

Ligas Finemet nanocristalizadas a partir de precursores amorfos

Neide Aparecida Mariano

Professora Associada da UAACET/USF e do PPG-ECM/USF
E-mail: neide.mariano@saofrancisco.edu.br

José Eduardo May

Doutorando do DEMa/UFSCar

Sebastião Elias Kuri

Professor Adjunto do DEMa/UFSCar

Resumo

Atualmente, há muito interesse no desenvolvimento de materiais nanocristalinos e amorfos, que apresentam alta resistência mecânica combinada com boa ductilidade, abrindo grandes perspectivas tecnológicas para o processamento desses materiais. Devido a sua versatilidade, as ligas amorfas têm mostrado ter propriedades que podem ser utilizadas em diversas áreas, como em memórias de computadores, aplicações em vários tipos de transformadores para potência e usos eletrônicos. A técnica para obter as ligas amorfas utilizada nesse trabalho foi a de solidificação rápida a partir do estado líquido, por *melt spinning*. O processamento das fitas foi efetuado em duas etapas, inicialmente foi realizado a fusão da liga por indução magnética, posteriormente, a liga foi submetida a nova refusão para melhorar a homogeneização e, em seguida, produziu-se a fita metálica amorfa, utilizando uma taxa de resfriamento em torno de 10^3°C/s . Durante o processamento, a fita obtida apresentou-se amorfa e com uma espessura em torno de $25\mu\text{m}$.

Palavras-chaves: ligas amorfas, solidificação rápida, FINEMET.

Abstract

Now, there is a lot of interest in the development of nanocrystalline and amorphous materials, that present high mechanical resistance combined with good ductility, opening great technological perspectives for the processing these of materials. Due to its versatility, the amorphous alloys have been showing to have properties that can be used in several areas, as in memory of computers, applications in several types of transformers for potency and electronic uses. The technique used to obtain of amorphous alloys in this work, it went to of rapid solidification starting from the liquid state, for melt spinning. The processing of the ribbons of was made in two stages, initially the coalition of the alloy was accomplished by magnetic induction, later on, the alloy was submitted the new remelting to improve the homogenization and soon after, the amorphous metallic ribbon was produced, used of the high cooling rate, around 10^3°C/s . During the processing, the obtained ribbon came amorphous and with a thickness around $25\mu\text{m}$.

Keywords: amorphous alloys, nanocrystalline, FINEMET.

1. Introdução

O estudo dos mecanismos envolvidos na geração de uma estrutura amorfa é importante, não só para a produção de ligas amorfas, mas, também, para os processos subseqüentes que podem ser aplicados, como a cristalização e a nanocristalização.

Num sólido, os átomos podem estar distribuídos, no espaço, em três maneiras distintas: periodicamente arranjados, o que corresponde ao estado cristalino, num arranjo quase periódico, chamado de quasicristal, e num arranjo completamente aleatório, sem nenhuma ordem a longo alcance, que corresponde ao estado amorfo. A capacidade que os materiais apresentam em atingir o estado amorfo depende fundamentalmente do tipo de ligação química existente, da estrutura com que os átomos podem se arranjar no espaço e da composição química.

A formação de uma estrutura amorfa, a partir de um líquido, está intrinsecamente ligada à taxa de resfriamento imposta. A mínima taxa de resfriamento necessária para que isso ocorra é chamada de taxa crítica de resfriamento (R_c) e varia de acordo com o material, dependendo de suas características químicas e termodinâmicas. Em qualquer processo de solidificação, contudo, a taxa crítica de resfriamento é aquela mínima necessária para que a cristalização seja evitada e o líquido permaneça num estado super-resfriado até alcançar uma viscosidade elevada o suficiente para que nenhuma força externa seja capaz de fazê-lo fluir em tempos de observação usuais. Nesse ponto, então, o material é como um sólido amorfo [1,2].

A fase amorfa é de grande importância tecnológica, devido à sua aplicabilidade como materiais magnéticos moles, ou seja, aqueles que apresentam baixa força coesiva, perda de histerese e alta permeabilidade [3].

Devido à versatilidade, as ligas amorfas têm mostrado ter propriedades que podem ser utilizadas em diversas

áreas, como em memórias de computadores, em núcleo de transformadores para potência, usos eletrônicos, revestimento para reatores, tubulações, conexões e como eletrodos para processos eletroquímicos.

Em torno de 1960, foi descoberto um método de preparação de ligas amorfas por resfriamento rápido do metal fundido, o qual consiste em solidificar a liga a uma taxa suficientemente alta, para que a fase estável a alta temperatura seja, totalmente, ou, parcialmente, transformada numa fase de não equilíbrio [1].

