



CRISTALIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE FITA AMORFA $\text{Fe}_{37}\text{Co}_{35}\text{Nb}_6\text{Si}_{10}\text{Cu}_1\text{B}_{10}$

Carlos Triveño Rios¹, Daniel Hideki Thoma¹

*1 – Engenharia de Materiais, Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicada -
Universidade Federal do ABC. Av. Dos Estados 5001, 09210-580, Santo André, S.P., Brazil.
carlos.triveno@ufabc.edu.br*

RESUMO

A finalidade do presente estudo foi estudar a cristalização da fita amorfa processada por “melt-spinning”, assim como a sua dureza. A transformação de fase amorfa em fases cristalinas foi acompanhada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a cristalização foi realizada em diferentes tempos e temperaturas de recozimento em forno de resistência aberto com contato direto termopar-fita amorfa, seguidas de difração de raios-X. Os resultados de calorimetria diferencial de varredura mostraram uma faixa de líquido super-resfriada relativamente alta, igual a 62 °C, seguido de três picos de cristalização. A primeira fase a cristalizar corresponde à fase Fe-Co- α em torno de 520 a 660 °C, seguido das fases $(\text{FeCo})_{23}\text{B}_6$ e $(\text{FeCo})_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$. A Microdureza Vickers da fita amorfa foi em torno de 768 HV e a nanodureza igual a 886 HV.

Palavras-chave: *Fita amorfa base FeCo, cristalização, Dureza Vickers e Nanodureza.*

INTRODUÇÃO

Vidros metálicos ou amorfos é uma classe de material bem estabelecido e caracterizado pela ausência de ordenação atômica de longo alcance^(1,2) e podem ser produzidos em várias formas físicas (pós, fitas, revestimentos, microfios, de grande volume, etc.) e têm uma variedade potencial de aplicações em diversos campos: magnetismo, incluindo sensores ou bobinas de estrangulamento⁽³⁾; eletrocatalise, em células a combustível⁽⁴⁾; cirurgias ortopédicas, engenharia em dispositivos micro eletromecânicos (MEMs) ou propriedades de proteção contra radiação de ligas FeBCSiP recentemente desenvolvidas⁽⁵⁾.

Em particular, os vidros metálicos à base de Fe são interessantes por apresentarem características únicas em comparação com as ligas cristalinas convencionais à base de Fe⁽³⁾. No entanto, apresentam alguns inconvenientes relacionados à produção de peças de grande volume e à sua deformabilidade plástica⁽⁶⁾. Em 2004, Inoue e colaboradores apresentaram uma nova família de ligas vítreas à base de Fe, FeCoSiBNb, que podem ser fundidas em grande volume e possuem excelentes propriedades funcionais e alta resistência⁽⁷⁾. Sua estabilidade térmica, evolução microestrutural e cinética de cristalização, bem como propriedades funcionais e estruturais, têm sido objeto de um extenso número de estudos⁽⁸⁾. A grande capacidade de formação vítrea (GFA) nestas ligas surge da presença de um metal de transição como o Nb que estabiliza a região do líquido super-resfriado e inibe a cristalização. Muitos esforços foram realizados para melhorar a GFA, como por exemplo, a adição de

pequenas quantidades de determinados elementos para aumentar a capacidade de formação vítrea da liga, mantendo e/ou aprimorando as propriedades funcionais ou estruturais. No caso de vidros metálicos de grande volume (BMG) à base de Fe, a plasticidade à temperatura ambiente foi melhorada pela adição de pequenas quantidades de elementos como Ni, Er e Cu⁽⁹⁾. Assim, o objetivo do presente trabalho é estudar a cristalização da fita amorfa referente à estabilidade da estrutura amorfa e da análise da dureza referente à carga aplicada e do efeito dos elementos constituintes da liga.

