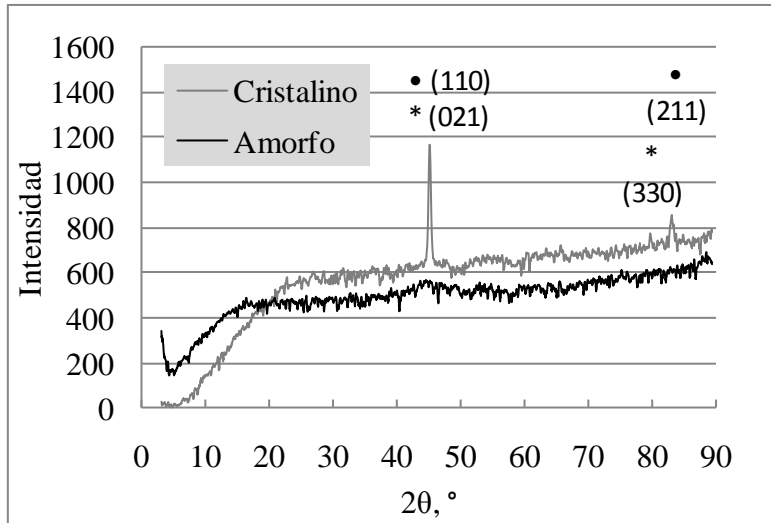
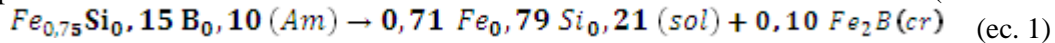


Figura 2. Espectro XRD de las muestras amorfas y cristalina de la aleación Fe75Si15B10. Los planos denotados por el símbolo (•) corresponden a la fase $\alpha(\text{Fe,Si})$ –BCC- y por el símbolo (*) corresponden al compuesto Fe2B –BCT-.

De acuerdo a los resultados XRD anteriores y a la estequiometría de la aleación estudiada, se plantea la reacción total correspondiente a la transformación amorfa \rightarrow cristalina de la aleación Fe75Si15B10 (ecuación 1):



La relación Fe/Si de la matriz $\alpha(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,21})$ concuerda con el radio atómico calculado de 1,23 Å. El subíndice “sol” se refiere a la solución sólida de silicio en hierro alfa.

Deducible de la ecuación 1, la ecuación 2 muestra la cantidad de Fe2B producida a partir de un gramo de la aleación, f:

$$f = 1g \cdot \frac{0,10 PM(Fe_2B)}{PM(Fe_{0,75}Si_{0,15}B_{0,10})} = \frac{12,251}{47,18} = 0,26 g \quad (ec. 2)$$

Por lo tanto, debe esperarse que la cantidad total de la fase $\alpha(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,21})$ sea de 0,74 g.

El mecanismo de la transformación que ocurre en el calentamiento de la aleación estudiada y que se evidencia en el espectro DSC de la figura 3, se propone como resultado de tres etapas: En la primera de ellas, se segregan dos zonas amorfas activadas, una de ellas es rica en silicio, la otra es rica en boro. La formación de estas zonas activadas se explica por un reacomodamiento de los átomos de silicio a partir de la temperatura de Curie ($T_c = 420^\circ\text{C}$) hasta antes del primer pico de liberación de calor ($T_{p1} = 510^\circ\text{C}$), ya que el coeficiente de difusión del silicio en hierro alfa (BCC) es $1,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, cinco órdenes de magnitud mayor que el boro en hierro alfa ($3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) [7-8]. En la segunda etapa, que es responsable del primer pico de liberación de calor, ubicado en torno a los 530°C , la zona amorfa rica en silicio precipita la fase cristalina $\alpha(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,21})$, de radio atómico promedio 1,23 Å. En la tercera etapa la zona amorfa activada rica en boro, de composición $Fe_{0,45}Si_{0,07}B_{0,10}$, precipita simultáneamente la nueva fase Fe2B y la fase $\alpha(\text{Fe}_{0,70}\text{Si}_{0,21})$. Las tres etapas se suceden según reacciones de primer orden de acuerdo a las constantes de reacción k_0 , k_1 y k_2 (s-1), respectivamente.

