CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE FERRO FUNDIDO AMORFIZÁVEL COM ADIÇÕES DE Nb E B OBTIDOS ATRAVÉS DE SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA*

Felipe Amélio de Lucena¹ Maurício Junior da Silva Ananias² Claudemiro Bolfarini³ Conrado Ramos Moreira Afonso⁴

Resumo

Ligas amorfas e nanocristalinas à base de ferro apresentam propriedades excepcionais, como alta dureza e resistência ao desgaste com taxa de resfriamento entre 10^3 e 10^5 K/s. Assim, este trabalho objetiva a solidificação rápida (SR) da liga à base de ferro fundido (FoFo) com adições de Boro e Nióbio, resultando na composição química (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ (%at.). A liga foi processada através de melt-spinning, no forno Discovery® Plasma e Conformação por Spray (CS) e caracterizada por: DSC, DRX, MEV e microdureza Vickers. Foram obtidos: fitas amorfas (40 µm) através de melt-spinning, chapas (1,0 e 2,0 mm) por (SR) e CS da liga (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄, com depósito (1,0 e 2,0 mm) e pós overspray (20 até 180 µm). A caracterização mostrou fitas amorfas, pós overspray nanocristalinos e chapas (SR) e depósito (CS) cristalinos com as fases: Fe- α , Fe- γ , Cr₇C₃, FeNbB e Fe₂B, com respectivas microdureza Vickers de 1044 ± 102 (HV₁) para o depósito CS e 1480 HV para a chapa de 2,0 mm, mostrando alta dureza. **Palavras-chave**: Ferro fundido; spray forming; solidificação rápida; microestrutura.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF AMORFIZABLE CAST IRON WITH Nb AND B ADITIONS OBTAINED THROUGH RAPID SOLIDIFICATION Abstract

Amorphous and nanocrystalline Fe-based alloys present excellent properties, such as high hardness and wear resistance, with cooling rates of 10^3 to 10^5 K/s. Thus, this study aims obtain nanocrystalline or metastable structure through rapid solidification (RS) of white cast iron with B and Nb additions, resulting in composition (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ (%at.). The Fe-based alloy was processed through "melt-spinning", the Discovery® Plasma furnace and Spray Forming (SF) and characterized by: DSC, XRD, SEM and Vickers microhardness. It was obtained: ribbons (40 µm thick) through "melt-spinning", plates (1.0 and 2.0 mm) (RS) and SF of (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ (%at.) alloy with deposit (mm) and overspray powders (20 to 180 µm). The characterization showed amorphous ribbons, nanocrystalline powders, plates (RS) and deposit (SF) with crystalline phases: α -Fe, γ -Fe, Cr₇C₃, FeNbB e Fe₂B, with high values of Vickers microhardness (HV₁) of 1044 HV to SF deposit and 1480 HV to 2.0 mm plate.

Keywords: Cast Iron; Spray forming; Rapid Solidification; Characterization.

¹ Engenheiro mecânico, mestrando em ciência e engenharia de materiais, PPG-CEM; e Professor de ensino básico, técnico e tecnológico, Instituto Federal de São Paulo (IFSP), Catanduva, SP, Brasil.

² Graduando em engenharia de materiais, (DEMa/UFSCar), São Carlos, SP, Brasil.

³ Engenheiro de materiais, doutor em ciência e engenharia de materiais, professor de magistério superior, DEMa/UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

⁴ Engenheiro de materiais, doutor em ciência e engenharia de materiais, professor de magistério superior, DEMa/UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.



A partir da década de 60 foram realizados experimentos com ligas amorfizáveis, suas propriedades são superiores se comparadas às ligas de mesma composição química com estrutura cristalina. Em decorrência das ligas amorfas apresentarem maior resistência ao desgaste e a corrosão novos estudos estão sendo realizados para descobrir novas composições químicas que permitam a formação de estrutura amorfa, processos que facilitem o desenvolvimento da estrutura não-cristalina no material e novas aplicações.

