

SEÇÃO ISOTÉRMICA DO SISTEMA CO-SI-B A 1000°C ¹

Maria Ismênia Sodero Toledo Faria²

Gilberto Carvalho Coelho³

Carlos Ângelo Nunes³

Roberto Ribeiro de Aveliz⁴

Resumo

Este trabalho apresenta a seção isotérmica do sistema Co-Si-B a 1000°C, estabelecida através do estudo experimental das relações de fases deste sistema na região rica em Co. A metodologia adotada consistiu de (i) produção de ligas por fusão a arco a partir de Co, Si e B de alta pureza; (ii) tratamento térmico das ligas produzidas a 1000°C por 240h sob atmosfera de argônio; (iii) caracterização microestrutural das ligas após tratamento térmico via Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e microanálise eletrônica (WDS). Os resultados experimentais obtidos indicam (i) a presença de 6 campos trifásicos (ii) a presença de uma fase ternária (61%at. Co, 15%at. B e 23%at. Si), que está em equilíbrio com as fases Co₂B, CoB, Co₂Si e CoSi; (iii) os resultados de EDS indicam uma baixa solubilidade de boro nos silicetos e também uma baixa solubilidade de silício nos boretos; (iv) os resultados de EDS indicam uma alta solubilidade de Si no Co_{ss} (≈ 7%at Si).

Palavras-chave: Sistema Co-Si-B; Diagrama de fases; Seção isotérmica.

ISOTHERMAL SECTION OF CO-SI-B SYSTEM AT 1000°C

Abstract

In this work the isothermal section of the Co-Si-B system in the Co-rich region has been established based on microstructural characterization of arc-melted and heat treated alloys through X-rays diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The alloys of different compositions were prepared by arc melting Co (min. 99.97%), Si (min.99.99%) and B (min. 99.5%) under argon atmosphere in water-cooled copper crucible with nonconsumable tungsten electrode and titanium getter. All alloys were heat-treated at 1000°C for 240h. The principal results are: (i) six three-phase equilibria were observed; (ii) the ternary compound (61%at. Co, 15%at. B e 23%at. Si) was observed.; (iii) the EDX results have indicated low solubility of B in silicates and the low solubility of Si in borides; (iv) the EDX results have indicated high solubility of Si in Co_{ss} (≈ 7%at Si).

Key words: Co-Si-B system; Phase diagram.

¹ *Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ*

² *Pós Doutoranda do Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Química de Lorena - DEMAR – FAENQUIL.*

³ *Professor do Departamento de Engenharia de Materiais – Faculdade de Engenharia Química de Lorena - DEMAR – FAENQUIL.*

⁴ *Professor do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica – Rio de Janeiro*

INTRODUÇÃO

O sistema Co-Si-B apresenta um elevado potencial para o desenvolvimento de materiais magnéticos. Na última década houve um grande aumento do interesse por materiais magnéticos ricos em Co. As ligas apresentam excelentes propriedades magnéticas, tais como: alta saturação de magnetização, alta permeabilidade e baixa coercividade.⁽¹⁾ Tais propriedades permitem a sua aplicação em dispositivos eletrônicos e núcleos de máquinas elétricas.⁽²⁾ As principais ligas contendo Co utilizadas são ligas amorfas após solidificação rápida, que passam, em seguida, por tratamentos de cristalização controlada. Desta forma, é de fundamental importância o conhecimento das relações de equilíbrio de fases neste sistema.

A **Figura 1** mostra a seção isotérmica a 1000°C do sistema Co-Si-B proposta por Aronsson e Lundgren.⁽³⁾ Estes autores estudaram o sistema na região rica em Co através da caracterização de ligas preparadas a partir de Co (99,2% de pureza), Si (99,9% de pureza) e B (99% de pureza) via fusão a arco e sinterização. Os autores sugeriram a presença de uma fase ternária $Co_{4,7}Si_2B$. As linhas tracejadas nesta seção indicam incertezas referentes às relações de fases naquela região. Não se observa nesta seção nenhuma referência à fase ϵCo , a qual é relatada como estável a 1000°C na versão atualmente aceita do diagrama Co-Si.⁽⁴⁾

A **Figura 2** apresenta a seção isotérmica para o sistema Co-Si-B a 800°C proposta por Chaban e Kuzma.⁽⁵⁾ A seção foi obtida através da caracterização por difração de raios X de ligas preparadas a partir de Co (99,9% de pureza), Si (99,9 % de pureza) e B (99,3% de pureza) na forma de pó e tratadas termicamente em cápsulas de quartzo a uma temperatura de 800°C por 600h. Os estudos realizados confirmaram os resultados obtidos por Aronsson e Lundgren,⁽³⁾ na região rica em Co, e permitiram a proposta de uma seção englobando a região de menor composição de Co.

