

Caracterización de tipo de aleación amorfa $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$

Caracterização de liga amorfa do tipo $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$

Dr. Luciano Nascimento^I, MSc. Anastasiia Melnyk^{II}

luciano.ufpe@gmail.com

^I Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE, Cidade Universitária, Recife, Brasil, ^{II} Centro de Ciências, Letras e Artes-CLA/UFPB, Cidade Universitária, Brasil.

Recibido: 17 de febrero de 2016

Aprobado: 22 de noviembre de 2016

Resumen

Este trabajo tuvo como propuesta la producción de aleación amorfa $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$ por molienda mecánica de alta energía. La molienda se realizó en un planetario modelo molino NQM2L molino pulverizador donde estaba primera planta durante 5 horas a una velocidad de 300 rpm y con el jarro bolas de acero / acero inoxidable. Los polvos molidos se sometieron a pre-compresión por prensado uniaxial y luego fría prensado uniaxial bajo vacío para obtener la compresión. Los polvos de molienda se caracterizaron por el tamaño y distribución de tamaño de partícula, la composición química, las fases amorfas y la morfología que ocurre durante la molienda y después de la consolidación se evaluaron con la ayuda de la difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido de (SEM) y espectrometría de energía dispersiva (EDS) y sus propiedades magnéticas, el estudio de la curva de histéresis. La XRD muestra un pico principal en forma de muy amplio de halo indicativo de la amplia aleación amorfa $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$.

Palabras clave: aleación mecánica, aleación amorfa $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$, curva de histéresis.

Abstract

Este trabalho teve como proposta produzir a liga amorfa $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$ por moagem mecânica de alta energia. A moagem foi realizada em um moinho planetário modelo: NQM2L Mill pulverizer onde foi inicialmente moído durante 5 horas com uma velocidade de 300 rpm e com jarro/ bolas de aço inoxidável. Os pós moídos foram sujeitos a pré-compactação por prensagem uniaxial, e depois prensagem uniaxial a frio sob vácuo para obter compressão. Os pós cominuídos foram caracterizados quanto ao tamanho e distribuição de tamanho de partícula, a composição química, as fases amorfas e a morfologia que ocorrem durante a moagem e após a consolidação foram avaliadas com auxílio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersa (EDS) e suas propriedades magnéticas, estudando a curva de histerese. O XRD apresenta um pico principal na forma de halo bastante amplo indicativo do estado amorfo da liga $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$.

Palavras chave: moagem de alta energia, liga amorfa $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$, curva de histerese.

Introdução

A definição de material amorfo é um termo geral que é referir-se a estado sólido com arranjo atômico não periódico. A característica especial da estrutura atômica do material amorfo em comparação com o material cristalino é caracterizada por não possuírem, à longa distância, uma estrutura atômica ordenada [1]. Os materiais amorfos podem ser fabricados por vários métodos, as técnicas escolhidas como se segue: evaporação térmica (ou deposição de vapor) de metais, pulverização catódica (ou sputtering), deposição química em fase vapor ou CVD (chemical vapour deposition), moagem mecânica de alta energia (mechanical alloying), melt spinning liga mecânica, moagem de alta energia e fundição a forno elétrico a arco [2]. O processamento de pós por moagem de alta energia, conhecido como *mechanical alloying*, vem sendo empregado na preparação de materiais com homogeneidade estrutural e propriedades mecânicas superiores àqueles produzidos por técnicas convencionais de fusão a arco e metalurgia do pó. As ligas do sistema binário Co-B pode ser facilmente amorfizadas por melt spinning ou moagem mecânica de alta energia. Mais ligas 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 [3].

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 [4]. 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) [5]. Além disso, uma vez que Nb e B têm entalpia negativa de mistura com o elemento constituinte na maioria o Co.

