

MECANISMO DE DESVITRIFICACIÓN NO-ISOTÉRMICA DE UNA ALEACIÓN VÍTREA, MAGNÉTICAMENTE BLANDA, $\text{Fe}_{0,75}\text{Si}_{0,15}\text{B}_{0,10}$.

Jorge Obando Chacón¹, Andrés Rosales-Rivera², Julio Minotas Ruiz¹, Alejandro Echavarría Velásquez¹

¹ CIDEMAT, Universidad de Antioquia, Sede de Investigación Universitaria, SIU, Calle 62 N° 52-59, Torre 2, Medellín, Colombia,

² Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados, Facultad de Ciencias Exactas y naturales, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Cra 27 # 64-60, Manizales, Colombia

Correo electrónico: 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 $\text{Fe}_{0,75}\text{Si}_{0,15}\text{B}_{0,10}$ se obtuvieron por 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*, *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 mayor pérdidas por histéresis. El mecanismo propuesto de la transformación amorfa → cristalina en condiciones no isotérmicas, evidenciado por el ensayo DSC, plantea una secuencia de tres pasos: En la primera etapa se forman dos fases amorfas activadas (sin liberación apreciable de calor), una rica en silicio, la otra rica en boro, vía una reacción de primer orden, con un parámetro cinético k_0 . A medida que transcurre el calentamiento la fase rica en silicio precipita una primera fase cristalina, solución sólida de silicio en hierro, $\alpha\text{I}(\text{Fe},\text{Si})$, con estructura BCC, a temperaturas desde 520 a 540 °C, mediante el parámetro k_1 . Después, la fase rica en boro precipita simultáneamente el compuesto Fe_2B y termina la precipitación de $\alpha\text{II}(\text{Fe},\text{Si})$, vía el parámetro cinético k_2 . Estos dos últimos eventos son exotérmicos y se correlacionan a los respectivos picos del diagrama DSC. La fracción en masa del compuesto Fe_2B se deduce estequiométricamente de la aleación. A partir de los datos experimentales se deduce el calor de cristalización promedio de la fase $\alpha(\text{Fe},\text{Si})$. El mecanismo se aplica relativamente bien a tres composiciones Fe, Si, B cercanas a la obtenida en este estudio, extraídas de la bibliografía, corroborando los resultados obtenidos. Se plantea una interpretación del calor de cristalización a partir de los datos de entalpía de mezclado y la capacidad calórica de las aleaciones Fe-Si.

Palabras clave: vidrio metálico, hierro-silicio-boro, materiales magnéticos blandos, cinética de cristalización

NON-ISOTHERMAL DEVITRIFICATION MECHANISM OF A SOFT MAGNETICALLY, GLASSY ALLOY, $\text{Fe}_{0,75}\text{Si}_{0,15}\text{B}_{0,10}$

Abstract

FeSiB based metallic glasses show magnetic softness. This characteristic allows its use in high frequencies, core transformers applications. Amorphous samples of $\text{Fe}_{0,75}\text{Si}_{0,15}\text{B}_{0,10}$ were obtained at Universidad de Antioquia, pioneering in to develop the Melt spinning technique in Colombia. The samples were annealed at 600 °C in argon atmosphere for 1 hour in order to achieve complete crystallization. The samples were evaluated by XRD, TGA and VSM. The hysteresis loop of the amorphous material demonstrate its magnetically softness characteristic but the crystalline material has bigger hysteresis losses. The DSC profiles at 20 C/min of the amorphous FeSiB alloys show clearly the Curie temperature (T_c) and two exothermic peaks: the first one is associated to the solid solution $\alpha\text{I}(\text{Fe},\text{Si})$ precipitation and the second peak is, related to the iron boride formation compound and a new formation of $\alpha\text{II}(\text{Fe},\text{Si})$ particles. These results were explained with an initial proposal of a non-isothermal devitrification mechanism of a $\text{Fe}_{0,75}\text{Si}_{0,15}\text{B}_{0,10}$ amorphous alloy. The mechanism comprises three stages: Initially, the parent amorphous matrix was dissociated onto two amorphous silicon and boron rich zones, by means of a first order kinetic parameter, k_0 . Secondly, silicon rich zones are exothermally transformed into an $\alpha\text{I}(\text{Fe},\text{Si})$ crystalline matrix, via the kinetic parameter, k_1 , explaining the first peak event. Lastly, the boron rich zones were transformed into a $\text{Fe}_2\text{B} + \alpha\text{II}(\text{Fe},\text{Si})$ crystalline compounds, by means of k_2 parameter. The Fe_2B crystalline was stoichiometry calculated from the initial metallic composition. The heat flux per unit mass and time, associated to the Fe_2B compound was evaluated using thermodynamic values. The enthalpies associated of the $\alpha(\text{Fe},\text{Si})$ precipitation were deduced from experimental data.

Keywords: FeSiB amorphous alloys, DSC analysis, kinetic devitrification mechanism

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 \rightarrow cristalino de la aleación $\text{Fe}_{0,75}\text{Si}_{0,15}\text{B}_{0,10}$ 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

prefundieron 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. El equipo para la obtención de las cintas de vidrio se muestra en la Figura 1 y las cintas obtenidas se muestran en la Figura 2.