Omori e Hashimoto⁽⁶⁾ estudaram a seção isotérmica a 1000°C do sistema Co-Si-B. As ligas foram preparadas a partir de pó de Co (99,5% de pureza), B (97% de pureza) e Si de elevada pureza, por sinterização a 1000°C por 1000h e caracterizadas por microscopia ótica e difração de raios-X. Não foi encontrada nenhuma fase ternária na faixa de composição estudada por estes autores. Os autores propuseram a presença de um campo bifásico formado por Co e Co_2B . O limite do campo trifásico $\alpha Co + \epsilon Co + Co_2B$ não pode ser determinado, por isto as linhas pontilhadas na Figura 3.

Uma outra seção isotérmica do sistema Co-Si-B a 1200°C, obtida por otimização termodinâmica, foi reportada por Maex et al.⁽⁷⁾ que estudaram a utilização de diagramas ternários como ferramenta para o estudo do processo de metalização de filmes finos. Os resultados experimentais obtidos por eles estavam de acordo com o previsto pelo diagrama de fase mostrado na Figura 4. Não foi encontrada nenhuma fase ternária na seção apresentada pelos autores.

Para a obtenção da seção isotérmica a 1000°C apresentada neste trabalho foi realizada inicialmente uma reavaliação sistemática dos binários Co-B e Co-Si por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.⁽⁸⁻¹⁰⁾ Esta seção foi construída com base nos resultados experimentais obtidos via fusão a arco a partir de Co, Si e B de alta pureza e tratamento térmico a 1000°C sob atmosfera de argônio.

