

# CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE LIGAS VÍTREAS DO SISTEMA Fe-Nb-B-Y - LIGAS VÍTREAS Á BASE DE FERRO<sup>1</sup>

Amarildo da Silva Junior<sup>2</sup>  
Claudemiro Bolfarini<sup>3</sup>  
Walter José Botta Filho<sup>3</sup>  
Cláudio Shyinti Kiminami<sup>3</sup>  
Conrado Ramos Moreira Afonso<sup>3</sup>

## Resumo

As ligas metálicas vítreas maciças (BMG - *Bulk Metallic Glasses*) a base de Ferro possuem grande interesse devido a excelentes propriedades físicas e químicas tais como alta resistência mecânica, ao desgaste e à corrosão. As ligas formadoras de fase vítrea BMG escolhidas foram as  $Fe_{73-x}Nb_4B_{20+x}Y_3$  ( $x = 0, 3$  e  $6$ ) %at. baseadas em ligas estudadas na literatura. Os lingotes das ligas foram obtidos através de fusão em forno a arco voltaico para depois serem submetidos às rotas de processamento através de solidificação rápida como: "melt-spinning" e fundição em coquilha de cobre na forma de cunha com o intuito de se avaliar a tendência de formação de amorfo (TFA). O objetivo deste projeto de pesquisa é a caracterização microestrutural de ligas formadoras de fase vítrea em grande volume (BMG) do sistema Fe-Nb-B-Y desde a preparação metalográfica, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Serão avaliadas a TFA para os diferentes produtos obtidos com o intuito de se obter ligas à base de Fe com fases e avaliar a influência da adição de Boro nas propriedades das diferentes composições de ligas. Os resultados mostraram que a composição  $Fe_{70}Nb_4B_{23}Y_3$  obteve uma larga dimensão predominante de matriz amorfa até ~ 2 milímetros e  $\Delta T_x$  (intervalo de líquido super-resfriado) muito elevado de 87°C, o que possibilita inferir que a composição limite de Boro benéfica está entre 23 e 26%at ( $x = 3$  e 6%at) para o sistema  $Fe_{73-x}Nb_4B_{20+x}Y_3$  (%at).

**Palavras-chave:** Metais amorfos e nanocristalinos; Ligas vítreas; Microscopia eletrônica de varredura (MEV); Ligas ferrosas; Caracterização microestrutural.

## MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Fe-Nb-B-Y BULK METALLIC GLASSES - Fe-BASED BULK METALLIC GLASSES

### Abstract

Fe-based bulk metallic glasses (BMG) have excellent physical and chemical properties such as high strength, wear and corrosion resistance. Fe-based BMG chosen for this study are:  $Fe_{73-x}Nb_4B_{20+x}Y_3$  ( $x = 0, 3$  e  $6$ ) at.% based in previous studies in literature. Ingots of the alloys were produced through arc melting furnace and then were submitted to different rapid solidification processing routes such as: melt-spinning (MS) and wedge copper mold casting (WMC) with the aim of evaluate the glass forming ability (GFA) of alloys in Fe-Nb-B-Y system. The objective of this work is the microstructural characterization of Fe-based BMG of Fe-Nb-B-Y system in order to find the best composition, since the metallography preparation, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and by using differential scanning calorimetry (DSC). GFA was evaluated for the different products obtained with the aim of obtaining Fe-based alloys with amorphous and/or metastable to evaluate the interference of boron addition in the thermal and mechanical properties of the different alloy compositions. The results showed that the composition  $Fe_{70}Nb_4B_{23}Y_3$  obtained a wide dimension of amorphous predominantly ~ 1 millimeter of WMC sample and  $\Delta T_x$  (supercooled liquid region) very high of 87°C, making it possible to conclude that the composition limits of beneficial boron percentage is between 23 and 26at% ( $x = 3$  and 6at%) to the  $Fe_{73-x}Nb_4B_{20+x}Y_3$  (at%) system.

**Key words:** Amorphous and nanocrystalline metals; Bulk metallic glasses; Scanning electron microscopy (SEM); Fe-based alloy; Microstructural characterization.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando, Depto. de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Prof. Dr., Depto. de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas metálicas vítreas maciças (BMG – “Bulk Metallic Glasses”) a base de ferro (Fe) possuem grande interesse devido a excelentes propriedades físicas e químicas tais como alta resistência mecânica, ao desgaste e á corrosão e é um dos materiais avançados de maior interesse atualmente, devido ao baixo custo do Fe como elemento de liga majoritário.<sup>(1-3)</sup> As ligas formadoras de fase vítrea BMG escolhidas para estudo foram as  $Fe_{73-x}Nb_4B_{20+x}Y_3$  ( $x = 0, 3$  e  $6$  %at.), tornando-se:  $Fe_{73}Nb_4B_{20}Y_3$ ,  $Fe_{70}Nb_4B_{23}Y_3$ ,  $Fe_{67}Nb_4B_{26}Y_3$  (%at.) após estudo da literatura.