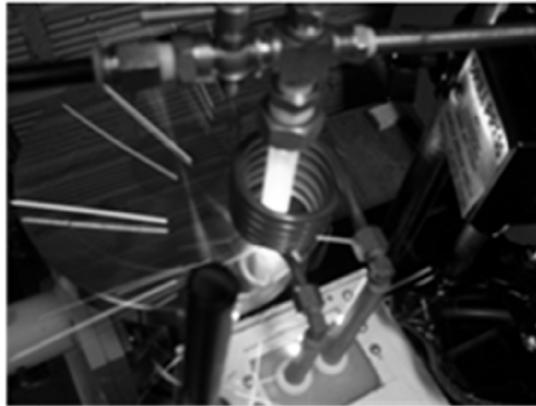


Figura 1 Obtención de cintas metálicas por la técnica Melt Spinning. Se aprecia en primer plano la bobina de inducción.

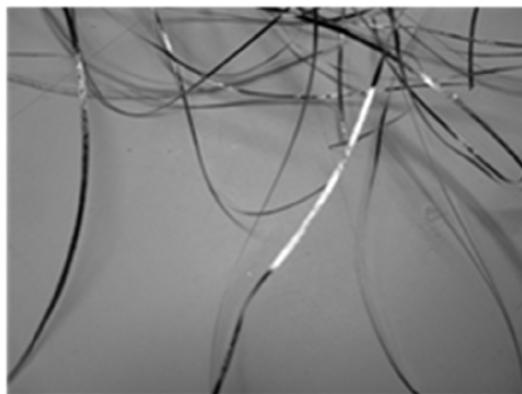


Figura 2 Detalle de las cintas metálicas obtenidas de la aleación $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$. El ancho de las cintas obtenidas es de 3 mm.

3. Resultados y Discusión

El espectro XRD mostrado en la figura 3, 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 $1,23 \text{ \AA}$.

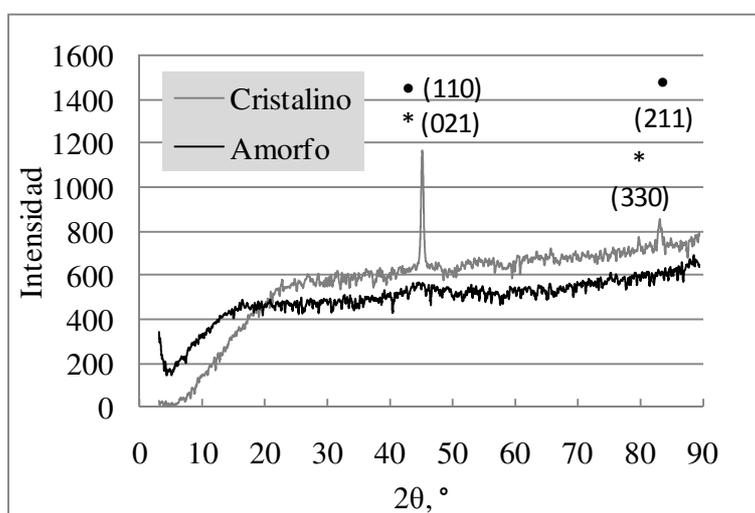
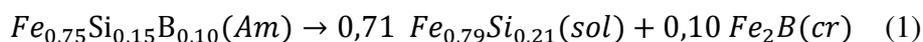


Figura 3 Espectro XRD de las muestras amorfas y cristalinas de la aleación Fe75Si15B10. Los planos denotados por el símbolo (•) corresponden a la fase $\alpha(\text{Fe,Si})$ –BCC- y por el símbolo (*) corresponden al compuesto Fe_2B –BCT-.

Las muestras SEM de este material indican que, ambos precipitados son nanométricos. En este caso, puesto que dicha matriz debe estar constituida por Fe y Si [5-6], se espera una relación Fe/Si = 79/21. 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-. De acuerdo a estos 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 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (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 $1,23 \text{ \AA}$. 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 Fe_2B producida a partir de un gramo de la aleación, f :

$$f = 1g \cdot \frac{0,10 \text{ PM}(\text{Fe}_2\text{B})}{\text{PM}(\text{Fe}_{0,75}\text{Si}_{0,15}\text{B}_{0,10})} = \frac{12,251}{47,18} = 0,26 \text{ g} \quad (2)$$

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 4, 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 ($T_c = 420 \text{ }^\circ\text{C}$) hasta antes del primer pico de liberación de calor ($T_{pI} = 510 \text{ }^\circ\text{C}$): Dicho reacomodamiento de átomos se explica por la difusión relativamente importante del silicio en la matriz (amorfa) rica en hierro, ya que el coeficiente de difusión del silicio en hierro alfa (BCC) es $1,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ es 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 $530 \text{ }^\circ\text{C}$, la zona amorfa rica en silicio precipita la fase cristalina $\alpha(Fe_{0,79}Si_{0,21})$, de radio atómico promedio $1,23 \text{ \AA}$. 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 Fe_2B y la fase $\alpha(Fe_{0,70}Si_{0,21})$. Las tres etapas se suceden según reacciones de primer orden de acuerdo a las constantes de reacción k_0 , k_1 y $k_2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$, respectivamente. La figura 5 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.