Neste trabalho, estudou-se a caracterização desta liga amorfa do tipo Co₈₇Nb₄₆B₁₅ 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) e feito levando-se em conta as propriedades magnéticas

Materiais e métodos

Os pós dos elementos cobalto, nióbio e boro, conforme a sua granulometria (peneira de 100 mesh), tendo uma pureza de 99,9 % cada um dos elementos, provenientes da Aldrich Chemical, foram pesados nas proporções adequadas à composição ($\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$) e homogeneizados mecanicamente e 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, 25 g, como também o peso das esferas de aço cromo, com três tamanhos diferentes (6 esferas de 20 mm, 4 esferas de 15 mm e 6 esferas de 10 mm), perfazendo um total de 225 g 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 num moinho planetário Modelo: NQM2L Mill Pulverizer onde foi moído inicialmente por 5 h, com rotação de 300 rpm.

Para a identificação das fases da liga a amorfa ($\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$), foi usado um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando radiação de $\text{CuK}\alpha$ com um comprimento de onda 1,540 6 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 30 kV com uma etapa de 10 V, após a amostra ter sido revestido com fina camada de ouro depositada em vácuo, a fim de melhorar o contraste da imagem. 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. A caracterização magnética das amostras à baixas temperaturas foi realizada em um *PPMS* (Quantum Design, modelo MultiVu 6000: San Diego, EUA).

Resultados discussão

Difração de raios X

Na figura 1, também é mostrado o padrão de difração de raios-X da liga amorfa $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$. Observa-se que a liga amorfa apresenta um pico principal na forma de halo bastante amplo na faixa 2θ , de 15° a 25° , indicativa do estado amorfo da liga. Nesta liga a presença de pré-picos não identificados foi observada, indicando que a liga

apresenta pequenas fases intermetálicas diluída do tipo φ -(Co₂Nb₈B₂, Co₁Nb₃B₅, Co₂Nb, Nb₂B₃), o que não interfere o processo de amorfização no seu estado amorfo.

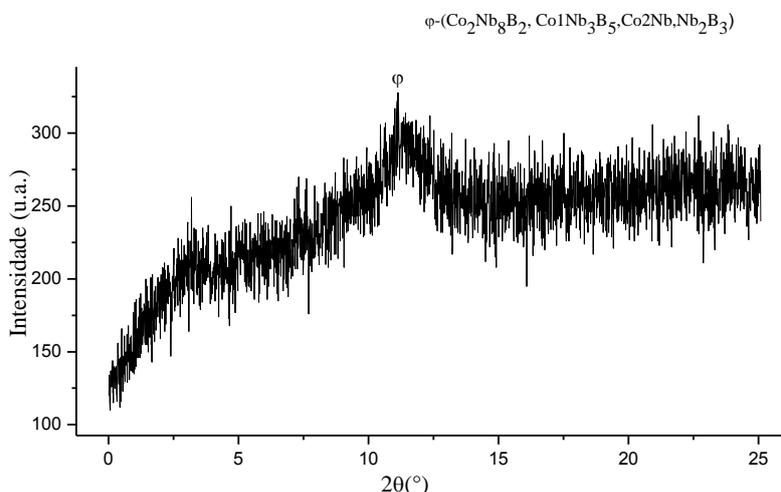


Fig. 1. Espectro de difração de raios X na liga amorfa Co₈₇Nb₄₆B₁₅.

A presença do halo característico do estado amorfo e os picos de fase cristalina apresentam-se não bem definidas no padrão de DRX. Experiências de caracterização da liga amorfa Co₈₇Nb₄₆B₁₅ sugerem que para confirmar esse estado aparentemente amorfo, é necessário o uso de microscópios eletrônicos de alta resolução, que permitam detectar partículas cristalizadas na faixa de alguns nanômetros. É conhecido que a presença de pequenos cristalitos intermetálicos em matriz amorfa pode endurecer as ligas ou torná-las mais frágeis como as observadas nos picos, devido a defeitos e discordâncias na sua estrutura.

Microscopia eletrônica de varredura e EDS

A figura 2 respectivamente mostra o pó da liga amorfa Co₈₇Nb₄₆B₁₅, o resultado da amostra de Microscopia Eletrônica de Varredura na amostra revela pequenos cristais de simetrias irregulares com grãos deformados com distintos tamanhos de 20 μm com fases muito ricas em óxidos amorfizados. As fases existentes entre o Co e Nb junto com o B foi em temperatura de 1 200 °C para formação da liga, tendo assim contraste entre fases amorfas e intermetálicas presente no grão com formatos irregulares e bem aglomerados.

