

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Estudo da formação de fase vítrea no sistema Fe-Mo-P-C-B utilizando cálculos  
termodinâmicos e o critério de amorfização  $\lambda_{min} + \sqrt{\Delta h}$**

**Droanna Rosa Martins**

**SÃO CARLOS -SP  
2022**

**Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Departamento de  
Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal de São  
Carlos, como requisito para  
obtenção do título de bacharel em  
Engenharia de Materiais.**

**Orientador: Prof. Dr. Piter Gargarella**

**Co-orientadora: MSc. Eng. Aylanna  
Priscila Marques de Araújo**

**São Carlos-SP**

**[2022]**



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** Droanna Rosa Martins

**RA:** 610216

**TÍTULO:** Estudo da formação de fase vítrea no sistema Fe-Mo-P-C-B utilizando cálculos termodinâmicos e o critério de amorfização  $\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2}$

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. Piter Gargarella

**CO-ORIENTADOR(A):** Me. Aylanna Priscila Marques de Araujo

**DATA/HORÁRIO:** 15/09/2022, 10h

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Piter Gargarella	8.5	9
Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami	8.5	9
<b>Média</b>	8.5	9

### BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Piter Gargarella

Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami

## AGRADECIMENTO

Nessa jornada da graduação tive suporte e apoio de pessoas fundamentais para que eu pudesse seguir. Deus, obrigada por ser meu norte, por me dar forças quando as minhas tinham acabado, por me dar ânimo para não desistir, por ser meu companheiro de estrada.

Professor Piter, obrigada por abrir as portas do grupo de pesquisa e todo o incentivo até aqui. Aylanna, minha co-orientadora, você foi peça fundamental neste trabalho, meu mais sincero agradecimento. Muito obrigada.

Família, vocês que são tão diversos e únicos, que me apoiaram cada um à sua maneira, obrigada por tudo até aqui. Meus pais, Pedro e Maria Joana, dois artesãos, empreendedores, que ao seu modo me apoiavam. As minhas irmãs, Heloiza, amor da minha vida, quem trouxe alegria pra minha vida desde que insistiu em vir ao mundo e atrapalhar meu aniversário. Melícia, que foi meu sustento em muitos momentos, minha maior incentivadora e quem sempre acredita em mim, meu exemplo de perseverança e meu espelho pra não desmoronar quando as circunstâncias são muito adversas.

As minhas companheiras de jornada na grande Saint Charles, Fabricia, Daiane, Gisele, Mayara.

Ao meu amigo e colega de curso, Victor Venerando, *in memoriam*, obrigada por caminhar ao meu lado, por não ter me deixado desistir, por ter sido em vida o meu anjo da guarda. É por nós.

Ao Hugo, por tudo que estamos construindo até aqui. Por ser meu parceiro em tudo e grande incentivador. Obrigada.

## RESUMO

Peças vítreas de grande volume a base de ferro vem sendo estudadas devido a suas propriedades magnéticas, alta resistência mecânica e a corrosão associadas ao baixo custo de matéria prima. Porém esses materiais apresentam pouca habilidade de formação de fase vítrea e baixa capacidade de deformação plástica, o que as tornam difíceis de serem produzidas e com limitada aplicação. O objetivo deste trabalho é utilizar o critério  $(\lambda_{\min} + \sqrt{\Delta h})$  para investigar a capacidade de formação de fase vítrea do sistema Fe-Mo-P-C-B e associar aos resultados, cálculos termodinâmicos para entender a formação de fases primárias e temperatura *liquidus* das ligas. O critério de formação de fase vítrea  $(\lambda_{\min} + \sqrt{\Delta h})$  foi aplicado para composições de ligas com percentual total de elementos metalóides variando de 17 e 25%at. Todas as possíveis fases concorrentes da fase vítrea foram levantadas a partir da literatura. Foram considerados binários, ternários, quaternários e o quinário. As ligas selecionadas a partir do critério de formação de fase vítrea foram melhor investigadas utilizando o método CALPHAD através do software Pandat. Durante as seleções das composições, o teor mínimo de 60% at. de Fe foi considerado. O aumento do percentual de metalóides no sistema Fe-Mo-P-C-B aumenta a capacidade de formação de fase vítrea da liga. A partir de 23% at. de metalóides, a capacidade de formação de fase vítrea não se altera significativamente. Nenhuma das composições investigadas tiveram como fase primária, fases com caráter dúctil. A temperatura *liquidus* das ligas é reduzida com o aumento do percentual de metalóides, e decresce ainda mais para maiores teores de ferro. Com base nos resultados dos critérios utilizados neste trabalho, habilidade de formação de fase vítrea, temperatura *liquidus* e formação de fases, três ligas do sistema Fe-Mo-P-C-B se mostraram promissoras para serem investigadas experimentalmente, sendo elas: Fe<sub>77</sub>Mo<sub>6</sub>P<sub>8</sub>C<sub>7.5</sub>B<sub>1.5</sub> (17% metalóides), Fe<sub>77</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>9</sub>C<sub>7.5</sub>B<sub>1.5</sub> (18% metalóides), Fe<sub>77</sub>Mo<sub>3</sub>P<sub>11</sub>C<sub>7.5</sub>B<sub>1.5</sub> (20% metalóides).

Palavras-chave: Ligas formadoras de fase vítrea à base de Fe; Critérios de formação de fase vítrea; Cálculos termodinâmicos.

## ABSTRACT

Glasses with high atomic concentration of iron have been studied due to its magnetic properties, high mechanical and corrosion resistance, and low cost of the raw material. However, these materials present low glass-forming ability phase formation and low plastic deformation capability, which make them difficult to produce and with limited application. The objective of the present study is to use the the criterion ( $\lambda_{\min} + \sqrt{\Delta h}$ ) to investigate the glass-forming ability of glassy phase of the Fe-Mo-P-C-B system and associate it to the results of thermodynamics calculations to understand the formation of primary phase and liquidus temperature of alloys. The criterion of glassy phase formation ( $\lambda_{\min} + \sqrt{\Delta h}$ ) was applied to composition of alloys with a total percentage of metalloid elements from 17 to 25% *at.*. All the possible concurrent phases of the glassy phase were found in literature. All the binary, ternary, quaternary, and quinary possibilities were considered. The alloys selected from the criterion of glassy phase formation were better investigated by using the CALPHAD method by the software Pandat. During the selection of the compositions, the minimum Fe atomic concentration considered was at 60%. The increase of the percentage of metalloids in the Fe-Mo-P-C-B system raises the capability of glassy phase formation of the alloy. From a metalloid atomic percentage of 23% the capability of formation of glassy phase doesn't change significantly. No investigated composition had a phase with ductile character as primary phase. The liquidus temperature of the alloys is lowered with the increase of the percentage of metalloids, and decreases even more to higher Fe concentration. Based in the results of the criterion used in the present study, the capability of glass phase formation, liquidus temperature, and the phases formation, three alloys from the Fe-Mo-P-C-B system presented to be promising to be experimentally investigated: Fe<sub>77</sub>Mo<sub>6</sub>P<sub>8</sub>C<sub>7.5</sub>B<sub>1.5</sub> (17% metalloid), Fe<sub>77</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>9</sub>C<sub>7.5</sub>B<sub>1.5</sub> (18% metalloid), Fe<sub>77</sub>Mo<sub>3</sub>P<sub>11</sub>C<sub>7.5</sub>B<sub>1.5</sub> (20% metalloid).