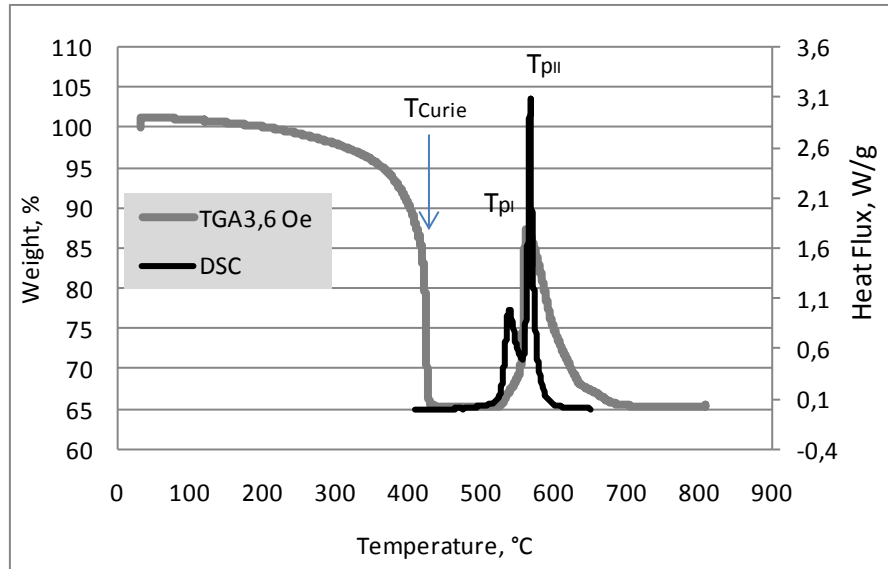


Figura 3. Espectros DSC y TGA magnético de la aleación estudiada.

La figura 4 muestra la curva de histéresis de las muestras amorfa y cristalina, tomadas en forma longitudinal: El material amorfo, en comparación del cristalino, es magnéticamente blando. El estado cristalino, exhibe mayores pérdidas por histéresis.

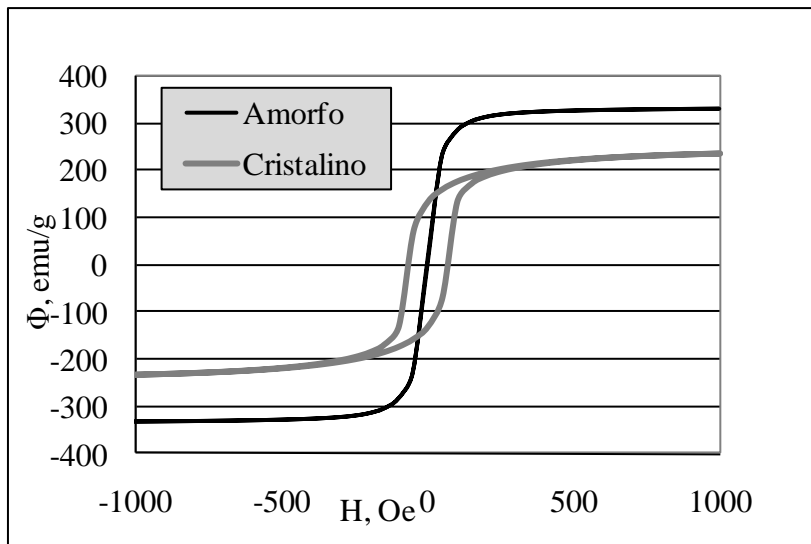
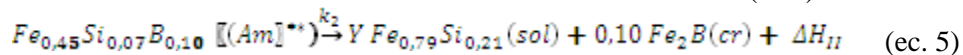
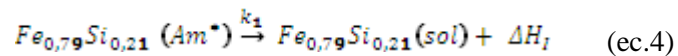
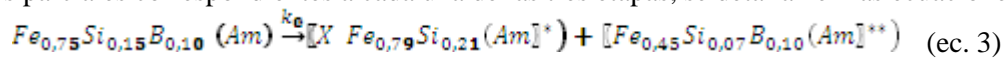


Figura 4. Curva de histéresis de las muestras amorfa y cristalina, tomadas en forma longitudinal

Las reacciones parciales correspondientes a cada una de las tres etapas, se detallan en las ecuaciones 3, 4 y 5.