### 1.1 Estrutura Amorfa dos Metais

Materiais vítreos (que não são cristalinos) podem apresentar diversos tipos de arranjo atômico podendo ser amorfos se estes não possuírem ordem de longo e nem de médio alcance, e apenas apresentam ordem de curto alcance, ou seja, em sua estrutura os átomos estão organizados de uma forma completamente aleatória conferindo ao material características diferentes daquele de mesma composição química, mas com estrutura cristalina.

A transição de um sólido vítreo para líquido é gradual, não existe uma temperatura fixa, a sua viscosidade vai diminuindo até atingir a de um líquido. Por essa razão, em baixas temperaturas não se fala em temperatura de ebulição e sim em temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que é a temperatura a partir da qual o material já começa a escoar, contudo ainda com uma viscosidade alta o suficiente da ordem de  $10^{14}$  Poise.

Os metais foram por muito tempo associados com estrutura cristalina. Foi só no século XX, na década de 60, que P. Duwez conseguiu obter uma liga metálica de estrutura amorfa. A razão dessa demora é o grau de resfriamento que o metal líquido tem que ser submetido para que não dê tempo do metal cristalizar-se durante a solidificação. A taxa de resfriamento das ligas atualmente mais usadas varia entre  $10^3$ - $10^6$  K/s, pois essa é a faixa que os atuais métodos de processamento conseguem atingir, mas há exceções de ligas que amorfizam com  $10^{-1}$  K/s.

Estima-se que os metais puros necessitem de taxas em torno de  $10^{12}$  K/s para não cristalizar, ou seja, amorfizar. Termodinamicamente, todos os sólidos tendem a uma estrutura cristalina, e se um metal amorfo é obtido, ele não estará em sua forma mais estável, mas, como à temperatura ambiente ele não possui condições cinéticas de cristalizar (levaria um tempo tendendo ao infinito), o estado do metal vítreo é, portanto metaestável. Isto significa que ele está em estado estacionário, podendo permanecer no estado em que se encontra, mesmo não estando na sua condição mais estável, até que um esforço suficientemente grande (combinando tempo e temperatura) o tire dessa condição e o permita retornar à sua configuração atômica mais estável. Nos metais amorfos é comum se definir  $T_x$  como a temperatura de cristalização, e é nesta temperatura em que o metal amorfo inicia o processo de cristalização. A  $T_x$  é dependente da taxa de aquecimento e pode ser detectada com maior precisão utilizando-se maiores taxas de aquecimento (K/min) ao realizar-se uma análise térmica como a calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Na literatura científica sobre os metais amorfos costuma-se dividir duas classes: materiais com estrutura amorfa (onde não há distinção entre  $T_g$  e  $T_x$ ) e onde se evidenciam a  $T_g$  anterior e distinta de  $T_x$  (gerando o  $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) denominando-se de estrutura vítrea, mas ambos possuem apenas ordenamento atômico de curto alcance.<sup>(4)</sup> Os metais vítreos são os mais interessantes no ponto de vista de

processamento uma vez que eles nos permitem realizar uma série de tratamentos térmicos e termomecânicos em temperaturas dentro do  $\Delta T_x$  permitindo obter materiais de propriedades interessantes para diversas aplicações e produtos finamente acabados.<sup>(1)</sup>

## 1.2 Propriedades de Metais Amorfo e Vítreos

Como os metais vítreos têm estrutura amorfa, não existem dentro deles direções ou planos preferenciais. A ausência da periodicidade em sua estrutura acaba protegendo o metal de trincas aumentando assim a sua tenacidade à fratura. O mecanismo de deformação plástica em metais cristalinos é explicado através da movimentação das linhas de discordância, por estas serem defeitos cristalinos, os metais amorfo não as apresentam. Desta maneira, quase não deformam plasticamente e isto representa um sério problema nas aplicações tecnológicas devido à possível fratura catastrófica, mas em compensação possuem alto limite elástico. O que ocorre é uma fratura semelhante à fratura frágil em tensões muito superiores às tensões de escoamento (e até mesmo as tensões limite) de seus correspondentes cristalinos. Em geral, metais amorfo são mais resistentes à corrosão que seus respectivos cristalinos. A ausência de defeitos estruturais lhes confere essa propriedade, é fácil visualizar que contornos de grão, por exemplo, são facilitadores da corrosão.<sup>(1)</sup>