Keywords: Fe-based bulk metallic glasses; Glass phase formation criterion; Thermodynamic calculation; GFA; glass-forming ability.

## SUMÁRIO

1. **INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS 8**
2. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 9**
  - 2.1. **MATERIAIS VÍTREOS 9**
    - 2.1.1. **Formação de Fase Vítreas 9**
    - 2.1.2. **Classificação dos Vidros Metálicos 11**
    - 2.1.3. **Formação de Fases Amorfas 12**
  - 2.2. **TAXA DE RESFRIAMENTO CRÍTICO (RC) 12**
  - 2.3. **TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T<sub>RG</sub>) 13**
  - 2.4. **CRITÉRIO EMPÍRICO INOUE 13**
  - 2.5. **MODELO TOPOLÓGICO 14**
    - 2.5.1. **Novo Critério  $\lambda$  14**
  - 2.6. **LIGAS METÁLICAS VÍTREAS DE GRANDE VOLUME, BMGS 16**
    - 2.6.1. **2.6.1 BMGs compósitos, BMGCs 16**
  - 2.7. **LIGAS METÁLICAS VÍTREAS DE GRANDE VOLUME À BASE DE FERRO (BMGS A BASE DE FERRO) 17**
    - 2.7.1. **Sistema Fe-Mo-P-C-B 18**
3. **MATERIAIS E MÉTODOS 19**
4. **RESULTADOS E DISCUSSÕES 21**
  - 4.1. **TENDÊNCIA A FORMAÇÃO DE FASE VÍTREAS 21**
  - 4.2. **TEMPERATURA LIQUIDUS E INVESTIGAÇÃO DA FASE PRIMÁRIA 23**
  - 4.3. **DISCUSSÃO 29**
5. **CONCLUSÕES 35**
6. **REFERÊNCIAS 36**
7. **ANEXOS 39**

## 1. INTRODUÇÃO, JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Materiais sólidos são classificados em dois grandes grupos, cristalinos e amorfos, com base no arranjo atômico. Materiais metálicos são convencionalmente solidificados em um arranjo cristalino, já que seus átomos constituintes estão dispostos de forma regular e periódica em três dimensões no espaço. Em 1960 Duwez and Klement sintetizaram pela primeira vez fitas de Au-25 at% Si no estado vítreo através de solidificação rápida ( $>10^5$  K/s) a partir do estado fundido [1], [2]. Esses materiais apresentam atributos com grande perspectiva de aplicação industrial, pois possuem excelente combinação de alta resistência mecânica e à corrosão, boa resiliência e resistência ao desgaste [2]. Quando estes são produzidos em grande volume ( $>1$ mm), passam a ser chamados de “*bulk metallic glasses*” (BMGs).

Desde a primeira síntese dos BMGs a base de ferro (sistema de ligas Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si)), em 1995, as propriedades magnéticas, a alta resistência mecânica e a corrosão, associadas ao baixo custo do material [18], chamam bastante atenção dos pesquisadores e das indústrias. No entanto, os BMGs a base de ferro são pobres formadores de fase vítrea e apresentam baixa deformação plástica quando submetidos a esforços de tração. Esses dois pontos tornam a produção e aplicação desse tipo de material bem desafiador.

Embora existam métodos teóricos que indicam a habilidade de formação de fase vítrea nos sistemas formadores de tal fase, nenhum critério é 100% confiável. Além disso, a habilidade de formação de fase vítrea não necessariamente apresenta um comportamento linear. Devido a isso, a maioria das ligas vítreas, incluindo aquelas à base de ferro, foram produzidas empiricamente. A combinação de diferentes parâmetros têm sido a melhor solução para investigar a capacidade de formação de fase vítrea em ligas metálicas. Este trabalho busca utilizar o critério de formação de fase vítrea ( $\lambda_{\min} + \sqrt{\Delta h}$ ), o qual considera fatores topológicos e eletrônicos do sistema, e associar a tais resultados, cálculos termodinâmicos para interpretações conjuntas da temperatura *liquidus* e formação de fases nas ligas investigadas. Dessa forma, será possível selecionar composições de ligas

promissoras para serem produzidas experimentalmente, reduzindo assim perdas associadas a material e tempo de experimentos. Com isso, os objetivos deste trabalho são:

- Levantar a partir da literatura fases cristalinas concorrentes da fase vítrea, considerando os binários, ternários, quaternários e quinário do sistema Fe-Mo-P-C-B;
- Construir gráficos de pontos e fases e realizar simulações no software GFA;
- Selecionar as composições de ligas com valores de  $R_c$  mais baixos;
- Através de cálculos termodinâmicos (método CALPHAD) utilizando o software Pandat realizar investigações da temperatura *liquidus* e formação de fase nas ligas selecionadas de menores  $R_c$ ;

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Materiais Vítreos**

#### **2.1.1. Formação de fase vítrea**

Os metais amorfos e/ou vítreos não apresentam uma estrutura cristalina ordenada de longo alcance, estrutura típica de materiais metálicos. A estrutura vítrea resulta quando um líquido é super-resfriado e, por isso, tal estrutura é dita ser semelhante à do líquido congelado.

A figura 1(a) representa o comportamento de solidificação partindo da fase líquida de materiais com estrutura cristalina e não cristalina durante o resfriamento. Para ambos os materiais o volume diminui à medida que a temperatura do líquido é reduzida até a temperatura de fusão,  $T_m$ . A partir desta temperatura, materiais cristalinos e não cristalinos apresentam comportamento diferentes, no caso dos materiais cristalinos ocorre uma queda brusca no volume específico do metal. Quanto à viscosidade do líquido, como apresentado na figura 1(b), aumenta em aproximadamente 15 ordens de magnitude em  $T_m$ .