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.

O estudo de materiais com microestruturas nanocristalinas, obtidos a partir de ligas amorfas solidificadas, rapidamente tem mostrado, nos últimos anos, que esses materiais apresentam excelentes propriedades, quando comparados aos seus precursores amorfos [4-7].

Ligas nanocristalinas como as FINEMET, Fe-Cu-Nb-Si-B, têm apresentado ótimas propriedades magnéticas moles. Essas ligas são promissoras na miniaturização de dispositivos eletromagnéticos [8-12].

A alta resistência mecânica das ligas nanocristalinas é explicada pelo fato de os nanogrãos barrarem a banda de deformação na matriz amorfa, já que o tamanho deles é comparável ou menor que o tamanho da banda de deformação (10-20 nm).

Já as excelentes propriedades magnéticas moles são atribuídas à supressão da anisotropia magnetocristalina, causada pela redução do tamanho de grão a nanocristais, com tamanho menor que as paredes dos domínios magnéticos, permitindo, assim, fácil reversão e magnetoestricção próxima de zero, atribuída à redistribuição de soluto da fase cristalina para a fase amorfa, além da elevada estabilidade térmica da matriz amorfa numa ampla faixa de temperaturas [13-15].

Assim, o objetivo desse trabalho foi a obtenção de ligas nanocristalinas de Fe-Cu-Nb-Si-B, a partir de ligas amorfas solidificadas rapidamente, utilizando a técnica de solidificação rápida por *melt spinning*.

2. Materiais e métodos

A composição química nominal das ligas amorfas produzidas nesse trabalho estão apresentadas na Tabela 1.

As ligas foram processadas na forma de fitas pelo método de solidificação rápida por *melt spinning* e o processamento foi efetuado em duas etapas. Inicialmente foi realizada a fusão da liga por indução magnética, posteriormente, a liga foi submetida a nova refusão para melhorar a homogeneização e, em seguida, produziu-se a fita metálica amorfa.

Tabela 1 - Composição química nominal das ligas.

Identificação	Composição (%atômica)
Nb5%	$Fe_{73,5}Cu_1Nb_5Si_{13,5}B_7$
Nb3%	$Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$
sem Nb	$Fe_{73,5}Cu_1Si_{13,5}B_{11}$

A primeira etapa do processamento consiste na fusão das ligas e foi realizada no próprio equipamento (*Melt Spinner HV*), em cadinho de quartzo e em atmosfera de argônio, por indução magnética.

A segunda etapa do processamento consistiu na refusão da liga para melhorar a homogeneização e, em seguida, foi empregada a técnica para produzir as fitas amorfas, que consiste em ejetar o metal líquido sobre a superfície de um substrato que gira a alta velocidade, produzindo, assim, fitas com a espessura de dezenas de microns. Em consequência da elevada taxa de resfriamento, em torno de 10^3 °C/s, durante o processamento, a fita obtida apresenta-se amorfa e com uma espessura em torno de 25µm e largura entre 2,0 e 3,5mm.

Através dos ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), foi possível identificar quantitativamente as temperaturas de cristalização, para posterior tratamento térmico de nanocristalização.

As ligas nanocristalina $Fe_{73,5}Cu_1Nb_5Si_{13,5}B_7$, $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, $Fe_{73,5}Cu_1Si_{13,5}B_{11}$, foram obtidas submetendo as ligas no estado amorfo a um tratamento térmico de 1 hora em vácuo ($\sim 10^{-5}$ mbar), nas temperaturas referentes ao primeiro pico de cristalização, ou seja, 554, 543 e 469°C, para as respectivas ligas.

3. Resultados e discussão

Amostras das ligas na condição amorfa foram caracterizadas por difração de raio X, conforme mostram os difratogramas apresentados na Figura 1. Verifica-se a ausência de picos definidos, com o aparecimento apenas de um pico largo, característico de estruturas sem ordenamento de longo alcance.

As análises de DSC, para as ligas amorfas, mostraram a presença de dois picos de cristalização, conforme mostra a Tabela 2. O primeiro pico é referente à formação da fase α -Fe(Si) e o segundo é

referente à formação de um borato (Fe_2B), entretanto, para efeitos de propriedades magnéticas, a fase α -Fe(Si) é a que produz excelentes características [8].

Foi observado que o aumento do teor de nióbio provocou um aumento da temperatura de nanocristalização, aumentando, assim, a estabilidade da liga, ou seja, para que a liga sofra algum tipo de transformação, é necessário que se forneça mais energia. Entretanto a ausência de nióbio faz com que aumente a instabilidade da liga, uma vez que a temperatura de nanocristalização diminui em torno de 100°C.

