

10 275(141)

Beltz

ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DE UM VIDRO METÁLICO POR RESSONÂNCIA
FERROMAGNÉTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Ronaldo S. de Biasi, Ricardo W.D. Rodrigues, Roberto
Pascual e Celso S. Pessoa

Seção de Engenharia e Ciência dos Materiais, Ins-
tituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ

S U M Á R I O

A cristalização do vidro metálico METGLAS 2826A foi in-
vestigada por ressonância ferromagnética e microscopia ele-
trônica de transmissão. A largura de linha da primeira deri-
vada da curva de absorção foi medida para vários tempos de
tratamento isotérmico a 375°C. Observou-se que após uma di-
minuição, atribuída à relaxação de tensões, a largura de li-
nha passa a aumentar linearmente com a fração transformada da
primeira fase de cristalização. A comparação com os resul-
tados de microscopia eletrônica mostra que o método da resso-
nância ferromagnética é particularmente indicado para peque-
nos e médios tempos de envelhecimento.

A B S T R A C T

The crystallization of the metal glass METGLAS 2826A
has been studied with the ferromagnetic resonance and electron
transmission microscopy techniques. The first-derivative
linewidth of the absorption curve was measured for several
times of isothermal treatments at 375°C. After an initial
decrease, attributed to stress relaxation, the linewidth
increases linearly with the transformed fraction of the
first crystallization phase. Comparison with the electron
microscopy results shows that the ferromagnetic resonance
technique is particularly useful for short and medium aging
times.

1. INTRODUÇÃO

Ao se resfriar um metal a partir da fase líquida, os átomos tendem a encontrar uma posição de equilíbrio dentro de uma estrutura regular, formando assim um cristal. A maioria das ligas metálicas utilizadas atualmente possui uma estrutura cristalina. Recentemente, porém, alguns pesquisadores [1] desenvolveram métodos para a obtenção de sólidos metálicos cuja estrutura é semelhante à dos vidros, isto é, uma estrutura não-cristalina. Ao contrário dos sólidos cristalinos, cujos átomos estão dispostos em um arranjo periódico, os vidros apresentam uma estrutura que é caracterizada pela distribuição irregular das posições atômicas. Os vidros podem apresentar diferentes tipos de ligação química, como a covalente (vidros comuns de silicato) e a metálica (vidros metálicos).

Para um material se solidificar no estado vítreo, deve ser resfriado abaixo de uma temperatura de transição chamada temperatura de vidro, T_v , que varia de uma substância para outra. Acima de T_v , os átomos estão livres para executar movimentos de translação; abaixo de T_v , os átomos estão imobilizados, só podendo executar movimentos de vibração em torno de suas posições de equilíbrio. Assim, é na temperatura T_v que a configuração dos átomos é "congelada" em uma estrutura sólida não-cristalina. Aparentemente, seria muito simples fabricar um vidro, bastando para isso resfriar o material fundido até abaixo de sua temperatura de vidro. O problema com este procedimento é que para todas as substâncias conhecidas a temperatura de vidro está abaixo da temperatura de fusão, na qual as fases líquida e cristalina coexistem em equilíbrio. Assim, quando um líquido é resfriado lentamente, ele se cristaliza antes que o vidro possa se formar. Por outro lado, se o líquido for resfriado com uma velocidade suficientemente grande, desde acima da temperatura de fusão até abaixo da temperatura de vidro, não haverá tempo para que os cristais se formem.

No que diz respeito ao método de preparação, a grande

diferença entre os vidros de silicato e os vidros metálicos está na taxa de resfriamento necessária para que não ocorra a cristalização. Enquanto que nos vidros comuns esta taxa é da ordem de 10^{-2} K/s, para os vidros metálicos é preciso resfriar o material fundido a uma taxa de 10^3 K/s ou mais [1]. Isto explica por que o vidro comum é conhecido desde a antiguidade, enquanto que os primeiros vidros metálicos foram fabricados há menos de 25 anos.

Os vidros metálicos apresentam várias propriedades interessantes [2 - 4] do ponto de vista técnico, tais como pequena anisotropia magnética, boa resistência à corrosão, elevada resistência mecânica, etc. Eles têm aplicações potenciais em diferentes áreas da indústria, como matéria-prima para a fabricação de transformadores, motores elétricos, blindagens e filtros magnéticos, como revestimentos protetores de ferramentas e instrumentos cirúrgicos, como elementos de reforço em pneumáticos e materiais conjugados, etc. Entretanto, um dos fatores que limitam o seu uso é a cristalização, que ocorre aproximadamente na metade da temperatura absoluta de fusão e pode causar uma degradação das propriedades mecânicas e magnéticas do material.

Várias técnicas têm sido utilizadas para estudar a cristalização dos vidros metálicos, como as de microscopia eletrônica [5], difração de raios-X [6], calorimetria [7] e outras. O objetivo do presente trabalho foi investigar a possibilidade do uso da técnica da ressonância ferromagnética para o estudo da cristalização dos vidros metálicos. As experiências foram realizadas no vidro metálico comercial METGLAS 2826A. Paralelamente, foi realizado um estudo por microscopia eletrônica de transmissão.

