

**EXISTÊNCIA DA FASE AMORFA NO SISTEMA  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$** ***EXISTENCE OF THE AMORPHOUS PHASE IN THE SYSTEM  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$*** *Luciano Nascimento*<sup>1</sup>

**Resumo:** Este trabalho tem por objetivo a elaboração do composto amorfo  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$  a partir dos pós elementares através da moagem de alta energia. A moagem da liga amorfa  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$  foi realizada para um tempo de moagem de 15 h. Em 15 horas obteve-se a fase amorfa desejável. A evolução microestrutural foi acompanhada através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS). Resultados experimentais mostram a existência da fase amorfa em uma velocidade de 300 rpm.

**Palavras-chaves:** *Evolução Microestrutural; Liga Amorfa  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ ; Fase Amorfa.*

**Abstract:** This work aims to elaborate the amorphous compound  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$  from elementary powders through high energy grinding. The grinding of the amorphous  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$  alloy was carried out for a grinding time of 15 h. In 15 hours, the desired amorphous phase was obtained. The microstructural evolution was followed by the techniques of X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersion Spectroscopy (SEM/EDS). Experimental results show the existence of the amorphous phase at a speed of 300 rpm.

**Keywords:** *Microstructural Evolution; Amorphous Alloy  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ ; Amorphous Phase.*

## 1 Introdução

Ligas amorfas a base de Co têm sido extensamente estudadas devido às propriedades superiores quando comparadas as suas equivalentes cristalinas. Podem ser citadas: elevada resistência mecânica, alta ductilidade e baixa densidade. Além disso, quando submetidas a tratamentos térmicos há a possibilidade de precipitação de fases manométricas de Co-hexagonal e cúbica centrada nas faces na matriz amorfa e, dependendo do tamanho da nano partícula há uma melhora considerável nas propriedades [1]. Os materiais amorfos são metaestáveis, e quando submetidos a aquecimento cristalizam em estruturas mais estáveis formando fases cristalinas. De maneira geral essa cristalização não ocorre num único evento, mas sim numa faixa de temperaturas em diversos eventos [2-3].

Em geral, as transições de fases, tipo amorfo-cristalino, que ocorrem nos materiais, ainda que possíveis termodinamicamente, acontecem lentamente quando o sistema é mantido sob certas condições experimentais. A velocidade das reações é controlada pela existência e natureza das barreiras de energias potencial, que são definidas pelos diversos arranjos atômicos de uma fase amorfa metaestável e pela energia a que o sistema está submetido. O estudo das velocidades de reação ou transformação (transição de fase) do material é denominado de cinética de transformação ou, mais adequadamente, teoria dos processos cinéticos.

Ligas amorfas é uma combinação de estruturas desordenadas e ligação metálica interatômica em um estado termodinâmico metaestável [4]. As ligas do amorfas podem ser obtidas através do processo de Moagem de Alta Energia (MAE) é uma síntese mecano-química em que as misturas de pós de diferentes metais ou ligas são moídas conjuntamente para obtenção de uma liga homogênea, através da transferência de massa [5]. Por vibração ou

<sup>1</sup>Grupo de Pesquisa em Ciências de Materiais-GPCM/CCT-FE, Patos-PB-Brasil., email: luciano.ufcg@gmail.com

rotação as esferas chocam-se com as paredes do vaso resultando em uma prensagem do pó a cada impacto, e deste modo o pó é repetidamente levado a solda, fratura e ressolda num intenso processo cíclico de transferência de energia que possibilita a nanoestruturação dos materiais moídos. Durante a moagem de alta energia, alta deformação é introduzida nas partículas. Isso é manifestado pela presença de vários defeitos cristalinos, tais como discordâncias, vazios, falha de empilhamento e aumento no número de contornos de grão [6]. A presença desses defeitos, além do refinamento da microestrutura que diminui as distâncias de difusão e do aumento da temperatura durante a moagem, aumentam a difusividade dos elementos solutos na matriz, resultando na produção de pós com alta sinterabilidade em relação à moagem convencional [7]. Muitas ligas amorfas complexas, com propriedades específicas podem ser obtidas por adição de outros elementos a este sistema, como o Nb e vários compostos químicos pode ser cristalizado a partir da fase amorfa a temperaturas específicas [8].

Ligas amorfas baseadas em Co, Fe, Nb, B e sistema amorfo do tipo Co-Nb-B é facilmente fabricado usando técnicas de reação do estado sólido e possuem boas propriedades magnéticas, estabilidade térmica e uma elevada magnetização de saturação, de alta permeabilidade, baixa coercitividade e perda, que encontram suas aplicações no sistema antirroubo segurança, eletrônica de potência, dispositivos de telecomunicações e magnetismo automotivos [9]. As ligas amorfas à base de Fe-Si-B e Co-Nb-B apresentam excelentes propriedades magnéticas macias [10].