A diferença de temperatura entre o primeiro e segundo pico aumenta com o teor de nióbio e a liga sem nióbio tem o menor intervalo de temperatura entre os

dois picos, sendo, portanto, menor a energia necessária para que a fase de borato prejudique as propriedades magnéticas.

Após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas a análises por DSC, para confirmar a eficiência dos parâmetros adotados. A Figura 2 apresenta os termogramas para as amostras $Fe_{73,5}Cu_1Nb_5Si_{13,5}B_7$, $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, $Fe_{73,5}Cu_1Si_{13,5}B_{11}$. Foi observada a presença apenas do segundo pico, garantindo, assim, a cristalização das amostras.

Amostras das ligas, na condição nanocristalizada, nas temperaturas do primeiro pico, foram caracterizadas por difração de raio X. Através do pico de difração (110), correspondente à fase α -

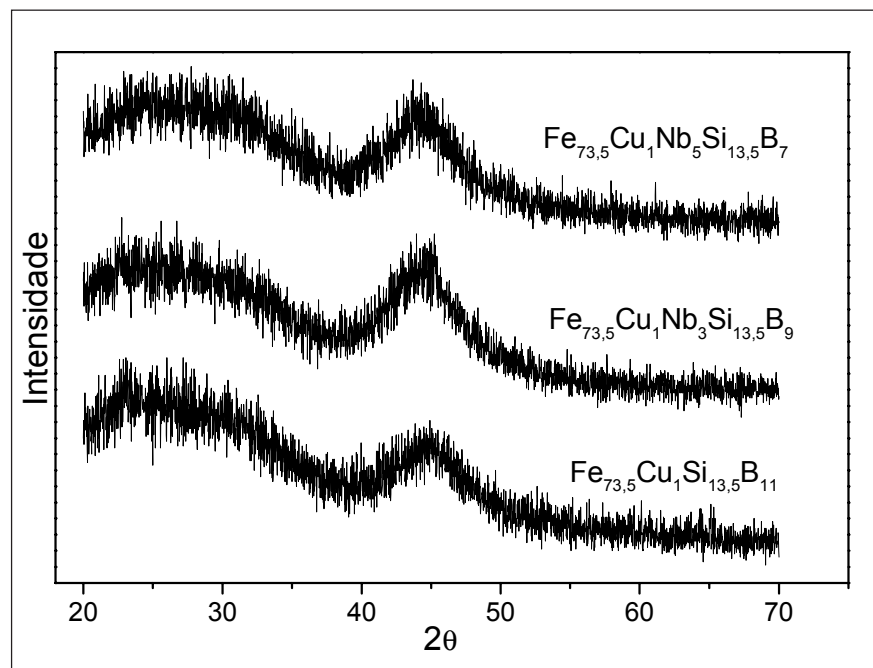


Figura 1- Difratograma de raio X das amostras $Fe_{73,5}Cu_1Nb_5Si_{13,5}B_7$, $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, $Fe_{73,5}Cu_1Si_{13,5}B_{11}$ em estado amorfo.

Tabela 2- Temperatura de pico em função da composição química.

Identificação	T 1ºpico (°C)	T 2ºpico (°C)	ΔT 1ºe 2ºpicos (°C)
Nb5%	554	720	166
Nb3%	543	706	163
sem Nb	469	541	72

Fe(Si), determinou-se o tamanho médio dos nanocristais para as composições em estudo, utilizando o método de Scherrer [16,17]. A Tabela 3 mostra o diâmetro médio em função da composição da liga.

Verificou-se que a amostra contendo maior teor de nióbio apresentou o menor tamanho de cristal e a amostra sem nióbio o maior, demonstrando o efeito do nióbio, como inibidor de crescimento dos nanogrãos.

A Figura 3 apresenta as fotomicrografias, por microscopia eletrônica de varredura, da liga $Fe_{73,5}Cu_1Nb_5Si_{13,5}B_7$ nos estados amorfo e nanocristalino. As demais ligas ($Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, $Fe_{73,5}Cu_1Si_{13,5}B_{11}$) apresentaram microestruturas semelhantes. Através da micrografia, pode-se observar que há a formação de nanogrãos bem definidos.