2. A TÉCNICA DE RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA

A ressonância ferromagnética (RFM) é um dos métodos mais sensíveis para a investigação de materiais magnéticos. Nas experiências de RFM, uma amostra ferromagnética é colocada em uma cavidade ressonante. Esta cavidade é uma caixa oca

que seleciona uma dada frequência, ν , de uma onda eletromagnética incidente. A amostra fica assim submetida a um campo magnético alternado de frequência fixa, ν , e baixa amplitude. Um campo magnético estático, H , é aplicado perpendicularmente ao campo alternado. Este campo magnético produz um desdobramento dos níveis eletrônicos de energia, conhecido como desdobramento de Zeeman. Nessas condições, o campo magnético alternado produz transições entre os subníveis de Zeeman do sistema ferromagnético, contanto que:

$$h\nu = \Delta E = g\beta H_{ef} \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck, ΔE é a separação entre os subníveis de Zeeman do sistema, H_{ef} (que é uma função de H) é o campo magnético no interior da amostra, g é o fator de desdobramento espectroscópico e β o magneton de Bohr. Quando a equação (1) é satisfeita, a amostra absorve energia do campo eletromagnético. Esta energia pode ser medida em um instrumento chamado espectrômetro de ressonância magnética.

Nos equipamentos comerciais de ressonância ferromagnética, a frequência e intensidade do campo alternado são mantidas constantes e se faz variar a intensidade do campo estático, o que acarreta uma variação do campo no interior da amostra. Nesse caso, o gráfico obtido é uma curva de absorção de energia em função da intensidade do campo magnético aplicado. Na prática, essa absorção ocorre para uma certa faixa de valores do campo aplicado, sendo máxima quando a equação (1) é satisfeita. Por razões técnicas, os equipamentos comerciais registram a primeira derivada da curva de absorção. A figura 1 mostra uma curva típica de ressonância magnética. As curvas de ressonância magnética são descritas por três parâmetros principais: o campo de ressonância, H_r , que corresponde ao campo magnético para o qual a amplitude da primeira derivada é nula (ponto de absorção máxima da curva de absorção); a largura de linha pico a pico, ΔH_{pp} , que corresponde à distância horizontal entre os picos da primeira derivada (pontos de máxima inflexão da curva de absorção), em unidades de campo magnético; e a amplitude pico a pico, y'_m , que corresponde à distân

cia vertical entre os picos da primeira derivada.

No caso de amostras cristalinas, a largura de linha pico a pico é dada por [8]:

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{LL} = \frac{4 \pi}{\sqrt{3}} \frac{\lambda v}{\gamma^2 M_s} \quad (2)$$

onde λ é um parâmetro chamado de frequência de relaxação, $\gamma = ge/2m$ é a razão giromagnética, e é a carga do elétron, m é a massa do elétron e M_s é a magnetização de saturação.

No caso de materiais amorfos [9], um termo independente da frequência, ΔH_D , devido à não-homogeneidade do campo interno, deve ser acrescentado à equação (2). Em vidros metálicos tratados termicamente, este termo está relacionado a dois processos [10, 11]: a) Para pequenos tempos de envelhecimento, ocorre uma reorientação dos dipolos magnéticos em direção a uma configuração de menor energia, o que reduz a não-homogeneidade do campo interno e, conseqüentemente, o valor de ΔH_D ; b) Para tempos maiores de envelhecimento, núcleos de cristalização começam a se formar e a crescer, tornando o campo interno menos homogêneo. Assim, ΔH_D tende a aumentar.

Observa-se experimentalmente [9] que o alargamento causado pela relaxação, ΔH_{LL} , e o alargamento causado pela não-homogeneidade do campo interno, ΔH_D , são aditivos, isto é, que a largura de linha medida é dada por:

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_{LL} + \Delta H_D \quad (3)$$

Para tempos de envelhecimento suficientemente longos, o efeito dos núcleos de cristalização se torna muito maior que o da reorientação dos dipolos magnéticos. Nesse caso, o valor de $\Delta H_D = \Delta H_{pp} - \Delta H_{LL}$ passa a ser função de fração cristalina da amostra. Este efeito será utilizado no presente trabalho para o estudo da cristalização de um vidro metálico.

3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O material utilizado no presente trabalho foi o vidro

metálico METGLAS 2826A, de composição nominal $Fe_{22}Ni_{16}Cr_{14}P_{12}B_6$, produzido pela Allied Chemical Co. O produto é fornecido pelo fabricante na forma de fitas com 2 mm de largura e 70 μ m de espessura.