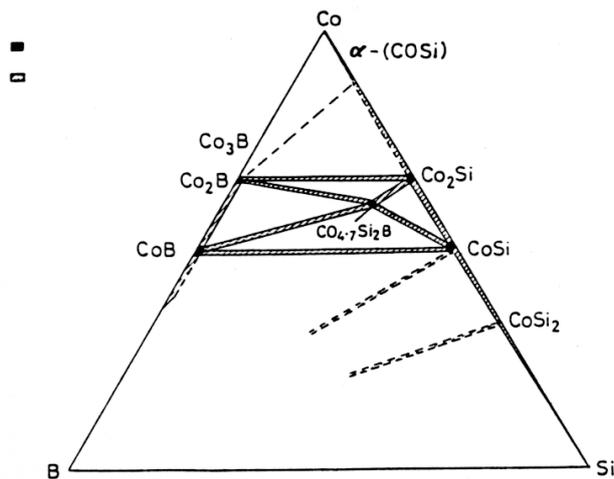


Figura 1. Seção isotérmica do sistema Co-Si-B a 1000°C.⁽³⁾

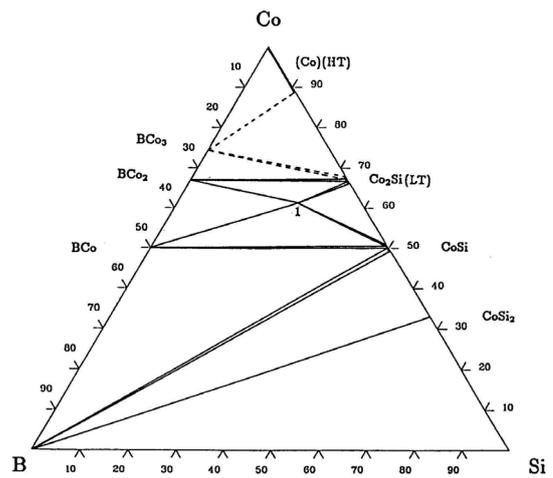


Figura 2. Seção isotérmica do sistema Co-Si-B a 800°C.⁽⁵⁾

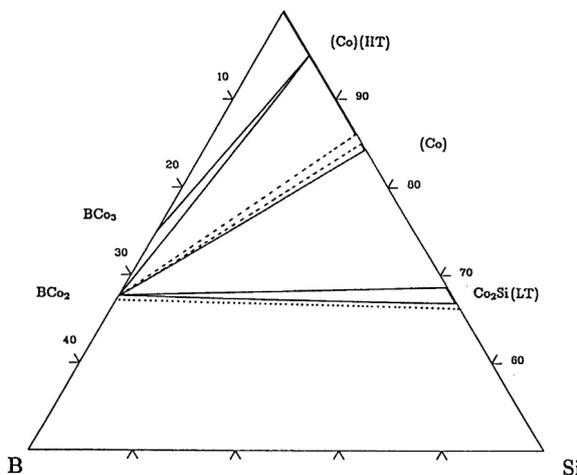


Figura 3-Seção isotérmica do sistema Co-Si-B (<35%at)-Si(<35%at) a 1000°C.⁽⁶⁾

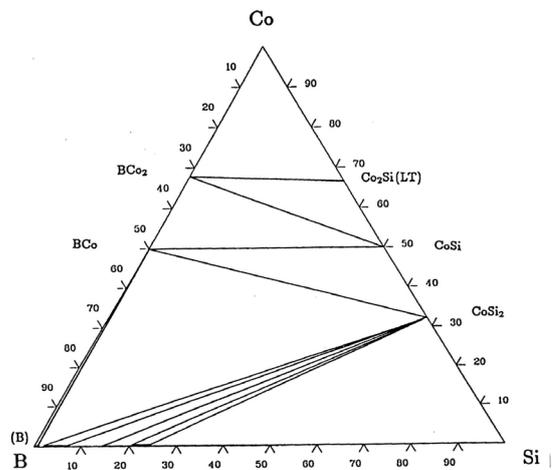


Figura 4- Seção isotérmica do sistema Co-Si-B a 1200°C.⁽⁷⁾

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparação das Ligas por Fusão a Arco

As matérias primas utilizadas foram Co (min. 99,97%), Si (min. 99,999%) e B (min. 99,5%). As massas necessárias para a obtenção das ligas foram pesadas em uma balança analítica com precisão de 0,0001g. As amostras foram fundidas em um forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio, em cadinho de cobre refrigerado a água sob atmosfera de argônio e *getter* de titânio. Cada amostra foi fundida de 3 a 4 vezes para garantir a homogeneidade composicional. As amostras, de aproximadamente 3g, foram pesadas antes e após a fusão e as perdas foram calculadas. As composições (%at.) das ligas utilizadas para a determinação da seção isotérmica são apresentadas na

Figura 5. A perda de massa calculada para cada uma das ligas foi menor do que 1%.

Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tubular (alumina) com elementos resistivos de MoSi_2 . As amostras foram encapsuladas sob argônio em tubo de quartzo e tratadas termicamente a 1000°C por 240 h. Após o tratamento as ligas foram bruscamente resfriadas em água.

Caracterização Via MEV e DRX

Após a fusão, as ligas foram cortadas longitudinalmente e transversalmente em relação à base do botão, utilizando-se um disco de corte diamantado. A preparação metalográfica consistiu no embutimento a quente com resina fenólica, e no lixamento com lixas a base de SiC , na seqüência 400, 600, 800, 1200, 2400. Depois de lixadas as amostras foram polidas, utilizando-se uma suspensão de sílica coloidal (OP-S).

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca LEO modelo 1450VP, foi utilizado para obtenção das imagens utilizando 20kV de tensão de aceleração e modo de elétrons retroespalhados (BSE) das amostras no estado bruto de fusão e tratadas termicamente. Microanálise eletrônica por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), adotando padrão eletrônico interno, foi utilizada como técnica auxiliar para identificação das fases presentes. A técnica de Espectroscopia de Raios-X por comprimento de onda (WDS) foi utilizada para a microanálise quantitativa (teores de Co, Si e B). Para a análise do Co utilizou-se a linha espectral $K\alpha$ com cristal LiF , para a análise do Si utilizou-se a linha espectral $K\alpha$ com cristal PET e para a análise de B utilizou-se linha espectral $K\alpha$ com cristal LSM-200; foram utilizados padrões de Co, Si e B puros; as análises de WDS foram realizadas com tensão de aceleração de 10kV e corrente de 15nA. Foi utilizado o programa INCA-wavy para a realização das microanálises. A caracterização por DRX foi feita em amostras na forma de pó. As fases presentes foram identificadas por simulação do espectro de difração utilizando o programa Powder Cell⁽¹¹⁾ e as informações cristalográficas reportadas por Villars e Calvert.⁽¹²⁾

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos resultados obtidos por MEV/EDS/WDS e de DRX destas ligas permitiu a determinação da seção isotérmica parcial do sistema Co-Si-B a 1000°C . A

Figura 5 apresenta a seção isotérmica proposta neste trabalho, na qual as composições globais das ligas utilizadas estão indicadas pelo número da liga.

A seguir serão apresentadas as micrografias das ligas utilizadas para a construção da seção isotérmica. Pode ser observado que as amostras apresentaram uma importante modificação microestrutural do estado bruto de fusão para o após tratamento térmico sugerindo que as condições de equilíbrio foram atingidas.

A **Figura 6** apresenta as micrografias da amostra $62,5\text{Co}25\text{Si}12,5\text{B}$ (liga 1) no estado bruto de fusão e tratada termicamente. A análise desta liga indica a existência de três fases na sua microestrutura, tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada. Estas fases foram identificadas por MEV (EDS/WDS) e DRX como Co_2Si , Co_2B e $\text{Co}_5\text{Si}_2\text{B}$.

