

AMORFIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO NA LIGA AMORFA $\text{Co}_{66}\text{Nb}_{22}\text{B}_{12}$ POR MOAGEM MECÂNICA

Nascimento, L.^{1*}; Melnyk, A.²; Jamshidi, A. L. C. L.³; Rodbari, R. J.⁴; Barbosa, C. M. B. M.⁵
1,3,5: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química-PPGEQ, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE, Av. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, CEP: 50670-901, Recife – PE, Brasil.

2: Programa de Pós-Graduação em Letras-PPGL, Centro de Ciências, Letras e Artes-CLA/UFPB, Castelo Branco, Cidade Universitária-Campus I, CEP: 58051-970, João Pessoa-PB, Brasil.

4: Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais-PPGCMTR, Centro de Ciências Exatas e da Natureza-CCEN/UFPE.

*E-mail: luciano.ufpe@gmail.com

RESUMO: As misturas elementares de pós Co, Nb e B com uma composição estequiométrica de Co-Nb-B foram preparados a partir do processamento mecânico num moinho de bolas. A evolução da estrutura dos pós de partida e as misturas moídas foram caracterizadas por Difração de Raios X e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS). A liga amorfa Co-Nb-B previamente ativadas por moagem de bolas de alta energia, envolve duas reações consecutivas amorfização. A moagem mecânica, primeiramente leva a reação de amorfização entre camadas de Co, Nb e B, a fase amorfa é mais estável que a solução sólida supersaturada, que depende diretamente de fatores cinéticos e termodinâmicos para complexação da estrutura amorfa. Na moagem ainda mais os requisitos cinéticos para uma reação de amorfização de Co-Nb é cumprida e, conseqüentemente, e o surgimento de um composto Nb-B em forma de fase amorfa. As duas fases amorfas resultantes homogeneiza-se por um curto tempo de moagem.

Palavras-Chaves: Moagem Mecânica; Liga Amorfa Co-Nb-B; Amorfização.

SOLID STATE AMORPHIZATION IN THE AMORPHOUS ALLOY $\text{Co}_{66}\text{Nb}_{22}\text{B}_{12}$ BY MECHANICAL ALLOYING

ABSTRACT: Elemental mixtures of powders Co, Nb and B with a stoichiometric composition of Nb-Co-B were prepared from the mechanical processing in a ball mill. The evolution of the structure of the starting powders and ground mixtures were characterized by X-ray diffraction and Differential Scanning Calorimetry and Scanning Electron Microscopy and spectroscopy Dispersion Energy (SEM / EDS). The alloy amorphous Co-Nb-B previously activated by high energy milling balls, involves two consecutive reactions amorphization. The mechanical grinding, first leads to amorphization reaction between layers of Co and B with a strong thermodynamic driving force, as well as for the rapid kinetics of Co-B amorphization compared with amorphized Co-Nb intermetallic phases. In further grinding the kinetic requirements for amorphization of Co-Nb reaction is observed and, consequently, the appearance and an Nb-B compound in the form of amorphous phase. The two amorphous phases resulting homogenized for a long grinding time.

Keywords: Mechanical Alloying; Amorphous Alloy Co-Nb-B; Amorphization.

1. INTRODUÇÃO

Amorfização de estado sólido a partir de seus análogos de fases cristalinas tem sido intensamente estudada nas últimas décadas [1-2]. A moagem mecânica é uma ferramenta de processo de não equilíbrio que permite a elaboração de materiais estáveis e / ou metaestáveis, tais como solução sólida supersaturada, ligas amorfas, nanocompósitos e compostos intermetálicos para armazenamento de hidrogênio e para reações catalíticas [3]. Amorfização por moagem mecânica têm, sido sugerido por ser semelhante a amorfização de estado sólido em estruturas de camadas alternadas e superestruturadas em ligas nanocristalinas. Outro parâmetro muito utilizado para quantificar a capacidade de uma liga amorfizar é o intervalo de temperatura da região do líquido superresfriado por processo de cristalização e rescristalização. Este critério é escrito de tal forma que é pela diferença entre a temperatura de cristalização da liga, T_x e a temperatura da transição vítrea, T_g ($\Delta x = T_x - T_g$). Pois, quanto maior for a diferença entre a temperatura de cristalização e a temperatura de transição vítrea, maior será a capacidade da liga amorfizar, criando fases termodinamicamente estáveis.