Amostras com cerca de 2 a 4 mm de comprimento foram cortadas da fita original. Depois de submetidas a um tratamento térmico, foram divididas em dois grupos. As amostras do primeiro grupo foram destinadas às medidas de ressonância ferromagnética (RFM). O segundo grupo foi utilizado para as medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Essas últimas amostras foram preparadas pelo método de jato eletrolítico, utilizando-se uma solução de 75% HCl - 25% H_2O e uma tensão de 45 V, seguindo-se um polimento eletrolítico em uma solução de 42% H_3PO_4 - 34% H_2SO_4 - 24% H_2O a uma tensão de 9V.

As amostras foram tratadas termicamente a 375°C durante tempos que variaram entre 5 minutos e 24 horas. Para pequenos tempos foi utilizado um forno de banho de sal e para grandes tempos um forno de mufla. Em ambos os casos a variação máxima na temperatura foi estimada em $\pm 1^\circ C$.

As medidas de RFM foram executadas à temperatura do nitrogênio líquido (77 K) porque o vidro metálico METGLAS 2826A é paramagnético à temperatura ambiente ($T_c = 240 K$). Para isso, as amostras foram montadas com graxa de silicone na extremidade de um tubo de quartzo que foi mergulhado em um recipiente contendo nitrogênio líquido. Todas as medidas foram tomadas com o plano da fita paralelo à direção do campo magnético estático e o eixo maior da fita paralelo à direção do campo.

Para as medidas de RFM, foi utilizado um espectrômetro Varian E-12 trabalhando na banda X (9,5 GHz). A frequência de microondas foi medida com um frequencímetro HP 5340A e o campo magnético externo aplicado, com um gaussímetro de NMR Systron-Donner 3193.

As observações de MET foram feitas em um microscópio JEOL JEM 100 B.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os espectros de RFM de uma amostra não-tratada e de amostras tratadas por vários tempos a 375°C aparecem nas figuras 2 a 6. A curva de ressonância da fase amorfa (AR nas figuras 2 a 5) é a única presente para pequenos tempos de envelhecimento. Para tempos de envelhecimento maiores que 50 minutos a 375°C, é observada uma segunda curva, cujo pico positivo está indicado pela letra C nas figuras 4 e 5. O pico negativo não pode ser observado porque se superpõe ao pico B da fase amorfa. A amplitude e a largura de linha desta segunda curva aumentam rapidamente com o tempo de envelhecimento. Para tempos de envelhecimento muito grandes, ela mascara totalmente a curva de fase amorfa, que deixa de ser observada. Ao mesmo tempo, torna-se tão larga que o pico positivo deixa de ser observado. O pico negativo, entretanto, passa a ser visível. Este pico está indicado pela letra D na figura 6.

A figura 7 mostra a variação com o tempo de envelhecimento da largura de linha pico-a-pico da curva AB, ΔH_{pp} . Como se pode ver na figura, a largura de linha a princípio diminui com o tempo de tratamento. Depois de passar por um mínimo de cerca de 11,5 mT, passa a aumentar de forma aproximadamente linear. Para tempos médios, ΔH_{pp} aumenta rapidamente com o tempo de envelhecimento. Para tempos maiores, a largura de linha passa a aumentar mais lentamente, tendendo para um valor constante de aproximadamente 70 mT.

As micrografias e respectivas figuras de difração de uma amostra não tratada e de amostras tratadas por vários tempos a 375°C aparecem nas figuras 8 a 12. As micrografias da amostra não tratada e da amostra tratada por cinco minutos (figuras 8 e 9) não revelam a presença de precipitados. As figuras de difração são semelhantes, apresentando anéis difusos, atribuídos à ordem de curto alcance em um material não cristalino. Nas micrografias das amostras tratadas por 50 minutos e por 4 horas (figuras 10 e 11) são observados precipitados muito pequenos, com dimensões da ordem de 10 a 40 nm. Estes precipitados são atribuídos a uma primeira fase de cristalização, já que as figuras de difração correspondentes mostram

anéis não difusos, característicos de uma fase cristalina. A micrografia da amostra tratada por 24 horas (figura 12) mostra, além dos pequenos precipitados já mencionados, uma partícula de dimensões muito maiores, da ordem de 500 nm. A figura de difração correspondente mostra, além dos anéis associados às partículas menores, uma série de pontos que não estão localizados sobre os anéis. Por esse motivo, a partícula maior é atribuída a uma segunda fase de cristalização. A figura 13 mostra as micrografias em campo claro e campo escuro da mesma região que aparece na figura 12, porém com um aumento menor. Na micrografia em campo claro são visíveis várias partículas semelhantes à mostrada na figura 12. A micrografia em campo escuro, obtida utilizando-se o feixe difratado associado a um dos pontos fora dos anéis da figura de difração (figura 12), mostra que as partículas pequenas, atribuídas à primeira fase de cristalização, não difratam na mesma direção que as partículas grandes, confirmando que estas últimas estão associadas a uma segunda fase.

5. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Como foi visto, a largura de linha da curva AB diminui para pequenos tempos de envelhecimento. Para esses tempos, nenhuma fase cristalina pode ser observada nas figuras de difração (figura 9); assim, a variação de largura de linha é atribuída a um processo de relaxação de tensões no material não cristalino [12] que afeta a largura de linha por um efeito de magnetoestrição [10].