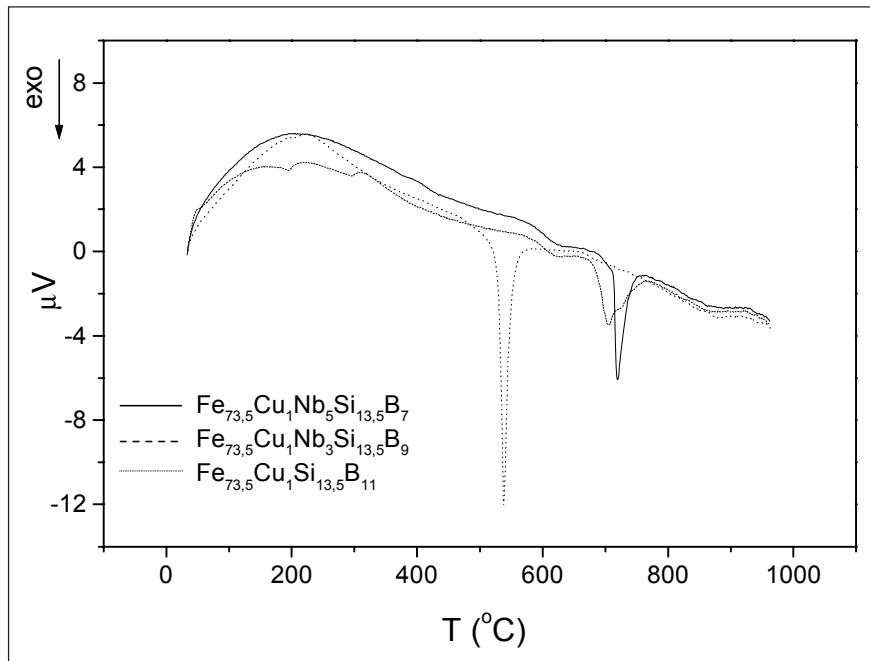


Figura 2 - Termogramas de DSC para as amostras $Fe_{73,5}Cu_1Nb_5Si_{13,5}B_7$, $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$ e $Fe_{73,5}Cu_1Si_{13,5}B_{11}$ no estado nanocristalino.

4. Conclusões

Através dos difratogramas de raio X, foi possível constatar que as ligas obtidas pela técnica de solidificação rápida apresentaram estrutura amorfa.

Nos termogramas de DSC, para as ligas amorfas, foi observada a presença de dois picos de cristalização. O primeiro é pico referente à formação da fase a-Fe(Si) e o segundo é referente à formação de um borato (Fe_2B).

Tabela 3 - Diâmetro médio em função da composição da liga.

Identificação	Tamanho de cristal (nm)
Nb5%	10
Nb3%	13
sem Nb	44

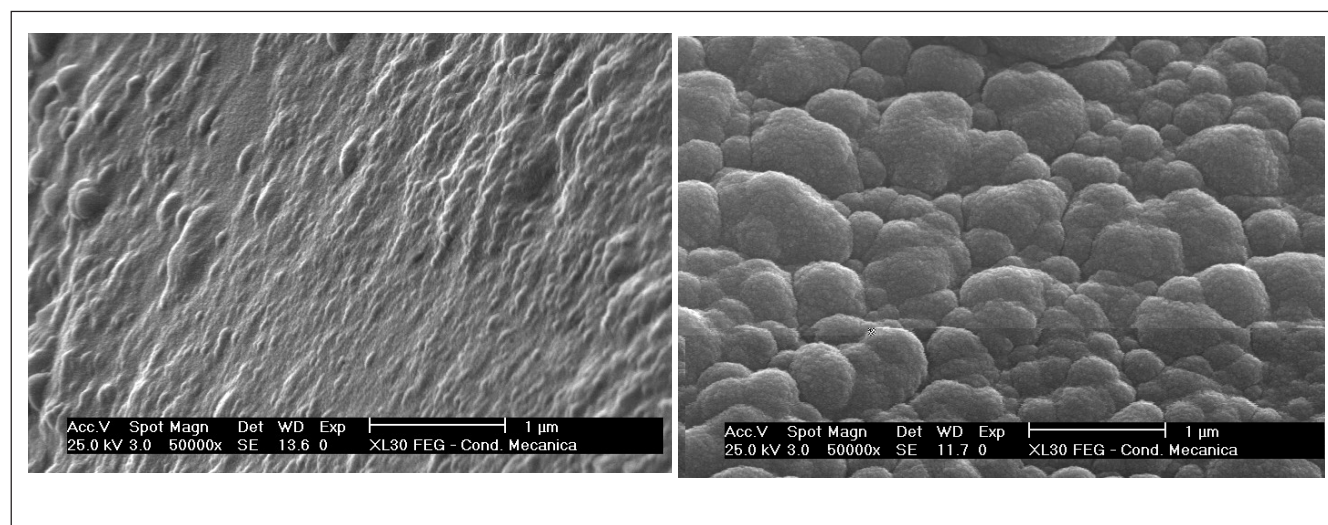


Figura 3 - Micrografia da amostra da liga $Fe_{73,5}Cu_1Nb_5Si_{13,5}B_7$. (a) no estado amorfo e (b) no estado nanocristalino.