A resistividade elétrica dos metais vítreos é geralmente maior que a do mesmo metal cristalino, pois como os átomos estão desorganizados, uma dificuldade maior é imposta à movimentação dos elétrons pela estrutura.<sup>(3)</sup>

## 1.3 Propriedades das Ligas Vítreas à Base de Ferro

Dentre as melhores propriedades para ligas amorfo à base de Fe, destacam-se os altos limites de resistência e a alta dureza. Quanto aos parâmetros que medem a facilidade de amorfização (TFA) de uma liga metálica, têm-se intervalos de líquido superesfriado altos  $\Delta T_x > 50^\circ\text{C}$ , taxa crítica de resfriamento para a amorfização completa,  $R_c \sim 200 \text{ K/s}$ , temperatura de transição vítrea reduzida,  $T_{rg} = T_g/T_l = 0,6$  e a máxima dimensão da amostra,  $t_{m\acute{a}x} = 4 - 12 \text{ mm}$ , considerando ligas a base de Fe multicomponentes com e sem a adição de terras-raras como o Y.<sup>(1,2)</sup>

Outro fator de destaque nas ligas amorfo de Fe são as propriedades ferromagnéticas moles e duras (ímãs) que abrem boas perspectivas de aplicações como em núcleos de transformadores de distribuição, fontes chaveadas, blindagem magnética, cabeçotes de gravação e reprodução de áudio/vídeo, alarmes antifurto entre outros. As propriedades magnéticas moles ótimas das ligas amorfo e nanocristalinas de Fe podem alcançar altos valores de indução de saturação ( $B_s$ ), baixo campo coercivo ( $H_c$ ), alta permeabilidade relativa máxima ( $\mu_{m\acute{a}x}$ ), baixo coeficiente de magnetoestricção de saturação ( $\lambda_s$ ), alta resistividade elétrica e baixas perdas por histerese. Cabe ressaltar que estas propriedades são superiores às das composições equivalentes cristalinas e à das ligas cristalinas mais comumente utilizadas na indústria como o aço C e as ligas Fe-Si (aços elétricos).<sup>(3,4)</sup>

O objetivo deste trabalho é a caracterização microestrutural de ligas formadoras de fase vítrea em grande volume (BMG) do sistema Fe-Nb-B-Y com o intuito de se obter ligas à base de Fe com da melhor combinação do sistema, e avaliar a influência da adição de boro nas propriedades térmicas das diferentes composições de ligas, como também a tendência de formação de amorfo (TFA).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Elaboração das Ligas Metálicas

Para a elaboração das ligas foram utilizados elementos de alta pureza mesclados com ferro-ligas Fe-B e Fe-Nb comerciais para baratear o custo e se tornar mais viável industrialmente. Foram preparadas cargas de 30 g para cada liga em forno a arco voltaico, massa essa calculada para ser suficiente para a obtenção de fitas de “melt-spinning” e fundição em coquilha de cobre em cunha. A composição da pré-liga Fe-B comercial é de 16,5%B, 0,3%C, 0,57% Si e restante de Fe (%peso), o que confere ao produto final certa porcentagem de impurezas.

Antes da elaboração das ligas, os elementos químicos passaram por uma decapagem química a fim de eliminar camadas de óxido que se formam na superfície. Com exceção do ítrio (Y) que foi previamente lixado, sendo este método suficiente para a remoção da camada de óxido da superfície. Posteriormente à decapagem química, cada elemento foi deixado cinco minutos no equipamento de ultrassom em béquer de vidro contendo acetona, a fim de retirar possíveis gorduras e impurezas remanescentes.

Após secos, os elementos foram então fundidos em forno a arco-elétrico, resultando em um lingote da liga processada. Este então foi levado à cortadeira de precisão e cortado ao meio, para uma parte ser utilizado para ser processada por “melt-spinning” e outra por fundição em coquilha de cobre.

### 2.2 Processamento das Ligas Através de “Melt-Spinning”

Tomando como base de controle da temperatura da liga fundida a temperatura *liquidus* ( $T_l$ ), previamente descoberta com uma análise de DSC de uma amostra do lingote, preparou-se o equipamento de “melt-spinning” (MS) para a produção das fitas.

Foi necessária a limpeza inicial da câmara com álcool etílico e polimento da roda de cobre com Kaol<sup>®</sup>. Em seguida, o cadinho de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) foi limpo com acetona em ultrassom e então foi introduzida a amostra da liga em seu interior. Estando devidamente limpo e conectado no aparelho, fechou-se a câmara e foram feitas alguns ciclos de lavagens da câmara do MS, fazendo vácuo e injetando argônio  $\text{Ar}_{(g)}$ . Depois de três ciclos de lavagens, injetou-se argônio para obter uma atmosfera inerte, de modo a evitar ou minimizar a oxidação da liga (que é extremamente prejudicial à TFA) quando a temperatura estiver aumentando.