Normalmente o uso de material amorfo está restrito as formas de fitas finas, pós e arames de diâmetros de mícrons (25-30 μ m), pois a fabricação das ligas amorfas exige altas taxas de resfriamento (acima de 10⁴K/s), tornando difícil a obtenção de materiais amorfos de grande volume [1, 2], da ordem de centímetros.

Dentre os processos para produção de ligas amorfa, podem ser mencionados: fundição em coquilha de cobre, produção de fitas através do processo *melt-spinning* e conformação por spray (CS). Este último permite a formação de depósito em um substrato (aço ou cobre) e pó *overspray* através da atomização de um fluxo líquido metálico pela injeção de gás inerte $N_{2(g)}$ a altas pressões. O substrato previamente posicionado a uma certa distância abaixo do bocal recebe as partículas atomizadas nos estados: líquido, semi-sólido e sólido, formando um recobrimento, este processo vem sendo utilizado em diversos projetos do grupo de pesquisa no DEMa/UFSCar.

As ligas à base de Ferro amorfizáveis estão sendo extensivamente exploradas para se produzir peças amorfas de grande volume (bulks metallic glass - BMG) gerando novas aplicações tecnológicas para estas ligas. A microestrutura parcialmente amorfa (nanocristalina) destas ligas contribui para a melhoria na propriedade mecânica, dureza, resistência à corrosão e ao desgaste. A taxa de resfriamento para atingir a microestrutura parcialmente amorfa é inferior se comparado às condições para alcançar a estrutura 100% amorfa. As ligas ferrosas amorfizáveis são indicadas para serem processadas através da conformação por spray, cuja taxa de resfriamento (10² – 10⁵K/s) é inferior ao processo *melt-spinning* (10⁶K/s) utilizada na produção de fitas de espessura micrométrica [3]. Assim, apesar das limitações em relação à obtenção da estrutura amorfa em grande volume no processo de conformação por spray, há resultados promissores, podendo-se citar um obtido no próprio grupo de pesquisa DEMa/UFSCar, onde o depósito da liga Fe₆₃Nb₁₀Al₄Si₃B₂₀ (%at) alcançou uma fase amorfa de aproximadamente 68% em volume na região periférica de 1,0 mm de espessura [4, 5]. Assim, a técnica de conformação por spray para ligas amorfizáveis à base de ferro é bastante promissora, pois essas ligas, além das propriedades elevadas de resistência a corrosão e desgaste, configuram-se como sistemas de baixo custo para diversas aplicações tecnológicas [3, 6, 7].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das Amostras

Escolheu-se uma ferro fundido branco com composição Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂ (%at) e acrescentou-se os elementos metálicos boro (B) e nióbio (Nb), resultando na seguinte liga: (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ (%at), chamada (Fofo)NbB.

Produziu-se a liga a partir de forno a arco eletrovoltaíco (Arc Melter Büller), sendo obtidos lingotes de aproximadamente 30 g. Com a obtenção destes, realizaram-se duas rotas de resfriamento rápido: produção de fitas por *melt-spinning (40* $\mu m x$



3mm), efusão da liga em molde de cobre em placas com espessura escalonada em 0,5; 1,0 e 2,0 mm no forno Discovery® Plasma EDG, resultando em amostra de mesma espessura (utilizou-se 15,0 g em cada processo). A conformação por spray (CS) foi feita com a fusão em forno de indução de cerca de 1 kg da mesma liga, gerando depósito em substrato de cobre e pó *overspray*. A CS foi realizada com a liga (FoFo)₈₈B₈Nb₄ (%at.), utilizando-se ferro-ligas Fe-Nb e Fe-B, tendo como substrato uma placa circular de cobre. O depósito foi separado em regiões central e extremidade com diferentes espessuras, enquanto o pó *overspray* foi separado em diferentes faixas granulométricas: > 180 μ m, 106-180 μ m, 45-106 μ m e 20-45 μ m.