Para tempos médios de envelhecimento, a largura de linha da curva AB aumenta rapidamente. Ao mesmo tempo, as micrografias mostram a presença de uma fase cristalina que foi identificada [13] como a fase MSI descrita por Heimendahl e Maussner [14]. O alargamento da linha AB para tempos médios é portanto atribuído à formação da fase MSI.

Para grandes tempos de envelhecimento, a largura de linha da curva AB passa a aumentar mais lentamente (figura 7); ao mesmo tempo, aparece uma nova linha no espectro, bem mais larga (figura 5) que termina por ocultar totalmente a curva AB. As micrografias mostram a presença de uma segunda fase crista

lina (figura 12), caracterizada por partículas bem maiores que as de fase MSI. Trata-se provavelmente da fase MSII descrita por Heimendahl e Maussner [14].

Os resultados mostram a existência de uma relação entre a largura de linha da curva AB e a fração transformada da fase MSI. Para determinar a forma desta relação, a largura de linha para vários tempos de envelhecimento foi comparada com a fração transformada da fase MSI medida diretamente por microscopia eletrônica de transmissão em amostras preparadas nas mesmas condições por Heimendahl e Maussner [15]. Os resultados obtidos aparecem na figura 14. Como se pode ver, a relação entre a largura de linha e a fração transformada é aproximadamente linear e pode ser representada pela equação:

$$\Delta H_{pp} = 11,3 + 57,0 f \quad (4)$$

onde f é a fração transformada e ΔH_{pp} a largura de linha em mT.

Uma comparação entre os resultados obtidos por RFM e MET revela que: a) para pequenos tempos de envelhecimento, o método de RFM se revela superior ao de MET, já que permite acompanhar o processo de relaxação de tensões na matriz amorfa, responsável pela diminuição inicial da largura de linha, que pode ser observado por dilatométrica [16] mas não por microscopia eletrônica convencional; b) para tempos médios de envelhecimento, os dois métodos são comparáveis, já que permitem acompanhar a formação da primeira fase de cristalização, responsável pelo aumento da largura de linha, sendo que o método de RFM requer um menor trabalho de preparação das amostras; c) para grandes tempos de envelhecimento, o método de MET é preferível, já que a largura de linha da curva associada à segunda fase de cristalização (cujo pico positivo aparece nas figuras 4 e 5 e cujo pico negativo aparece na figura 6) não pode ser medida.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Chen, H.S., Leamy, H.J. e Miller, C.E., Preparation of Glassy Metals, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 10, 363 (1980).
- [2] Luborsky, P.E., Becker, J.J., Frischman, P.G. e Johnson, L.A., Potential of Amorphous Alloys for Application in Magnetic Devices, *J. Appl. Phys.* 49, 1769 (1978).
- [3] Bgami, T., Flanders, P.J. e Graham Jr., C.D., Amorphous Alloys as Soft Magnetic Materials, *A.I.P. Conf. Proc.* 24, 697 (1975).
- [4] Grant, C. e McKim, R., Materials with a Magnetic Future, *New Scientist* 94, 637 (1982).
- [5] Watanabe, T. e Scott, M., The crystallization of the amorphous alloy $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$, *J. Mater. Sci.* 15, 1131 (1980).
- [6] Mizgalski, K.P., Inal, O.T., Yost, F.G. e Karnowski, M.M., Characterization of crystallization in Metglas 2826MB alloy, *J. Mater. Sci.* 16, 3357 (1981).
- [7] Scott, M.G., The crystallization kinetics of Fe-Ni based metallic glasses, *J. Mater. Sci.* 13, 291 (1978).
- [8] Chikazumi, S., Physics of Magnetism, John Wiley, New York, 1964, Capítulo 16.
- [9] Vittoria, C., Lubitz, P. e Ritz, V., Magnetic Properties of Amorphous and Crystalline GdFe₃, *J. Appl. Phys.* 49, 4908 (1978).
- [10] Baianu, I.C. Rubinson, K.A. e Patterson, J., Ferromagnetic Resonance and Spin Wave Excitations in Metallic Glasses: The Effects of Thermal Ageing and Long-range Magnetic Ordering, *J. Phys. Chem. Solids* 40, 941 (1979).

- [11] Baianu, I.C., Patterson, J. e Rubinson, K.A.,
Ferromagnetic Resonance Observations of Surface Effects,
Magnetic Ordering and Inhomogeneous Anisotropy in
Metallic Glasses, Mater. Sci. Eng. 40, 273 (1979).
- [12] Chen, H.S., Glassy Metals, Rep. Prog. Phys. 43, 353 (1980).
- [13] Rodrigues, R.W.D., Tese de Mestrado, IME, Rio de Janeiro, 1983.
- [14] Heimendahl, M. von e Maussner, G., The Metastable Crystallization Phases in the Amorphous Alloy METGLAS 2826A, J. Mater. Sci. 14, 1238 (1979).
- [15] Heimendahl, M. von e Maussner, G., Kinetics of Crystallization Studied by T.E.M. in METGLAS 2826A, Proceedings of the 3rd. International Conference on Rapidly Quenched Metals, Brighton, London, 1978, p. 424.
- [16] Graham Jr., C.D., Egami, T., Williams, R.S. e Takei Y., Annealing Effects in Amorphous Magnetic Alloys, A.I.P. Conf. Proc. 29, 218 (1976).