Com isso, a liga foi fundida por indução e vazada sobre uma roda de cobre em alta rotação, produzindo assim as fitas desejadas. Os parâmetros utilizados para MS das ligas especificadas na preparação das fitas foram: cadinho com orifício de vazamento de aproximadamente 1,5 mm, sobrepressão de injeção de 200 mbar, velocidade tangencial da roda de 60 Hz e temperatura de sobrequecimento de 150°C acima da  $T_l$  (temperatura *liquidus*) extraída a partir da análise térmica de DSC.

### 2.3 Processamento das Ligas Através de Fundição em Coquilha de Cobre na Forma de Cunha

Para a obtenção de amostras solidificadas rapidamente em forma de cunha, foi utilizado um molde de cobre, que apresenta uma cavidade em forma de cunha a

qual é preenchida com o metal líquido. O molde possui uma cavidade medindo 6x10 mm e uma altura de 70 mm, conforme representado na Figura 1. Esse sistema substitui a roda no interior da câmara do equipamento de “melt-spinning” ou através do equipamento Discovery Plasma<sup>®</sup> por fusão a arco.

No preparo das cunhas foi utilizado aproximadamente 13 g do lingote, previamente submetido a um tratamento em banho de acetona em ultrassom para a retirada de gorduras e impurezas. O cadinho de cobre assim como as coquilhas (moldes) de cobre para amostras em forma de cunha foram decapados com solução de ácido clorídrico para a remoção dos óxidos superficiais que possam a vir interferir na composição ou dificultar a troca de calor entre o metal líquido a ser solidificado e as paredes do molde.

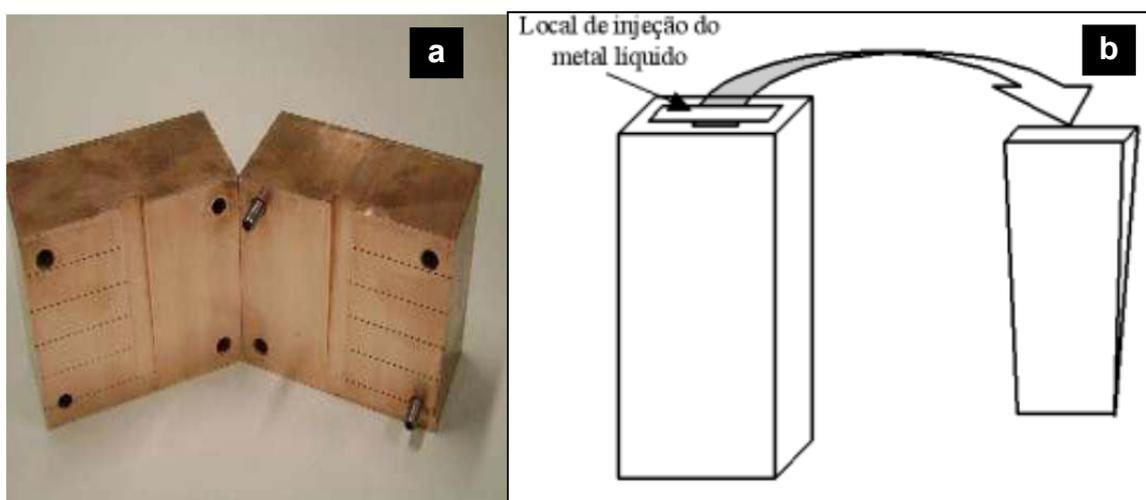


Figura 1. Foto (a) do molde de cobre e ilustração (b) do molde e da cunha.

Após os procedimentos de preparação e limpeza, o lingote foi fundido a arco por plasma de argônio ionizado e vazado dentro do molde em formato de cunha, como desejado, onde foi possível, posteriormente, analisar e caracterizar a microestrutura em diferentes regiões (larguras da cunha) de solidificação.

## 2.4 Preparação metalográfica das amostras

As primeiras frações das amostras em forma de cunha com espessura de 1 mm foram levadas para análise de difração de raios-X (DRX) e depois uma pequena fração de miligramas foi submetida à análise de DSC. Posteriormente, foram embutidas a frio em resina acrílica, lixadas em diferentes granulometrias e polida com alumina 1,0 e 0,3  $\mu\text{m}$  para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

## 2.5 Caracterização das Amostras

As cunhas e as fitas foram caracterizadas por DRX, para isso, a partir da extração de uma fração da ponta da cunha de todas as composições  $\text{Fe}_{73}\text{Nb}_4\text{B}_{20}\text{Y}_3$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ ,  $\text{Fe}_{67}\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$  (%at.), realizando a DRX (Siemens D5005) na parte polida, e após preparação metalográfica das amostras, as cunhas também foram submetidas à análise via MEV Inspect S50 no LCE (laboratório de caracterização estrutural) do DEMa/UFSCar. Já as fitas de MS foram diretamente submetidas para análise sem nenhuma preparação prévia graças à superfície adequada.