2.2 Caracterização Microestrutural

As amostras obtidas: fitas de *melt-spinning*, placas com espessuras de 0,5; 1 e 2 mm por fusão em molde de cobre (FMC), depósito e pós *overspray* obtidos por CS, foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios-X (DRX) para análise de fases formadas, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificação da microestrutura e calorimetria diferencial de varredura (DSC) para verificar a formação de fase amorfa. Os difratogramas foram analisados e comparados aos picos de difração presentes na base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) usando o software do próprio difratômetro. Com as amostras produzidas no forno Discovery® Plasma EDG, realizaram-se testes de comportamento mecânico pelo ensaio de microdureza Vickers. Os depósitos na região central e na extremidade foram analisados termicamente por DSC, MEV, DRX e ensaio mecânico de microdureza Vickers. Nas fitas e pós *overspray* foram realizadas as mesmas análises, excetuando o ensaio mecânico de microdureza.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após realizar a solidificação rápida da liga (FoFo)₈₈B₈Nb₄ (%at.), analisou-se os produtos obtidos através de cada rota de processamento:

3.1 Melt-Spinning

Observa-se na Fig. 1.a abaixo a formação do halo característico de fase amorfa, no padrão de DRX, localizado em $2\theta = 40$ a 50 °C, indicando à obtenção da fita 100% amorfa. A curva de DSC (Fig. 1.b) exibe um pico exotérmico sugerindo a cristalização eutética (mais de uma fase simultaneamente) da fase amorfa formada previamente, a partir da temperatura de cristalização T_x = 561°C. A curva de DSC da fita apresentou um intervalo de líquido super-resfriado $\Delta T_x = 58$ °C e a temperatura *liquidus* de T₁~1300 °C. Assim, o halo presente na curva de difração de raios-X e os parâmetros térmicos T_g, T_x e T₁ confirmam que o processamento através de *melt-spinning* impõe uma taxa de resfriamento suficiente para a amorfização da liga (FoFo)₈₈B₈Nb₄ (%at.).

Silva em seu trabalho apresenta difratogramas de raios-X e curvas de DSC das fitas MS produzidas a partir da liga Fe-25Cr-7Ni-XB (X=3,5, 4,5 e 5,5% peso), respectivamente. Os difratogramas obtidos por Silva e co-autores também confirmam a presença de fase amorfa apresentando um halo característico de fase amorfa [9].



Figura 1. a) Difração de Raios-X (DRX) das fitas obtidas por *melt-spinning* da amostra de $(Fe_{65}Cr_{17}Mo_2C_{14}Si_2)_{88}B_8Nb_4$ (%at.). b) DSC da fita obtida através de *melt-spinning*.

3.2 Fundição em Coquilha de Cobre

Na Fig. 2 abaixo, encontram-se os padrões de DRX da liga (FoFo)₈₈B₈Nb₄ (%at.) para a chapa de espessura de 1,0 mm obtida por fusão em molde de cobre (FMC). Ao analisar os padrões de DRX na Fig. 2, referente à chapa de 1mm solidificada rapidamente em coquilha de cobre observa-se a presença de fases nanocristalinas: Fe- α , Fe- γ , Cr₇C₃ e Fe₂B. Comparada com a fita de *melt-spinning*, a fundição em molde de cobre, que impõe uma taxa de resfriamento (< 10³K/s) muito menor que o MS (10⁶K/s), sendo insuficiente para a amorfização da liga, apenas refinando as fases.



Figura 2. DRX da placa solidificada rapidamente com espessura de 1,0 mm obtida por fusão em coquilha de cobre no forno Discovery® Plasma da liga (FoFo)₈₈B₈Nb₄ (%at).