MATERIAIS E MÉTODOS

A liga Fe₃₇Co₃₅Nb₆Si₁₀Cu₁B₁₁ foi preparada por fusão em forno a arco em atmosfera de argônio. Posteriormente, o lingote obtido com 15 gramas foi processado em equipamento “melt-spinning” (UFSCar), para produção de fita coquilhada sobre a superfície de uma roda de cobre com velocidade de giro de 56 m/s e ejeção do líquido em 1410°C com pressão de 200 mbar. Produzindo fitas amorfas de 2,2mm de largura e 32µm de espessura. A estabilidade térmica foi analisada por calorimetria diferencial de varredura (DSC), e a cristalização foi realizado em forno de resistência aberto com termopar tipo-K em contato direto com a fita amorfa. O dispositivo controlador de temperatura é composto por um relé de estado sólido, um controlador de temperatura digital (DPI) conectado a um termopar tipo K. Após a cristalização em temperaturas de 473 a 870 °C, as fitas recozidas foram submetidas a difração de raios X (DRX) em difratômetro da Bruker modelo D8-Focus, com comprimento de onda médio $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ (Cu K α), operando com 40 kV e 40 mA, e varredura 2 θ de 30 a 90°. As microestruturas foram obtidas com microscópio óptico (Zeiss, AxioCam) e eletrônico de varredura (JOEL- JSM-6010), equipado com microanálise por dispersão de energia de elétrons (EDS). Medidas de microdureza Vickers foram realizadas em microdurômetro digital (modelo MHV-2000). O valor médio corresponde a quatro diferentes indentações ao longo da seção transversal da fita metálica, com aplicação da carga de 25 gf, por 15 segundos. Também foram realizadas medidas de nanodureza em nanodurômetro modelo *Nanoindentation Tester* NHT² (Anton Paar®), utilizando um indentador do tipo Berkovich com carga máxima de 100 mN.. O valor da nanodureza foi obtido através da Eq. 1.

$$HV = \frac{P}{24,5h_c^2} \quad 1)$$

onde P é a carga de indentação e $h_c = 685,1900 \text{ nm}$ a profundidade de contato entre o indentador e material obtido da curva P-h após os ensaios de nanodureza.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A condição amorfa ou vítrea da fita Fe₃₇Co₃₅Nb₆Si₁₀Cu₁B₁₁ obtida em equipamento de “*melt-spinning*” foi conferida pelo dobramento sem fratura da fita até 180° e por padrões de raios-X pela presença de um halo de ampla largura, assim, como pela presença da temperatura de transição vítrea em DSC.

A figura 1 mostra a curva de aquecimento de DSC da fita “*melt-spinning*”. Na curva pode ser identificada uma transição vítrea (T_g) ao redor de 454°C, e três estágios bem definidas de cristalização, representado pelos picos exotérmicos nas temperaturas; $T_{X1} = 516^\circ\text{C}$, $T_{X2} = 713^\circ\text{C}$, e $T_{X3} = 860^\circ\text{C}$. A faixa do líquido super-resfriado (ΔT_x) é de 62°C e pode ser considerado um valor relativamente alto como as obtidas nas ligas com fácil capacidade de formação vítrea a base-Fe. O que é refletido por satisfazer as três regras empíricas de Inoue; i) conter mais de três elementos de liga, ii) a diferença de tamanhos atômicos deve ser grande entre os elementos de liga, iii) os elementos da liga devem possuir altos valores negativos de

entalpia de mistura, na liga estudada $\text{Fe}_{37}\text{Co}_{35}\text{Nb}_6\text{Si}_{10}\text{Cu}_1\text{B}_{11}$. Essa liga também exibe um equilíbrio razoável entre os teores dos elementos que constituem a liga. Isso, devido a que é sugerido que um aumento no teor de Nb requer um aumento do teor de B e uma diminuição do teor de Si para melhorar a capacidade de formação vítrea (GFA), para formar configurações atômicas tipo rede com prismas trigonais consistindo de Fe e B conectados entre si, através de um átomo de Nb, como observado em ligas vítreas ternárias Fe-Nb-B e sistema de ligas Fe-B-Si-Nb com grande região líquida super-resfriada⁽¹⁰⁾.