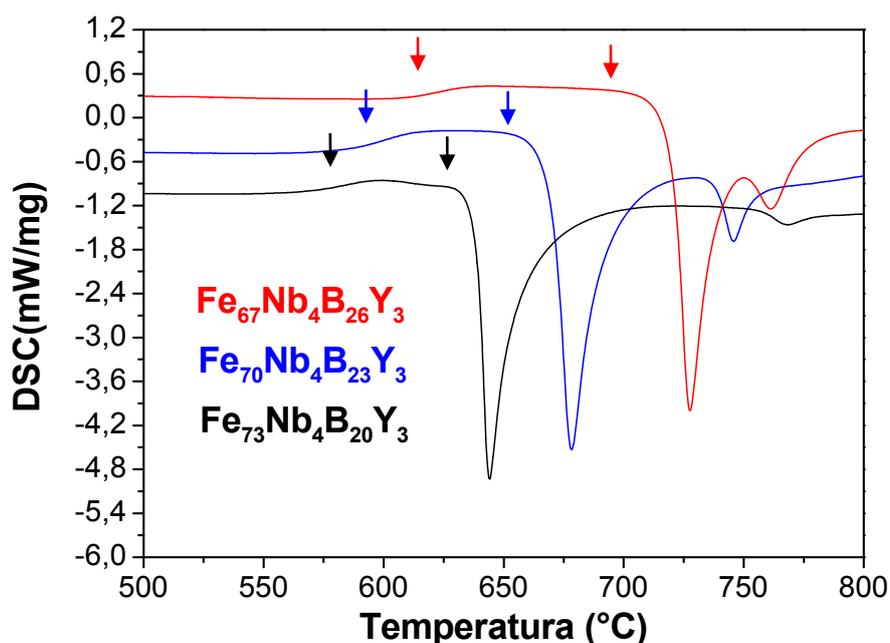
Posteriormente, as pontas das cunhas e as fitas também foram submetidas à análise térmica de DSC (STA 449 F1 Jupiter da Netzsch), para determinação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_x$ ),  $\Delta T_x$ , transição vítrea reduzida ( $T_{rg} = T_x - T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ) e *liquidus* ( $T_l$ ) das ligas.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os curvas de DSC foram obtidas pelo aquecimento das amostras, retiradas das extremidades em forma de cunha, até 800°C com uma taxa de 40K/min e estão apresentados na Figura 2.

Observa-se uma nítida transição vítrea,  $T_g$ , caracterizada por ser uma transição endotérmica com variação de  $c_p$  (capacidade calorífica) da liga na qual há certo rearranjo atômico e uma diminuição significativa na viscosidade mantendo-se a estrutura amorfa, identificada como uma mudança de patamar na linha base. Logo após, observa-se uma temperatura de cristalização,  $T_x$ , caracterizada pela transição de um estado de menor energia (cristalino) e maior estabilidade termodinâmica, que corresponde a picos exotérmicos acentuados nas curvas.

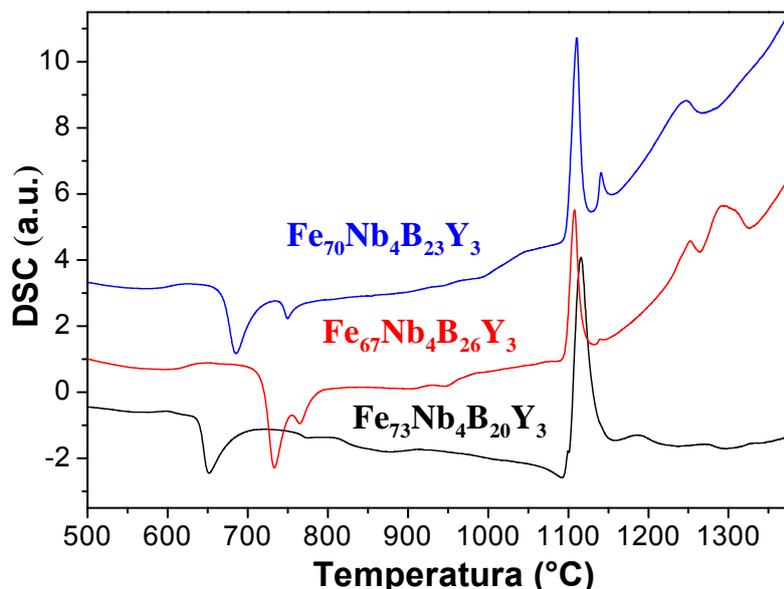


**Figura 2.** Curvas de DSC das amostras Fe<sub>73</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>20</sub>Y<sub>3</sub>, Fe<sub>70</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>23</sub>Y<sub>3</sub>, Fe<sub>67</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>26</sub>Y<sub>3</sub> (%at) processadas por fundição em coquilha de cobre com formato de cunha.

