

## EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DEGRADATIVAS EN AMBIENTE DE CLORUROS DE VIDRIOS METÁLICOS MAGNÉTICAMENTE BLANDOS

*Alejandro Echavarría, 1\*, Jorge Obando 2*

1: Ingeniero Metalúrgico, Ph.D. Universidad de Antioquia, Ingeniería de Materiales, Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales, CIDEMAT. Medellín.

2. Ingeniero Químico, Ph.D. cand. Universidad de Antioquia, Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales, CIDEMAT. Medellín

\* Contacto: aechave@udea.edu.co

### RESUMEN

Los vidrios metálicos del tipo  $(\text{Fe,Co})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  se obtuvieron por solidificación rápida utilizando la técnica *Melt spinning*. Como dichos materiales son magnéticamente blandos, su posible uso en los núcleos de los transformadores pueden reducir las pérdidas por histéresis en 70%. El presente trabajo evalúa tanto las propiedades magnéticas como de resistencia a la corrosión de vidrios metálicos magnéticamente blandos del tipo en función de la cristalinidad de la estructura y el contenido de cobalto. Se encontró que las aleaciones con cobalto exhiben un comportamiento magnéticamente más blando, ya que el campo coercitivo disminuye al aumentar el contenido de cobalto, indicando que las pérdidas por histéresis se pueden reducir en un 30%. Sin embargo, muestra un valor más bajo de magnetización remanente y flujo de saturación con respecto a la muestra  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ , lo cual puede constituir una desventaja en el caso de transporte de grandes flujos magnéticos.

Se encontró que la sustitución progresiva de hierro por el cobalto mejora notablemente la resistencia a la corrosión en ambientes de cloruros: En el ensayo EIS, la aleación  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  mostró una impedancia a baja frecuencia cinco órdenes de magnitud mayor que la muestra  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ . Los resultados de pérdida de peso corroboran este resultado. Por otro lado, Las muestras amorfas exhiben un mejor comportamiento en cuanto resistencia a la corrosión que las homólogas cristalinas y semicristalinas, comprobándose la hipótesis que la presencia de nanoprecipitados genera regiones electroquímicamente más activas en las interfaces matriz-precipitado.

**Palabras Claves:** *Vidrios metálicos, Materiales magnéticamente blandos, Resistencia a la corrosión*

### ABSTRACT

Metallic glasses of the type  $(\text{Fe, Co})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  were obtained by rapid solidification using melt spinning technique. Such materials are magnetically soft and their possible use in transformer cores can reduce hysteresis losses by 70%. This study evaluates both the magnetic properties and corrosion resistance of magnetically soft metallic glasses in relation of cobalt content and crystallinity. This work proved that the progressive replacement of iron by cobalt significantly

improves corrosion resistance in chloride environments: The electrochemical impedance spectroscopy results indicated that the  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  alloy showed a low frequency impedance five orders of magnitude greater than the sample  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ . The weight loss results corroborate this finding. On the other hand, samples with cobalt exhibit a magnetically softer behavior evidencing that the coercive field decreases with increasing the cobalt content and that the hysteresis loss can be reduced by 30%. On the other hand, shows a lower value of magnetization and saturation flux over  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  sample, which can be a disadvantage in the case of transportation of large magnetic fluxes.

Amorphous samples exhibit a better performance with regard to corrosion resistance than crystalline and semi-crystalline counterparts, proving the hypothesis that the presence of nanoprecipitados generated more electrochemical active regions in the precipitate-matrix interfaces of corrosion / erosion with respect to the surrounding matrix.

**Keywords:** *Metallic glass, Magnetic properties, Corrosion resistance*

## **1 INTRODUCCIÓN**

Los vidrios metálicos del tipo (Fe Ni)Si B se obtienen por solidificación rápida a partir del estado líquido y son magnéticamente blandos. Su uso en los núcleos de los transformadores reducen las pérdidas por histéresis en 70%. En Colombia, dado su gran potencial hidroeléctrico, se hace atractivo su estudio para la obtención de aleaciones para el uso más eficiente del transporte de energía. Por otra parte, no se ha estudiado metódicamente la resistencia a la corrosión de este tipo de materiales, como tampoco si el reemplazo de Fe por el Co mejora la resistencia a la corrosión o las propiedades magnéticas o si la generación de nanocristales por efecto de tratamientos térmicos afectan dichas propiedades. El presente trabajo evalúa las propiedades magnéticas y de resistencia a la corrosión de vidrios metálicos magnéticamente blandos del tipo  $(\text{Fe,Co})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  en función de la cristalinidad de la estructura y el contenido de cobalto.