En este caso, X = 0,38 ; Y = 0,32 , son los coeficientes estequiométricos de las especies que dan origen a las

soluciones sólidas $\alpha I(Fe_0,79Si_0,21)$ y $\alpha II(Fe_0,79Si_0,21)$, las cuales se precipitan en el primer y segundo pico respectivamente. El cálculo de ambos coeficientes estequiométricos se detalla más adelante. Por otra parte, $\Delta H I$ es el calor correspondiente a la entalpía de cristalización del $\alpha(Fe_0,79Si_0,21)$ y $\Delta H II$ (J/g), es la entalpía total correspondiente a la precipitación de las fases Fe2B y $\alpha(Fe_0,79Si_0,21)$. Los valores $\Delta H I$ y $\Delta H II$ se correlacionan a las liberaciones de calor de los picos TpI y TpII respectivamente, del espectro DSC.

A continuación se definen, en letras griegas, las fracciones de masa de cada una de las especies, dependientes del tiempo, que intervienen en las ecuaciones 3-5:

Σ : Fe_{0,75}Si_{0,15}B_{0,10} (Am), Σ^* : Fe_{0,75}Si_{0,15}B_{0,10} (Am*), ΣI : Fe_{0,79}Si_{0,21} (Am*), ΣII : Fe_{0,45}Si_{0,07}B_{0,10} (Am*), θ : $\alpha I(Fe_0,79Si_0,21)$ (sol), γ : Fe₂B (cr) ϕ : $\alpha II(Fe_0,79Si_0,21)$ (sol)

Las especies indicadas con el símbolo "Am*" se refieren a zonas amorfas activadas. En la figura 6 se muestra un esquema general del proceso de desvitrificación.

La definición de la fracción de masa correspondiente a la formación de las zonas activadas se muestra en la ecuación 6:

$$\Sigma^* = \Sigma I + \Sigma II \quad (\text{ec. 6})$$

Por otro lado, la fracción de masa correspondiente a la formación de las fases precipitadas en la tercera etapa, se define como se muestra en la ecuación 7:

$$\sigma = \phi + \gamma \quad (\text{ec. 7})$$

De acuerdo a las ecuaciones 3-5, se plantean las ecuaciones 8-10 que corresponden al balance de masa y que modelan la aparición de las especies correspondientes a cada una de las tres etapas:

$$\frac{d\Sigma^*}{dt} = k_0 \Sigma \quad (\text{ec. 8})$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 \Sigma I \quad (\text{ec. 9})$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = k_2 \Sigma II \quad (\text{ec. 10})$$

La fracción máxima de la especie dependiente del tiempo γ , que corresponde al compuesto Fe₂B está dada por la ecuación 2, y corresponde al valor $f = 0,26$.

De modo similar, la fracción máxima de la especie ϕ , que corresponde a la fase cristalina $\alpha II(Fe_0,79Si_0,21)$, precipitada en el evento correspondiente a TpII, se define por la letra "m" (adimensional). Este es un parámetro de entrada en el proceso de simulación y sólo es deducible del ajuste entre los datos simulados y los experimentales, que se detallará más adelante. En el caso presente, se encontró un valor de $m = 0,333$. Los valores numéricos "f" y "m", se utilizan para deducir las relaciones expresadas en las ecuaciones 11-12, que cumplen la ecuación 6:

$$\Sigma I = \Sigma^* \cdot (1 - f - m) \quad (\text{ec. 11})$$

$$\Sigma II = \Sigma^* \cdot (f + m) \quad (\text{ec. 12})$$

Por otro lado, las relaciones de las ecuaciones 13-14, cumplen la ecuación 8:

$$\phi = \sigma \cdot \frac{m}{m + f} \quad (\text{ec. 13})$$

$$\gamma = \sigma \cdot \frac{f}{m + f} \quad (\text{ec. 14})$$

Por lo tanto;

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{m}{m + f} \cdot \frac{d\sigma}{dt} \quad (\text{ec. 15})$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{f}{m + f} \cdot \frac{d\sigma}{dt} \quad (\text{ec. 16})$$

Para el efecto de la presente simulación se encontró que, para la formación de las zonas activadas, la constante de reacción k_0 , varía con respecto a la temperatura, según la relación mostrada en la ecuación 17:

$$k_0 = k_{00} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{ec. 17})$$

Con $k_B = 0,0000862$ eV/K, la constante de Boltzmann, T, la temperatura, K y $E_a = 3,76$ eV, la energía de activación estimada de la literatura [5]. Por otra parte, se encontró que k_2 y k_3 varían con la temperatura de

acuerdo a la relación:

$$k_i = A \exp(B_i + C_i \cdot T) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad i = 1, 2 \quad (\text{ec. 18})$$

Donde $A=1s^{-1}$. B_i y C_i son parámetros deducibles del ajuste de los datos simulados a los experimentales.