Os valores de  $T_g$  estimados foram de 581, 569 e 605°C, enquanto os valores de  $T_x$  foram de 665°C, 636°C e 715°C, para Fe<sub>73</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>20</sub>Y<sub>3</sub>, Fe<sub>70</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>23</sub>Y<sub>3</sub>, Fe<sub>67</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>26</sub>Y<sub>3</sub> (%at.) respectivamente. Desta maneira, os intervalos de líquido super-resfriado foram determinados como  $\Delta T_x = 67^\circ\text{C}$ ,  $84^\circ\text{C}$  e  $110^\circ\text{C}$ , respectivamente, para as ligas vítreas Fe<sub>73-x</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>20+x</sub>Y<sub>3</sub> com  $x = 0, 3$  e  $6\%$ at. Resultados estes que mostram grande tendência de formação de amorfo (TFA) para essas ligas vítreas à base de Fe.

Já a Figura 3 se refere às curvas de DSC obtidas pelas fitas processadas por “melt-spinning” até 1.400°C, onde foi possível identificar a  $T_l = 1.270^\circ\text{C}$ ,  $1.296^\circ\text{C}$  e  $1.328^\circ\text{C}$  para as ligas Fe<sub>73-x</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>20+x</sub>Y<sub>3</sub> com  $x = 0, 3$  e  $6\%$ at, respectivamente. Foram calculados também  $T_{rg} = 0,545$ ,  $0,544$  e  $0,550$  e parâmetro  $\gamma = T_x/(T_g+T_l)$  de  $0,381$ ,

0,388 e 0,399 para  $Fe_{73-x}Nb_4B_{20+x}Y_3$  com  $x = 0, 3$  e  $6\%$ at, respectivamente, denotando uma tendência de aumento dos parâmetros com o aumento de B na liga. O obtenção de ligas com valor elevado de  $\Delta T_x$  de 67 a  $110^\circ C$  denota que as ligas  $Fe_{73-x}Nb_4B_{20+x}Y_3$  são adequadas para o processamento termomecânico a quente como no caso de consolidação de peças de milímetro a centímetros de diâmetro à morno de pós amorfos ou vítreos obtidos através de atomização à gás ou “overspray powder” produzido pela conformação por spray.<sup>(5)</sup>



**Figura 3.** Curvas de DSC das amostras  $Fe_{73}Nb_4B_{20}Y_3$ ,  $Fe_{70}Nb_4B_{23}Y_3$ ,  $Fe_{67}Nb_4B_{26}Y_3$  (%at) processadas por melt-spinning.

O resultado de  $\Delta T_x = 110^\circ C$  para a composição  $Fe_{67}Nb_4B_{26}Y_3$  (%at) sugere uma grande TFA (Tendência de Formação de Amorfo) destas ligas, se mostrando um valor muito elevado em comparação com os obtidos na literatura,<sup>(6,7)</sup> inclusive de outras composições também a base de Fe, ilustrados na Tabela 1. Altos valores de microdureza Vickers de 982, 1.080, 1.020 HV são mostrados também na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resumo das propriedades térmicas de ligas Fe-Nb-B-Y: Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de cristalização ( $T_x$ ), de líquido super-resfriado ( $\Delta T_x = T_g - T_x$ ), e de transição vítrea reduzida ( $T_{rg} = T_g/T_1$ ), o parâmetro  $\gamma = T_x/(T_g+T_1)$  das fitas MS e dureza Vickers (HV) para ligas a base de Fe processadas por fundição em coquilha de cobre.