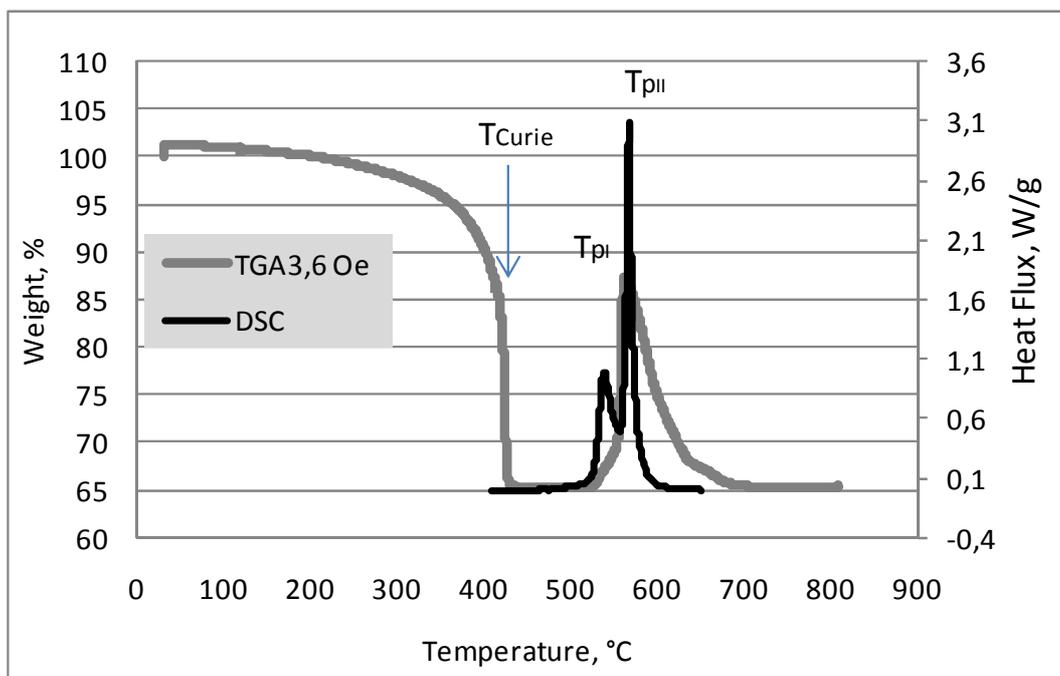


Figura 4 Espectros DSC y TGA magnético de la aleación estudiada.

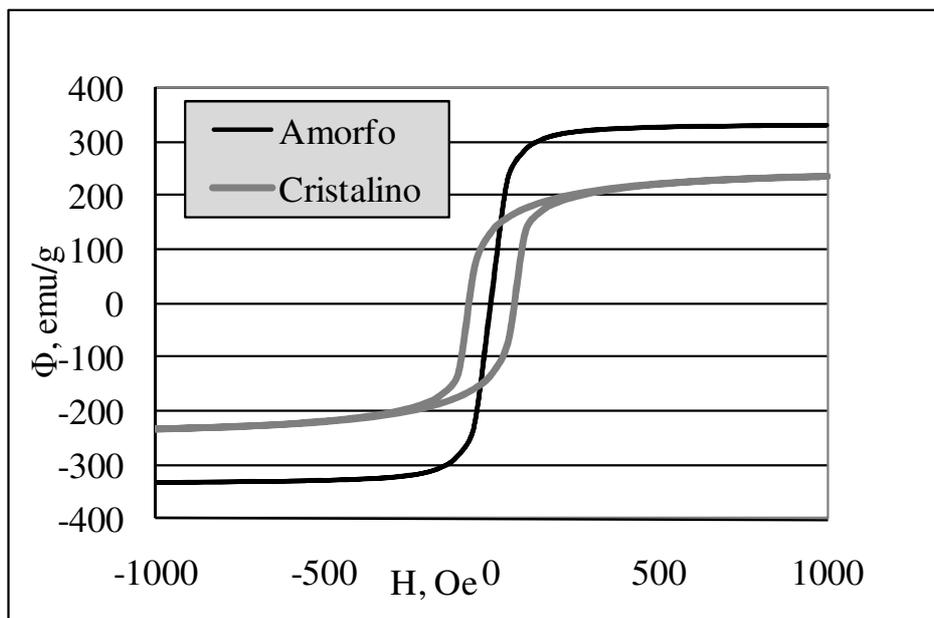
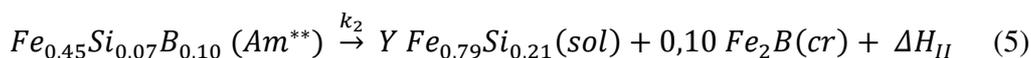
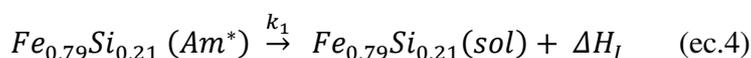
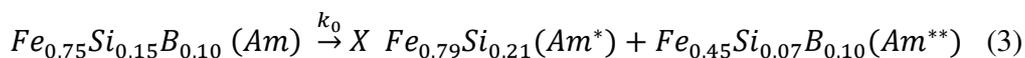


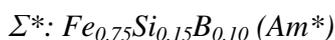
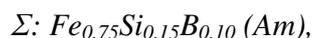
Figura 5 Curva de histéresis de las muestras amorfa y cristalina, tomadas en forma longitudinal

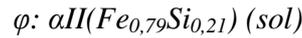
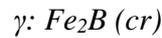
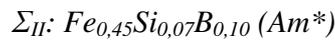
Las reacciones parciales correspondientes a cada una de las tres etapas, se detallan en las ecuaciones 3, 4 y 5.