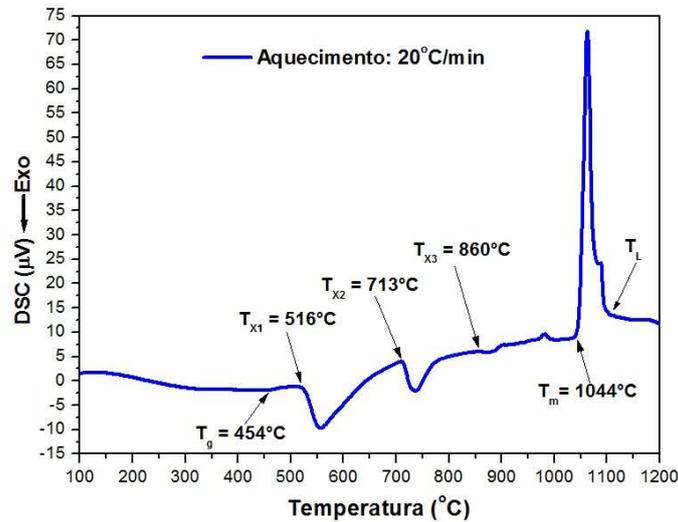


Figura 1. Curva de aquecimento da fita amorfa, mostrando diferentes eventos de cristalização.

Os resultados de difração de raios-X das amostras recozidas em diferentes tempos e temperaturas são mostrados na figura 2. Observa-se que a amostra da fita como obtida e sem recozimento exibe um halo com largura ampla, mantendo-se estável até $\sim 480^\circ\text{C}$.

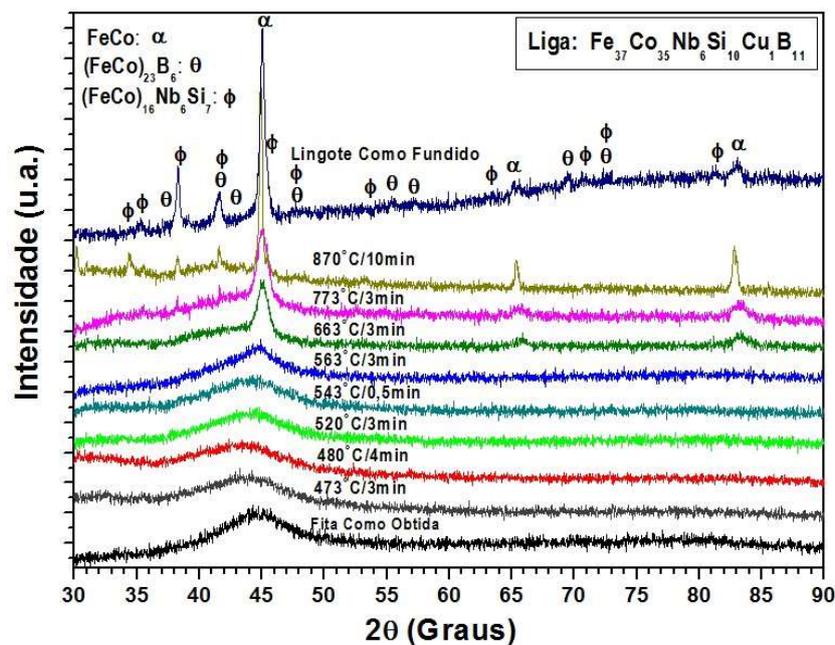


Figura 2. Padrão de DRX para a fita $\text{Fe}_{37}\text{Co}_{35}\text{Nb}_6\text{Si}_{10}\text{Cu}_1\text{B}_{11}$ na condição como obtida, recozida desde 473 a 870°C por diferentes tempos e como lingote totalmente cristalizado.

Entre 520 e 543 °C foram observadas apenas algumas perturbações no topo do halo amorfo, e em 563 °C recozido por 3 min, o pico amorfo aumenta em intensidade até um pico bem definido em 663 °C, acima do halo amorfo. Essa faixa de 520 a 663 °C coincide com a faixa de temperatura em que ocorre o primeiro estágio de cristalização (T_{X1}) de DSC. Um estudo prévio⁽¹¹⁾ em fita amorfa $Fe_{36}Co_{36}Nb_6Si_{10}Cu_1B_{11}$ reportou um tratamento térmico de recozimento em 550 °C por 90 min, próximo ao primeiro pico de cristalização, produzindo cristaltos na ordem de 8,7 nm, de uma fase em solução sólida de FeCo- α . Sugerindo no presente trabalho que o primeiro pico de cristalização da fita $Fe_{37}Co_{35}Nb_6Si_{10}Cu_1B_{11}$ corresponde à formação da fase FeCo- α . Por outro lado, o padrão de DRX em 773 °C, está dentro da faixa de transformação (713 a 800 °C) do segundo pico 2 de cristalização da curva de DSC onde há formação da fase $(FeCo)_{23}B_6$. Já o padrão de DRX em 870 °C, corresponde ao terceiro pico de cristalização da fase $(FeCo)_{16}Nb_6Si_7$. A identificação dessas foi auxiliada com o banco de dados do JCPDS (JCPDS # 49-1568 para FeCo- α , JCPDS # 18-0421 para $Co_{16}Nb_6Si_7$, JCPDS # 47-1332 para $Fe_{23}B_6$ que corresponde à fase $(FeCo)_{23}B_6$).