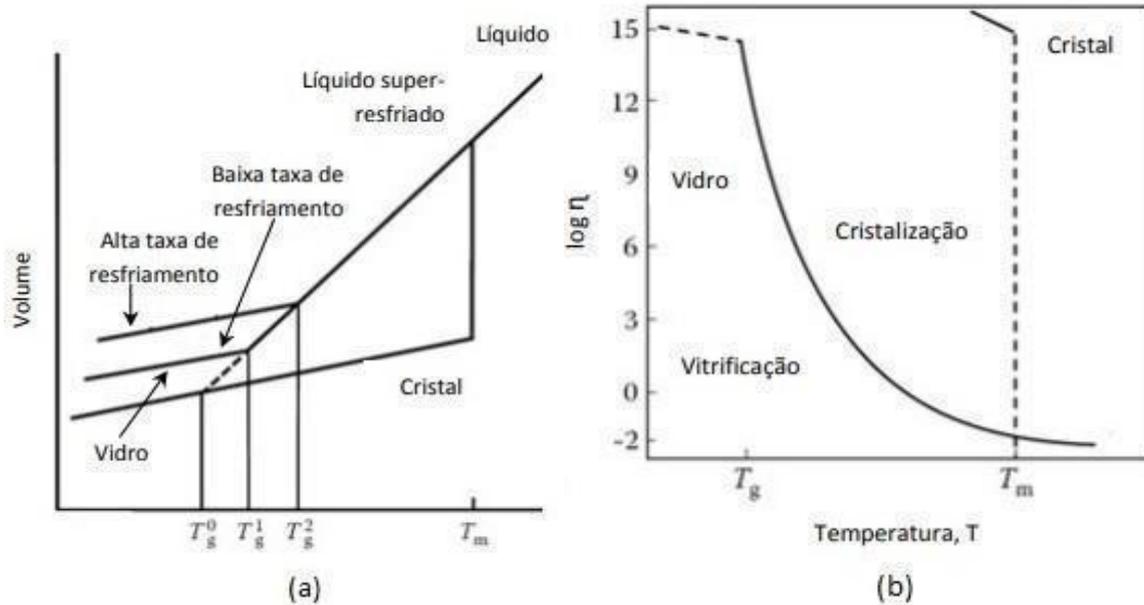


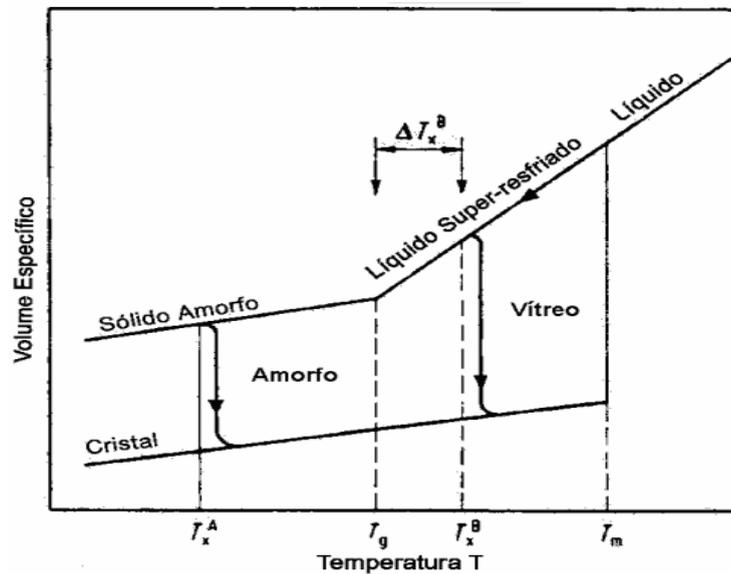
Figura 1: (a) variação do volume específico com a temperatura para materiais cristalinos e formadores de fases vítreas; (b) variação da viscosidade com a temperatura para materiais cristalinos e formadores de fases vítreas [4]

Os materiais não cristalinos, formadores de fase vítrea, apresentam um comportamento diferente na temperatura  $T_m$ , e seu volume específico diminui com a diminuição da temperatura e a viscosidade aumenta. Em temperaturas abaixo de  $T_m$ , a viscosidade elevada torna a estrutura do líquido “congelada”. Na temperatura, conhecida como temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , o líquido super-resfriado se torna um sólido vítreo. Neste contexto,  $T_g$  é uma transição cinética que depende da taxa de resfriamento imposta e, quanto maior a velocidade de solidificação a partir do estado líquido, maior o valor de  $T_g$  [2].

Geralmente, metais vítreos apresentam a transformação reversível: fase líquida  $\rightarrow$  fase vítrea em  $T_g$ . Na temperatura  $T_x$ , superior à  $T_g$ , o líquido super resfriado precipita fases cristalinas e, por isso, é chamada de temperatura de cristalização. O intervalo  $\Delta T_x = T_x - T_g$  é o intervalo de líquido super-resfriado, considerado um parâmetro de grande importância para indicar a estabilidade térmica da fase vítrea produzida.

Vale destacar a diferença entre “metais amorfos” e “metais vítreos”. As ligas sólidas amorfas, quando aquecidas, iniciam a cristalização antes de atingir a temperatura  $T_g$ , e não tem o intervalo de temperatura de líquido super-resfriado,  $\Delta T_x$ , como apresentado na Figura 2. As ligas vítreas possuem estrutura amorfa e,

quando aquecidas, iniciam a cristalização à temperatura acima da temperatura  $T_g$ . A figura 2 abaixo mostra o comportamento do metal vítreo e metal amorfo no aquecimento.



**Figura 2:** Variação do volume específico em função da temperatura. Mostra a diferença de comportamento de cristalização entre metais amorfos e metais vítreos. [5]

A seguir serão pontuados os principais tópicos necessários para compreender a formação de metais vítreos de grande volume (BMGs).

### 2.1.2. Classificação de vidros metálicos

Uma ampla variedade de vidros metálicos foi desenvolvida desde a década de 60 e podem ser classificados em dois grupos majoritários, metal-metalóide e metal-metal.

Os vidros metálicos do tipo metal-metalóide possuem cerca de 80%at. de átomos metálicos e 20%at de metalóide (tipicamente B, C, P e Si) [3]. Os átomos metálicos podem ser de um tipo ou uma combinação de diferentes metais [3]. Do mesmo modo, os átomos que compõem a parte de metalóides podem ser de um tipo ou uma combinação de diferentes átomos de metalóides. Para produção de BMGs, devem ser usados no mínimo 3 elementos de liga, porém usualmente são utilizados múltiplos elementos de liga [3].

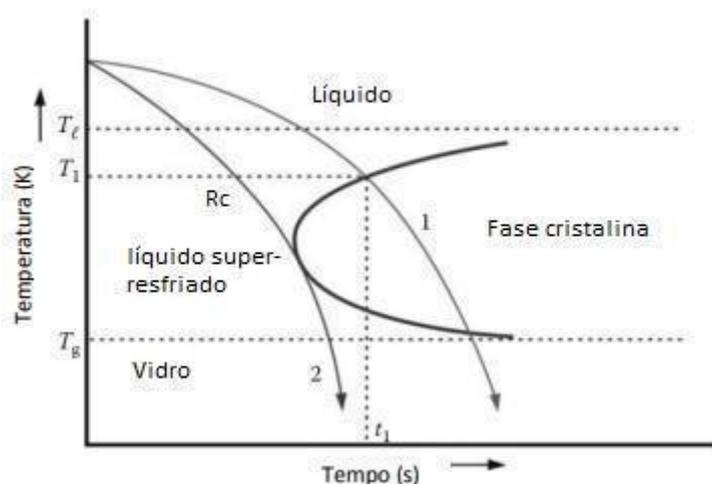
Neste estudo foi analisado o sistema metal-metalóide Fe-Mo-P-C-B, formador de fase vítrea, com composições de elementos metalóides variando entre 17 e 25 % at.