Alloy (at%)	DD(mm)	$TT_g(K)$	$TT_x(K)$	$TT_l(K)$	$\Delta\Delta T_x(K)$	$TT_{rg}$	$\gamma$	HHV	RRef
$Fe_{66}Nb_4B_{30}$	<0.5	9908	9932	11530	224	00.593	00.382	9988	[(6)]
$Fe_{73}Nb_4B_{20}Y_3$	00.7	8842	9909	11543	667	00.545	0.381	9980	Peste
$Fe_{70}Nb_4B_{23}Y_3$	22.0	8854	9938	11569	884	00.544	00.387	11082	Peste
$Fe_{67}Nb_4B_{26}Y_3$	11.0	8878	9988	11601	1110	00.548	00.399	11020	Peste
$Fe_{43}Co_{29}B_{19}Si_5Nb_4$	22.0	8804	8852	11372	448	00.586	00.392	11060	[(7)]

### 3.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas apresentados na Figura 4, foram obtidos por DRX em uma região à aproximadamente 5 mm a partir da ponta das 3 amostras em cunha processadas

por fundição em coquilha de cobre e em espessura aproximada de 1 mm, que correspondem a mesma espessura das amostras utilizadas no DSC. Nota-se que todas as amostras apresentam um halo largo característico da estrutura amorfa, com exceção da composição  $\text{Fe}_{67}\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$  que apresenta picos de pequena intensidade, que correspondem a fases cristalinas indicadas.

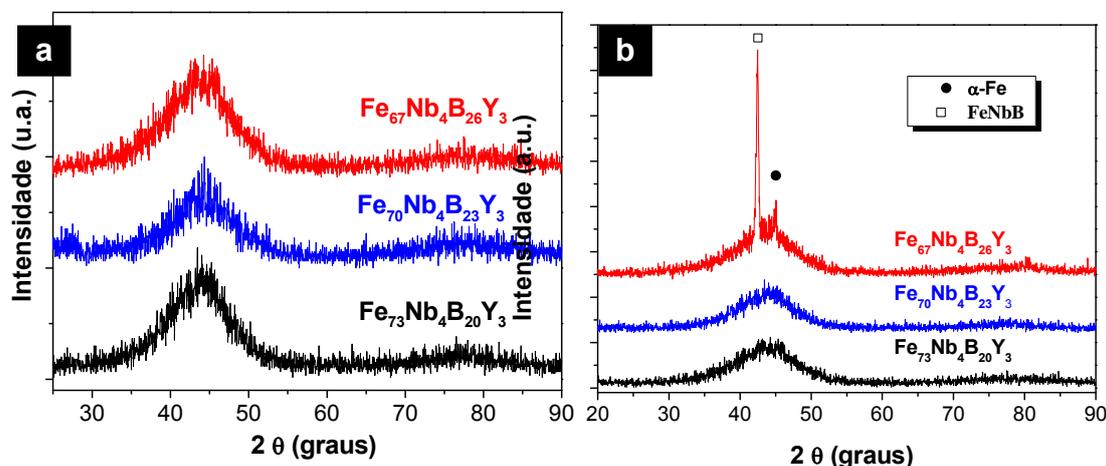


Figura 4. Padrões de DRX das amostras de  $\text{Fe}_{73}\text{Nb}_4\text{B}_{20}\text{Y}_3$ ,  $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ ,  $\text{Fe}_{67}\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$  (%at) processadas por (a) “melt-spinning” e por (b) fundição em coquilha de cobre.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV vem a complementar as análises de DSC e DRX, no que se refere à caracterização de ligas vítreas. Isso se deve ao fato de que as análises anteriormente expostas apresentarem certas restrições, como por exemplo, a análise de DRX que limita a detecção de fases cristalinas para uma quantidade mínima de 5% em fração volumétrica, ou em tamanhos nanométricos reduzidos.

Na Figura 5, pode-se observar que a composição com menor teor de B ( $\text{Fe}_{73}\text{Nb}_4\text{B}_{20}\text{Y}_3$ ), apresenta uma maior região completamente amorfa chegando até uma espessura de 2 milímetros, o que indica uma alta TFA. Já considerando as outras duas composições ( $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$ ,  $\text{Fe}_{67}\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$ ), apesar do aparecimento de fases cristalinas, sabe-se que a adição de ítrio (Y) a ligas ferrosas vítreas leva à captura do oxigênio do sistema devido à sua alta reatividade. Dependendo da composição da liga e nível de oxigênio contido, precipita o excesso de oxigênio na forma de inclusões nano ou micrométricas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Por outro lado, a matriz amorfa remanescente fica com teor de oxigênio reduzido e com alta TFA também.