Foi observado que o aumento do teor de nióbio nas ligas provocou um aumento da temperatura de nanocrystalização, aumentando, assim, a estabilidade da liga. Entretanto a ausência de nióbio faz com que aumente a instabilidade da liga, uma vez que a temperatura de nanocrystalização decresce em torno de 100°C.

As ligas contendo maior teor de nióbio apresentaram menor tamanho de cristal, demonstrando o efeito do nióbio como inibidor de crescimento dos nanogrãos.

5. Referências bibliográficas

- 1- ELLIOTT, S.R. *Physics of amorphous materials*. 2nd. England: Ed.Longman Scientific & Technical, 1990.
- 2- GUTSOW, I., SCHMELZER, J. *The vitreous state: thermodynamics structure, rheology and crystallization*. Germany: Springer, 1995.
- 3- HAASEM, P., JAFFE, R.I. Amorphous metals and semiconductors. In: *Proceedings of International Workshop*. Coronado, California, USA, 12-18 may, 1985.
- 4- MARIANO, N.A., SOUZA, C.A.C., OLIVEIRA, M.F., KURI, S.E. Enhanced corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline FeNb alloys. *Materials Science Forum*, v.343-346, p.861-866, 2000.
- 5- SOUZA, C.A.C., OLIVEIRA M.F., MAY, J.E., MARIANO, N.A., KURI, S.E., KIMINAMI, C.S. Corrosion resistance of amorphous and nanocrystalline Fe-M-B (M=Zr, Nb) alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.273, p.282-288, 2000.
- 6- ALIA, P., BARICCO, M., TIBERTO, P., VINAI, F. Kinetics of the amorphous to nanocrystalline transformation in $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$. *Journal Applied Physical*. v.74, n.5, p. 3137-3143, 1993.
- 7- BARICCO, M. et al. Nanocrystalline phase formation in amorphous $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ submitted to conventional annealing and Joule heating. *Materials Science Engineering*. A179/A180, p.572-576, 1994.
- 8- UEDA, Y., IKEDA, S., MINAMI, K. Precipitation of α -Fe and structure for amorphous $Fe_xCu_1Nb_3Si_{22-x}B_9$ alloys by annealing. *Materials Science Engineering*. A181/182, p.992-996, 1994.
- 9- SUI, M.L. et al. Structural characteristics of a nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B soft magnetic alloy. *Materials Science Engineering*. A181/A182, p.1405-1409, 1994.
- 10- YAVARI, A.R., FISH, G., DAS, S.K., DAVIS, L.A. On the nature of the remaining amorphous matrix after nanocrystallization of $Fe_{77}Si_{14}B_9$ with Cu and Nb addition. *Materials Science Engineering*. A181/A182, p.1415-1418, 1994.
- 11- LECAUDE, N., PERRON, J.C. Nanocrystallization mechanisms in Finemet-type alloys from calorimetric studies. *Materials Science Engineering*, A226-228, p.581-585, 1997.
- 12- BORREGO, J.M., CONDE, A. Nanocrystallization behaviour of FeSiBCu(NbX) alloys. *Materials Science Engineering*, A226-228, p.663-667, 1997.
- 13- MARIANO, N.A., SOUZA, C.A.C., MAY, J.E., KURI, S.E. Influence of Nb content on the corrosion resistance and saturation magnetic density of FeCuNbSiB alloys. *Materials Science Engineering A*, v.354, p.1-5, 2003.
- 14- STILLER, C. et al. The influence of alloy composition and thermal treatment on structural and magnetic properties of mechanically alloyed Fe-transition metal-based alloys. *Materials Science Forum*, v.225-227, p.695-700, 1996.
- 15- MÜLLER, M., GRAHL, H., MATTERN, N., KÜHN, U. Crystallization behaviour, structure and magnetic properties of nanocrystalline FeZrNbBCu-alloys. *Materials Science Engineering*, A226-228, p.565-568, 1997.
- 16- KEIJSER, T. H., LANGFORD, J. I., MITTEMEIJER, E. J., VOGELS, A. B. P., *Applied Cryst.*, v.15, 1982.
- 17- CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. USA: Addison-Wesley Publishing Company, 1967.

Artigo recebido em 11/12/2003 e
aprovado em 03/06/2004.

REM - Revista Escola de Minas
68 anos divulgando CIÊNCIA.

REM: a mais antiga revista técnico-científica do setor mineiro-metalúrgico.