### 2.1.3. Formação de fases amorfas

A tendência na formação de fases amorfas, chamada de *glass-forming ability* (GFA), é a facilidade de formação de fases vítreas em um material. Uma liga metálica de fácil amorfização é aquela na qual a nucleação de fases cristalinas é severamente restrita, ou eventualmente anulada por completo durante o resfriamento. O critério de tendência de formação de fase vítrea depende de fatores associados a parâmetros termodinâmicos e cinéticos do material, que proporcionam as restrições necessárias aos processos de nucleação e crescimento.

### 2.2. Taxa de resfriamento crítico ( $R_c$ )

Ao impor altas taxas de resfriamento no material fundido é possível evitar a nucleação no material fundido e favorecer a formação da fase vítrea. Há na literatura estudos que buscam determinar as taxas críticas de vitrificação, sendo a análise dos gráficos TTT (tempo-temperatura-transformação) o mais simples [6], como mostrado na figura 3.



**Figura 3:** Diagrama TTT para um sistema hipotético

Analisando o diagrama TTT, quando um líquido é resfriado a partir de  $T_l$  (*liquidus*) com uma taxa de resfriamento indicado por 1, a solidificação é iniciada em  $T_1$  no tempo  $t_1$ , e forma um sólido cristalino. Ao alterar a taxa de resfriamento, indicado por 2, o líquido resfriado a partir de  $T_l$  em uma taxa mais alta, indicado pela curva 2, permanece como líquido entre  $T_1$  e  $T_g$  e estará no estado vítreo em temperaturas abaixo de  $T_g$ . A taxa utilizada no caso 2, é chamada de taxa crítica de resfriamento para vitrificação.

Alguns fatores podem alterar a posição da curva TTT, como por exemplo, a adição de elementos de liga. Grande parte dos elementos de liga deslocam a curva para a direita, o que sugere uma facilidade de retenção do líquido no estado super-resfriado [2].

### 2.3. Temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{rg}$ )

A melhoria da GFA não é um processo linear no que diz respeito ao número de elementos de liga, e apenas aumentar a quantidade de elementos de liga não necessariamente aumentará a GFA. Por isso, outro critério usado para entender a GFA de uma determinada liga é a temperatura de transição vítrea reduzida,  $T_{rg}$ , representado pela razão entre a temperatura de transição vítrea  $T_g$ , e a temperatura de início de fusão,  $T_m$ . Ao aumentar o número de elementos de liga na composição, a temperatura *liquidus* diminui consideravelmente, diminuindo também o intervalo entre  $T_m$  e  $T_g$ . Como consequência, a  $T_{rg}$  aumenta. Quanto maior o valor de  $T_{rg}$ , maior será a viscosidade do líquido, favorecendo a GFA da liga [7]. Segundo Turnbull [8] valores de  $T_{rg} \geq 0,67$ , a nucleação homogênea da fase cristalina é completamente suprimida.

Alguns modelos teóricos são propostos para explicar a GFA de ligas vítreas, a maioria se concentra no tamanho dos átomos de elementos constituintes e seu respectivo arranjo topológico.

### 2.4. Critério empírico Inoue

Inoue [2] propôs três regras empíricas básicas para a produção de ligas que apresentam facilidade em formar vidro:

- 1) Sistemas multicomponentes, com 3 ou mais elementos de liga;
- 2) Diferença de raios atômicos acima de 12% para os três principais elementos da liga;

- 3) Entalpia de mistura fortemente negativa entre os três principais elementos da liga.

## 2.5. Modelo topológico

Em 1984, Egami e Waseda propuseram um critério de instabilidade topológica para descrever a concentração mínima de soluto necessária para amorfização de ligas binárias por meio do resfriamento rápido. Segundo os autores, a mínima concentração de soluto  $C_{min}^B$  necessária para a formação de fases vítreas estabelece uma relação com a razão entre os raios do soluto (B) e do solvente (A), ou seja, relação entre os raios  $\frac{r_B}{r_A}$ , por meio de um parâmetro de instabilidade topológica  $\lambda_0$ , tal que  $\lambda_0 \approx 0,1$ .

$$\lambda_0 \equiv C_{min}^B \left| \left( \frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \right| \approx 0,1$$

Para materiais cristalinos, a topologia da estrutura tende a se manter constante após a adição de solutos, causando deformações locais. Quando  $C_{min}^B$  atinge seu valor crítico, ocorre a desestabilização do cristal e as fases vítreas se tornam energeticamente favoráveis.

### 2.5.1. Novo critério $\lambda$

Baseado no critério de Egami e Waseda, o conceito foi estendido [9] para sistemas de ligas com multicomponentes. Ao modelo de instabilidade topológica foi introduzido o “critério lambda”,  $\lambda$ , na tentativa de evitar os campos composicionais associados à cristalização primária de solução sólida ou compostos intermetálicos. O critério  $\lambda$  estabelece que os intervalos de composição  $\lambda < 0,1$  devem ser evitados, pois estão associados a fenômenos de cristalização primária [2]. No caso do novo critério lambda proposto, é sugerido o uso do volume molar no lugar do raio atômico e, é assumido que cada composto intermetálico atua como solvente.

O “novo critério lambda” [20] foi usado para prever quantitativamente a tendência de formação de fase vítrea (GFA). Determinar o  $\lambda_{min}$  depende da instabilidade topológica ( $\lambda$ ) calculado para cada composição de liga e para todas as fases que concorrem com a formação de fase vítrea em um diagrama de fases [20].

Com relação a qualquer fase A, a instabilidade topológica pode ser calculada de acordo com:

$$\lambda_A \equiv \sum \sum C_i \left| \frac{V_{mi} P f_i}{V_{m0} P f_A} - 1 \right|$$

onde  $C_i$  é a fração molar de qualquer soluto  $i$  na fase.  $V_{m_i}$  e  $V_{m_A}$  são respectivamente, o volume molar de cada elemento do soluto e o volume molar de cada fase.

Neste critério devem ser levados em consideração a estabilidade da fase líquida e a resistência à cristalização da fase vítrea formada.

Os valores de  $\lambda$  são calculados em função da composição para um dado sistema. Grandes valores de  $\lambda$  indicam uma maior instabilidade topológica da fase sob consideração. Após calcular o valor de  $\lambda$  para todas as fases cristalinas possíveis para uma determinada composição de liga, o valor mínimo de  $\lambda$  ( $\lambda_{\min}$ ) é encontrado. O cálculo é repetido para  $n$  composições do mesmo sistema. Com os valores de  $\lambda_{\min}$  é traçado um gráfico dos valores de  $\lambda_{\min}$  em função das composições do sistema. Neste gráfico, os picos correspondem às composições onde a instabilidade topológica atinge um máximo local e, conseqüentemente, possuem melhor GFA. No entanto, embora  $\lambda_{\min}$  pareça um bom parâmetro para prever GFA entre as fases concorrentes, não é suficiente para investigar a GFA [10]. Assim, para melhor prever a GFA das ligas, de Oliveira [10] propôs um parâmetro eletrônico,  $\Delta h$ , definido como:

$$\Delta h = (\Delta\phi)^2 - k(\Delta n_{WS}^{1/3})^2$$

Onde  $\Delta\phi$  é a diferença média da função trabalho, e  $\Delta n$  é a diferença média da densidade eletrônica entre os elementos constituintes da liga. Ao combinar em uma equação o parâmetro  $\Delta h$  e  $\lambda_{\min}$ , é possível descrever o comportamento geral da GFA entre diferentes sistemas de ligas e refinar este comportamento dentro dos diagramas de fase. Foi observado [10] que a combinação mais simples  $\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2}$  foi a melhor correlação com as taxas críticas de resfriamento ( $R_c$ ). A equação que relaciona  $R_c$  e o parâmetro  $\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2}$  e dado por:

$$\log R_c = 8.21 - 14.06 (\lambda_{\min} + \sqrt{\Delta h})$$

Segundo o autor [10], esta correlação linear foi bem sucedido para 68 ligas em 30 diferentes sistemas metálicos, provando que o novo critério ( $\lambda_{\min} + \sqrt{\Delta h}$ ) é mais eficaz para prever  $R_c$ . O autor afirmou ainda que o critério proposto está de acordo com as três regras empíricas para formação de vidro, proposto por Inoue.