Similarmente algumas ligas baseadas em ligas amorfas e ligas amorfas de grande volume (BMGs) como Co-Nb-B consistem em ligação covalente formado por elemento metalóide (B) e um elemento de metal de transição com alto módulo de elasticidade (Co). Além disso, uma vez que Nb e B têm entalpia negativa de mistura com o elemento constituinte na maioria o Co [11]. Neste trabalho, estudou-se a caracterização desta liga amorfa do tipo  $\text{Co}_{67}\text{Nb}_{25}\text{B}_{18}$  através do processo de moagem alta energia. O estudo de caracterização foi DRX - Difração de Raios X, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

## 2 Materiais e Métodos

Os pós dos elementos Cobalto, Nióbio e Boro, conforme a sua granulometria (peneira de 100 mechas), tendo uma pureza de 99,99% cada um dos elementos, Os pós de Cobalto e Boro foram obtidos comercialmente da Aldrich Chemical Company. O pó de Nióbio foi doado pela CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. De acordo com o fabricante o nióbio com diâmetro médio de 100  $\mu\text{m}$  foi obtido por hidretação, seguida de moagem e posterior desidretação. Os pós elementares, foram pesados nas proporções adequadas à composição  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$  e homogeneizados mecanicamente e os componentes foram pesados em uma balança de precisão, Micronal B4000 com resolução de  $10^{-2}\text{g}$  obtendo-se as composições nominais.

Os pós elementares foram pesados na proporção, na 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 10 mm), perfazendo um total de 225g de esferas, utilizando um moinho do tipo planetário. As coletas foram feitas em intervalos de 1, 5, 10 e 15 horas de processamento. Este material foi colocado em uma jarra de aço de alta dureza, a qual foi selada para obtenção de vácuo de  $5 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$ , 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 onde foi moído inicialmente por 5h, com rotação de 300 rpm.

Para a identificação das fases da liga a amorfa  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ , foi usado um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). As medidas foram tomadas para uma ampla gama de ângulos de difração ( $2\theta$ ) que variam de  $0^\circ$  a  $180^\circ$  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 SSSX-550 com uma tensão de aceleração de 0,5 a 30kV com uma etapa de 10V, após a amostra ter sido revestido com fina camada de ouro depositada em vácuo, a fim de melhorar o contraste da imagem.

### 3 Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os padrões de difração de raios-x (DRX) dos pós moídos por moagem de alta energia em função do nos tempos (1, 5, 10 e 15 h) da liga a amorfa  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ .

A verificação de um halo de difração bastante definido indica a presença prioritária de fase amorfa em  $45^\circ$  [12].

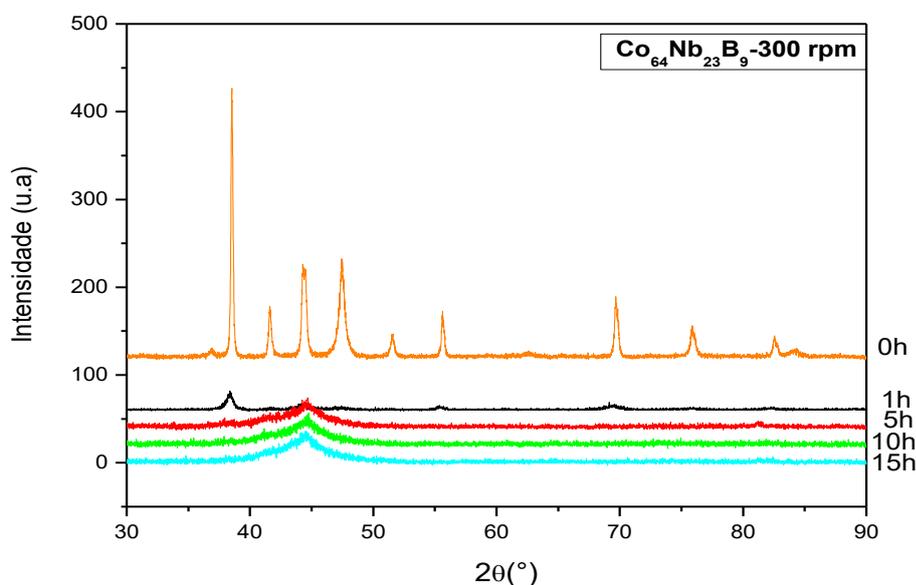
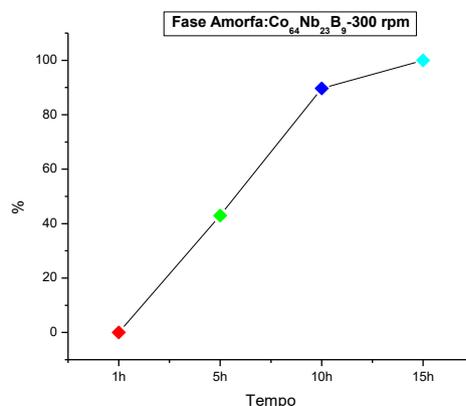


Figura 1. Padrões de DRX do pó de  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ .

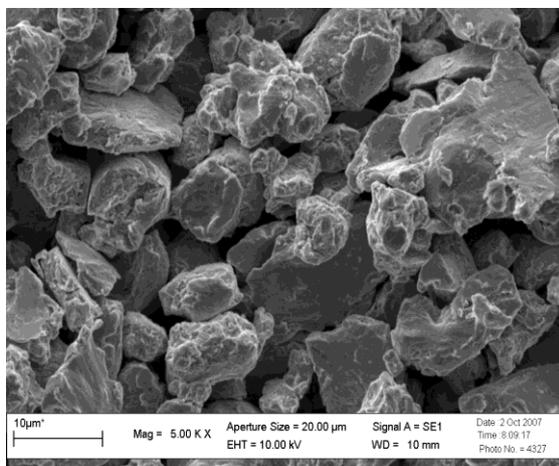
Depois de 1 hora de moagem, observou-se que todos os picos do Cobalto puro diminuíram drasticamente de intensidade em contraste com a mistura inicial, e depois de 5 h de moagem, a maioria dos picos do Co puro já tinham desaparecido e as intensidades dos picos do Nb diminuíram drasticamente de intensidade. Os dois últimos padrões de difração de raios-x mostrados nos difratogramas correspondem às ligas dos pós de  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$  depois de 10-15 h de tratamento por moagem de alta energia. Os pós eram amorfos para a faixa de tempo entre 10 e 15 h quer para condições de moagem com 2 e 3 tamanhos de esferas e velocidade 300 rpm. Entretanto, para a amostra moída com a velocidade de 300 rpm (nível de alta energia), o surgimento da fase amorfa e o acréscimo das fases ricas em Co e Nb foram abruptos e estabilizando em 15 horas de moagem e com o surgimento de fase amorfa desejável, indicando que o estado sólido já estaria completo naquele instante. Um processo de reação do estado sólido adicional permite que o Boro se difunde no Co-Nb, formando Co-Nb-B amorfo.

A existência e evolução da fase amorfa em relação entre o tempo de moagem e a porcentagem da fase formada é apresentada na Figura 2, para a composição  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ -300 rpm.



**Figura 2.** Curva da evolução da fase amorfa  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ -300 rpm.

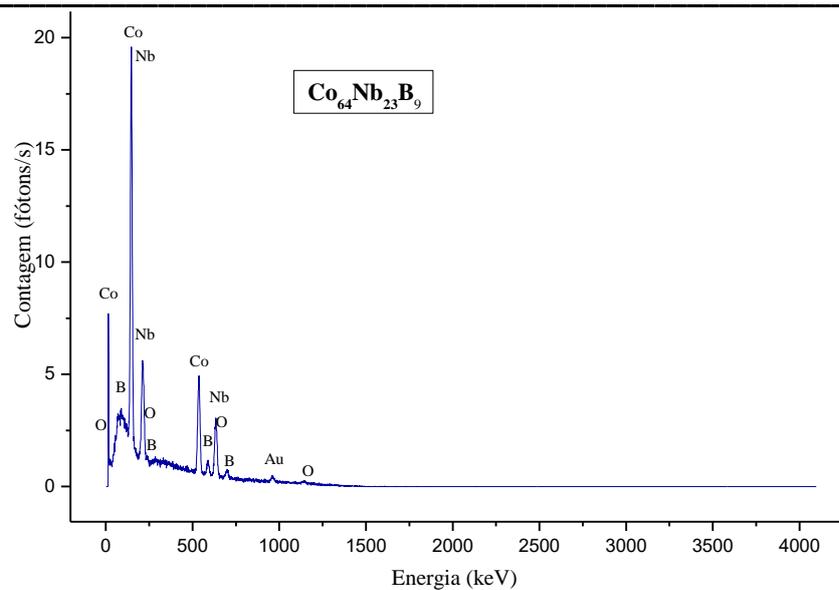
A Figura 3 respectivamente mostra o pó da liga amorfa  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ , o resultado da Micrografia eletrônica da amostra obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura mostra um aglomerado de partículas irregulares e bastante homogêneas. A influência do B, na dinâmica do crescimento da fase amorfa e acréscimo das fases ricas em nióbio e cobalto tem uma influência direta no refino da microestrutura [13].