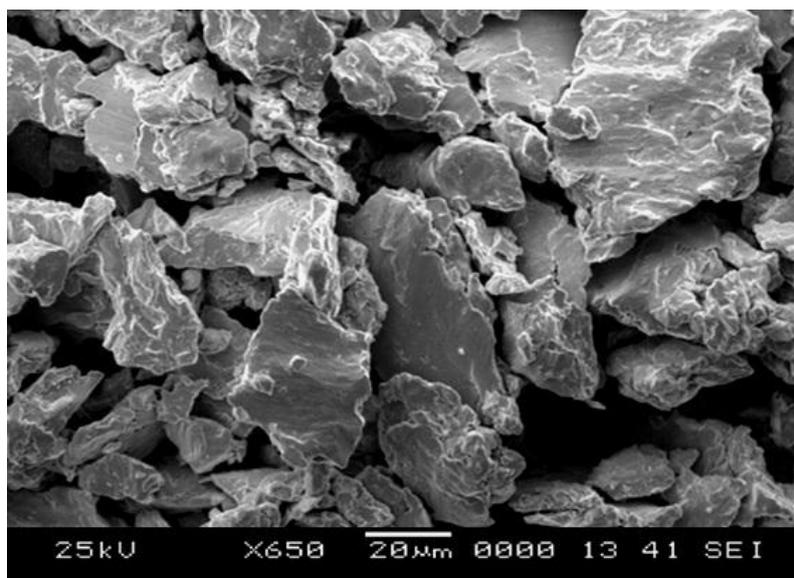


Fig. 2. MEV da liga amorfa $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$ formando grãos irregulares.

A Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS) utilizada na análise da liga amorfa $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$ com seus respectivos espectro coberto com fina camada de ouro, fora descritos na figura 3, onde exibe os elementos de maior concentração para o cobalto e o nióbio com a presença pequena quantidades de oxigênio que possibilita a formação de óxidos em sua superfície e presença de B acoplado para surgimentos de composto de boratos. O oxigênio se complexa se complexa com Co, Nb e B que possibilita a reação peritética no estado sólido fase amorfas ricas em óxido intermetálico.

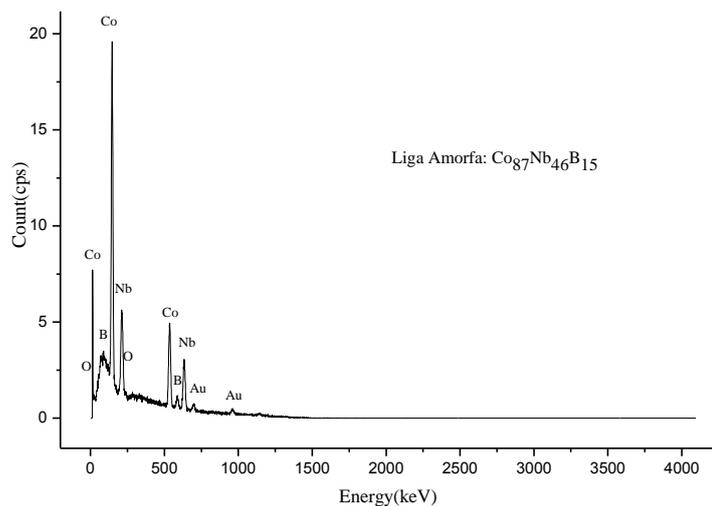


Fig. 3. Análise elementar do EDS da liga amorfa $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$.

Propriedades magnéticas

A medida de magnetização foi feita numa faixa de temperaturas de 77-1 000 K. Os valores da magnetização de saturação em 0 K foram obtidos por extrapolação de dado de magnetização de saturação, conforme mostra a figura 4.

A anisotropia magnética da amostra foi determinada pela rotação da amostra em relação a uma normal à sua superfície. O comportamento do momento magnético da liga amorfa é comparado com a de materiais cristalinos semelhantes. A amostra resfriada resulta numa curva bastante suave e com uma definição bem acentuada na curva de histerese perto da superfície rica em fase amorfa e intermetálicos. A liga apresenta uma elevada permeabilidade associada a um pequeno valor de campo coercitivo de 0,008 Oe.