Para este trabalho foi escolhido o critério ( $\lambda_{\min} + \sqrt{\Delta h}$ ), proposto por Oliveira pelos seguintes motivos:

- 1) Por ser uma abordagem topológica e atomística e não requer  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_l$ ;
- 2) Está de acordo com as regras empíricas propostas por Inoue para formação de fase vítrea;
- 3) Pode ser utilizado um software já disponível;
- 4) Apresenta resultados promissores para 30 sistemas metálicos diferentes, incluindo o sistema à base de Fe, objetivo deste trabalho.

## 2.6. Ligas metálicas vítreas de grande volume, BMGs

Em 1974, Chen [23] relatou a produção de bastões vítreos de 1-3mm de diâmetro produzidos por têmpera em água de ligas ternárias de Pd-M-Si (M = Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au), Pt-Mi-P, Pd-Ni-P. Geralmente, vidros metálicos com pelo menos 1mm de diâmetro ou espessura são considerados *bulk* [1].

Os *bulk metallic glasses*, BMGs, são peças de grande volume com estrutura vítrea. As principais características dessas peças são: excelentes propriedades químicas e magnéticas, alta resistência à tração, porém a plasticidade a temperatura ambiente é geralmente baixa e os BMGs falham de maneira frágil [1].

### 2.6.1 BMGs compósitos, BMGCs

Apesar de ter excelentes propriedades, a baixa plasticidade é um impeditivo para algumas aplicações dos BMGs. De acordo com a literatura [24], os BMGs possuem bandas de cisalhamento muito espaçadas, e quanto maior o tamanho da amostra, maior o espaço entre as bandas de cisalhamento. Assim, quando solicitado mecanicamente, geralmente sob tração, pontos de tensão localizada são criados e o material falha de maneira catastrófica. Uma alternativa para retardar essa falha catastrófica dos vidros metálicos, é tentar aumentar a deformação por cisalhamento. Baseado nessa ideia, pesquisadores [24] têm desenvolvido BMGs compósitos com o objetivo de investigar como a formação de uma segunda fase

pode atuar como fonte e barreira para as bandas de cisalhamento. Segundo [24], a fase de reforço favorece a formação de novas bandas de cisalhamento em locais menos prováveis, e a formação de bandas de cisalhamento múltiplas promoverá interações de bandas de cisalhamento [24]. Devido a interação, a falha de BMGs compósitos, pode ser retardada e, o material será capaz de obter alguma quantidade de deformação plástica. Foi relatado por pesquisadores [25] que a plasticidade dos BMGs compósitos aumenta significativamente com a incorporação de fases dendríticas dúcteis. Para produzir BMGs com uma fase dúctil precipitada *in situ*, a composição da liga deve ser projetada para favorecer a precipitação durante a solidificação e todo o vidro restante solidifique como vidro. Os BMGs a base de Fe são propensos a formar estruturas dendríticas como fase primária durante o processo de solidificação [26] e serão discutidos no tópico seguinte.

### **2.7. Ligas metálicas vítreas de grande volume à base de ferro (BMGs a base de ferro)**

As ligas metálicas vítreas de grande volume, comumente chamadas de BMGs são definidas como sólidos não cristalinos obtidos através do resfriamento contínuo de um líquido, com espessura da ordem de poucos milímetros [3].

Sintetizados pela primeira vez em 1995, BMGs a base de ferro despertaram interesse devido suas propriedades magnéticas, alta resistência mecânica e à corrosão, boa trabalhabilidade do fluido viscoso no estado do líquido super-resfriado e baixo custo [18]. Atualmente, o desafio relacionado a essas ligas está no processamento. Espera-se que BMGs a base de ferro, devido suas propriedades magnéticas, sejam aplicados para produção de micro/nano peças magnéticas e dispositivos eletromecânicos que são processados termo-plasticamente [18]. No entanto, BMGs a base de ferro apresentam baixa conformabilidade termoplástica, o que limita suas aplicações práticas e implementação de produção comercial [18].

A maioria dos BMGs a base de Fe com essas características apresentam  $T_g$  alta (~400-450°C) ou  $\Delta T_x$  (temperatura de transição vítrea) muito estreita, e quase nenhuma deformação plástica [18]. Buscar uma  $T_g$  mais baixa implica uma temperatura de processamento mais baixa, o que facilita o processamento. Os custos de produção são reduzidos como consequência de uma  $T_g$  baixa, minimizando os ciclos de aquecimento e resfriamento e o ciclo térmico do molde.

Além disso, é possível reduzir a chance de reação entre os vidros metálicos e o molde [18].

De acordo com a literatura, para obter um compósito de fase vítrea + Fe (BCC) as ligas ricas em ferro precisam ter composição próximo ao ponto eutético. Nesta condição foi relatado a formação da fase BCC como fase primária [18]. Como os BMGCs à base de Fe são propensos a formar estruturas dendríticas como sua fase primária durante o processo de solidificação, eles podem formar BMGCs com boa ductilidade.

Por isso, um dos objetivos deste trabalho é investigar a formação das fases primárias próximas a região de menor  $T_{liquidus}$  das ligas.

Estes estudos identificaram os aspectos mais importantes presentes nos BMGs no geral são:

- 1) As ligas devem apresentar no mínimo 3 componentes;
- 2) Podem ser produzidos em baixas taxas de solidificação ( $10^3$  k/s);
- 3) Apresentam espessuras ou diâmetros de pelo menos 1mm;
- 4) Exibem amplas regiões de líquido super-resfriado, uma vez que altos valores de  $\Delta T_x$  sugerem alta estabilidade térmica do líquido super-resfriado, o que evidencia sua resistência à nucleação e crescimento de fases cristalinas.

### 2.7.1. Sistema Fe-Mo-P-C-B

De acordo com a literatura, pequenas adições de Mo (0-10%at.) no sistema Fe-P-C-B aumenta a estabilização do líquido super-resfriado impedindo a cristalização [18]. Foi relatado a produção de fase vítrea em amostras com 3mm de diâmetro, contendo 5 e 7.5%at. de Mo, produzidas por fundição em molde de cobre [18].