A **Figura 7** apresenta as micrografias da amostra $64\text{Co}24\text{Si}12\text{B}$ (liga 5) no estado bruto de fusão e tratada termicamente. A análise desta liga indica a existência de três fases na sua microestrutura, tanto na amostra no estado bruto de

por MEV(EDS/WDS) e DRX como CoB , Co_2B e $\text{Co}_5\text{Si}_2\text{B}$. É possível definir a existência do campo trifásico $\text{CoB} + \text{Co}_2\text{B} + \text{Co}_5\text{Si}_2\text{B}$ a 1000°C .

A **Figura 11** apresenta as micrografias das amostra 70Co10Si20B (liga 19) no estado bruto de fusão e tratada termicamente. A análise desta liga indica a existência de três fases na sua microestrutura, tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada. Estas fases foram identificadas por microscopia eletrônica MEV(EDS/WDS) como Co , Co_2B e Co_2Si . Deste modo é possível definir a existência do campo trifásico $\text{Co} + \text{Co}_2\text{B} + \text{Co}_2\text{Si}$ a 1000°C .

A **Figura 12** apresenta as micrografias da amostra 87Co10Si3B (liga 27) no estado bruto de fusão e tratada termicamente. A análise desta liga indica a existência de duas fases na sua microestrutura, tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada. A análise da liga por microscopia eletrônica MEV(EDS/WDS) e DRX permite concluir que ela é formada por duas fases Co_3B e Co_{ss} . Fica, portanto, estabelecida a existência do campo bifásico $\text{Co} + \text{Co}_3\text{B}$. Pode-se observar que todo o Si presente na liga está contido na solução sólida de cobalto. O valor medido de silício para esta fase é de 7,4%at Si.

A **Figura 13** apresenta as micrografias da amostra 76Co4Si20B (liga 29) no estado bruto de fusão e tratada termicamente. A análise desta liga indica que a existência de duas fases na sua microestrutura, tanto na amostra no estado bruto de fusão como na amostra tratada. Estas fases foram identificadas por MEV (EDS/WDS) e DRX como Co_2B e Co_{ss} . Nota-se que o silício presente na liga está contido na fase Co_{ss} , pois o teor de Si medido na solução sólida foi de 5,4%at Si e não foi detectada a presença de Si no boreto. Com os resultados obtidos para esta liga pode-se confirmar a existência do campo $\text{Co}_{\text{ss}} + \text{Co}_2\text{B}$.

Com a existência dos campos bifásicos $\text{Co}_{\text{ss}} + \text{Co}_3\text{B}$ e $\text{Co}_{\text{ss}} + \text{Co}_2\text{B}$, fica estabelecido o campo trifásico $\text{Co}_{\text{ss}} + \text{Co}_2\text{B} + \text{Co}_3\text{B}$.

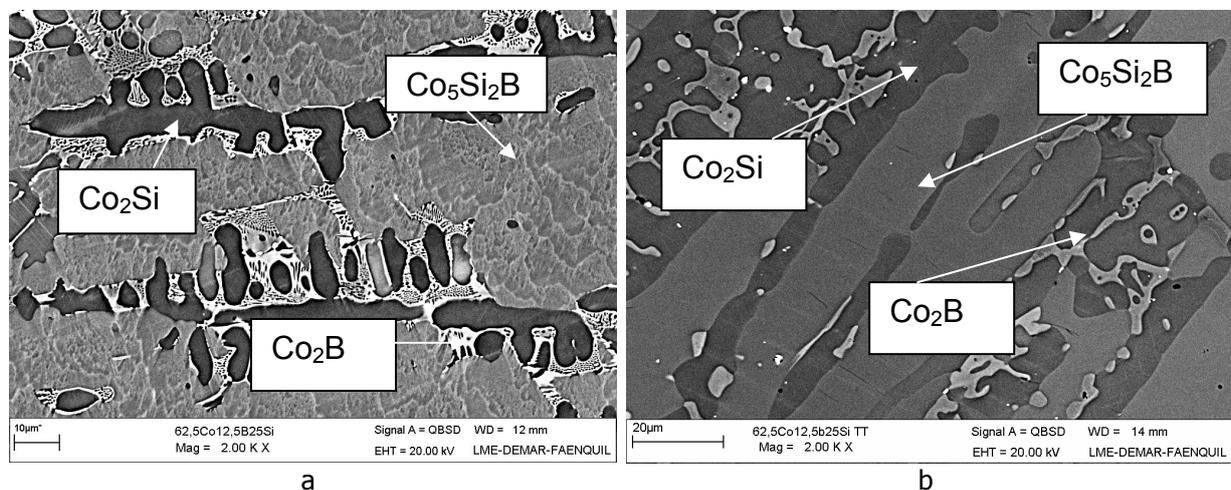


Figura 6. Micrografia da liga 62,5Co25Si12,5B no estado bruto de fusão (a) e tratada termicamente a 1000°C por 240h.(b)