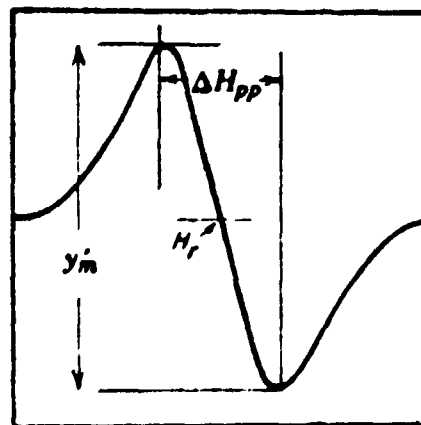


Figura 1. Curva tónica de ressonância.

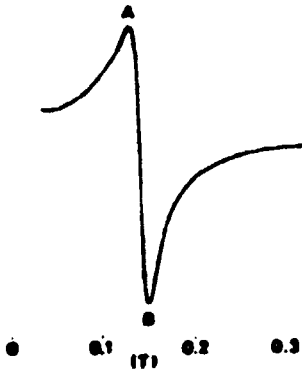


Fig. 2

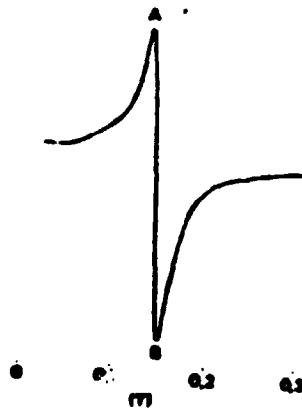


Fig. 3

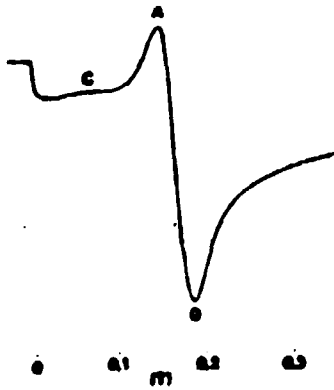


Fig. 4

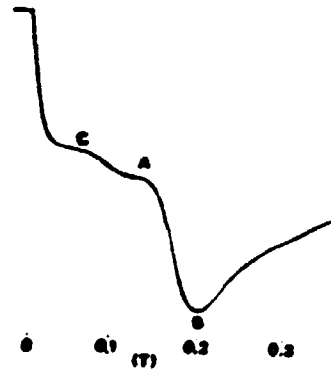


Fig. 5

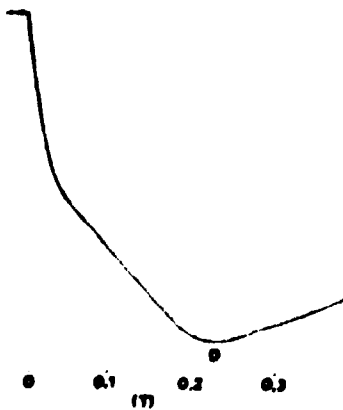


Fig. 6

Curvas de ressonância. Fig. 2) Amostra não tratada. Fig. 3) 5 minutos a 375°C. Fig. 4) 50 minutos a 375°C. Fig. 5) 4 horas a 375°C. Fig. 6) 24 horas a 375°C.