O progressivo aumento na densidade e defeitos de rede (vacâncias, contornos de grãos, etc.) pode influenciar a termodinâmica e cinética da reação de amorfização [4]. Observa-se que em estrutura de camadas contendo nano-escala de tamanho de grão e uma elevada densidade de deslocamentos, é desenvolvida antes da reação de amorfização, que está ligada diretamente a processos difusivos de alta velocidade, tais como limites de grão e parâmetros de redes de deslocamento, que permitir uma elevada taxa de temperatura de cristalização e, portanto, permitindo que a reação amorfização, tenha um lugar privilegiado no estado sólido [5]. Mais ainda, a introdução de defeitos de rede aumenta a energia livre do sistema cristalino e, assim, desestabiliza com respeito ao estado amorfo [6]. A liga amorfa Co-Nb-B, foi obtida através da técnica, a mechanical alloying, pois é um processo de moagem de alta energia que transforma o pó elementar ou pós pré-ligados através da soldagem e fraturas sintetizando materiais metaestáveis com nanoestruturas controladas. Além disso, uma vez que Nb e B têm entalpia negativa de mistura com o elemento constituinte na maioria Co, que ajustar as propriedades mecânicas da Co-Nb-B através do controle da interação atômica ou induzindo uma nanoescala de médio alcance atômico na matriz vítrea. A liga Co-Nb-B, possui uma ligação covalente junto com elemento metalóide (B) e alto módulo elasticidade com o metal de transição (Co), suas propriedades elétricas e magnéticas são bastante interessantes e vantajosas em relação aos metais cristalinos, pois sua aplicação tecnológica é de suma importância no setor elétrico (materiais amorfos aplicados a núcleos de transformadores), pois apresentam maior resistência à oxidação e são bastante dúcteis. A fase amorfa é de grande importância tecnológica, devido sua aplicabilidade como materiais magnéticos moles, ou seja, aqueles que apresentam baixa força coesiva, perda de histerese e alta permeabilidade. Outra aplicabilidade é em processos catalíticos por exibir estabilidade e metaestabilidade termodinâmica. [6]. Nas décadas de 80 e 90 os materiais que não apresentam a regularidade interna dos cristais, os materiais amorfos, ou ligas contendo uma ou mais fases com dimensões nanométricas, tornaram-se objeto de considerável estudo a fim de formar sistemas multicomponentes em que as propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e a resistência à corrosão sejam superiores nestas ligas amorfas do que em materiais cristalinos [7]. Além disso, o Nb e B têm entalpia negativa de mistura com o elemento constituinte majoritário

Co, é possível ajustar as propriedades mecânicas dos vidros metálicos de grandes volumes da liga amorfa Co-Nb-B através do controle da interação atômica de aglomerados na matriz vítrea [8]. O boro é um elemento geralmente utilizado em composições amorfas e nanocristalinas como um antigo elemento de vidro e para estender a estabilidade térmica destes materiais metaestáveis. A presença de Nb, na matriz da liga amorfa causa inibição do crescimento de grãos resultam numa estrutura nanocristalina. Nestes materiais e ao contrário dos materiais granulares convencionais, as propriedades magnéticas podem ser alteradas, quer por aumento da temperatura de recozimento ou modificando a composição química da liga principal. A adição de B foi encontrada a favorecer o desenvolvimento de estruturas amorfas de suas fases nanocristalinas por ser introduzido em solução sólida. Durante este tempo, a morfologia das partículas influencia a compressibilidade do pó. Partículas com morfologia achatada melhoram a capacidade de deformação durante a compactação. Assim, a maior densidade relativa é alcançada pelo pó moído durante 5 horas, resultado de sua morfologia achatada, que reflete numa área específica maior e que conseqüentemente aumentou a união mecânica entre as partículas, pois neste sentido o sistema de liga se torna altamente amorfizável. Como o Nb possui uma larga extensão de solubilidade no Co, certa densidade de defeitos na fase saturada Co-Nb, ocorre, mas é amorfizada devido à concentração de B, que promove a expansão do reticulado cristalino aumentando à cinética (taxa) de dissolução do Nb com o Co. Assim, o B influencia a cinética de amorfização da liga por processo de moagem. O objetivo deste trabalho é preparar, caracterizar e estudar o mecanismo de estabilidade da amorfização por transformação de fase cinética que ocorre com a temperatura de cristalização térmica devida o tempo de moagem de 5 horas.