A análise microestrutural da fita $Fe_{37}Co_{35}Nb_6Si_{10}Cu_1B_{11}$ na condição resfriada em taxa de 40°C/min, mostra que a microestrutura (figura 3) é do tipo polifásica, e é constituída por; uma matriz cinza FeCo- α (a), fase cinza escura em alto relevo $(FeCo)_{23}B_6$ (b), fase cinza $(FeCo)_{16}Nb_6Si_7$ (c), e por uma fase clara $(FeCo)_{21}Nb_2B_6(Si)$ (c). Essa última fase não foi detectada nos difratogramas de DRX, possivelmente devido à sua baixa fração de volume. Também, foi observada uma estrutura eutética: FeCo- α - $(FeCo)_{23}B_6$.

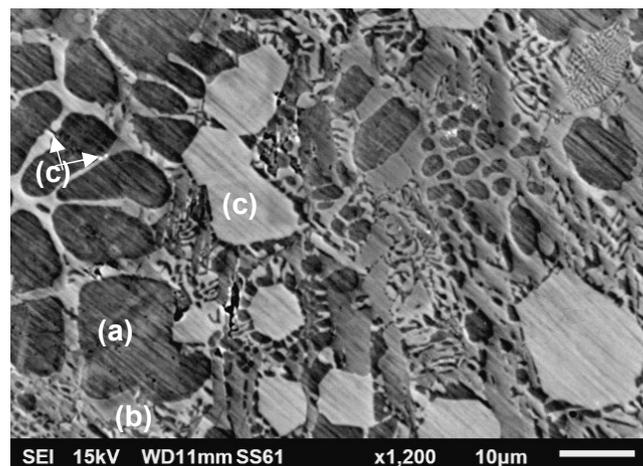


Figura 3. Imagens SE/MEV da fita depois de resfriada em taxa de 40°C/min em DSC.

Na figura 4 são apresentadas imagens de microscopia ótica das medidas de dureza realizadas no centro da seção transversal da fita amorfa. O resultado de 04 medidas de microdureza Vickers foi de $769,2 \pm 29$ HV (Fig. 4.a), assim, como das medidas de nanodureza igual a $886,1 \pm 32,6$ HV (Fig. 4.b). Na figura 4.b pode observar-se um deslocamento das bordas da região indentada, quase como formando um empilhamento de material devido à deformação não homogênea elástico-plástico. Sugerindo a formação de bandas de cisalhamento formadas nas bordas da indentação devido à deformação plástica da fita amorfa, que é similar a vidros metálicos de grande volume, tal como ocorre no sistema Fe-Co-Nb-B. A diferença de valores de dureza entre a microdureza e nanodureza, provavelmente está associada à carga de impressão, que é de 0,25 N (25gf) na microdureza e de 100 mN na nanodureza. Segundo Fornell et al.⁽¹²⁾ a dureza diminui com o aumento das cargas de indentação, o que estaria associado ao efeito de tamanho de indentação (ISE).