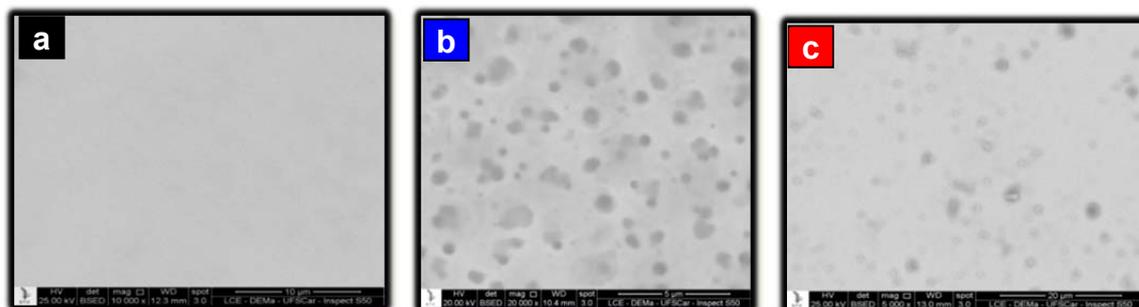


Figura 5. Micrografias obtidas por MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) das cunhas (a)  $\text{Fe}_{73}\text{Nb}_4\text{B}_{20}\text{Y}_3$  (%at) com ampliação de 10.000x totalmente amorfa; Em detalhe em (b)  $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_4\text{B}_{23}\text{Y}_3$  e em (c)  $\text{Fe}_{67}\text{Nb}_4\text{B}_{26}\text{Y}_3$  com fases cristalinas evidentes na forma de inclusões de óxido de ítrio.

## 4 CONCLUSÃO

Todas as composições das ligas  $Fe_{73-x}Nb_4B_{20+x}Y_3$  ( $x = 0, 3$  e  $6\%$ at), mostraram ótimos resultados quanto à amorfização, tanto no processamento por fundição em coquilha de cobre na forma de cunha, quanto através de fitas produzidas por “melt-spinning”. O maior valor de intervalo de líquido super-resfriado  $\Delta T_x = 110^\circ C$  foi obtido pela liga metálica vítrea  $Fe_{67}Nb_4B_{26}Y_3$  (%at) com maior teor de B. Já a liga metálica vítrea  $Fe_{70}Nb_4B_{23}Y_3$  (%at) com teor de B intermediário mostrou o melhor resultados de TFA com máxima dimensão amorfa de 2 mm nas amostras processadas por fundição em coquilha de cobre e  $\Delta T_x = 84^\circ C$ . As ligas metálicas vítreas de grande volume  $Fe_{73-x}Nb_4B_{20+x}Y_3$  ( $x = 0, 3, 6\%$ at) processadas através de solidificação rápida mostraram estrutura totalmente amorfa, enquanto as processadas por fundição em coquilha de cobre mostraram alta TFA, com altos valores de  $\Delta T_x$  e boas perspectivas tecnológicas de processamento termomecânico à quente através da consolidação à morno (em uma T dentro do intervalo de  $\Delta T_x$ ) na forma de peças milimétricas ou de centímetros de diâmetro a partir de pós amorfos.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Solidificação (LabSolid) do DEMa/UFSCar, ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) pelo suporte nas análises de microscopia eletrônica, e à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo suporte financeiro através do Projeto Temático n<sup>o</sup>: 2005/59594-0 e da bolsa de Iniciação Científica n<sup>o</sup>: 2011/02073-0.

## REFERÊNCIAS

- 1 INOUE, A., Bulk Amorphous Alloys - Practical Characteristics and Applications, Materials Science Foundations 6, In: **Trans Tech Publications** (<http://www.ttp.net>), Switzerland, 1999.
- 2 SONG, D.S. KIM, J.-H., FLEURY, E., KIM, W.T., KIM, D.H., Synthesis of ferromagnetic Fe-based bulk glassy alloys in the Fe-Nb-B-Y system, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 389, p. 159-164, 2005.
- 3 ANANTHARAMAM, T.R. SURYANARAYA, C. Rapidly Solidified Metals – A Technological Overview, **Trans Tech Publications**, 1987, Cap.3: “Metallic Glasses”.
- 4 AFONSO, C.R.M., BOLFARINI, C., BOTTA, W.J., KIMINAMI, C.K. Conformação por Spray de Ligas Amorfizáveis a Base de Fe com Características de Magneto Mole, Tese de Doutorado, PPG-CEM/UFSCar, 2004.
- 5 L. F. BONAVINA, C. BOLFARINI, W.J. BOTTA F., E. R. D’ALMEIDA, C.K. KIMINAMI, Microstructural characterization of spray formed  $Fe_{66}B_{30}Nb_4$  alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, p. 417–419, 2010.
- 6 C. T. RIOS, C.R.M. AFONSO, C. BOLFARINI, W.J. BOTTA, C.S. KIMINAMI, **Materials Science Forum**, v.691, p.23-6, 2011.
- 7 F L CATTO, T YONAMINE, C S KIMINAMI, C R M AFONSO, W J BOTTA, C BOLFARINI: **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, p.S148-54, 2011.