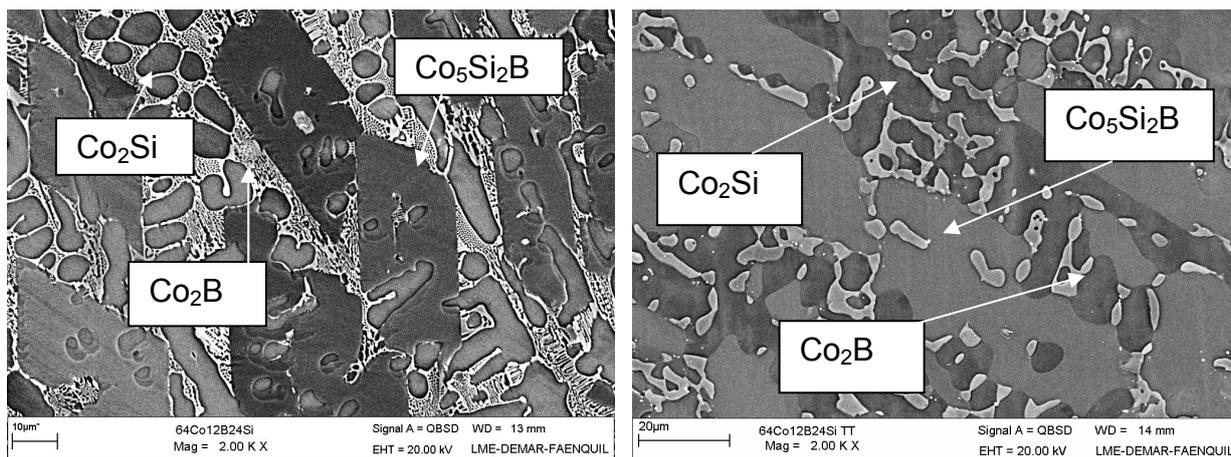


Figura 7. Micrografia da liga 64Co24Si12B no estado bruto de fusão (a) e tratada termicamente a 1000°C por 240h.(b)

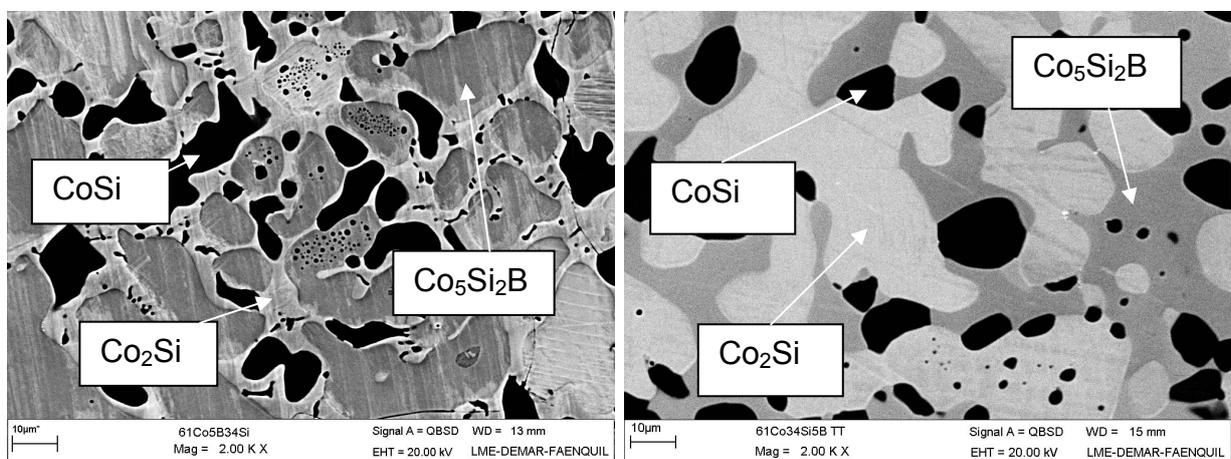


Figura 8. Micrografia da liga 61Co34Si5B no estado bruto de fusão (a) e tratada termicamente a 1000°C por 240h.(b)