La emisión total de calor por unidad de tiempo por unidad de masa (W/g) asociada a la precipitación de las especies θ , γ y ϕ y que se correlaciona al flujo de calor de los picos TpI y TpII se calcula según la ecuación 19, a partir de las relaciones 9, 15-16:

$$dQ/dt = d\theta/dt \cdot \Delta H_{\theta} + d\gamma/dt \cdot \Delta H_{\gamma} + d\phi/dt \cdot \Delta H_{\phi} \quad (\text{ec. 19})$$

Donde ΔH_{α} es la entalpía de cristalización promedia de las especies θ : $\alpha I(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,21})$ ó ϕ : $\alpha I(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,21})$, en J/g, dato deducible de la simulación. Por otra parte, ΔH_{γ} es la entalpía total del compuesto Fe₂B, en J/g, en función de la temperatura, que se calcula según las ecuaciones 22-23 [9].

$$\Delta H_{\gamma} = \left[\Delta H_{f, \text{Fe}_2\text{B}}^{\circ} + \int_{298}^T [C_{p\gamma}] \cdot dT \right] \cdot \frac{4,187}{122,1} \quad (\text{ec. 20})$$

$$C_{p\gamma} = 22,48 + 0,00433 \cdot T - 220000 \cdot T^{-2} - 113,84\sqrt{T} \quad (\text{ec. 21})$$

con $C_{p\gamma}$, la capacidad calórica del compuesto Fe₂B, expresada en cal/mol K. $\Delta H_{f, \text{Fe}_2\text{B}}^{\circ} = -17000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$, es la entalpía estándar de formación del compuesto [9] y el valor de 122,1 g/mol corresponde a su peso molecular. El valor calculado de las ec. 20-21 es negativo, ya que por convención, éstos corresponden a comportamientos exotérmicos. Para el efecto de la presente simulación, se tomó el valor absoluto de esta función, ya que la liberación de calor del ensayo DSC estudiado se refiere a valores positivos.

Las ecuaciones diferenciales en función del tiempo, expresadas en las relaciones 9, 15-16, pueden expresarse en función de la temperatura, dependiendo de la velocidad de barrido utilizada en el ensayo DSC, mediante la regla de la cadena para la derivación, para calcular el flujo de calor individual y total relacionada a la formación de las especies θ , γ y ϕ como lo muestra la ecuación 22:

$$dQ/dt = V(d\theta/dT \cdot \Delta H_{\theta} + d\gamma/dT \cdot \Delta H_{\gamma} + d\phi/dT \cdot \Delta H_{\phi}) \quad (\text{ec. 22})$$

Con $V=dT/dt$, la velocidad de barrido del sistema. En el caso presente, se utilizó $V=0,333 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ($20 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$). La resolución de las ecuaciones diferenciales pueden realizarse mediante hojas de cálculo electrónicas en función de los parámetros de entrada, f , m , k_{10} , E_a , B_1 , C_1 , B_2 y C_2 tomando como condiciones iniciales, las siguientes:

$$\Sigma_i = 1, \quad \Sigma_i^* = 0, \quad \theta_i = 0, \quad \sigma_i = 0, \quad T_i = 683 \text{ K}, \quad i = 1 \dots 180$$

Donde $T_i = 683 \text{ K}$ ($420 \text{ }^{\circ}\text{C}$), es la temperatura Curie de la aleación estudiada.

La Tabla 1 muestra los parámetros encontrados para ajustar los datos simulados a los experimentales.

Tabla 1. Parámetros encontrados para el ajuste de los valores simulados a los experimentales del ensayo DSC para la aleación Fe₇₅Si₁₅B₁₀ estudiada.