A Fig. 3 ilustra imagens de MEV em sinal BSE (elétrons retroespalhados) das amostras em formato de chapas com espessuras de 1,0 e 2,0 mm da liga (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₁Cu₁)₈₈Nb₈B₄ processada através de solidificação rápida. Observase nas Fig. 3.a e 3.b, dispersa na matriz uma fase mais clara em comparação com

70° Congresso Anual



as demais fases presentes, infere-se que tal fase seja FeNbB, fase não identificada na DRX nessa liga, (Fig. 2), provavelmente, devido à baixa fração volumétrica na microestrutura, que em torno de 5% está no limite de detecção da DRX. Na Fig. 3.a com e=1 mm (nanocristalina), há um refino maior do que na Fig. 3.b (e=2 mm), onde nota-se que a microestrutura formada é mais grosseira com dendritas micrométricas (mais escuras) em meio a um microconstituinte eutético (mais claro).



Figura 3. Imagens obtidas no MEV em sinal BSE das espessuras de 1,0 e 2,0 mm das amostras em formato de chapas da liga ($Fe_{65}Cr_{17}Mo_2C_{14}Si_1Cu_1$)₈₈Nb₈B₄ processada no forno Discovery[®] Plasma.

3.3 Conformação por Spray

A Fig. 4 mostra os picos presentes nos padrões de DRX indicam a presença de fases cristalinas, já a fase amorfa é indicada pela presença de um halo típico [4-6]. A DRX do depósito (preto) mostra microestrutura próxima à de equilíbrio, com picos de alta intensidade e as seguintes fases cristalinas identificadas: Fe-α, Cr₇C₃, FeNbB e Fe₂B. A região central do deposito coincide com o centro do cone de atomização, favorecendo a concentração de partículas maiores, com coeficiente de transferência de calor e taxas de resfriamento menores [8] retardando a solidificação do deposito, concedendo tempo suficiente para a nucleação e crescimento de fases cristalinas.



Figura 4. DRX do depósito e das quatro (04) faixas granulométricas do pó overspray obtidos por CS.





Figura 5. DSC realizada na extremidade do depósito e no pó overspray na faixa 20 – 45 µm.

As imagens obtidas através da MEV, Figs. 6 a 11, permitiram observar as fases no depósito e a morfologia das partículas de pó, quanto à rugosidade e presenças de fases intermetálicas na superfície. Comparou-se as fases observadas nas imagens obtidas da MEV com as fases identificadas por meio dos difratogramas de DRX. Nota-se a presença de fases no depósito (Figs. 6 e 7), indicando ausência de fase amorfa, confirmando os resultados obtidos através das análises de DRX (Fig. 4) e DSC (Fig. 5). Há duas fases distintas nas Figs. 6 e 7, sendo a matriz de ferrita (Fe- α), e a fase clara referente ao intermetálico FeNbB. Pode-se observar nas imagens de MEV a alta fração de poros (porosidade) na seção transversal do depósito, inerente à CS [4-6].

A ausência de fase amorfa no depósito pode estar vinculada a uma deposição com alta fração de gotas líquidas no substrato, que por sua vez proporcionou uma combinação de tempo e temperatura suficiente para a cristalização das fases [9, 10], evitando a manutenção da fase amorfa. Isto denota também que as taxas de resfriamento impostas na etapa de deposição (10² K/s), menor que fundição em molde cobre, também não são suficientes para a amorfização da liga (Fofo)₈₈Nb₈B₄ (%at).

Em todas as imagens de MEV (Figs. 8 a 11), obtidas dos pós para diferentes faixas de tamanhos, observam-se partículas com superfícies rugosas característica de partículas do pó com fases cristalinas. A fração de partículas do pó com superfície

lisa é inferior à quantidade de superfícies rugosas, principalmente na faixa de 45-106 $\mu m.$



Figura 6. MEV realizada no centro do depósito formado após a CS.



Figura 7. MEV realizada na extremidade do depósito formado após a CS.

As fases claras presentes nas seções transversais de todas as granulometrias do pó são do tipo FeNbB intermetálico, com maior número atômico (Z) devido ao Nb. Nas imagens de MEV do pó com granulometria de 106-180 e >180 μ m (Figs. 8 e 9), são observadas partículas esféricas com satélites e irregulares achatadas (*splats*) com superfície lisa (homogênea) e rugosa (heterogênea), indicando a presença de fases amorfa e cristalinas, respectivamente [4-6]. Os *splats* são formados no impacto das partículas maiores (líquido super-resfriado) com as paredes de aço do fundo da câmara de atomização, sofrendo uma troca de calor extra e, caso abaixo da T_g, gera partículas achatadas (similar a *Splat Cooling*) com superfície lisa (amorfas), indicando maior fração de pó amorfo (Fig. 8), conforme a DRX da faixa >180 μ m (Fig. 4).