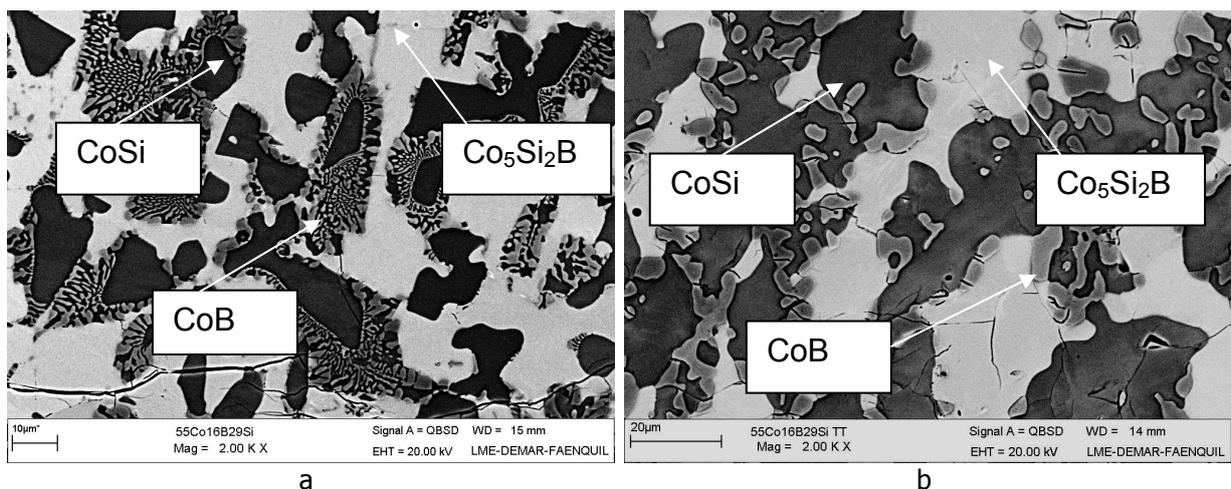


Figura 9. Micrografia da liga 55Co29Si16B no estado bruto de fusão (a) e tratada termicamente a 1000°C por 240h.(b)

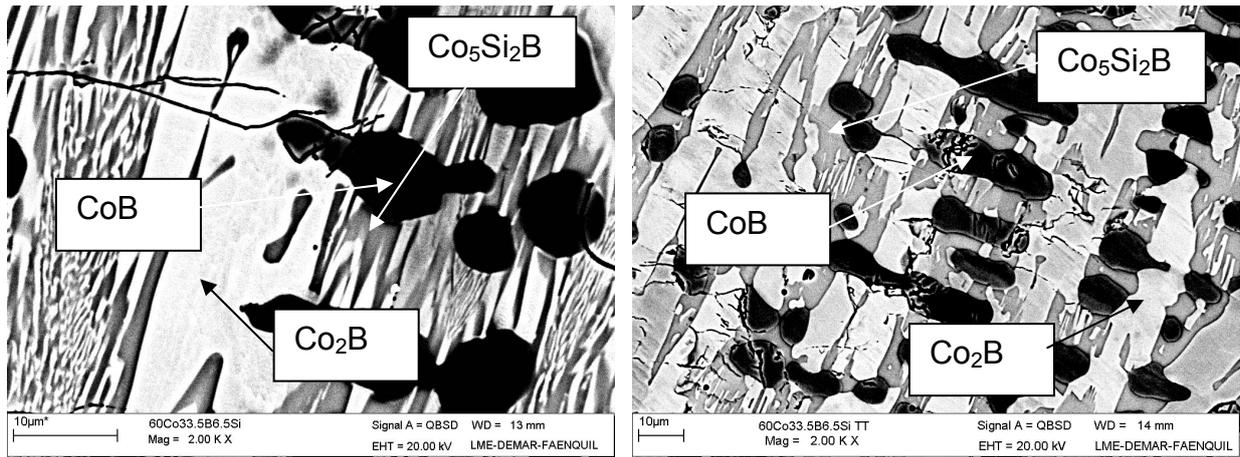


Figura 10. Micrografia da liga 60Co6,5Si33,5B no estado bruto de fusão (a) e tratada termicamente a 1000°C por 240h.(b)