A dureza de 886 HV observada na fita amorfa ($\text{Fe}_{37}\text{Co}_{35}\text{Nb}_6\text{Si}_{10}\text{Cu}_1\text{B}_{11}$) foi menor que outras ligas vítreas do sistema Fe-Co-Nb-Si-B, tal como; 1220 HV para $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ ⁽¹³⁾, 918 HV para $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{35}\text{Nb}_5\text{Si}_5\text{B}_{20}$ ⁽¹⁴⁾, 1019 HV para $\text{Fe}_{52.5}\text{Co}_{17.5}\text{Nb}_5\text{Si}_5\text{B}_{20}$ ⁽¹⁴⁾. A elevada dureza nessas ligas pode estar associada às fortes ligação entre os elementos constituintes, referente a grandes valores de entalpia de mistura negativa (9, 11, 16, 18, 21, 25, 39 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para os pares Co–B, Fe–B, Fe–Nb, Fe–Si, Co–Si, Co–Nb, B–Nb, respectivamente)⁽¹⁵⁾. As entalpias de mistura com os maiores valores negativas são dos pares Co-Nb e B-Nb, o que sugere que as ligas com altos teores de Co, Nb e principalmente B, contribuem para a alta dureza de ligas a base de Fe. Como a liga $\text{Fe}_{37}\text{Co}_{35}\text{Nb}_6\text{Si}_{10}\text{Cu}_1\text{B}_{11}$ possui menor teor de B, formará menor fração de volume da fase endurecedora $(\text{Fe},\text{Co})_{23}\text{B}_6$. Também foi observado que adições de cobre menor a 1% em ligas a base de FeCo, não exibem influência significativa na dureza⁽¹²⁾, porém, melhoram outras propriedades como a intensidade de relaxamento da permeabilidade magnética. Apesar da alta dureza e comportamento frágil de ligas vítreas a base de FeCo, com alta capacidade de formação vítrea os tornam materiais promissores para aplicações onde a plasticidade não é um problema.

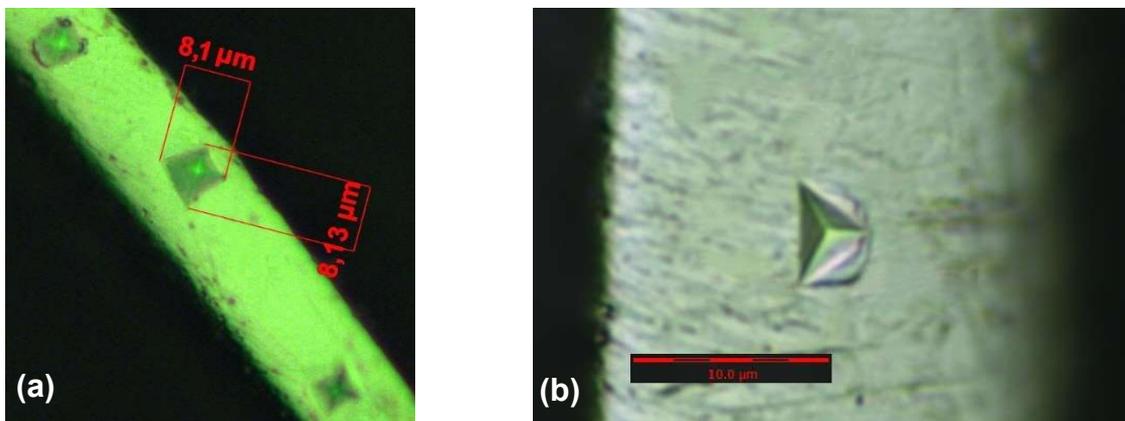


Figura 4. Imagens da seção transversal da fita amorfa mostrando: (a) impressões de microdureza Vickers, (b) impressão de nanodureza com indentador tipo Berkovich.

CONCLUSÕES

Através do processamento em equipamento “melt-spinning” foi possível obter fita amorfa da liga $\text{Fe}_{37}\text{Co}_{35}\text{Nb}_6\text{Si}_{10}\text{Cu}_1\text{B}_{11}$. A fita amorfa apresentou uma faixa líquida super-resfriada de 62°C antes da cristalização. A cristalização da fita amorfa ocorreu em três estágios, resultando em três fases principais; FeCo- α , $(\text{FeCo})_{23}\text{B}_6$, $(\text{FeCo})_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$. Sendo a fase primária FeCo- α a primeira em cristalizar. As temperaturas de cristalização observadas durante aquecimento de DSC da fita amorfa coincidem com as temperaturas de recozimento quando analisadas por difração de raios-X. A elevada dureza está associada à presença do elemento B e à presença da fase $(\text{Fe},\text{Co})_{23}\text{B}_6$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro e Central Experimental Multiusuário – UFABC.