**Figura 3.** Micrografia por MEV da liga amorfa  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ .

O surgimento de frações da fase amorfa logo nos estágios iniciais da moagem de alta energia está ligado com a complexação do B com as fases ricas de Cobalto e Nióbio em solução intermetálica, é visto nitidamente quando moído em 300 rpm em 15 horas no micrógrafos de MEV revela um aglomerado de partículas irregulares com tamanho médio de  $20\mu\text{m}$ .

A Figura 4 apresenta, espectro de EDS da liga amorfa  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ , concentrações de Cobalto, Nióbio e Boro com a presença pequenas quantidades de Oxigênio que possibilita a formação de óxidos em sua superfície e presença de B acoplado para surgimentos de composto de boratos.



**Figura 4.** Espectro de EDS da liga amorfa  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ .

O Boro pode se combinar tanto com elementos metálicos quanto não metálicos, para formando compostos covalentes, já que em nenhum caso dá origem a estados iônicos, cátions (íons de carga positiva) ou ânions (íons de carga negativa). Devido ao fato, que as ligas amorfas se complexam com atrizes vítreas a base de óxido de boro vem sendo investigadas para potenciais aplicações.

Uma grande diversidade de unidades estruturais compõe a rede vítrea formada por vidros a base de boro, favorecendo a aceitação de ampla quantidade de dopantes terras raras ou metais de transição para obtenção de ligas amorfas.

O oxigênio se complexa se complexa com Co, Nb e B que possibilita a reação peritética de estado sólido com fase amorfas ricas em óxido metálicos e intermetálico [14].

#### 4 Conclusões

- ❖ No difratogramas de DRX, é possível a verificação de um halo de difração bastante definido indica a presença prioritária de fase amorfa em  $45^\circ$  da liga amorfa  $\text{Co}_{64}\text{Nb}_{23}\text{B}_9$ ;
- ❖ Análise do MEV mostra a morfologia formação de finas camadas de partículas lamelares em formato de placas e irregulares alta porosidade devido ao processo de amorfização da liga na fase amorfa;
- ❖ A influência do B, na dinâmica do crescimento da fase amorfa e acréscimo das fases ricas em nióbio e cobalto tem uma influência direta no refino da microestrutura com velocidade de 300rpm, revelando a fase amorfa com partículas lamelares de tamanho de  $20\mu\text{m}$ ;
- ❖ No EDS mostra maiores concentrações de Co e Nb, se complexando com O e com B; sendo o B o agente amorfizador.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo o suporte financeiro desta pesquisa.

---

**Referências**

- [1]. KLEMENT, W.; WILLENS, R.; DUWEZ, P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys. *Nature* **187**. p.869–870, 1960.
- [2]. WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering R: Reports***44 (2-3)**. p. 45–90, 2004.
- [3]. WU, Y.; LIN, P.; XIE, G.; HU, J.; CAO, M. Formation of amorphous and nanocrystalline phases in high velocity oxy-fuel thermally sprayed a Fe-Cr-Si-B-Mn alloy. *Materials Science and Engineering A*, **430 (1-2)**. p. 34–39, 2006.
- [4]. BALLA, V. K, BANDYOPADHYAY, A. Laser processing of Fe-based bulk amorphous alloy. *Surface and Coatings Technology* **205(7)**.p. 2661–2667, 2010.
- [5]. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* **46**, p. 01–184, 2001.
- [6]. TORRES, C. S., SCHAEFFER, L. Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do compósito WC-Ni. *Revista Matéria***15 (1)**. p. 087–094, 2010.
- [7]. HWANG, S.J. The effect of microstructure and dispersions on the mechanical properties of NiAl produced by mechanical alloying. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* **7**.p. 01–06, 2000.
- [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.
- [10]. AZZAZA, S.; ALLEG, S.; SUÑOL, J. J. Phase Transformation in the ball milled Fe<sub>31</sub>Co<sub>31</sub>Nb<sub>8</sub>B<sub>30</sub> Powders. *Advances in Materials Physics and Chemistry* **3**. p. 90–100, 2013.
- [11]. CORB, B. W.; O'HANDLEY, R. C. Magnetic properties and short-range order in Co-Nb-B alloys. *Physical Review B* **31 (11)**.p.7213–7218, 1985.
- [12]. ZHANG, P.; YAN, H. YAO, C.; LI, Z.; YU, Z.; XU. P. Synthesis of Fe-Ni-B-Si-Nb amorphous and crystalline composite coatings by laser cladding and remelting. *Surface and Coatings Technology***206 (6)**.p.1229–1236, 2011.
- [13]. PEKER, A.; JOHNSON, W. L. A highly processable metallic glass: Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10.0</sub>Be<sub>22.5</sub>. *Applied Physics Letters* **63**.p. 2342–2344, 1993.
- [14]. INOUE, A. Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys. *Acta Materialia* **48(1)**. p.279–306, 2000.