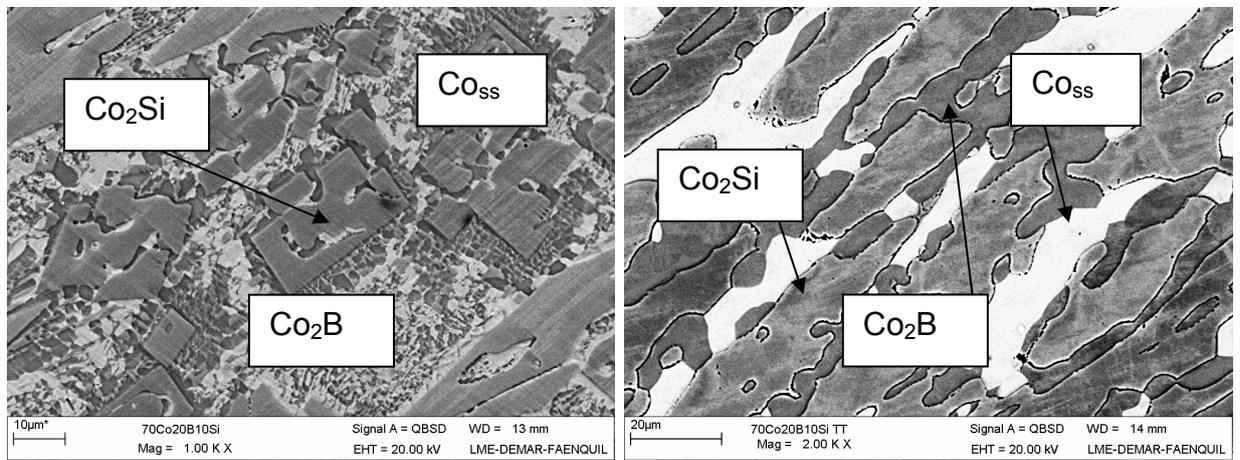


Figura 11. Micrografia da liga 70Co10Si20B (a) no estado bruto de fusão (b) tratada termicamente a 1000°C por 240h.(b)

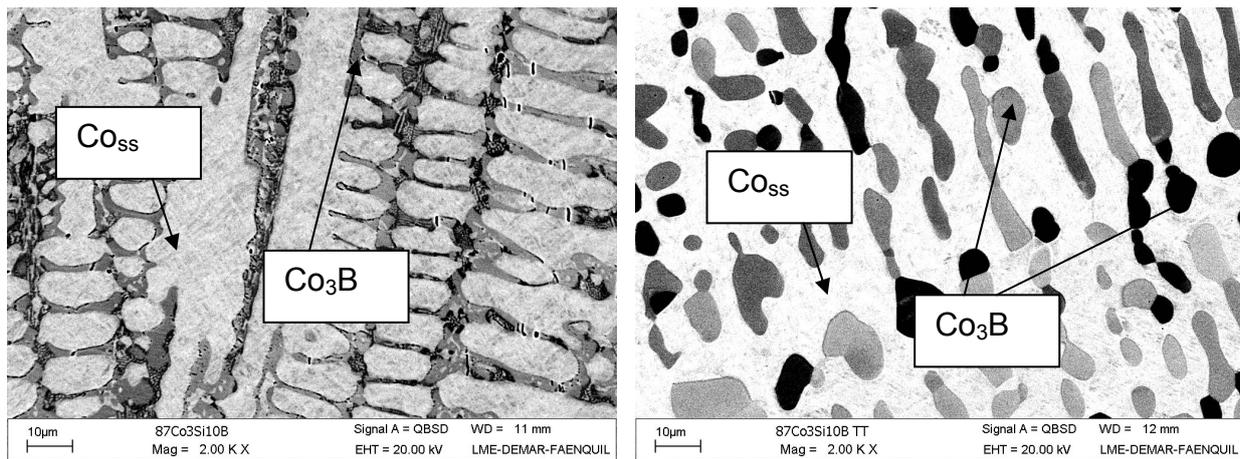


Figura 12. Micrografia da liga 87Co10Si3B no estado bruto de fusão (a) e tratada termicamente a 1000°C por 240h.(b)

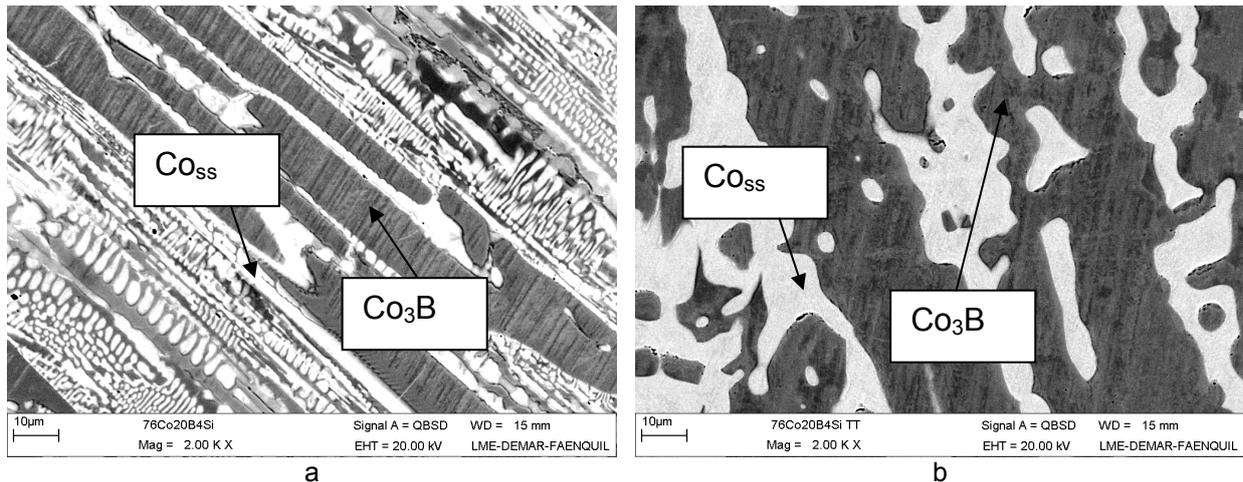


Figura 13. Micrografia da liga 76Co4Si20B no estado bruto de fusão (a) e tratada termicamente a 1000°C por 240h.(b)

CONCLUSÃO

A análise dos resultados encontrados indica uma concordância com os estudos realizados por Aronsson e Lundgren,⁽³⁾ Figura 2 e Omori e Hashimoto,⁽⁶⁾ em cada uma das faixas de composição estudadas por estes autores.