REFERÊNCIAS

1. Greer AL. Metallic glasses...on the threshold. *Materials Today*. 2009;12(1-2):14-22.
2. Suryanarayana C, Inoue A. *Bulk Metallic Glass*. 1st ed. Boca Raton: CRC Press; 2010. 565 p
3. Suryanarayana, C.; Inoue, A. Iron-based bulk metallic glasses. *Int.Mater. Rev.*2013, 58, 131–166.
4. Hu, Y.C.; Sun, C.; Sun, C. Functional Applications of Metallic Glasses in Electrocatalysis. *ChemCatChem* 2019, 11, 2401–2414.
5. Ashby, M.; Greer, A. Metallic glasses as structural materials. *Scr. Mater.* 2006, 54, 321–326.
6. Suryanarayana, C.; Inoue, A. *Bulk Metallic Glasses*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2017.
7. Inoue, A.; Shen, B.L.; Chang, C.T. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in [(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ system. *Acta Mater.* 2004, 52, 4093–4099.
8. Di, S.; Wang, Q.; Zhou, J.; Shen, Y.; Li, J.; Zhu, M.; Yin, K.; Zeng, Q.; Sun, L.; Shen, B. Enhancement of plasticity for FeCoBSiNb bulk metallic glass with superhigh strength through cryogenic thermal cycling. *Scr. Mater.* 2020, 187, 13–18.
9. Inoue, A.; Shen, B.L. A New Fe-based Bulk Glassy Alloy with Outstanding Mechanical Properties. *Adv. Mater.* 2004, 16, 2189–2192.
10. Imafuku M., Sato S., Koshihara H., Matsubara E. Inoue A., Structural variation of Fe-Nb-B metallic glasses during crystallization process, *Scripta Mater.* 44 (2001) 2369–2372
11. May JE, de Oliveira MF, Afonso C.R.M., Sá Lisboa R.D., Kuri S.E., Amorphous phase partitioning in FeCo-based metallic glass alloys, *J. Non-Crystalline Solids* 348 (2004) 250–257.
12. Fornell J., Rossinyol E., Suriñach S., Baró M.D., Louzguine-Luzgin D.V., Perepezko J.H., Sort J., Inoue A., Enhanced mechanical properties due to structural changes induced by devitrification in Fe–Co–B–Si–Nb bulk metallic glass, *Acta Materialia* 58 (2010) 6256–6266.
13. Inoue A., Shen B.L., Chang C.T., Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa, *Intermetallics*, 14 (2006), pp. 936-9344.
14. Ferec J, Kowalczyk M, Erenc-Sedziak T, Cieslak G, Kulik T., Mechanical Testing of iron based bulk metallic glasses and their suitability for Force sensors, *EPJ Web of Conf.* 40, (2013), 16001.
15. Inoue A, Shen B, Koshihara H, Kato H, Yavari AR., Cobalt-based bulk glassy alloy with ultrahigh strength and soft magnetic, *Nat Mater* 2003;2:661.

CRYSTALLIZATION AND EVALUATION OF Fe₃₇Co₃₅Nb₆Si₁₀Cu₁B₁₀ AMORPHOUS RIBBONS

ABSTRACT

The objective of the present work was to study the crystallization of the amorphous ribbons processed by melt-spinning, as well as its hardness. The transformation of the amorphous phase into crystalline phases was accompanied by differential scanning calorimetry (DSC) and the crystallization was carried out at different times and temperatures of annealing in an open resistance furnace with direct thermocouple-amorphous ribbon contact, followed by X-ray diffraction. Differential scanning calorimetry results showed a relatively high supercooled liquid range, equal to 62 °C, followed by three crystallization peaks. The first phase to crystallize corresponds to the Fe-Co- α phase at around 520 to 660 °C, followed by the (FeCo)₂₃B₆ and (FeCo)₁₆Nb₆Si₇ phases. The Vickers microhardness of the amorphous ribbons was around 768 HV and the nanohardness equal to 886 HV.

Keywords: *Based FeCo amorphous ribbons, crystallization, Vickers Hardness and Nanohardness.*