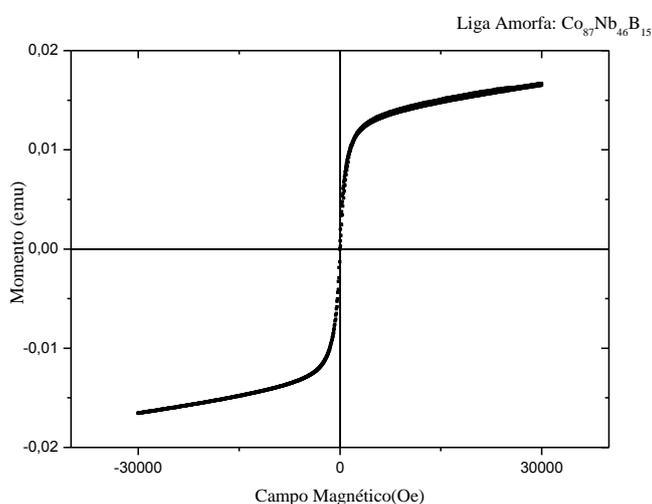


Fig. 4. Curva de histerese da liga Co₈₇Nb₄₆B₁₅.

A presença de um metalóide, B, neste caso, através da formação de ligações do tipo p-d localizadas que reduzem o número de rotação polarizável-orbitais no orbital d nos átomos de Co e Nb [6]. Assim a rotação na maioria estado ligada diretamente abaixo do nível de Fermi e os, átomos de B e Nb têm uma tendência a agrupar-se em torno de outro nestas ligas, um resultado consistente com a grande diferença eletronegatividade e o grande calor de formação negativa entre estes dois tipos atômicos que criam estado emaranhados devido ao surgimento de vários fenômenos de superfície [7]. Acerca da propriedade magnética da liga amorfa Co₈₇Nb₄₆B₁₅, conclui-se que as diferença de seu momento magnético são oriundos de sua propriedade fraca das fases ferromagnética. O surgimento do paramagnético é devido à temperatura ambiente com forte acoplamento antiferromagnético em baixas temperaturas.

Conclusão

O pico central devido a presença de fases nanocristalina metaestável do tipo ϕ - ($\text{Co}_2\text{Nb}_8\text{B}_2$, $\text{Co}_1\text{Nb}_3\text{B}_5$, Co_2Nb , Nb_2B_3) com à formação de um halo entre 15° e 25° ;

Análise do MEV mostra as morfologias das partículas irregulares devido ao processo de amorfização da liga amorfa. A alteração na morfologia irregular surge durante o processo de moagem, devido à competição entre a fratura e a soldadura a frio;

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 O e com o B;

Acerca da propriedade magnética da liga amorfa $\text{Co}_{87}\text{Nb}_{46}\text{B}_{15}$, conclui-se que as diferença de seu momento magnético são oriundos de sua propriedade fraca das fases ferromagnética. O surgimento do paramagnético é devido à temperatura ambiente com forte acoplamento antiferromagnético em baixas temperaturas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH 28 / MCT / ANP pelo o apoio financeiro deste trabalho e ao Departamento de Física e Química Fundamental do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da UFPE.

Referências

1. 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.
2. ZHAO, Y. H. “Thermodynamic Model for Solid State Amorphization of Pure Elements by Mechanical-Milling”. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006, **352**, 5578-5585.
3. 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*. 2012, **358**, 3060–3064.
4. DUN, D. *et al.* “Ductile Co–Nb–B bulk metallic glass with ultrahigh strength”. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014, **386**, 121–123.

5. SURYANARAYANA, C. "Mechanical alloying and milling". *Progress in Materials Science*. 2001, **46**, 1–184.
6. YOURAN, Y.; YANYAN, W.; YING, L.; XIAOFANG, B. "Microstructure and Magnetic Anisotropy of FeCoNbB Films". *Chinese Journal of Aeronautics*. 2011, **24**, 823-828.
7. CORB, B. W.; O'HANDLEY, R. C. "Magnetic properties and short-range order in Co-Nb-B alloys". *Physical Review B*. 1985, **31** (11), 7213-7218.