En este caso, $X = 0,38$; $Y = 0,32$, son los coeficientes estequiométricos de las especies que dan origen a las soluciones sólidas $\alpha I(Fe_{0,79}Si_{0,21})$ y $\alpha II(Fe_{0,79}Si_{0,21})$, las cuales se precipitan en el primer y segundo pico respectivamente. El cálculo de ambos coeficientes estequiométricos se detalla más adelante. Por otra parte, ΔH_I es el calor correspondiente a la entalpía de cristalización del $\alpha(Fe_{0,79}Si_{0,21})$ y ΔH_{II} (J/g), es la entalpía total correspondiente a la precipitación de las fases Fe_2B y $\alpha(Fe_{0,79}Si_{0,21})$. Los valores ΔH_I y ΔH_{II} se correlacionan a las liberaciones de calor de los picos T_{pI} y T_{pII} 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:





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:

$$\Sigma^* = \Sigma_I + \Sigma_{II} \quad (6)$$

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:

$$\sigma = \varphi + \gamma \quad (7)$$

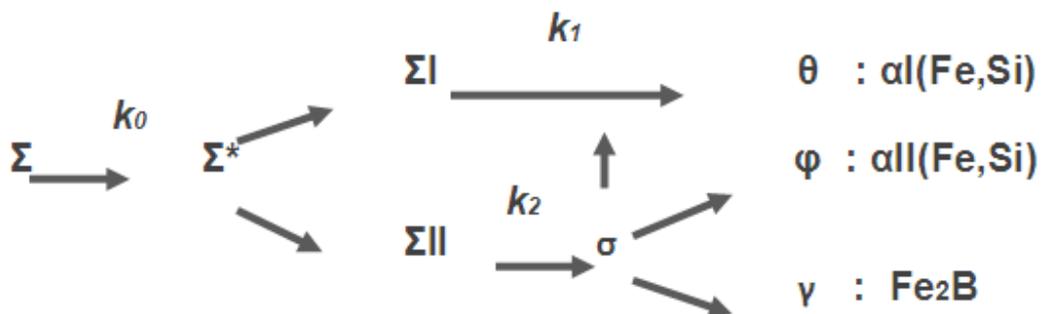


Figura 6 Esquema conceptual del mecanismo propuesto para explicar el proceso de transformación de fases amorfa → cristalina de la aleación $Fe_{0,75}Si_{0,15}B_{0,10}$ evaluada en este estudio.

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:

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

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 \Sigma_I \quad (9)$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = k_2 \Sigma_{II} \quad (10)$$

La fracción máxima de la especie dependiente del tiempo γ , que corresponde al compuesto Fe_2B 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 $\alpha_{II}(Fe_{0,79}Si_{0,21})$, precipitada en el evento correspondiente a Tp_{II} , 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:

$$\Sigma_I = \Sigma^* \cdot (1 - f - m) \quad (11)$$

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

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

$$\varphi = \sigma \cdot \frac{m}{m+f} \quad (13)$$

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

Por lo tanto;

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{m}{m+f} \cdot \frac{d\sigma}{dt} \quad (15)$$

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

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:

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

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:

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

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 TP_I y TP_{II} se calcula según la ecuación 19, a partir de las relaciones 9, 15-16:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d\theta}{dt} \cdot \Delta\bar{H}_\alpha + \frac{d\gamma}{dt} \cdot \Delta H_\gamma + \frac{d\varphi}{dt} \cdot \Delta\bar{H}_\alpha \quad (19)$$

Donde $\Delta\bar{H}_\alpha$ es la entalpía de cristalización promedia de las especies θ : $\alpha I(Fe_{0,79}Si_{0,21})$ ó φ : $\alpha I(Fe_{0,79}Si_{0,21})$, en J/g, dato deducible de la simulación. Por otra parte, ΔH_γ es la entalpía total del compuesto Fe_2B , en J/g, en función de la temperatura, que se calcula según las ecuaciones 22-23 [9].

$$\Delta H_\gamma = \left[\Delta H_{f,Fe_2B}^o + \int_{298}^T [Cp_\gamma] \cdot dT \right] * \frac{4,187}{122,1} \quad (20)$$

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

con Cp_γ , la capacidad calórica del compuesto Fe_2B , expresada en cal/mol K. $\Delta H_{f,Fe_2B}^o = -17000 \text{ cal/mol}$, 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:

$$\frac{dQ}{dt} = V \left(\frac{d\theta}{dT} \cdot \Delta\bar{H}_\alpha + \frac{d\gamma}{dT} \cdot \Delta H_\gamma + \frac{d\varphi}{dT} \cdot \Delta\bar{H}_\alpha \right) \quad (22)$$

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 $\text{Fe}_{0,75}\text{Si}_{0,15}\text{B}_{0,10}$ estudiada

Parámetro	$k_0(\text{s}^{-1})$	m	f	B_1	C_1	B_2	C_2	ΔH_α (J/g)	Coef Corr Q	Coef Corr Integral
Valor	$2,6 \times 10^{23}$	0,333	0,26	0,05933	2,006	0,125	-56,21	138,8	0,954	0,999

El coeficiente de correlación Q se calculó de los datos experimentales y simulados de la Figura 7 y el correspondiente a la integral del área bajo la curva, teniendo en cuenta la velocidad de barrido se calculó de los datos de la Figura 8.