Com os resultados experimentais obtidos para o estudo seção isotérmica parcial do sistema Co-Si-B a 1000°C, pode-se concluir:

- 1 foi encontrada uma fase ternária, cuja composição medida por WDS, de, aproximadamente, 61%atCo, 15%atB e 23%at Si em equilíbrio com as fases Co_2B , CoB , Co_2Si e CoSi .
- 2 não foi encontrado os campos trifásicos $\text{Co}_2\text{Si}+\text{Co}_2\text{B}+\text{Co}_3\text{B}$ e $\text{Co}_2\text{Si}+\text{Co}+\text{Co}_3\text{B}$, propostos por Chaban (1973Cha);
- 3 não foram verificados os campos trifásicos $\text{CoSi}+\text{Co}_2\text{B}+\text{CoB}$ e $\text{Co}_2\text{Si}+\text{Co}_2\text{B}+\text{CoSi}$ proposto por Maex (1989Mae);
- 4 fica estabelecida a presença dos campos trifásicos $\text{Co}_2\text{Si}+\text{Co}_2\text{B}+\text{Co}_5\text{Si}_2\text{B}$, $\text{Co}_2\text{Si}+\text{CoSi}+\text{Co}_5\text{Si}_2\text{B}$, $\text{Co}_2\text{B}+\text{CoB}+\text{Co}_5\text{Si}_2\text{B}$ e $\text{CoB}+\text{CoSi}+\text{Co}_5\text{Si}_2\text{B}$, também propostos por Aronson e Lundgren (1959Aro);
- 5 fica estabelecida a presença do campos trifásicos $\text{Co}_2\text{Si}+\text{Co}_2\text{B}+\text{Co}_{\text{SS}}$ e $\text{Co}_2\text{B}+\text{Co}_3\text{B}+\text{Co}_{\text{SS}}$ e dos campos bifásicos $\text{Co}_2\text{B}+\text{Co}_{\text{SS}}$ e $\text{Co}_3\text{B}+\text{Co}_{\text{SS}}$, que também já propostos por Omori e Hashimoto (1977Omo)
- 6 foi encontrada uma baixa solubilidade de boro nos silicetos e também uma baixa solubilidade de silício nos boretos.
- 7 foi encontrada uma alta solubilidade de Si no Co_{SS} e uma baixa solubilidade de B no Co_{SS} .

REFERÊNCIAS

- 1 Pekala, M., Jachimowicz, M., Fadeeva, V.I., Matyja, H. *Journal of Non-Crystalline Solids* 287 (2001) 360-365.
- 2 Rho, I.C., Yoon, C.S., Kim, C.K., Byun, T.Y. *Materials Science and Engineering B96* (2002) 48-52.
- 3 Aronsson, B., Lundgren, G. *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 433-441.
- 4 Massalski, T. B (ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM, v.1-3, 1990.
- 5 Chaban, N.F.; Kuzman, B.: *Inorganic Materials* 9(12) (1973) 1886-1889.
- 6 Omori, S.; Hashimoto, Y.: *Trans. JIM*. Vol 18 (1977) 347-352.
- 7 Maex, K.; Delaey, L., Ghosh, G.; Probst, V., *J.Mater. Res.*, vol.4, nº5, (1989) 1209.
- 8 Leonardi, T., Faria, M.I.S.T, Nunes, C.A., Coelho, G.C., Avillez, R.R. *Investigação do sistema Co-B na região rica em Co*. Trabalho apresentado no 60 Congresso Anual da ABM – Internacional – Rio de Janeiro – Julho 2006
- 9 Faria, M.I.S.T, Nunes, C.A., Coelho, G.C., Avillez, R.R.. *Microstructural characterization of as cast Co-Si alloys*. *Materials Characterization*, 56(1), 66-72, 2006.
- 10 Faria, M.I.S.T, Nunes, C.A., Coelho, G.C., Avillez, R.R.. *Microstructural characterization of as cast Co-B alloys*. Artigo submetido a revista *Materials Characterization*, jan/2006.
- 11 Krans W, Nolze G. *POWDERCELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns*. *Journal of Applied Crystallography* 1996;29:301-303.
- 12 Villars, P.; Calveert, L.D.: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM International, Materials Park, OH (1991).