A adição de Mo no sistema gera alta afinidade química com Fe (-2 KJ/mol), P (-45 KJ/mol) e B (-19 KJ/mol), o que pode melhorar o empacotamento local, restringir a difusão de átomos, o que favorece a GFA.

O sistema B-Fe-Mo é muito importante em aços contendo boro e são amplamente utilizados na indústria automobilística como chapas reforçadas para portas e para-choques. Este sistema, B-Fe-Mo, é importante na composição de ligas vítreas devido a boas propriedades magnéticas, e a alta resistência mecânica e a corrosão [19]

Foi observado na literatura ligas do sistema Fe-P-C-B dopadas com Mo (5 - 7.5%at.) a precipitação da fase metaestável  $(\text{Fe, Mo})_{23}(\text{C,B})_6$  e  $(\text{Fe, Mo})_3\text{B}$  como fases primárias [18]. A fase do tipo  $\text{Fe}_{23}\text{C}_6$  tem uma estrutura FCC complexa.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema formador de fase vítrea objeto de estudo deste trabalho é o Fe-Mo-P-C-B, o qual foi reportado na literatura como capaz de se deformar plasticamente por volta de 0,9% a 2.3% para pequenas adições de Mo (5 e 7.5%at.)[18]. Para investigar a tendência de formação de vidro (GFA) deste sistema, foi escolhido o critério proposto por Oliveira, apresentado na subseção 2.5.1.

Os dados utilizados para alimentar o software GFA foram coletados na literatura disponível considerando os binários (Fe-Mo, Fe-P, Fe-C, Fe-B, Mo-P), ternários (Fe-P-C, Fe-Mo-C, Fe-Mo-P, Fe-Mo-B, Fe-C-B), quaternários (Fe-Mo-C-B, Fe-Mo-P-C) e o quinário (Fe-Mo-P-C-B). Foram consideradas apenas fases formadas acima de  $380^\circ$  dado que as temperaturas de transição vítrea neste sistema são superiores a esta temperatura.

As seguintes fases foram encontradas como possíveis concorrentes da fase vítrea:

- Intermetálico:  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$  (metaestável),  $\text{FeP}$  (metaestável),  $\text{FeP}_2$ ,  $\text{FeP}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$  (metaestável),  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}_6$ ,  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ ,  $\text{Fe}_6\text{C}$ ,  $\text{Mo}_6\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{B}$ ,  $\text{Mo}_3\text{C}$ ,  $\text{Mo}_3\text{B}$ ,  $\text{MoC}$ ,  $\text{MoB}$ ,  $\text{FeC}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}_3$ ;
- Solução sólida: Fe-Mo;
- Austenita: Fe-Mo (1.7 Mo at%); Fe-C (0-9.0 C at%), Fe-P (0-1.7 P at%);
- Ferrita: Fe-Mo (24.42 Mo at%); Fe-C (0-0.0853 C at%), Fe-P (0-5.0 P at%).

As fases foram convertidas em sua fórmula de unidade química estequiométrica. Como o software GFA não aceita números fracionários na fórmula, foi considerado apenas os números inteiros. Um arquivo de fase, com todas as possíveis fases concorrentes da fase vítrea, foi criado, já que essa seria a situação mais severa para formação da fase vítrea. Arquivos de pontos foram especificados para o software GFA. Foram criados 9 arquivos de pontos, um para cada liga variando a fração de metalóide entre 17 e 25 %at,  $\text{Fe}_{83-x}\text{Mo}_x\text{Mt}_{17}$  e  $\text{Fe}_{75-x}\text{Mo}_x\text{Mt}_{25}$  (Mt = fração atômica de P, C, B).

O software GFA fornece como resultado o “Log Rc” que foi convertido em  $R_c$  (k/s), e este parâmetro foi plotado em função dos pontos, ou seja, cada composição de  $Fe_xMo_yP_zC_{7.5}B_{1.5}$  de acordo com a Tabela 1:

Tabela 1: Sistemas estudados, com %at. de C e B fixos, %P entre 8 e 16%at.

% atômico total de metalóides	P (%at)	C (%at)	B (%at)	Fe-Mo (%at)
17	8	7.5	1.5	0-83
18	9	7.5	1.5	0-82
19	10	7.5	1.5	0-81
20	11	7.5	1.5	0-80
21	12	7.5	1.5	0-79
22	13	7.5	1.5	0-78
23	14	7.5	1.5	0-77
24	15	7.5	1.5	0-76
25	16	7.5	1.5	0-75

Algumas considerações foram tomadas para direcionar as simulações no software GFA, entre elas:

- 1) Fração atômica de metalóides, com variação entre 17 - 25%; a literatura sugere que a concentração ideal de metalóides em sistemas formadores de fase vítrea esteja neste intervalo [13].
- 2) Ao analisar os diagramas binários Fe-C, Fe-P e Fe-B, e suas respectivas temperaturas *liquidus* no ponto eutético ( $T_i=1148^\circ\text{C}$ ), ( $T_i=1048^\circ\text{C}$ ) e ( $T_i=1177^\circ\text{C}$ ), foi observado que o Fe-P possui a menor  $T_i$ . O fósforo adicionado ao Fe, é o que mais reduz a  $T_i$  da liga, por isso, o P foi escolhido como o elemento metalóide que seria variado no sistema. O percentual

atômico final de P (16 % at.) se aproxima do ponto de menor  $T_l$  no diagrama binário Fe-P.

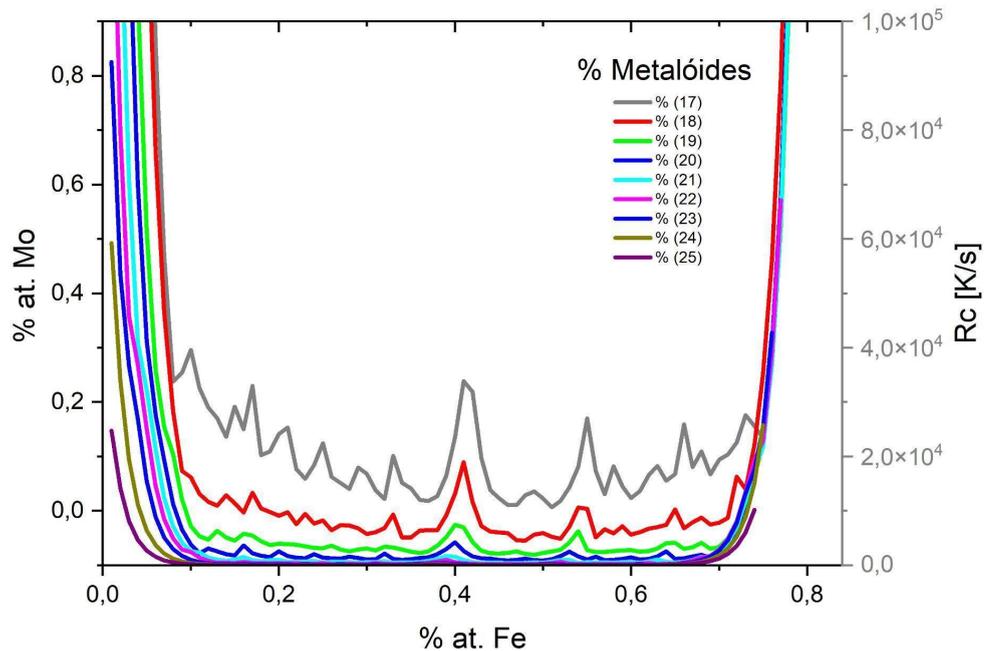
Como o objetivo deste trabalho é identificar composições promissoras (baixa  $R_c$ ) do sistema Fe-Mo-P-C-B, que sejam ricas em Fe, a seleção das composições a serem simuladas no software Pandat considerou apenas composições da liga com teores de Fe superiores a 60% at.