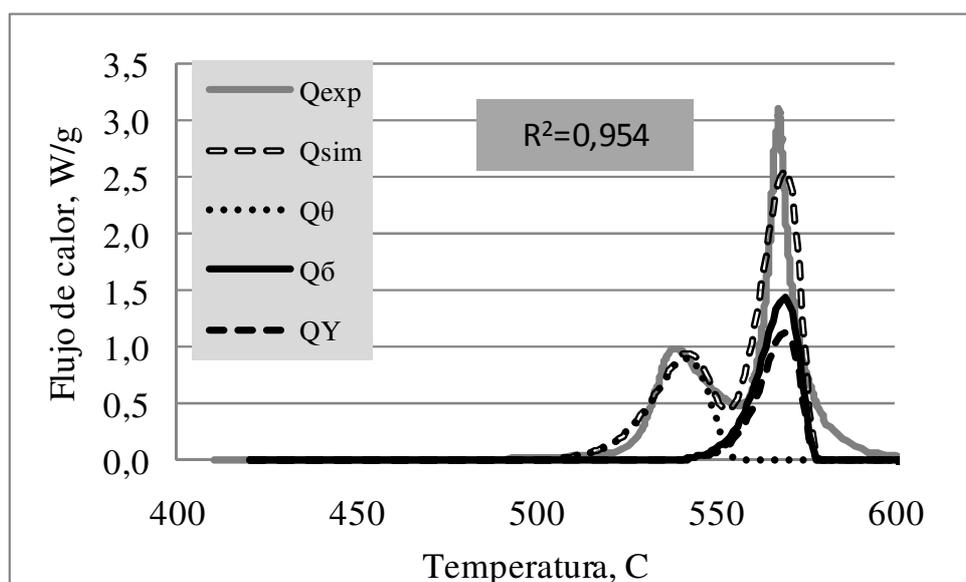


Figura 7 Flujos de calor individuales correspondientes a las tres fases precipitadas en la transformación amorfa \rightarrow cristalina de la aleación estudiada. Se aprecia gráficamente la correlación entre el flujo de calor experimental y simulado.

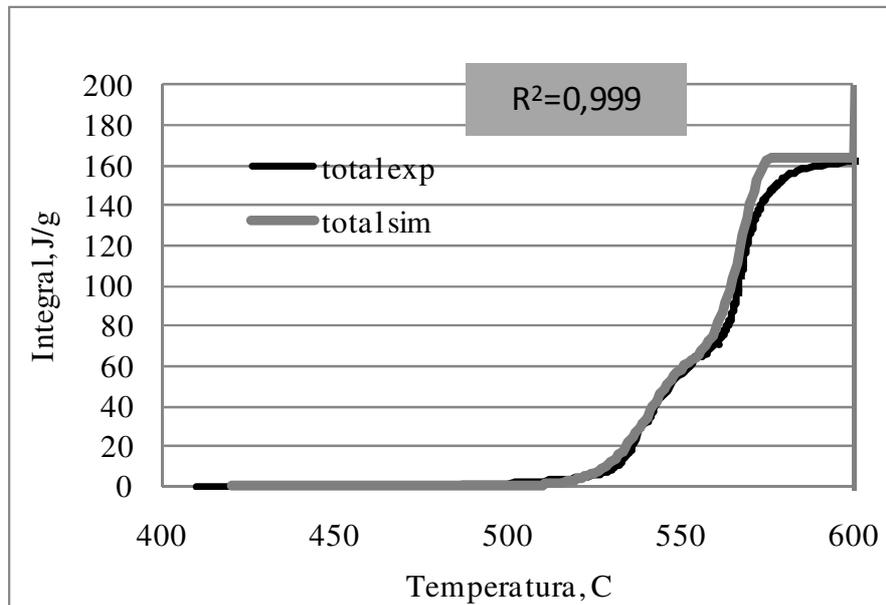


Figura 8 Comparación gráfica entre el calor total emitido experimental y simulado para la aleación estudiada. Se ilustra el coeficiente de correlación obtenido.

La figura 8 muestra gráficamente la correlación del calor emitido total (J/g), calculado como el área bajo la curva DSC teniendo en cuenta la velocidad de barrido utilizada en el ensayo (0,333 °C/s), encontrado en la simulación con respecto al experimental. En este caso, se encontró un coeficiente de correlación de 0,999.