2. 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 adequadas na estequiometria nominal $\text{Co}_{66}\text{Nb}_{22}\text{B}_{12}$, sendo homogeneizados mecanicamente. O agente controlador de processo de moagem da liga amorfa $\text{Co}_{66}\text{Nb}_{22}\text{B}_{12}$ (também denominado lubrificante ou surfactante) foi adicionado à mistura de pó durante a moagem para reduzir a soldagem a frio. Os ACPs podem ser sólidos, líquidos ou gasosos. Eles são, na sua maioria, mas não necessariamente, compostos orgânicos. São adsorvidos nas partículas de pó reduzindo a tensão superficial, minimizando a soldagem a frio e, conseqüentemente, reduzindo a agregação das partículas. Os ACPs mais utilizados são o ácido esteárico, o hexano, o etanol e o metanol. Os componentes foram pesados em uma balança de precisão, Micronal B4000 com resolução de 10^{-2} g obtendo-se as composições nominais. A relação bola/pó determinada foi de 20:1, indicando assim o peso total da amostra, 25g, como também o peso das esferas de aço cromo, com três tamanhos diferentes (6 esferas de 20mm, 4 esferas de 15mm e 6 esferas de 10mm), perfazendo um total de 225g de esferas. Este material foi colocado em uma jarra de aço de alta dureza, a qual foi selada para obtenção de vácuo de 5.10^{-2} mbar, prevenindo possível contaminação dos pós. A jarra com os a mistura dos pós-elementares foi então colocada em um moinho planetário, moinho planetário Modelo: NQM2L Mill Pulverizer. O pó moído inicialmente em 5h, com rotação de 300 rpm, possibilita uma morfologia de compressibilidade melhor, achatando e compactando-o numa morfologia achatada e em formatos de grãos irregulares, aumentando sua área específica e conseqüentemente melhorando a sua união mecânica entre as partículas. Para a identificação das fases da liga a 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 4 s. A análise em MEV/EDS foi realizada com um SHIMADZU SUPERSCAN SSX-550 com uma tensão de aceleração de 0,5 a 30kV com uma etapa de 10V, após a amostra ter sido revestido com uma fina camada de ouro depositada em vácuo, a fim de melhorar o contraste. A análise química foi realizada através por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). A estabilidade térmica foi avaliada por meio de calorimetria de diferencial varredura (DSC Netzsch 404) a uma velocidade de aquecimento de $0,67 \text{ K / s}$ sob uma atmosfera de fluxo de Ar.

3. RESULTADOS EDISCUSSÃO

3.1. Difração de raios X

O espectro de Difractometria de Raios X (XRD 6000 da Shimadzu) da amostra com estequiometrias Co₆₆Nb₂₂B₁₂ estão representado na Figura 1, permitindo identificar picos de difração em fases amorfas em solução sólida Um processo de reação do estado sólido adicional permite que o B se difunda no Co-Nb, formando Co-Nb-B amorfo. Podemos ver ligeiramente o alargamento de dois picos de difração em fase bem suave e acentuada, que são tipos de estruturas amorfas.

A fase inicial amorfa é nula começa a se processa a partir da mistura pura entre os elementos Co, Nb em pequenos cristalitos; porém, após coesão dos elementos da liga, pois o átomo de B na rede cria regiões de fases amorfas, melhorando suas propriedades magnéticas, resistência à corrosão e maior estabilidade térmica, bem como uma melhor capacidade de formação de vidro metálica e intermetálicos no elemento de liga [9]. Inicialmente o decréscimo conduz as fases de predominância de Cobalto (Co) e Nióbio (Nb), neste processo de reação no estado sólido com os átomos de B difundindo na reação de estado sólido.