Figura 8. MEV realizado no pó *overspray* com granulometria maior que 180 µm, seção transversal e a morfologia superficial do pó.



Figura 9. MEV realizado no pó *overspray* com granulometria entre 106-180 µm, seção transversal e a morfologia superficial do pó.

Nas imagens de MEV do pó com granulometria < 106 μ m (Figs. 10 e 11), são observadas partículas esféricas com superfície lisa (homogênea) e rugosa (heterogênea), indicando a presença de fases amorfa e cristalinas, respectivamente [4-6]. O pó de menor tamanho (20-45 μ m) é a que apresenta maior fração de partículas com superfície lisa, indicando maior fração de pó amorfo (Fig. 11), conforme a DRX.



Figura 10. MEV realizado no pó *overspray* com granulometria entre 45-106 µm, seção transversal e a morfologia superficial do pó.

SSN 1516-392



Figura 11. MEV realizado no pó *overspray* com granulometria entre 20-45 µm, seção transversal e a morfologia superficial do pó.

O ensaio mecânico através de medidas de microdureza Vickers é apresentado na Tabela 1 em relação à liga (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ (%at) obtidas no depósito através de conformação por spray, na região central e na extremidade, após o embutimento da amostra em resina polimérica. Já a Tabela 2 mostra as medidas de microdureza Vickers para as placas fundidas através de molde de cobre (FMC).

Tabela 1: Valores obtidos a partir de ensaio mecânico por microdureza Vickers realizado no depósito após a CS.

	HV ± DP (HV1)							
Centro	1108	1017	1051	1207	1077	1067 ± 58		
	1061	1017	1051	1072	1008			
Extremos	1114	769	1061	1082	1067	1022 ± 131		
	1092	779	1067	1082	1103			
Média geral do Depósito ± Desvio Padrão (HV₁) = 1044 ± 102								

Observa-se que a média obtida de microdureza Vickers nas extremidades (1022±131 HV) é ligeiramente menor que a obtida com a região central (1067±58 HV), mas esta apresenta um menor desvio padrão. Tal fator pode ser explicado pela maior fração de poros nas extremidades (maior fração de partículas sólidas no depósito), já que, com a distribuição das gotas durante a conformação, tem-se uma maior fração de gotas líquidas na região central do substrato, podendo se encontrar no estado líquido ou parcialmente sólido auxiliando no preenchimento dos poros deixados pelas gotas que atingiram primeiramente o substrato, tornando o centro mais denso que os extremos.

Tabela 2. Ensaio mecânico por Microdureza Vickers das espessuras de 1,0 e 2,0 mm obtidas via fusão em Discovery® Plasma da liga (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ (%at.).

Espessuras	Extremidade (1,0 mm)	Centro (2,0 mm)
Media geral ± Desvio Padrão (HV ₁)	1339 ± 61	1483 ± 31

A média geral do ensaio de microdureza Vickers apresentada na Tabela 2 (fundição em molde de cobre) é superior (de 30 a 45% maior) ao resultado apresentado na Tabela 1 (conformação). De acordo com os resultados de microdureza Vickers,



sugere-se que a maior taxa de resfriamento da FMC (10^3 K/s), levou a maior refino das fases de alta dureza formadas (Cr_7C_3 , FeNbB e Fe₂B), do que na CS (10^2 K/s). Comparando os resultados obtidos de microdureza Vickers deste trabalho com a média do ferro fundido branco comercial (~400 HV) observa-se um significativo aumento na dureza de aproximadamente 200% a 345%.

