

Evolução Microestrutural da Fase Amorfa na Liga $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$

Microstructural Evolution of Amorphous Phase in the Alloy $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$

Luciano Nascimento¹, Lourdes Cristina Lucena Agostinho Jamshidi², Celmy Maria B. de Menezes Barbosa³

Resumo

A evolução estrutural da fase amorfa na composição $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ foi processadas por fundição em forno a arco e caracterizadas por difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A evolução da microestrutura amorfa leva a criação de um grupo de materiais com propriedades altamente desejáveis, com alta resistência mecânica, dureza e resistência à abrasão e à corrosão. Além disso, a formação de quantidade considerável de fase amorfa e a sua transformação parcial de fases cristalinas durante o processo de fusão no forno a arco foram revelados. Verificou-se igualmente que, na fundição ocorre mudanças de morfologia de pó entre a fase amorfa e cristalina, facilitando o surgimento de fases intermetálicas com lamelas, pequenos cristais regulares a base de óxidos e o seu tamanho aumenta inicialmente.

Palavras-chave: Fase Amorfa. Caracterização. Fundição. $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$.

Abstract

The structural evolution of the amorphous phase in $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ composition was processed by casting furnace at the bow and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The evolution of the amorphous microstructure leads to the creation of a group of materials with highly desirable properties with high mechanical strength, hardness and resistance to abrasion and corrosion. Furthermore, the considerable amount of formation of amorphous phase and a crystalline phase partial transformation during the melting process in arc furnaces have been disclosed. It was also found that, in casting occur powder morphology changes between the amorphous and crystalline phase, facilitating the emergence of intermetallic phases with slides, small regular crystals based on oxides and their size increases initially.

Keywords: Amorphous Phase. Characterization. Foundry. $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$.

¹ Doutor em Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE. luciano.ufpe@gmail.com

² Doutora em Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE. cristina.ufpe@gmail.com

³ Professora Titular, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE. celmy.ufpe@gmail.com

Introdução

Nos últimos anos, os processos de obtenção das ligas amorfas tem sido grande, pois o uso de forno a arco e da mecanossíntese sob vácuo se mostra como eficaz um processo para induzir transformações de fases entre os estados metaestáveis de não equilíbrio, tais como sólidos amorfos e nanofases, melhorando a evolução de sua microestrutura (GUO; LU, 1981). A utilização de ligas amorfa já é realidade em diversas ligas à base de Fe, Nb, Zr, Mo, Cu, Al, Ni, B, Co e terras raras. Os processos mais comumente utilizados são melt spinning e planar flow casting. Os dois processos utilizam o princípio de solidificação rápida por coquilhamento, ou seja, o metal fundido ou liga é depositado e resfriado sobre uma roda de cobre, possibilitando a produção de fitas. Tanto o amorfo para nanocristalino e as transições de fase nanocristalina-a-amorfo têm sido observados durante os processos de solidificação rápida. Um processo de Solidificação Rápida de metais e ligas metálicas pode ser alcançado através da aplicação de altas taxas de resfriamento (10^2 - 10^6 K/s) ou pela imposição de altos níveis de super-resfriamento através da minimização ou eliminação de agentes nucleantes (HERLACH, 1994). Várias técnicas têm sido aplicadas na obtenção de ligas solidificadas rapidamente, como é o caso da técnica de melting spinning e a técnica de fusão em presença de fluxo. A solidificação rápida pode levar a formação de estruturas com características bem particulares e de grande interesse tecnológico tais como grãos refinados, estruturas homogêneas sem segregações, soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis e estruturas amorfas e intermetálicas. Ligas metálicas amorfas, obtidas por solidificação rápida, a partir do metal líquido (fundido), apresentam uma estrutura amorfa desordenada. A condição básica para se obter um material com grãos extremamente finos por cristalização pode ser atribuída à lenta taxa de

crescimento e nucleação, o que é característico num sólido amorfo. Dessa forma, o controle da taxa de resfriamento em ligas amorfas resultará numa distribuição homogênea e aleatória das partículas metálicas nanocristalinas e dos precipitados na matriz amorfa.