Logo, os outros picos pequenos são fases de óxido intermetálico, devido a um alargamento assimétrico para o lado do ângulo maior causado pela dissolução dos átomos de Co na estrutura do retículo cristalino do Nb, 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 processo de fases amorfas intermetálica formado no segundo pico de cristalização. Nesta composição de variedade de liga amorfa Co-N-B, o B facilita na vitrificação e na estrutura estabilizante. No entanto, a incorporação de átomos de B para a matriz da liga amorfa, que não é simples a inclusões de B têm sido observadas mesmo após longos tempos de moagem, dependendo da necessidade ou não, em fazer a moagem em longos ou curtos períodos de moagem. Portanto, é importante quantificar a quantidade de B incorporados na fase amorfa desenvolvido por moagem de alta energia cria fases interessantes, onde a reação de amorfização está governada por interdifusão dos componentes durante o resfriamento, criando defeitos de rede, tais como vacâncias e limites de contorno grão, o que pode influenciar a termodinâmica e a cinética da reação de amorfização em solutos agregados de fases metaestáveis. Observou-se que alguns picos não identificados e pequena intensidade é relativamente as fases amorfas intermetálicas metaestáveis (ω), composta de β -(Co₂Nb₈B₂, Co₃Nb₅) e ω -(CoNb₃B, Co₂Nb). Neste difratograma, observamos a presença de um pico largo de Bragg central, que é característica das

estruturas amorfas. O que pode ser observado um pico central que é característico de fases cristalinas, apresentando somente um “halo” característico de material amorfo.

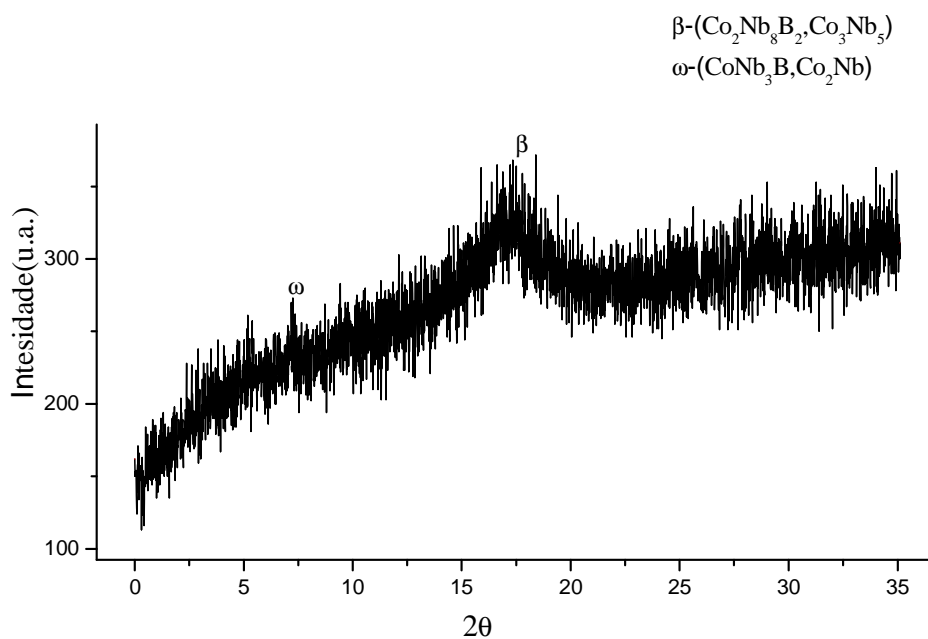


Figura 1. Espectro de difração de raios X na liga amorfa $\text{Co}_{66}\text{Nb}_{22}\text{B}_{12}$.

3.2. Microscopia eletrônica de varredura e EDS

Observando as micrografia do MEV nas Figuras 2a e 2b, pode-se verificar que o pó da liga amorfa $\text{Co}_{66}\text{Nb}_{22}\text{B}_{12}$, pode-se observar que há a formação de nanogrãos irregulares e de formas variadas, que apresentam microestruturas bem semelhantes, em formatos de plaquetas e lamelas devido a presença de Co e Nb que dá esta morfologia irregular e bem esbranquiçada, devido o crescimento da camada de óxidos tem sido determinado pelas as fases existente entre o Co e Nb que se amorfiza junto ao B, dando formatos de grãos irregulares e variados aglomerados de formatos poucos esféricos com nódulos em toda a sua superfície. Foi realizado análise microestrutural das ligas no estado.