Dessa forma, quarenta e quatro composições do sistema Fe-Mo-P-C-B, com o menor  $R_c$ , ou seja, maior GFA, foram selecionadas a partir das simulações no software GFA. Em seguida, cada composição teve sua temperatura *liquidus* ( $T_l$ ) e formação de fase primária investigada usando o método CALPHAD (calculation of phase diagram) por meio do software Pandat <sup>TM</sup>. Os cálculos foram executados usando a composição química das ligas em porcentagem atômica (%at.), e os resultados de ( $T_l$  e fase primária) foram plotados para cada uma das 44 ligas selecionadas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. TENDÊNCIA A FORMAÇÃO DE FASE VÍTREA (GFA)

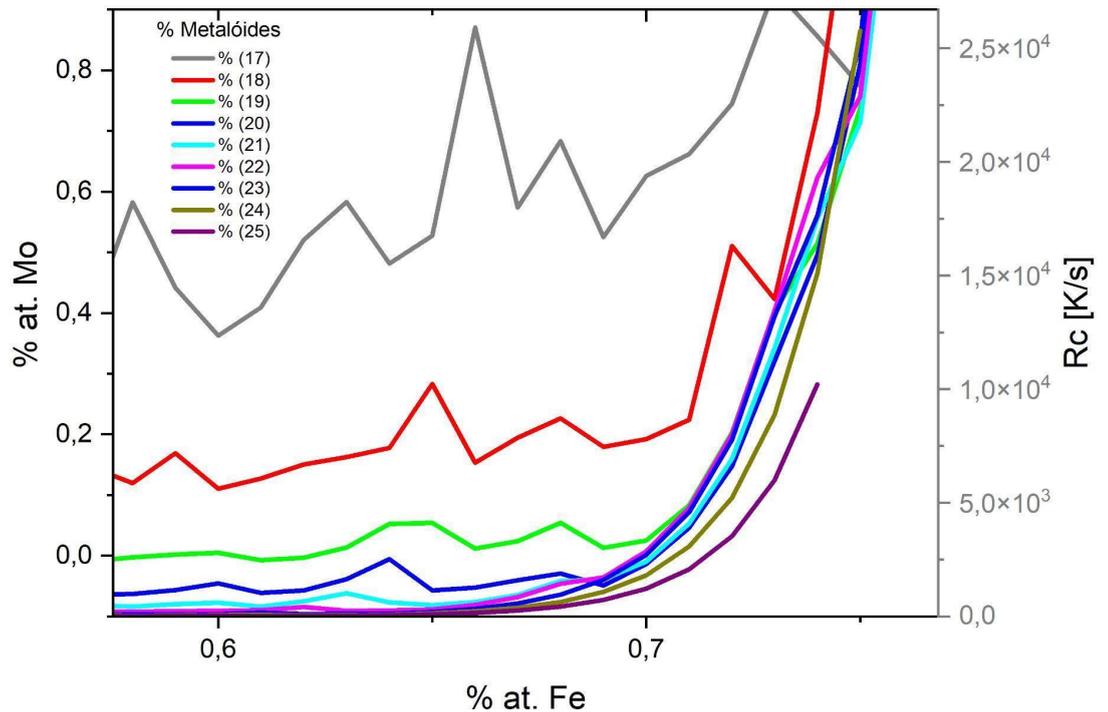
A capacidade de formação de fase vítrea das ligas (GFA) é baseada em suas taxas críticas para formação de fase vítrea,  $R_c$  – K/s. A Figura 4 representa o comportamento da  $R_c$  para as ligas com teores de elementos metalóides variando de 17-25 %at., em função da variação de Fe e Mo. Quanto menor a  $R_c$ , maior o GFA, uma vez que menores taxas de resfriamento são necessárias para formar a fase vítrea para aquela composição de liga. Através da Figura 4, é possível observar que  $R_c$  decresce à medida que o teor total de elementos metalóides cresce (ou seja, teor de P aumenta). Tal comportamento mostra que elementos metalóides tendem a favorecer a formação de fase vítrea no sistema Fe-Mo, aumentando assim sua GFA. Contudo, pela Figura 4 é possível ainda observar que a partir do teor de 23% at de metalóides, o comportamento de GFA não é significativamente alterado, sugerindo que há um limite na melhoria da GFA através da adição de elementos metalóides, e a partir desse limite (~23% at de metalóides), a adição de elementos metalóides não mais aumenta a capacidade de formação de fase vítrea.



**Figura 4:** Comportamento de  $R_c$  [K/s] em função do %at. de metalóide, entre 17 - 25%, e %at. de Fe-Mo, Fe83-x-Mox-Mt17 e Fe75-x-Mox-Mt25.

Como o objetivo deste estudo é investigar ligas ricas em ferro, foram consideradas para este estudo a região com %at de Fe acima de 0,60%. Nessa faixa (>60% at. Fe), foram selecionadas composições com as menores taxas  $R_c$ , para terem suas TI e formação de fase primária investigadas pelo método CALPHAD. Levando em consideração apenas valores de  $R_c$ , podemos inferir que as ligas com frações de metalóides superiores a 19% apresentam-se mais vantajosas com relação a capacidade de formação de fase vítrea. Por outro lado, ligas com 17% at. de metalóides apresentam os maiores valores de  $R_c$  (na ordem de  $10^4$ ), o que as tornam menos propícias à formação de fase vítrea. No anexo A, encontram-se todas as composições selecionadas para simulação no software Pandat com seus valores de  $R_c$ . A Figura 5 mostra a região selecionada para investigação. Podemos observar na Figura 5, que frações de metalóide acima de 23%at, os valores de  $R_c$  estão sobrepostos e não apresentam variação significativa.

Em seguida, cada composição de liga foi investigada por cálculos termodinâmicos para obter a temperatura *liquidus* e a fase primária.