A cristalização de liga a amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ é de interesse de estudo, pois suas fases são extraordinárias formam uma espessa e densa camada rica em óxido amorfo que evolui para nanocompósito e requer uma etapa de resfriamento muito rápida (recristalização) seguido de tratamento térmico moderado para viabilizar processos de cristalização e recristalização possibilitando os números de fases (cristalinas e intermetálicas amorfizada). A influência das variáveis do processo sobre as fases presentes em determinado momento, leva a formação de fases amorfas, e a sequência completa de transformações de fases que conduzem à formação de intermetálicos de Co_2Nb , COB e NbB_5 , que não são estudados ainda na literatura científica. Cada fase que se forma é bem conhecida por suas microestruturas resultantes que ditam o comportamento de transformação de fase nestes materiais amorfos com sua metaestabilidade termodinâmica.

A condição ótima de nanocristalização ocorreu quando o tratamento térmico foi realizado durante 1 h em temperatura de 823 K, condição em que a observação da amostra revelou a presença de três fases. A principal delas foi à fase cristalizada que, possuindo estruturas cúbicas de corpo centrado (ccc) de CoNb , é a responsável pelas propriedades ferromagnéticas da liga. Entre os grãos de Co-Nb-B existia ainda uma fase amorfa rica em boro e nióbio, contendo Boro e uma pequena quantidade de Cobalto dissolvido em soluto de Nióbio em forma de intermetálicos. Ligas amorfas têm o arranjo atômico desordenado que difere substancialmente das ligas cristalinas, pois também chamado de vidro metálico tem excelentes propriedades mecânicas,

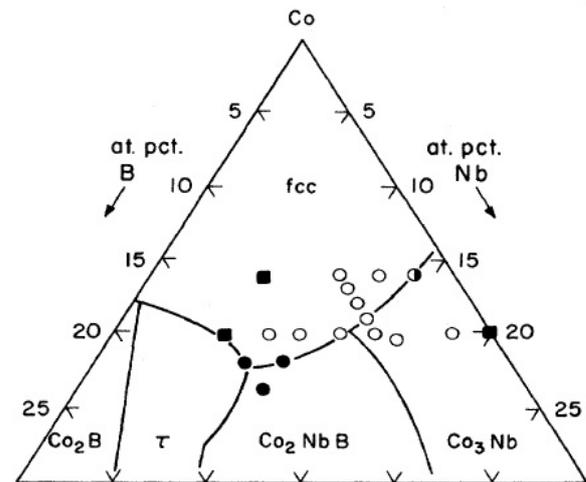
químicas, ópticas, térmicas e magnéticas, devido às suas estruturas amorfas serem complexas e únicas (DUN et al., 2014). As ligas amorfas podem ser distintamente obtidas por três processos: processo metalúrgico (solidificação rápida), redução química e eletrodeposição (SURYANARAYANA; KOCH, 2000).

As propriedades destas ligas podem ser modificadas através da sua composição química e tratamento térmico, que possibilita a formação de fases. Os resultados mostram que os átomos de Nb e B são significativamente enriquecidos na fase amorfa, o que poderia ser a razão para a alta estabilidade térmica da sua fase amorfa restante, quando o Co é enriquecido com o oxigênio, formam óxidos. O sistema de Co-Nb-B é fácil de produzir e possui baixa coercitividade e alta magnetização combinada com boa estabilidade térmica e ótimas propriedades químicas, devido a sua superfície conter uma extensa camada de óxidos metálicos, formando uma dada composição com elementos constitutivos conhecidos, como fases (fase amorfa, em fase de solução sólida ou fases intermetálicas), (DUN; LIU; SHEN, 2012).

Os critérios termodinâmicos e cinéticos são bastante significativos para a ocorrência de tal reação para formar a fase amorfa em um sistema ternário ou binário em solução sólida. A primeira está relacionada ao estado de energia livre das fases amorfas e cristalinas, enquanto que a segunda está relacionada ao comportamento da difusão dos materiais componentes em fases intermetálicas com seus constituintes óxidos. A Figura 1 mostra um diagrama de fases ternárias com resfriamento rápido onde podemos ver círculos abertos: fase amorfa; círculos sólidos: fases cristalinas; quadrados: fcc (face cúbica centrada). As fases cristalinas predominantemente em equilíbrio, com fases (linhas) em alguns casos, mostram que as amostras são cristalina ou parcialmente cristalinas e intermetálicas, com um tratamento de pós-têmpera. No entanto, mesmo

as amostras "vitreas" podem conter até 5-10 % do volume em microstalitos com óxidos em sua superfície, propiciando fenômenos de difusão.