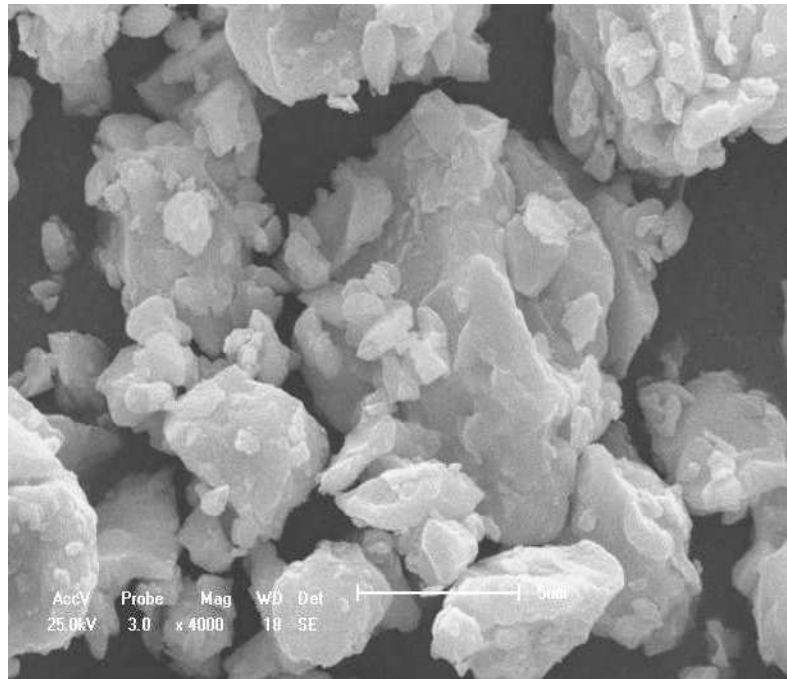


Figura 2a. MEV da liga amorfa $\text{Co}_{66}\text{Nb}_{22}\text{B}_{12}$ em formato de lamela.

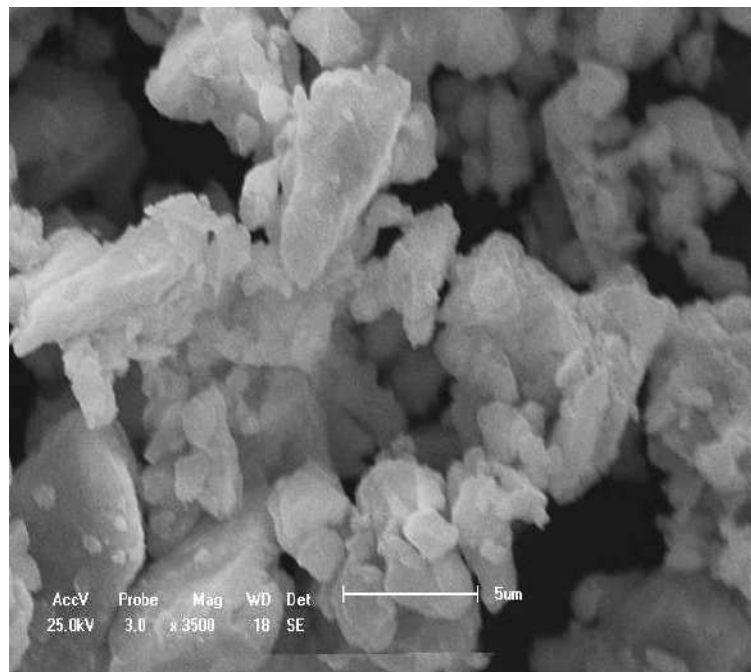


Figura 2b. MEV da liga amorfa $\text{Co}_{66}\text{Nb}_{22}\text{B}_{12}$ em formato de plaquetas.

A Figura 3 abaixo apresenta o espectro de EDS feito na amostra em pó da liga amorfa $\text{Co}_{66}\text{Nb}_{22}\text{B}_{12}$, onde podemos identificar a presença de Co e Nb. O fato do pico do Co e Nb ter intensidade elevada, se complexa junto com o B, formado uma extensa camada amorfa com complexação a presença pequenas quantidades de Oxigênio que possibilita a formação de óxidos em sua superfície. Pode-se observar que, como o teor de B diminui a um ponto tal que já não é observada, devido à cristalização de amorfização que está relacionada a cristalização, o que sugere que a adição de B acelera o processo de cristalização e amorfização da liga. Novos estudos que usam o microscópio eletrônico de transmissão são necessários para esclarecer totalmente a sequência de precipitação durante o processo de cristalização e amorfização na superfície, que se torna de amplo interesse para processos de difusão em catálise.