## **2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1 Materiales**

Todos los materiales utilizados fueron polvos de pureza analítica, tal como lo suministran las casas distribuidoras *Merck* (boro) y *Goodfellow* (Si, Fe, Co). Los materiales de partida se mezclaron en proporciones estequiométricas predefinidas y se prensaron en forma de pastillas de 2 g. Posteriormente, dichas pastillas se prefundieron en horno de plasma, con atmósfera de Ar, para lograr homogeneidad en la aleación. Las soluciones para evaluar la resistencia a la corrosión en presencia de cloruros se obtuvieron con reactivo *NaCl Merck*, grado analítico.

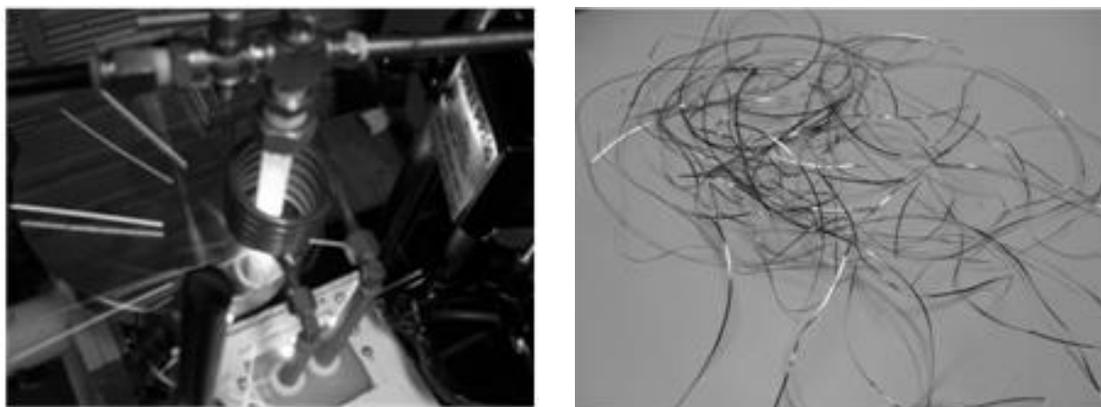
### **2.2 Métodos**

Se utilizó un equipo de *Melt Spinning* fabricado en la Universidad de Antioquia para obtener las cintas de material amorfo, adaptando la bobina del horno de inducción BEGO de 5kW, 68 kHz rodeando a un crisol de cuarzo de 12 mm de diámetro externo provisto de un orificio de salida de 0,7 mm ubicado a 0,6 mm de la superficie de la rueda. La velocidad lineal de la rueda fue 25 m/s

en el punto de contacto con el metal fundido. La aleación se expulsa inmediatamente después de fundida, por efecto de una sobrepresión de Ar. Las dimensiones de las cintas de vidrio metálico eran aproximadamente 3 mm de ancho, 70  $\mu\text{m}$  de espesor y longitudes entre 3 y 5 metros. Las muestras cristalinas se obtuvieron por el tratamiento a 600 °C en atmósfera de Ar por 1-3 hora de las mismas muestras amorfas. Todas las probetas se caracterizaron mediante las técnicas XRD, SEM, VSM (magnetometría vibrante).

Los ensayos de pérdidas de peso en solución aireada de 0,5% NaCl se realizaron por inmersión durante 15 días. La evaluación de la resistencia a la corrosión por el ensayo de impedancia electroquímica se hizo en el intervalo de 50000 a 0,01 Hz en la muestra inmersa en la solución salina luego de estabilizarse el potencial de corrosión. Se utilizó un equipo Bas-Zahner.