Figura 1 - Diagrama de fase ternária da Co-Nb-B.



Fonte: (CORB; O'HANDLEY, 1985)

Neste trabalho, o efeito da adição de B na liga amorfa, facilita o surgimento da amorfização de suas fases e a complexação da sua microestrutura na formação do grãos e de sua evolução amorfa e metaestável. A caracterização estrutural das ligas foi feito com base de técnicas de análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Raios-X (DRX).

Materiais e Métodos

Os pós dos elementos Cobalto, Nióbio e Boro, conforme a sua granulometria (peneira de 100 mechas), tendo uma pureza de 99,9% cada um dos elementos, provenientes da Aldrich Chemical, foram pesados nas proporções adequada à composição ($\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$), homogeneizados mecanicamente e compactada na forma de

disco com diâmetros de 10 mm e 2 mm de espessura, em uma prensa hidráulica uniaxial. Inicialmente foi feita uma pré-prensagem sob carga máxima de 5 toneladas durante 3 minutos. A liga precursora foi obtida por fusão direta dos constituintes compactados. A fusão foi realizada em forno elétrico de indução a arco sob atmosfera controlada de argônio.

O forno elétrico de indução a arco é alimentado por um gerador retificado estático BALMER cuja potência é de 22 KVA. A fusão foi realizada várias vezes para garantir sua homogeneidade. Para a identificação das fases da liga amorfa ($\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$), foi usado um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de 1,5406 Å. As medidas foram tomadas para uma ampla gama de ângulos de difração (2θ) que variam de 20° a 120° com passo angular de $0,05^\circ$ e com tempo de contagem por ponto igual a 2,4 s. A microscopia de varredura eletrônica (MEV) foi obtida utilizando um microscópio FEI-COMPANY modelo QUANTA 500 com uma tensão de 30 kV. Para melhorar a condutividade das amostras, estas foram recobertas com fina camada de ouro. A análise química foi realizada através por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

Resultados e Discussão

Difração de raios-X

O espectro de Difractometria de Raios-X (XRD 6000 da Shimadzu) da amostra com estequiometria $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ é apresentado na Figura 2, permitindo identificar picos de difração em fases amorfas e intermetálicas formadas.

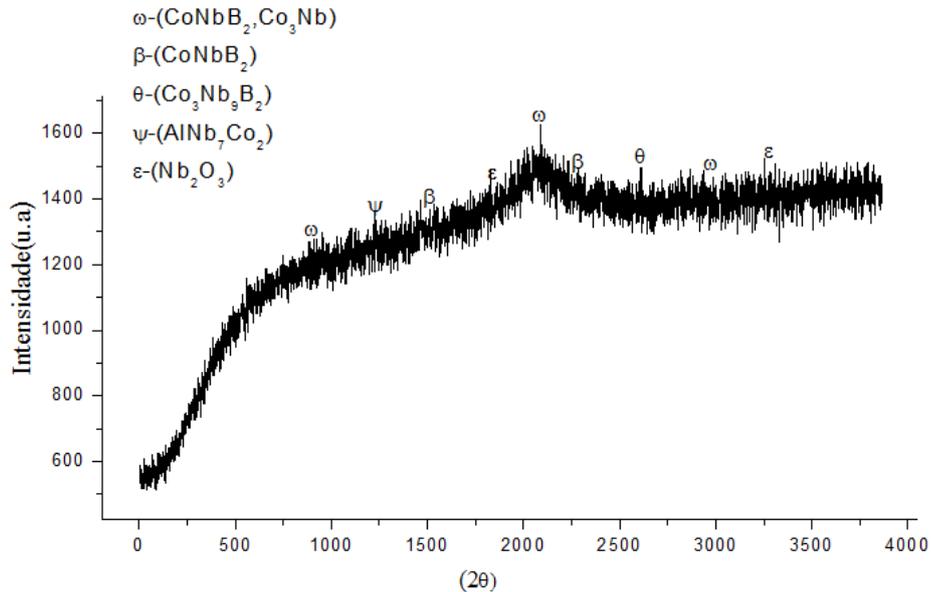
A fase inicial amorfa é nula começa a se processa a partir da mistura pura entre os elementos Co, Nb e de B cristalinos; porém, após coesão dos elementos da liga, surgem subsequentemente