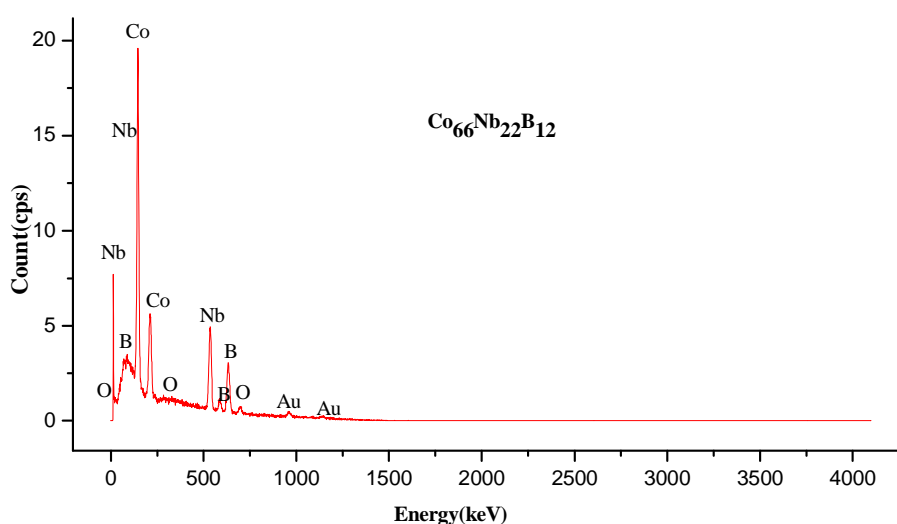


Figura 3. Análise elemental do EDS da liga amorfa $\text{Co}_{66}\text{Nb}_{22}\text{B}_{12}$.

3.3. Calorimetria Diferencial de Varredura

O Termograma de DSC da Figura 4, correspondente para a liga amorfa $\text{Co}_{66}\text{Nb}_{22}\text{B}_{12}$, obtida a uma taxa de aquecimento constante de 40 K/min. A curva é típica de uma estrutura amorfa, que apresenta um pico endotérmico correspondente ao evento de transição do vidro metálico amorfo em um líquido super-resfriado seguido de um pico exotérmico. Foi observado que o aumento do teor de Co e Nb provocam 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. A temperatura de início de transição vítrea (T_g) é em torno de 630°C e o evento de cristalização (T_x) ocorre em 675°C, é basicamente endotérmico, pois os resultados experimentais indicam que ocorre uma zona exotérmica, para altas temperaturas em 725°C.

Verificou-se também que a diferença de temperatura entre o primeiro e segundo pico aumenta com o aumento do teor de Co e Nb, entre os dois picos, sendo, portanto, menor a energia necessária para que a fase de boratos presentes, prejudicando os domínios magnéticos da liga amorfa.

No entanto, a existência de reações diferentes sugere que o processo de cristalização da liga amorfa Co-Nb-B seja mais complexo. Pode ser observado que a adição de B influencia fortemente a temperatura de cristalização desta liga amorfa Co-Nb-B. A temperatura de início da primeira reação diminui com o aumento do teor de B, o que indica que esta reação é devido à formação de alguns compostos intermetálico da Nb-B ou Co-B.