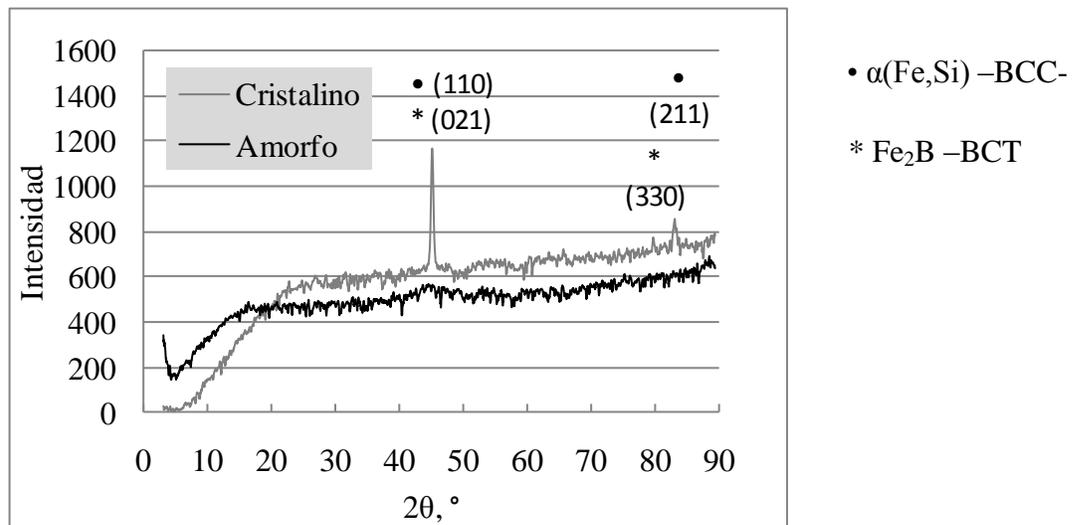
La obtención de las cintas de vidrio se ilustra en la Figura 1.



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

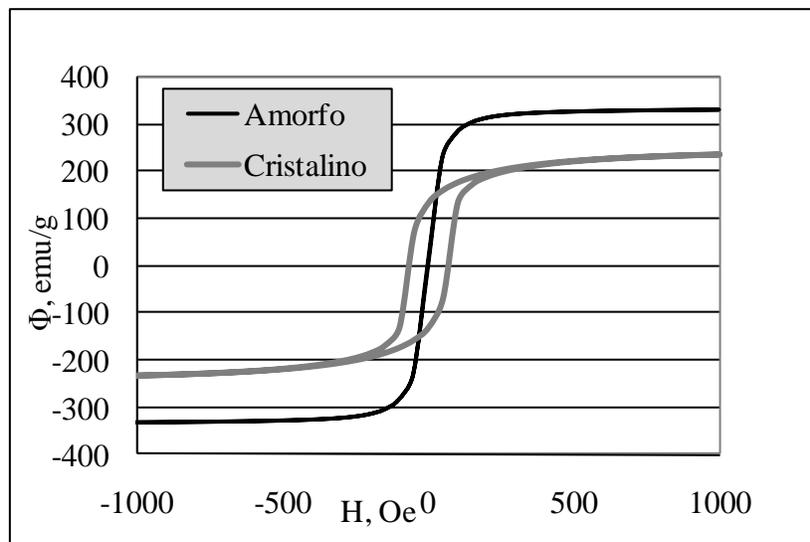
### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro XRD de la aleación  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  se muestra en la figura 2. El material amorfo carece de estructura cristalina y el material cristalino se explica por una matriz con un sistema cristalográfico del tipo BCC, evidenciando las reflexiones de los planos (110) y (211), con un radio atómico promedio de 1,23 Å. También se observan las reflexiones de los planos (021) y (330) del compuesto  $\text{Fe}_2\text{B}$  -BCT.



**Figura 2.** Espectro XRD de las muestras amorfas y cristalina de la aleación  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ .

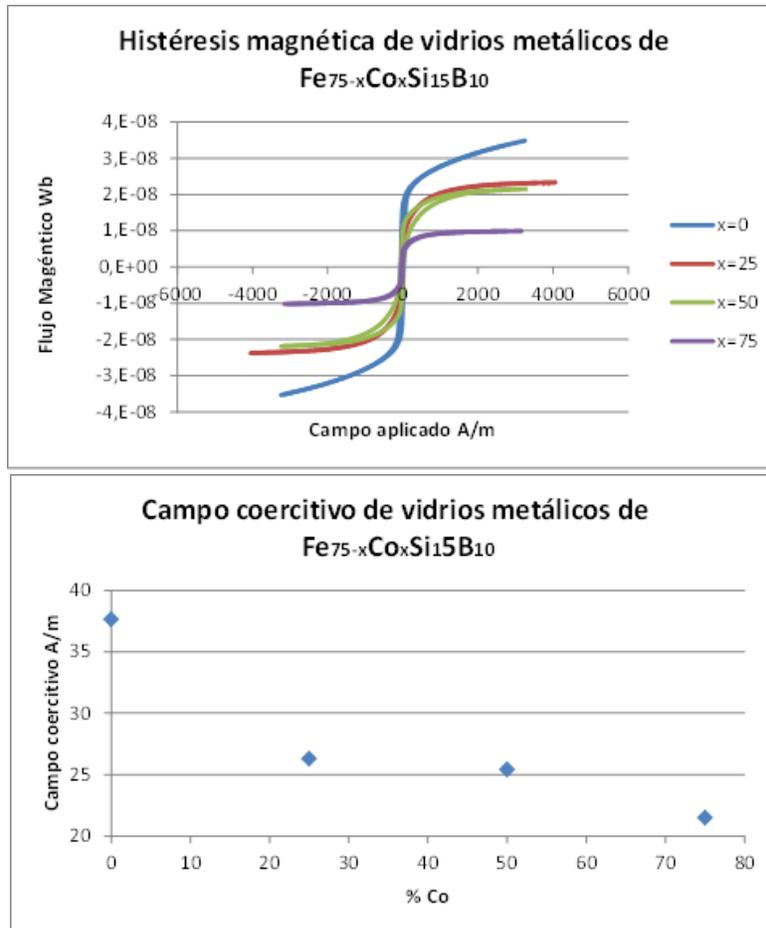
El comportamiento magnético de la aleación  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  se muestra en la Figura 3.