os incrementos da curva que são ligeiramente bem suaves. Inicialmente o decréscimo conduz as fases de predominância de Cobalto (Co) e Nióbio (Nb), neste processo de reação no estado sólido o átomo de Boro (B) adiciona-se nesta reação permitindo difundir com Cobalto (Co) e Nióbio (Nb), formando complexo $\omega\text{-(Co}_3\text{Nb)}$, juntos forma a fases amorfas intermetálicas $\omega\text{-(CoNbB}_2\text{,Co}_3\text{Nb)}$ e $\beta\text{-CoNbB}_2$.

Logo, os outros picos formados no difratograma é devido às fases de óxido intermetálico de $\epsilon\text{-Nb}_2\text{O}_3$, este pico tem uns espaçamentos de alargamento assimétrico para o lado do ângulo maior causado pela dissolução dos átomos de Co na estrutura do retículo cristalino do nióbio, formando óxidos especiais com o oxigênio.

A presença de pequenos picos é correspondente à formação de uma fase amorfa e cristalina da liga muito rica em óxido intermetálico; entretanto a pouca intensidade indica que a fração volumétrica desta fase não é representativa e pode ser ao intermetálico formado no segundo pico de cristalização toda vez que o primeiro pico corresponde a nanocristalização do cobalto e Nióbio amortizado com o Boro.

Observou-se que alguns picos não identificados e pequena intensidade é relativamente de alguma fase amorfa intermetálica metaestável (ω), composta de $\theta\text{-Co}_3\text{Nb}_9\text{B}_2$ e $\psi\text{-AlNb}_7\text{Co}_2$. Os efeitos vistos no difratograma de raios-X, levam a um alargamento de pico bem escuro, que são fenômenos comuns no processamento da liga amorfa devido a presença de fases amorfas, apresentando um pico bem centrado revelando a presença de fases intermetálica associada em solução sólida cristalina.

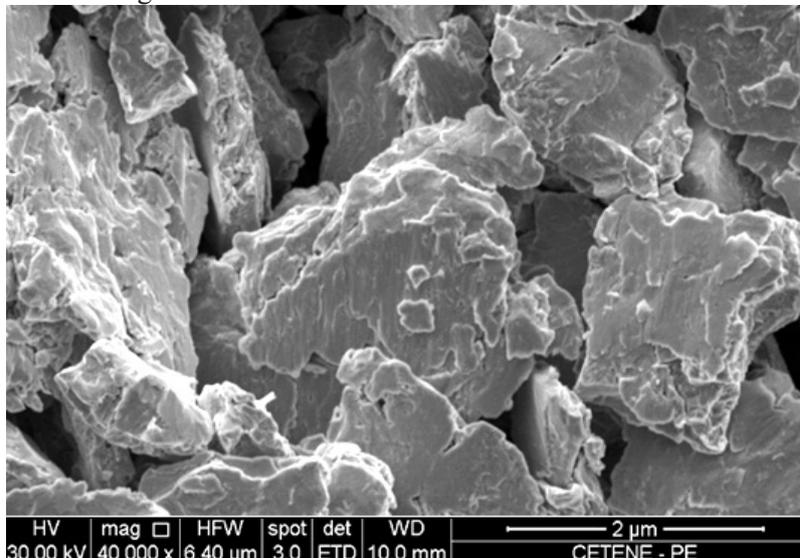
Figura 2 - Espectro de difração de raios-X mostrando fases da liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$.

Fonte: Autor.