Parámetro	$k_0(s^{-1})$	m	f	B_1	C_1	B_2	C_2	ΔH_{α} (J/g)	Coef Corr Q
Valor	2,6x10 ²³	0,333	0,26	0,05933	2,006	0,125	-56,21	138,8	0,954

El coeficiente de correlación Q se calculó de los datos experimentales y simulados de la figura 5.

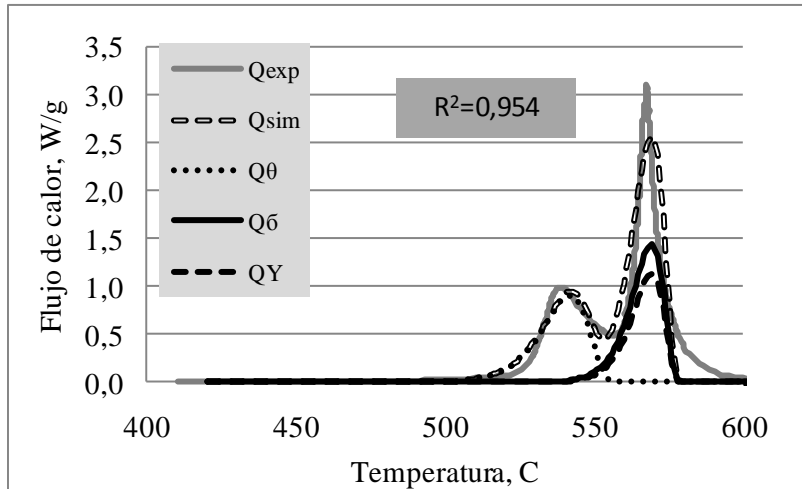


Figura 5. Flujos de calor individuales correspondientes a las tres fases precipitadas en la transformación amorfa → cristalina de la aleación estudiada. Se aprecia gráficamente la correlación entre el flujo de calor experimental y simulado.

La figura 6 muestra la evolución de las fracciones de masa de las especies, en función de la temperatura. Puede observarse que tanto las especies θ, φ y γ exhiben una cinética del tipo sigmoidal. Las derivadas de las cinéticas sigmoidales de las tres especies coinciden con los picos T_{pI} y T_{pII} , como se observa en la figura 7.

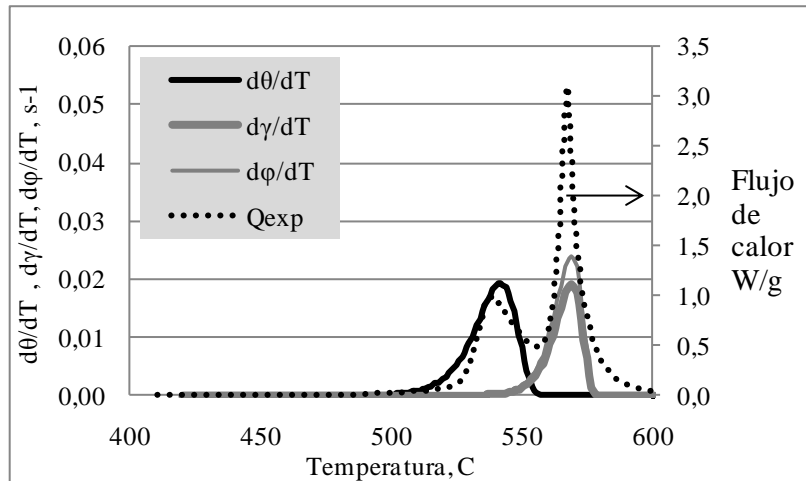


Figura 7. Derivadas de las fracciones de masa de las especies θ, γ y φ en función de la temperatura, ajustadas a los máximos de liberación de calor del espectro DSC.

Puesto que la fase final precipitada rica en silicio (ecuación 1) es $Fe_{0,79}Si_{0,21}$, y las fracciones de masa que se precipitan en T_{pI} y en T_{pII} correspondientes a θ y φ son: $1-f-m = 0,407$ y $m = 0,333$, entonces, de manera similar al cálculo de “f” en la ecuación 2, los coeficientes estequiométricos “X” e “Y” se deducen de las ecuaciones 23-24, tomando como referencia 1 gramo de aleación:

$$1 - f - m = 0,407 = 1g \cdot \frac{X \cdot PM(Fe_{0,79}Si_{0,21})}{PM(Fe_{0,75}Si_{0,15}B_{0,10})} \quad (\text{ec. 23})$$

$$m = 0,333 = 1g \cdot \frac{Y \cdot PM(Fe_{0,79}Si_{0,21})}{PM(Fe_{0,75}Si_{0,15}B_{0,10})} \quad (\text{ec. 24})$$

De donde se calculan los valores $X = 0,38$; $Y = 0,33$, respectivamente.