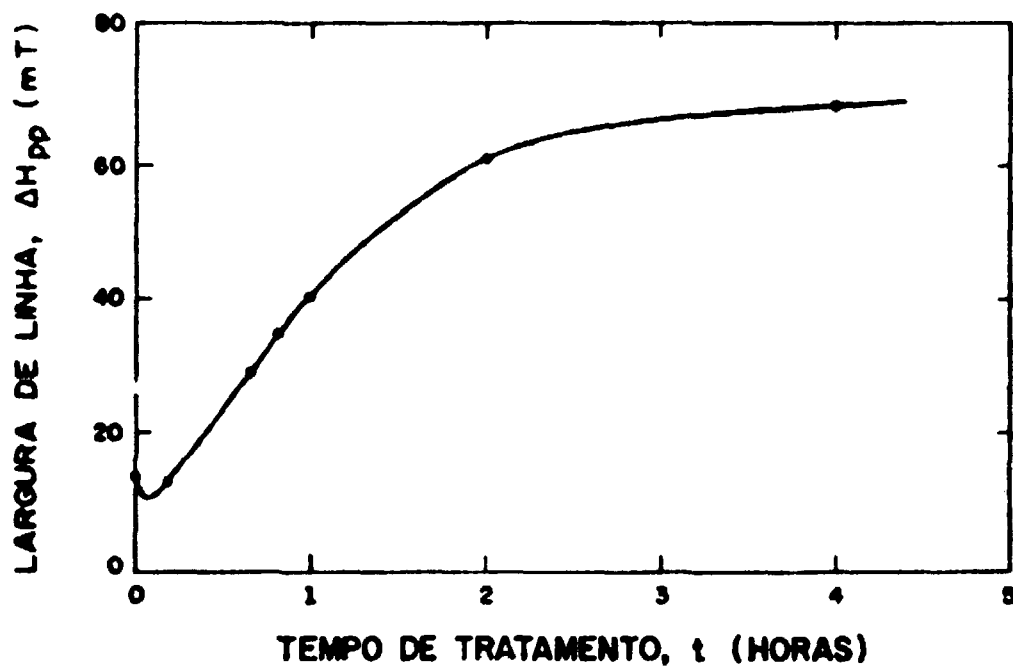


Figura 7. Variação da largura de linha com o tempo de envelhecimento.

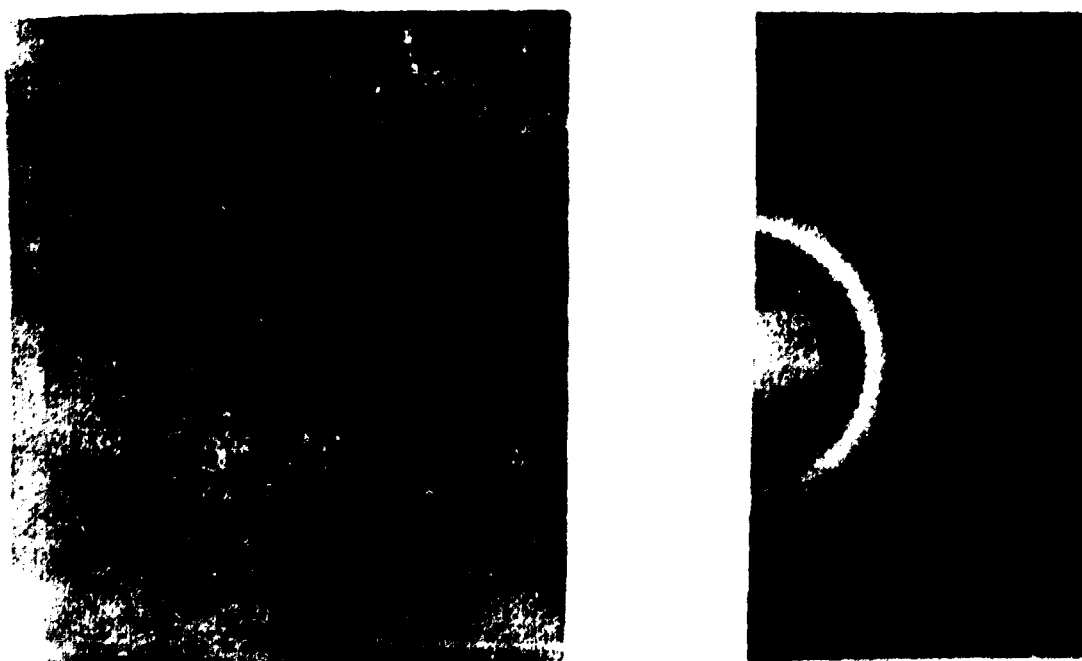


Figura 8. Micrografia e figura de difração de uma amostra não tratada. Aumento 62000x.