La Figura 9 muestra las constantes de reacción k_0 , k_1 y k_2 encontradas, en función de la temperatura. En el rango de temperaturas considerado, se observa que $k_0 > k_1 > k_2$, resultado coherente con el mecanismo, ya que de las tres etapas, la formación de las zonas activadas (mediante k_0), es la primera que ocurre en el proceso de transformación amorfa \rightarrow cristalina. Por otro lado, la formación de las especies ϕ y γ , responsables del segundo pico de emisión de calor, se da en la última etapa del proceso de transformación, consecuencia del menor valor de k_2 respecto a k_0 y k_1 .

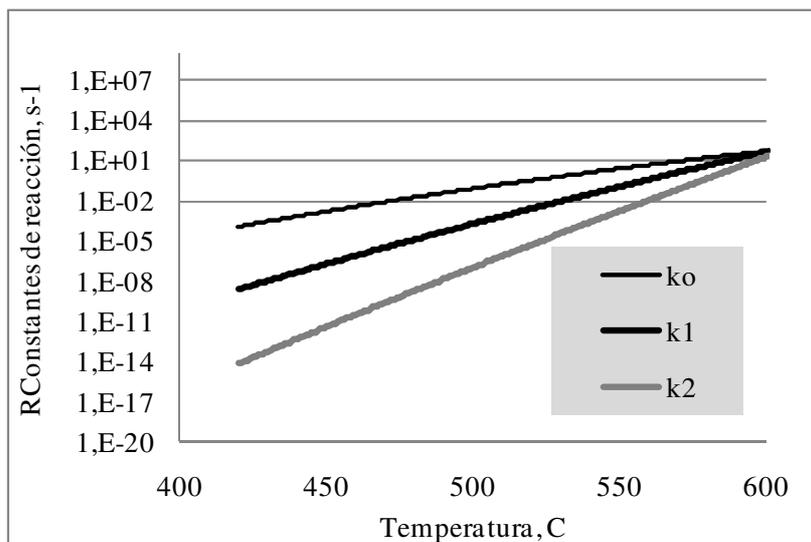


Figura 9 Constantes de reacción k_0 , k_1 y k_2 encontradas para el efecto de la presente simulación.

La Figura 10 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 sigmoideal. La Figura 11 ilustra esquemáticamente las derivadas de las fracciones de masa de las especies θ , γ y ϕ en función de la temperatura. Se puede demostrar que los máximos de la evolución de las especies se correlacionan con los máximos de liberación de calor del espectro DSC

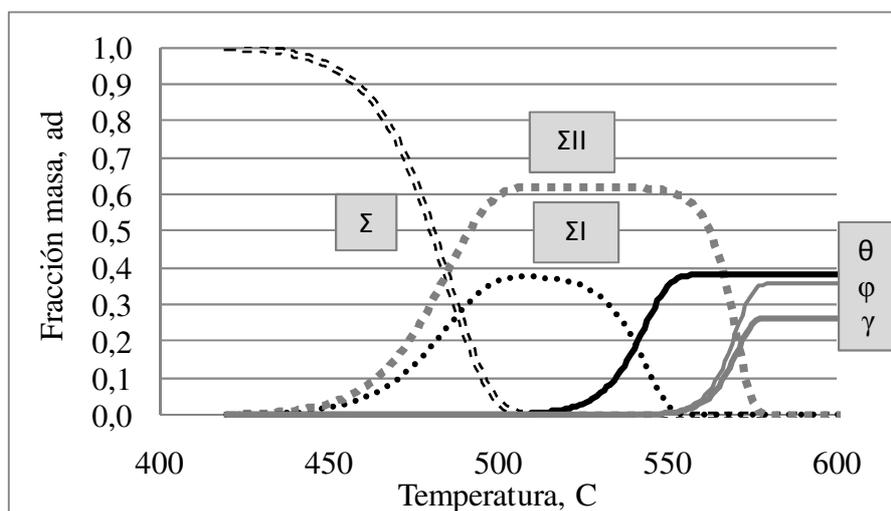


Figura 10 Fracciones de masa de las especies Σ , Σ^* , ΣI , ΣII , θ , γ y ϕ , como resultado de la simulación del ensayo DSC con el mecanismo propuesto. Las fases cristalinas finales θ y ϕ corresponden a las fases $\alpha(Fe,Si)$ precipitadas en el primer y segundo pico respectivamente. La fase γ corresponde al compuesto Fe_2B .