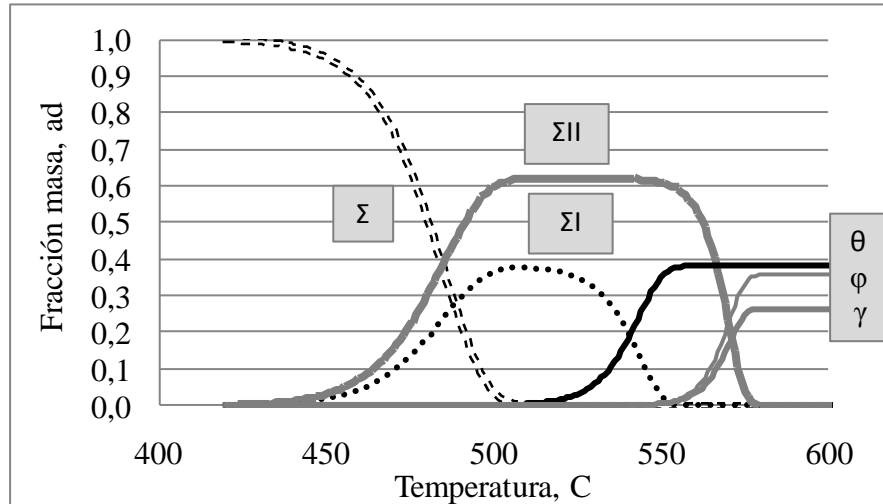


Figura 6. Fracciones de masa de las especies Σ , Σ^* , ΣI , ΣII , θ , γ y ϕ , como resultado de la simulación del ensayo DSC con el mecanismo propuesto. Las fases cristalinas finales θ y ϕ corresponden a las fases α (Fe,Si) precipitadas en el primer y segundo pico respectivamente. La fase γ corresponde al compuesto Fe_2B .

4. CONCLUSIONES

El proceso de desvitrificación de la aleación $Fe_{0,75}Si_{0,15}B_{0,10}$ se modeló adecuadamente por un proceso de precipitación de una matriz cristalina del tipo α (BCC) con composición aproximada $Fe_{0,79}Si_{0,21}$ y el compuesto Fe_2B , los cuales se generan a partir de las regiones activadas ricas en silicio y boro.

Por medio de las constantes de las reacciones k_0 , k_1 y k_2 se encontró que la cinética de precipitación de α (Fe,Si) y Fe_2B siguen un comportamiento sigmoideal, en el cual su derivada se utilizó para calcular el flujo calor de liberado por unidad de masa y por unidad de tiempo.

La pérdida del ferromagnetismo y su posterior recuperación con la temperatura del material muestra como no sólo la temperatura sino su estructura misma afectan su comportamiento magnético.

El proceso de desvitrificación produce un endurecimiento magnético de la aleación.

REFERENCIAS

1. H. Davies and M. Gibbs. Soft magnetic materials Part 1. Amorphous alloys. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Material". Ed Wiley Vol. 4 Novel Materials. pp 1 – 21
2. A. Inoue, A., B. Shen, B. and N. Nishiyama. Bulk Metallic Glasses: an overview. Ed Springerlink. Oak Ridge USA. 2008. Pp 2 – 25.
3. B. Idzikowski, P. Svec and M. Miglierini. "Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors". NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry- Kluger Academic publishers. Vol. 184.
4. K. Suzuki and G. Herzer. Soft Magnetic Nanostructures and Applications. Advanced Magnetic Nanostructures. 2006, 365-401, DOI: 10.1007/0-387-23316-4_13

5. O. Moscoso, A. Rosales-Rivera y P. Pineda-Gómez. “Propiedades térmicas y magnéticas de cintas magnéticamente blandas Fe₈₀B₁₀Si₁₀ y Fe₇₈B₁₃Si₉”. Revista Colombiana de Física, Vol. 39 (2007), No. 1, 289.