**Figura 3.** Curva de histéresis de las muestras amorfa y cristalina.

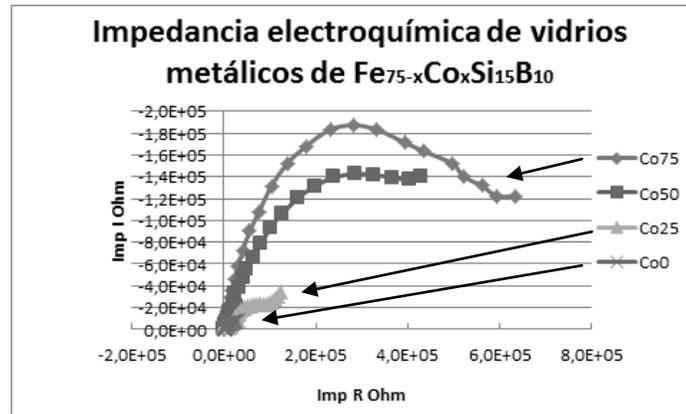
Se encuentra que el material amorfo de la aleación  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  muestra un comportamiento magnéticamente blando evidenciado por el menor campo coercitivo y un mayor valor de flujo magnético de saturación con respecto a la condición cristalina.

La figura 4 muestra que el efecto de la sustitución progresiva de hierro por el cobalto disminuye el flujo de saturación a valores de un 25 % del material de partida. Esto constituye una desventaja en el caso de transporte de grandes flujos magnéticos. También muestra que se disminuye el campo coercitivo siendo magnéticamente más blando que la aleación  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ .