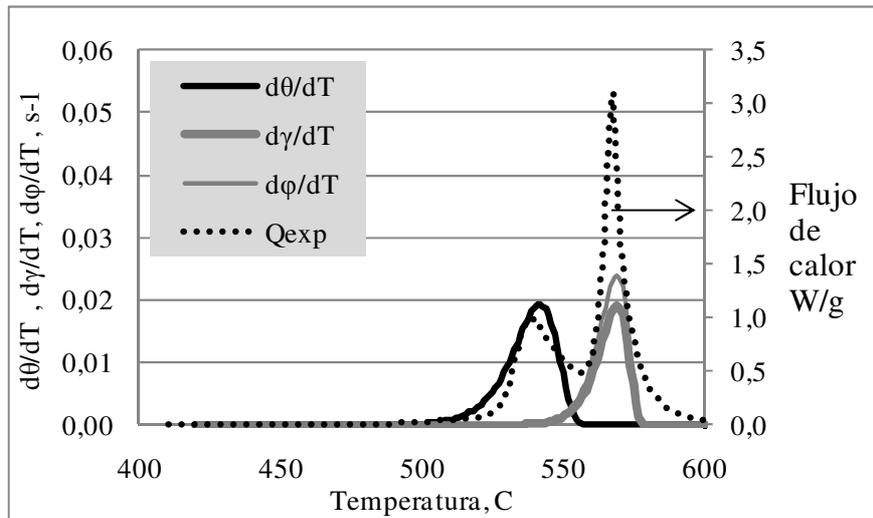


Figura 11 Derivadas de las fracciones de masa de las especies θ , γ y ϕ en función de la temperatura, ajustadas a los máximos de liberación de calor del espectro DSC.

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.

El mecanismo propuesto fue validado en tres ensayos DSC de aleaciones amorfas encontradas en la literatura [6,11]. Los datos encontrados se encuentran en la tabla 2.

Tabla 2 Parámetros encontrados en el ajuste de espectros DSC a $0,333 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ ($20 \text{ } ^\circ\text{C/min}$) referenciados en la literatura con el mecanismo propuesto en el presente estudio.

Autor/año	Aleación	$k_0(\text{s}^{-1})$	m	f	B_1	C_1	B_2	C_2	ΔH_a (J/g)
Moscoso1/2007[5]	$Fe_{0,80}Si_{0,10}B_{0,10}$	$2,6 \times 10^{23}$	0,233	0,252	0,03172	27,116	0,1411	-68,12	165,5
Moscoso2/2007[5]	$Fe_{0,78}Si_{0,09}B_{0,13}$	$2,6 \times 10^{23}$	0,129	0,335	0,1229	-51,65	0,1775	-100,57	121,6
Raszewsky,2004[11]	$Fe_{0,79}Si_{0,12}B_{0,09}$	$2,6 \times 10^{23}$	0,168	0,306	0,0516	10,976	0,1497	-74	120,5
Obando/2010	$Fe_{0,75}Si_{0,15}B_{0,10}$	$2,6 \times 10^{23}$	0,333	0,26	0,05933	2,006	0,125	-56,21	141,3

Según se desprende de los datos reportados en la tabla 2, la entalpía de cristalización promedio de la fase $\alpha(\text{Fe},\text{Si})$ varía en el intervalo $137 \pm 18 \text{ J/g}$. Para interpretar este valor se plantea que la entalpía de cristalización de la matriz $\alpha(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,21})$ puede calcularse de manera similar a la del compuesto Fe_2B , expresada en las ecuaciones 25-27, suponiendo una entalpía de mezclado de la solución sólida $\alpha(\text{Fe},\text{Si})$ a 298 K, $H_{mix_{Fe_{0,79}Si_{0,21}}}^{298K}$, precipitada a partir de la matriz amorfa:

$$\Delta H_{\alpha(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,21})} = \left[H_{mix_{Fe_{0,79}Si_{0,21}}}^{298K} + \int_{298}^T [Cp_{\alpha(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,21})}] \cdot dT \right] * \frac{4,187}{50,02} \quad (\text{ec. 25})$$

$$Cp_{\alpha(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,21})} = 0,79 Cp_{Fe} + 0,21 Cp_{Si} \quad (\text{ec. 26})$$

$$Cp_{\alpha(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,21})} = 8,211 + 0,00129 T - 44,97 T^{-0,5} - 2079 T^{-2} \quad (\text{ec. 27})$$

Para el efecto se encontró que, considerando un valor de $H_{mix_{Fe_{0,79}Si_{0,21}}}^{298K} - 5018 \text{ cal/mol}$ (-21 kJ/mol ó -420 J/g), Se encuentra el valor promedio $\Delta \hat{H}_\alpha = -138,8 \text{ J/g}$, de entalpía de cristalización deducido en la presente simulación, en el intervalo de temperatura considerado. Teóricamente, de datos termodinámicos [12] y, siguiendo la teoría de Ragone [13], a partir de los datos de energía libre de la composición $\alpha(\text{Fe}_{0,79}\text{Si}_{0,21})$ considerada, suponiendo total miscibilidad del silicio en el hierro, comportamiento ideal (actividad igual a concentración molar), y tomando como estable el líquido, la variación de la energía libre con la temperatura, en ese tipo de soluciones, está dada por la ecuación 28:

$$G = RT(X_{Fe,S} \ln X_{Fe,S} + X_{Si,S} \ln X_{Si,S}) - X_{Fe,S} \left[\frac{L_{Fe}}{T_{Fe,A}} (T_{m,Fe} - T) \right] - X_{Si,S} \left[\frac{L_{Si}}{T_{Si,B}} (T_{m,Si} - T) \right] \quad (\text{ec. 28})$$