4 CONCLUSÕES

A solidificação rápida da liga (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ (%at.) pelo processo de *melt-spinning* (10⁶ K/s), resultou em estrutura 100% amorfa nas fitas micrométricas e estrutura parcialmente amorfa nos pós *overspray* produzido pelo processo de conformação por spray (10³ – 10⁵ K/s), de diâmetros < 106 µm e >180 µm. O processo de fundição em coquilha de cobre (10³ K/s), e o depósito (10² K/s) formado durante a conformação por spray apresentam microestrutura cristalina refinada, conforme observado nos resultados de DSC, MEV e DRX.

Através das caracterizações realizadas, conclui-se que o sistema de liga considerado no trabalho (Fe₆₅Cr₁₇Mo₂C₁₄Si₂)₈₈B₈Nb₄ (%at.), requer altas taxas de resfriamento para obtenção de fase amorfa, tal condição foi alcançada no processo *melt-spinning* e nos pós *overspray* da CS. A espessura estreita da fita e diâmetro < 106 µm nos pós permitiram a imposição de altas taxas de resfriamento da liga ($\geq 10^5$ K/s).

O depósito obtido por CS e a amostra obtida em fundição por coquilha de cobre não apresentaram fase amorfa em suas estruturas. Entretanto, apresentaram refino da microestrutura e propriedade de microdureza Vickers superior (até 345%) se comparado com o ferro fundido comum, devido a formação de fases intermetálicas (mícrons) de alta dureza (Cr₇C₃, FeNbB e Fe₂B), em meio a matriz de Fe- α (ferrita).

Na conformação por spray, supõe-se que as partículas no estado líquido ou parcialmente líquido (semi-sólido), ao atingirem o substrato, forneceram calor ao depósito, fazendo com que as partículas de estrutura amorfa previamente formadas, atingissem o depósito sendo cristalizadas. Seria necessária uma deposição com parâmetros favorecendo uma alta fração de partículas sólidas, e alta porosidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PPG-CEM e o DEMa/UFSCar, ao IFSP de Catanduva -SP, e à agência financiadora FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo financiamento através do projeto temático Nº 2013/05987-8.

REFERÊNCIAS

- 1 Suryanarayana C, Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Boca Raton: LLC, 2011. Capítulo 2.
- 2 Catto FL, Yonamine T, Kiminami CS, et al. Amorphous phase formation by spray forming of alloys [(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ and Fe₆₆B₃₀Nb₄ modified with Ti. Journal of Alloys and Compounds. 2011;509S: S148–S154.
- 3 Kui HW, Greer AL, Turnbull D. Formation of bulk metallic glass by fluxing. Appl. Phys. Lett. 1984;45:615–616.
- 4 Afonso CRM, Kaufma MJ, Bolfarini C, Botta Filho W, Kiminami CS. Gas Atomization of Nanocrystalline Fe₆₃Nb₁₀Al₄Si₃B₂₀ Alloy, Journal of Metastable and Nanocrystalline Material. 2004; 20-21:175-182.
- 5 Bonavina LF, Bolfarini C, Botta WJ, et al. Microstructural characterization of spray formed Fe₆₆B₃₀Nb₄ alloy. Journal of Alloys and Compounds. 2010;495:417–419.

- 6 Melle AK, Afonso CRM, Bolfarini C, et al. Microestrutura e resistência ao desgaste de aço recoberto com liga amorfizável Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ (%at), produzido por HVOF. 67° Congresso da ABM. 2012.
- 7 Silva CC, Ramos JMB, Machado JPS, et al. 3°Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. 2005.
- 8 Grant PS. Spray Forming. Progress in Materials Science. 1995; 39:497-545.
- 9 Silva AMB. Produção de Recobrimentos Metálicos a partir de Ligas de Ferro Amorfizáveis. 2011. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- 10 Afonso CRM, Bolfarini C, Botta WJ, et al. Spray forming of the glass former Fe₈₃Zr_{3,5}Nb_{3,5}B₉Cu₁ alloy. Mat. Science and Engineering. 2004;375-377:571-576.