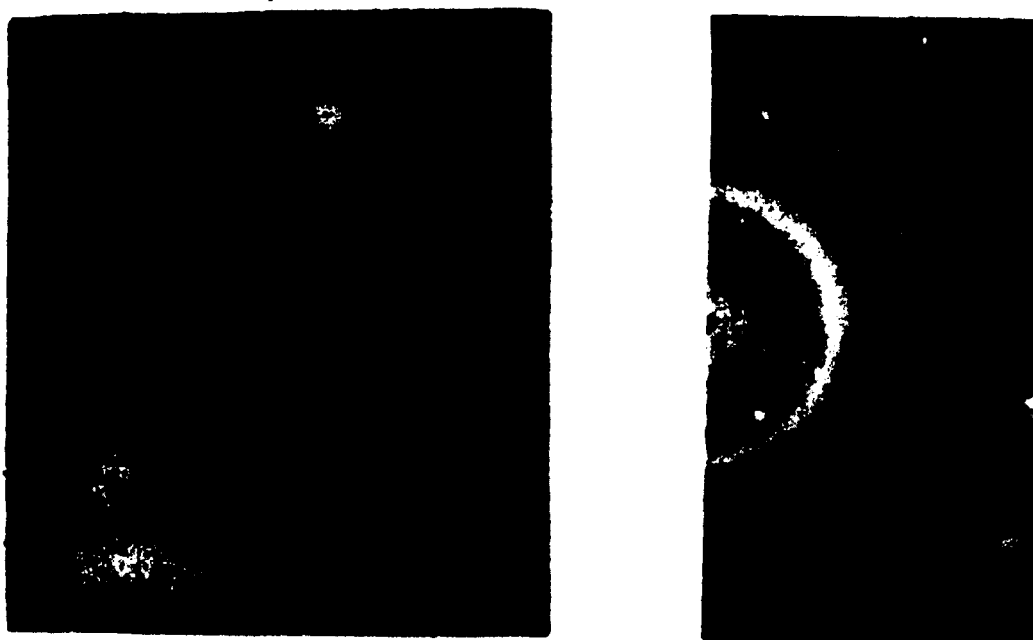


Figura 9 Micrografia e figura de difração de uma amostra tratada a 375°C por 5 minutos. Aumento 62000x.



Figura 10. Micrografia e figura de difração de uma amostra tratada a 375°C por 50 minutos. Aumento 62000x.

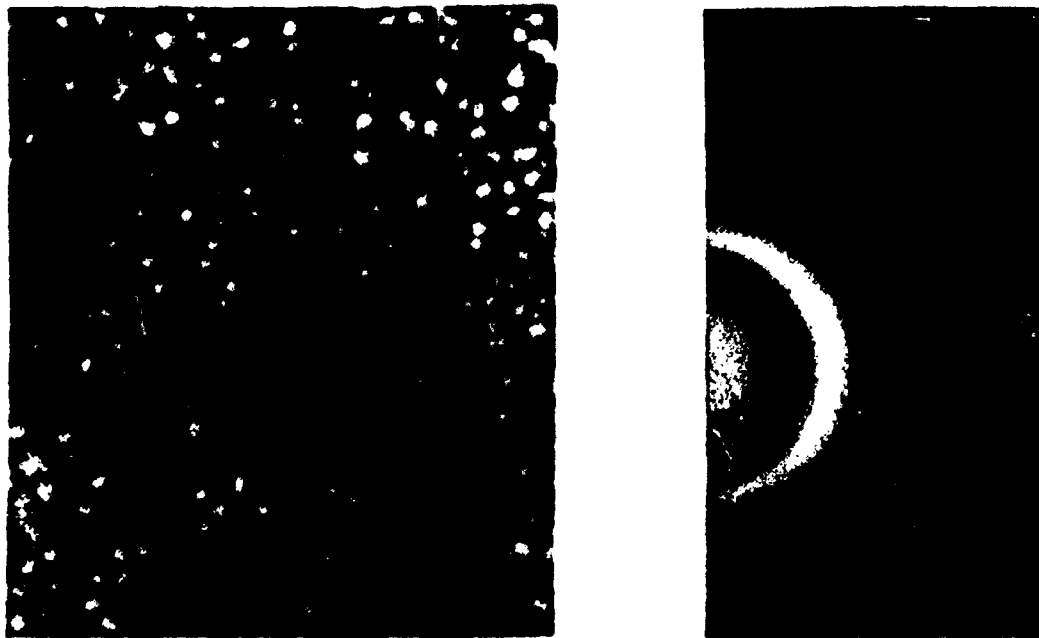


Figura 11. Micrografia e figura de difração de uma amostra tratada a 375°C por 4 horas. Aumento 62000x

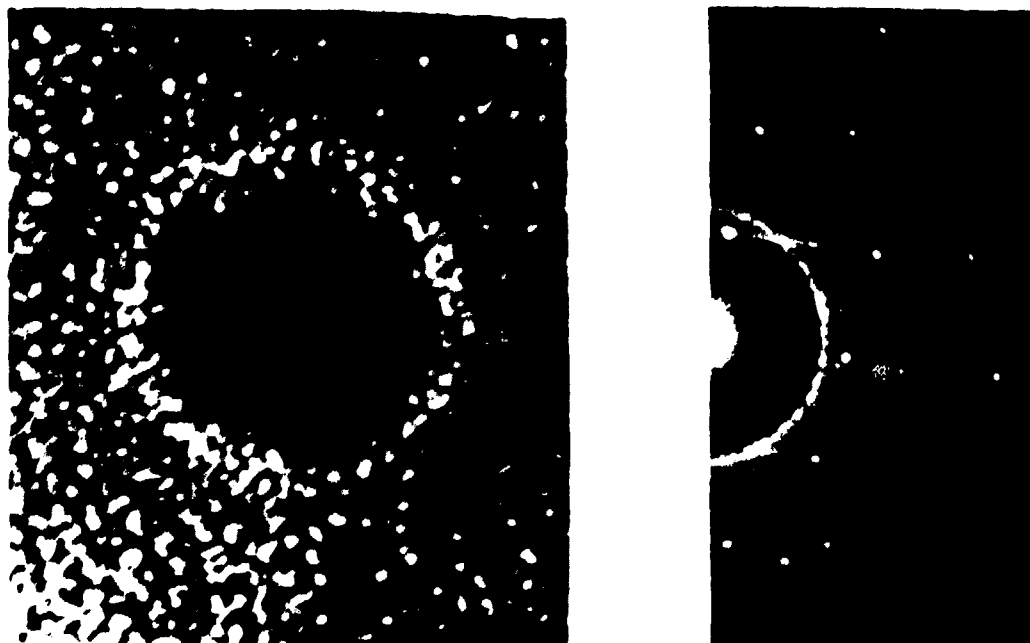


Figura 12. Micrografia e figura de difração de uma amostra tratada a 375°C por 24 horas. Aumento 62000x.