Microscopia eletrônica de varredura e EDS

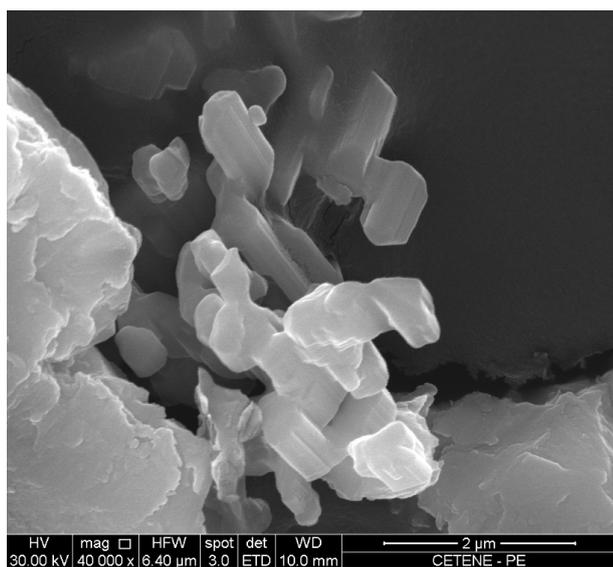
As Figuras 3 e 4 respectivamente mostra os pós da liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ o resultado da amostra de Microscopia Eletrônica de Varredura nas amostras revela pequenos cristais de simetrias regulares e irregulares com grãos deformados e bastante oxidados com Co e Nb, em formato de plaquetas nas microrregiões com distintos tamanhos, sem

dimensões geométricas e irregularidade na porosidade da liga ternária $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ com fases ricas em óxidos intermetálicos. O constantes crescimento de camadas de óxidos têm sido determinado por fases existentes entre o Cobalto e o Nióbio, que juntamente com o Boro cria regiões de amorfizáveis em diversas temperaturas, tendo assim constantes metafases entre as fases amorfas e intermetálicas presente no grão com formatos irregulares, mas poucos esféricos.

Figura 3 - MEV do pó $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ em forma grãos deformado com lamelas e aglomerados.

Fonte: Autor.

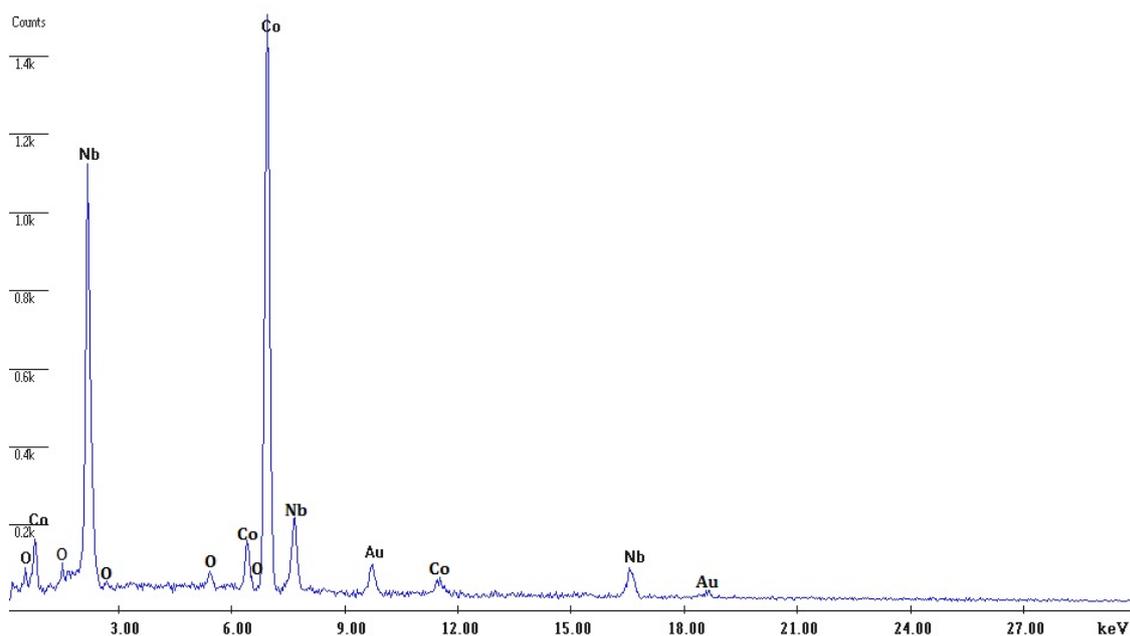
Figura 4 - MEV do pó $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ em forma de cristais de simetrias regulares e aglomerados.



Fonte: Autor.