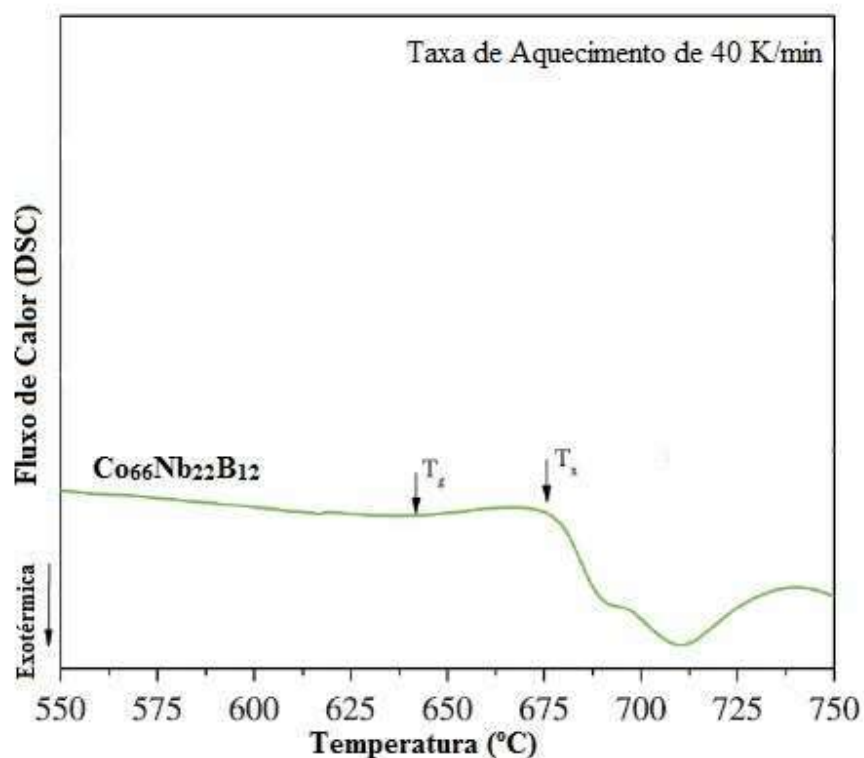


Figura 4. Termograma de DSC obtido a uma taxa de aquecimento constante de 40 K / min.

4. CONCLUSÕES

O difratograma de raios-X, foi possível constatar um pico central que é característico de fases cristalinas, apresentando somente um “halo” característico de material amorfo;

Através da micrografia do MEV, pode-se observar que há a formação de nanogrãos irregulares e de formas variadas, que apresentam microestruturas bem semelhantes, em formatos de plaquetas e lamelas devido a presença de Co e Nb que dá esta morfologia irregular e bem esbranquiçada,

devido o crescimento da camada de óxidos tem sido determinado pelas as fases existente entre o Co e Nb que se amorfiza que junto ao B, dando formatos de grãos irregulares e variados

O resultado mostra um aumento para as temperaturas de T_g e ΔT_x na composição perto do ponto eutético, provando assim um maior aumento na formação da amorfização no estado sólido para outras formações de fases amorfas /intermetálica;

Dependendo da mistura inicial, mudança estrutural dos pós mecanicamente moído ocorre a seguinte forma: refinamento de grão, solução sólida de difusão e / ou a formação de novas fases amorfas, onde podemos ver no EDS maiores concentrações de Co e Nb, se complexando com Oxigênio e com o Boro;

Na moagem mecânica, a formação de complexos de boretos complexado com o Co e Nb são sujeitas a defeitos contínuos que levam a uma alteração gradual na energia livre, tendo entalpias negativas na liga. Assim, a mistura de pó é completamente transformada em uma estrutura amorfa após 5 h de moagem o que é confirmado pelo aparecimento de a temperatura de transição vítrea é de 675°C, aumentando o estado de amorfização.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRH 28 / MCT / ANP pelo o apoio financeiro deste trabalho e ao Departamento de Engenharia de Minas-Laboratório de Pesquisas Minerais e a Central Analítica do Departamento de Química Fundamental do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPE.

Rodbari, R. J.;Barbosa, C. M. B. M.

6. REFERÊNCIAS

1. Johnson, W.L., "Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials", Progress in Materials Science 30. pp. 81–134, 1986.
2. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science 46, pp.1–184, 2001.
3. Nascimento, L., "Estudo das Ligas Amorfas na Reação de Oxidação com Aplicabilidade na síntese do Metanol e Produção de Olefinas", Projeto de Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2013.
4. Schwartz, r. B., "Metastable and Nanocrystalline Materials, In: M. D. BARÒ and S. SURINACH, Eds., Mechanically Alloyed", Materials Science Forum, Trans. Tech. Publications, Zürich, Vol. 269-272, pp. 665,1998.
5. Zhao, Y. H., "Thermodynamic Model for Solid State Amorphization of Pure Elements by Mechanical-Milling", Journal of Non-Crystalline Solids 352, pp. 5578-5585, 2006.
6. Azzaza, S.; Alleg, S.; Suñol, J. J., "Phase Transformation in the Ball Milled $Fe_{31}Co_{31}Nb_8B_{30}$ Powders", Advances in Materials Physics and Chemistry 3, pp. 90-100, 2013.

7. Mchenry, M. E.; WILLARD, M. A.; LAUGHLIN, D. E., “Amorphous and Nanocrystalline Materials for Applications as Soft Magnets”, *Progress in Materials Science* 44, pp. 291-433, 1999.
8. 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* 358, pp. 3060–3064, 2012.
9. Dun, D.; Liu, H.; Houa, L.; Xue, L.; Dou, L.; Yang, W.; Zhao, Y.; Shen, B., “Ductile Co–Nb–B bulk metallic glass with ultrahigh strength”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 386, pp. 121–123, 2014.