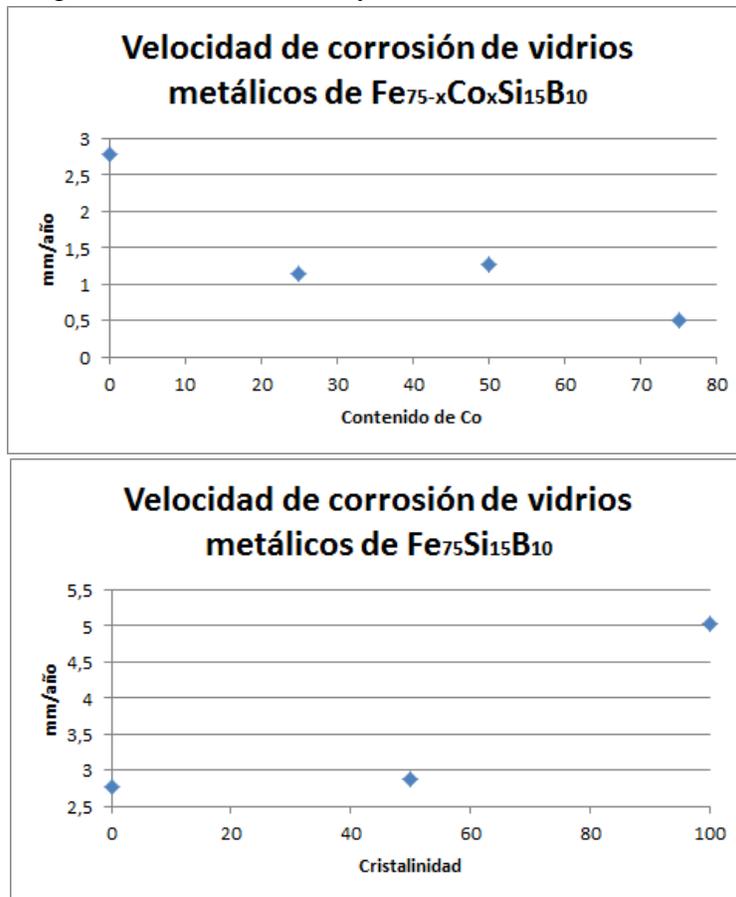


**Figura 4.** Histéresis magnética de vidrios metálicos con diferentes proporciones de cobalto

Los resultados de impedancia electroquímica y la pérdida de peso de las aleaciones evaluadas se observan condensados en las Figuras 5 y 6. Se encontró invariablemente que el contenido de cobalto desplaza las impedancias a baja frecuencia a valores comparativamente más altos con relación a la aleación base  $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$ . Este hecho se explica por la mayor resistencia a la corrosión que exhiben las aleaciones en presencia de cobalto: Algunos tipos de prótesis de cadera se fabrican en aleación de CoCrMo puesto que tienen mejor comportamiento que la aleación base AISI 316 LVM. Por otro lado, se observa un aumento de la resistencia a la corrosión en aceros al 1% Cr y 0,5% Co en ambientes sumergidos y nuevos aceros autoprotectores patentados en Japón tienen adiciones de cobalto y níquel (1% de cada uno) por su marcado efecto en la adherencia de la capa de óxido en ambientes marinos.



**Figura 5.** Diagrama de Bode del ensayo EIS de las aleaciones  $Fe_{75-x}Co_xSi_{15}B_{10}$



**Figura 6.** Velocidad de pérdida de peso de vidrios metálicos de  $Fe_{75-x}Co_xSi_{15}B_{10}$  en función del contenido de cobalto y de la cristalinidad.

Las muestras amorfas exhiben un mejor comportamiento en cuanto resistencia a la corrosión que las homólogas cristalinas y semicristalinas, comprobándose la hipótesis que la presencia de nanoprecipitados genera regiones electroquímicamente más activas en las interfaces matriz-precipitado

#### 4 CONCLUSIONES

- El campo coercitivo disminuye al aumentar con el contenido de cobalto en las aleaciones  $(\text{Fe,Co})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  pero también disminuye el flujo de saturación de las aleaciones. Esto implica una disminución de las pérdidas por histéresis en los materiales con alto contenido de cobalto, pero puede disminuir la cantidad de energía magnética que puede transportar.
- La aleación de  $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  exhibe un mejor comportamiento a la corrosión que la de  $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ , comprobándose la hipótesis de que el cobalto mejora la resistencia a la corrosión en ambientes de cloruros. Esto se evidencia por las curvas de polarización, la resistencia a la polarización, el ensayo EIS y la pérdida de peso.
- Las aleaciones amorfas exhiben un mejor comportamiento en cuanto a resistencia a la corrosión que las homólogas cristalinas y semicristalinas, comprobándose la hipótesis de que la presencia de nanoprecipitados genera regiones electroquímicamente más activas en las interfaces matriz-precipitado.

#### 5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. H. Davies, Gibbs. M, "Soft magnetic materials Part 1. Amorphous alloys. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Material". Ed Wiley, Novel Materials, Vol. 4, pp. 1-21. 2003.
2. Inoue, A, Shen. B, Nishiyama. N, "Bulk Metallic Glasses: an overview", Ed Springerlink, Oak Ridge USA, pp. 2-25, 2008.
3. Suzuki. K, Herzer. G, "Soft Magnetic Nanostructures and Applications", Advanced Magnetic Nanostructures, pp. 365-401, DOI: 10.1007/0-387-23316-4\_13. 2006.
4. Moscoso. O, Rosales. A, Pineda. A, "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, No. 1, páginas. 289. 2007.
5. Park. J, Lakes, R. S, "Biomaterials. An introduction". Springer, páginas. 394, 1992.
6. Kim. J, Choi, Y.S, You, S. J, Shim. J, "Effect of Co on the corrosion resistance of 1% Cr-based steels in a simulated underground environment", Journal of Materials Science Letters, Vol. 22, pp. 619-621, 2003.
7. Nishimura. T, Katayama. H, Noda. K, Kodama. T, "Effect of Co and Ni on the corrosion behavior of low alloy steels in wet/dry environments", Corrosion Science, Vol. 42, pp. 1611-1621. 2000