Na Figura 5, observamos o espectro elementar de (EDS) utilizado na analisar as ligas amorfas $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$ coberto com fina camada de ouro, que exibem os processos de transição de fases amorfas e vítrea durante o processamento mecânico, e as interações atômica e os estados de alta densidade eletrônica dos elétrons de Cobalto. Análise de composição realizada com EDS mostra elementos presentes com maior intensidade Co e Nb que formam óxidos metálicos (CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , NbO_2 , Nb_2O_5 ou Nb_2O_3). O oxigênio se complexa com cobalto e nióbio que possibilita a reação peritética entre a as fases intermetálicas da liga amorfa, formando uma fina camada de óxido intermetálico.

Figura 5 - Análise elementar do EDS da liga amorfa $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$.



Fonte: Autor.

O efeito do Nióbio e do Cobalto fortalecem os parâmetros de rede local quando, há presença dos átomos de Boro na fase intermetálica, pois o Cobalto

e Nióbio tem a preferência de ocuparem mesmo local na estrutura; porém, o Boro amorfiza o sistema e conduz a rápida amorfização, onde a condução dos

átomos de cobalto na superfície da estrutura amorfa conduz efeitos de alta densidade eletrônica dos sítios na estrutura de rede, proporcionando a formação de camadas amorfas oxidadas.

Conclusões

As principais conclusões da pesquisa são as seguintes:

1) O surgimento de frações da fase amorfa logo nos estágios iniciais da sua evolução é diretamente proporcional ao aumento das fases ricas de cobalto e nióbio, com camadas ricas de óxidos mediante o refino da sua microestrutura;

2) A fase amorfa intergranular é fortemente enriquecida com Co e Nb e B, onde o B é o agente amorfizador e cristaliza a evolução da microestrutura de fases com grãos regulares e pequenos cristalitos de óxidos de cobalto e nióbio. Esta forte particionamento de Nb e B que estabiliza a fase amorfa restante devido ao elétrons de condução do Co;

3) A presença da fase amorfa em estágio de sua evolução inicial pode ser visto claramente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), controlando o crescimento da formação da fase amorfo-cristalina durante o seu processamento de forno elétrico de indução a arco;

4) O Co adicionado na liga uma forte influência sobre a microestrutura bem como as propriedades magnéticas duras, que surge durante a evolução de sua fase amorfa. Em vez disso, Nb desempenha um papel crítico no controle da microestrutura junto com o B.

5) As fortes relações entre o Co e o Nb, pois a formação de regiões cristalinas pode ser vista por Difração de Raios-X com o surgimento de alta camada amorfa com presença de intermetálicos que forma uma microestrutura de nanocompósito na

superfície da liga de $\text{Co}_{72}\text{Nb}_{24}\text{B}_4$.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH 28 / MCT / ANP pelo o apoio financeiro deste trabalho e ao Laboratório Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos-MMM do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPE, e ao CETENE.

Referências

CORB, B. W.; O'HANDLEY, R. C. Magnetic properties and short-range order in Co-Nb-B alloys. *Phys. Rev. B*, n. 31, p.7213-7218, 1985.

DUN, C.; LIU, H.; SHEN, B. Enhancement of plasticity in Co-Nb-B ternary bulk metallic glasses with ultrahigh strength. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 358, p. 3060-3064, 2012.

DUN, C.; LIU, H.; HOU, L.; LIN XUE, L.; DOU, L.; YANG, W.; ZHAO, Y.; SHE, B. Ductile Co-Nb-B bulk metallic glass with ultrahigh strength. *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 386, p. 121-123, 2014.

GUO, F. Q.; LU, K. Microstructural evolution in melt-quenched amorphous Se during mechanical attrition. *Phys. Rev. B*, n. 57, p. 10 414-10 420, 1981.

HERLACH, D. M. Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts. *Materials Science and Engineering*, n. 12, p. 177-272, 1994.

SURYANARAYANA, C.; KOCH, C. C. Nanocrystalline materials: current research and future direction. *Hyperfine Interactions*, n. 130, p.5-44, 2000.

Recebido em 12 Abril, 2015 – Received on April 12, 2015
Aceito em 10 Junho, 2015 – Accepted on June 10, 2015