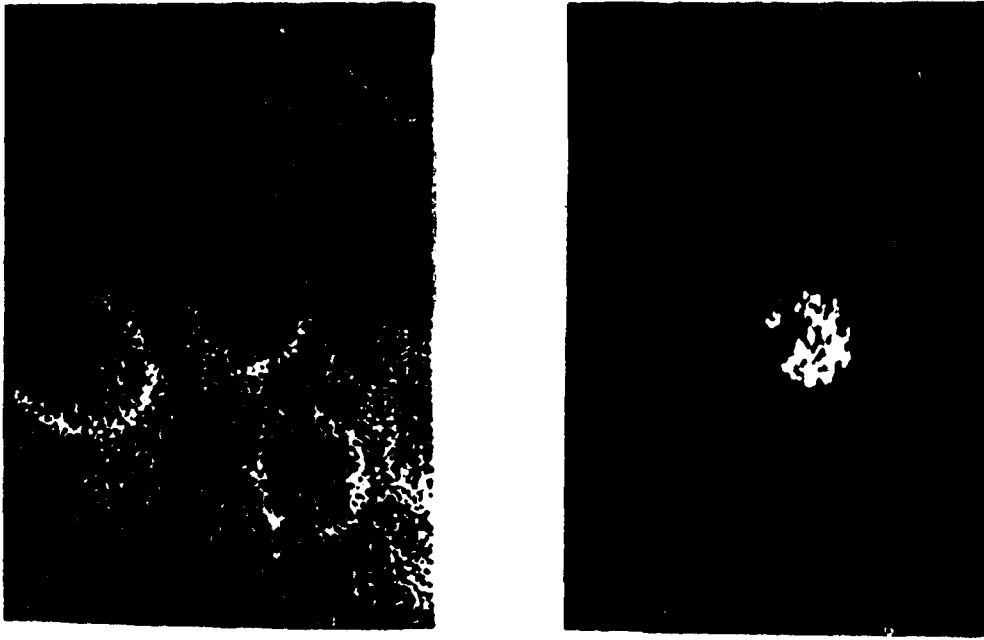


Figura 13. Micrografias em campo claro e escuro de uma amostra tratada a 375°C por 24 horas. Aumento 16000x.

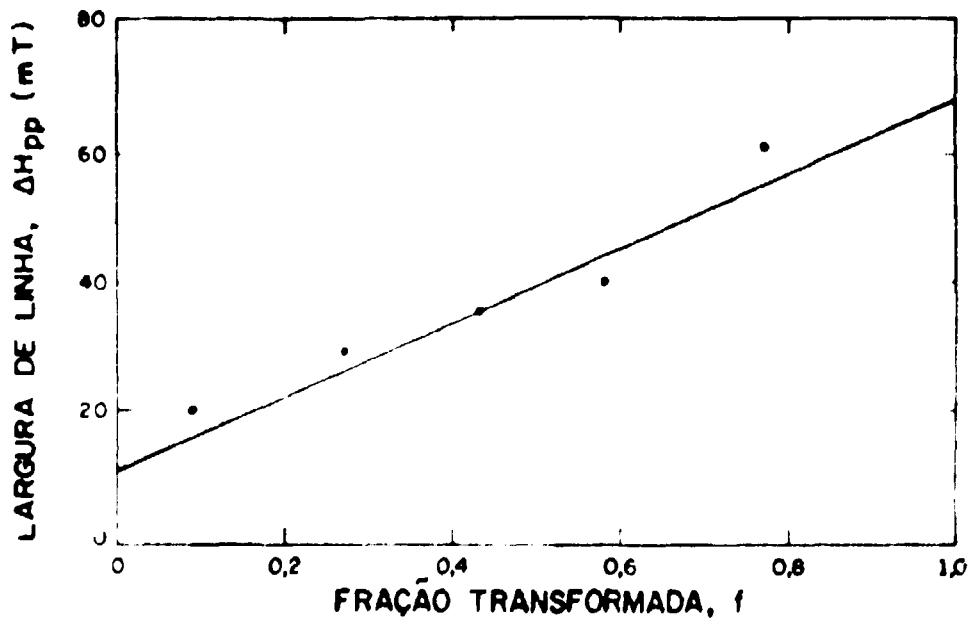


Figura 14. Variação da largura de linha com a fração transformada.