Donde $L_{Fe} = 13800 \text{ J/mol}$ y $L_{Si} = 50200 \text{ J/mol}$ son los calores latentes de fusión del hierro y del silicio respectivamente. $T_{m,Fe} = 1811 \text{ K}$ y $T_{m,Si} = 1687 \text{ K}$ son las temperaturas de fusión de ambos elementos. $X_{Fe} = 0,79$ y $X_{Si} = 0,21$ son las fracciones molares del Fe y Si en la aleación considerada. El primer término está asociado a la entropía ($\Delta G = -T\Delta S + \Delta H$), y los otros dos al negativo de la entalpía molar de la solución. Para hallar el valor de entalpía de mezcla, a éste último valor se resta el valor de entalpía inicial (antes de formar la solución) para las mismas cantidades de los componentes puros, dada por la ecuación 29:

$$H_{mix_{Fe_{0,79}Si_{0,21}}} = H_{sln\ solida} - 0,79 \int_{298}^T Cp_{Fe} dT - 0,21 \int_{298}^T Cp_{Si} dT \quad (29)$$

$$H_{sln\ solida} = -0,79 \left[\frac{L_{Fe}}{T_{m,Fe}} (T_{m,Fe} - T) \right] - 0,21 \left[\frac{L_{Si}}{T_{m,Si}} (T_{m,Si} - T) \right] \quad (30)$$

Cp_{Fe} y Cp_{Si} son las capacidades calóricas del Fe y el Si respectivamente. El valor de $H_{mix_{Fe_{0,79}Si_{0,21}}}^{298K}$, a diferencia del cálculo de la ecuación 25, depende de la temperatura y se encuentra como valor promedio en el intervalo de temperatura considerado (693 K – 873 K ó 420 °C – 600 °C), -13, 8 kJ/mol ó -275 J/g.

Por otra parte, siguiendo el procedimiento propuesto por Meco [14], se calcula una entalpía de mezclado de la solución sólida de - 15,0 kJ/mol (- 300 J/g) a partir del calor latente de fusión de

la aleación de + 17,0 kJ/mol (+ 340 J/g) y de la entalpía de mezclado en el líquido con $X=0,21$ de -25,0 kJ/mol (-500 J/g). Estos dos valores teóricos, encontrados según lo propuesto por Meco y Ragone son 75% inferiores al valor experimental encontrado en la presente simulación, explicado en parte por los supuestos de solución ideal, líquido estable y solubilidad total en el estado sólido para el cálculo de la entalpía de mezclado.

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 $\alpha(Fe, Si)$ y Fe_2B siguen un comportamiento sigmoide, 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.

Se propone un valor de entalpía de mezclado de la aleación $\alpha(Fe_{0,75}Si_{0,21})$ a 298 K $H_{mix}^{298K}_{Fe_{0,79}Si_{0,21}} = -21 \text{ kJ/mol}$ (-420 J/g). La diferencia con los valores teóricos se explica en el comportamiento no ideal de dicha aleación.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias por la financiación del proyecto: “Evaluación de las propiedades magnéticas y degradativas en ambientes de cloruros de vidrios metálicos magnéticamente blandos”.

6. Referencias

1. H. Davies, 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, N. Nishiyama. *Bulk Metallic Glasses: an overview*. Ed. Springerlink. Oak Ridge. USA. 2008. pp. 2 – 25.
3. B. Idzikowski, P. Svec, M. Migliorini. “Properties and Applications of Nanocrystalline Alloys from Amorphous Precursors”. *NATO Science Series, II Mathematics, Physics and Chemistry-Kluger Academic publishers*. 2003. pp. 47-59. Vol. 184.

4. K. Suzuki, G. Herzer. "Soft Magnetic Nanostructures and Applications". Advanced Magnetic Nanostructures. Chapter 13. 2006, 365-401, edited by D. Sellmyer and R. Skomski (Springer, Berlin). 13
5. O. Moscoso, A. Rosales-Rivera, P. Pineda-Gómez. "Propiedades térmicas y magnéticas de cintas magnéticamente blandas $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$ y $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ ". *Revista Colombiana de Física*. Vol. 39 2007. pp. 289.
6. Y. Yoshisawa, S. Oguma and K. Yamauchi. *J. Appl. Phys.* Vol. 64. 1998. pp. 6044.
7. W. R. Thomas, G. M. Leak. "Condition of boron in Alpha iron". *Nature*. Vol. 176. pp. 29-31 1955.
8. F. J. Bradshaw, G. Hoyle, K. Speight. "Diffusion of Silicon in Ferrite". *Nature*. Vol. 171. 1953. pp. 488.
9. D. Kubaschewski, C. B. Alcock. "*Metallurgical Thermochemistry*". 5. ed. Ed. Pergamon. N.Y. USA. pp. 284, 1979.
11. F. Raszewsky. "*Thermal Analysis of Glass Covered Amorphous Metal Wires and Amorphous Ribbon For Security Applications*". Ed. Faculty of Alfred University. New York. Pp. 29-42. 2004.
12. D. S. Kanibolotsky, O. A. Bieloborodova, N. V. Kotova, V. V. Lisnyak. Thermodynamics of liquid Fe-Si and Fe-Ge alloys. *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 71. 2003. pp. 583-591.
13. D. Ragone. "*Thermodynamics of Materials*". Vol. II. John Wiley & Sons, Inc, pp. 190-220. . 1995
14. H. Meco, R. E. Napolitano. *Scripta Materialia*. Vol. 52. 2005. pp. 221-226.