**Figura 5:** Região onde foram selecionadas as composições de liga de acordo com o  $R_c$

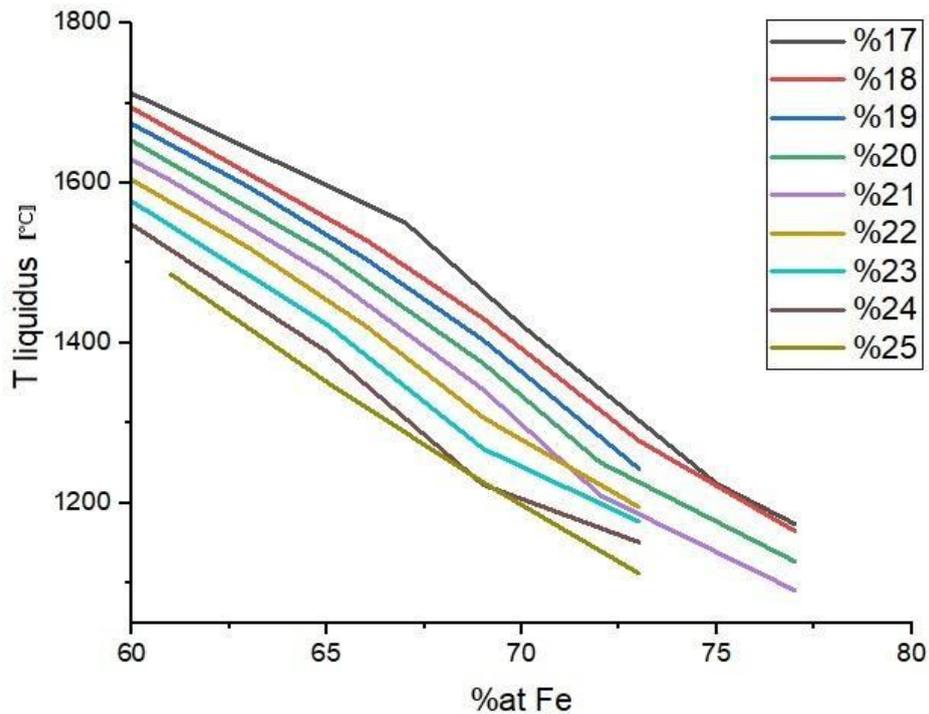
#### 4.2. TEMPERATURA LIQUIDUS E INVESTIGAÇÃO DA FASE PRIMÁRIA

A Figura 6 apresenta o comportamento de  $T_{liquidus}$ , das 44 composições selecionadas com menores valores de  $R_c$ . De acordo com a Figura 6, a adição de metalóides diminui a  $T_{liquidus}$ , sendo a temperatura mais baixa observada em uma das composições com 21%at de metalóides ( $\sim 1091^\circ\text{C}$ ).

Podemos observar que a adição de Fe também contribui para queda de  $T_{liquidus}$ .

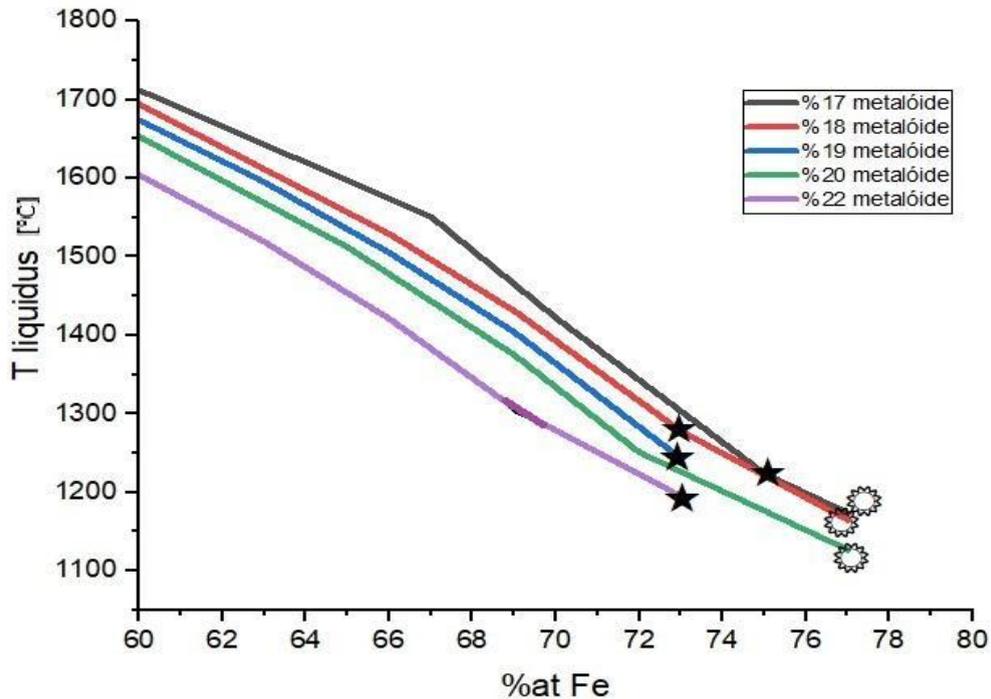
A fase primária da liga com menor  $T_{liquidus}$  ( $\text{Fe}_{77}\text{Mo}_2\text{P}_{12}\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$  com 21% at. de metalóides), é a fase  $\text{M}_3\text{B}_2$ , com M podendo ser Fe ou Mo. A fase  $\text{M}_3\text{P}$  foi a segunda fase a precipitar. O que leva à conclusão de que, para essa composição, não houve em nenhum momento a precipitação de fases com características dúcteis, como seria desejado. Fases de caráter dúctil como ( $\gamma - \text{FCC}$ ) é observada apenas no ponto eutético quando toda a fase líquida é consumida.

A fase primária das demais composições foi investigada. Não se encontrou fases dúcteis como fase primária nas composições simuladas. As ligas com percentual atômico acima de 23% de metalóides tem baixos valores de  $T_{liquidus}$  para 73%at Fe, porém apresentam fases dúcteis apenas quando toda a fase líquida é consumida.



**Figura 6:** comportamento da temperatura *liquidus* com relação ao aumento do percentual atômico de metalóides e ferro.

Como critério de escolha, foram mais investigadas as composições em que a fase  $\gamma - FCC$  ainda se precipita a partir da fase líquida remanescente. No gráfico da figura 7 encontram-se destacadas as 7 composições selecionadas. O símbolo de sol indica as composições que contêm baixos valores de  $T_{liquidus}$  e apresentaram em seus diagrama de fase, maior possibilidade de precipitar  $\gamma - FCC$  ainda na fase líquida remanescente. As composições com símbolo de estrela são aquelas que apresentam a possibilidade de precipitar  $\gamma - FCC$  ainda no líquido, porém, apresentam a  $T_{liquidus}$  mais elevada. As frações de metalóides, da fase  $\gamma - FCC$ , até o início da temperatura solidificação ( $T_s$ ), e suas respectivas temperaturas *liquidus* para as 7 ligas selecionadas estão apresentadas na tabela 1.



**Figura 7:** Gráfico de  $T_{liquidus}$  vs %at Fe das ligas com 17, 18, 19, 20, 22% at de metalóide. Cada linha representa uma composição com %at de metalóide fixo, variando o percentual atômico Fe-Mo. Com o símbolo estrela estão as composições que precipitam fase  $\gamma - FCC$ , com o símbolo de sol estão as composições que apresentam alto teor de  $\gamma - FCC$  e baixos valores de  $T_{liquidus}$ .

Na Tabela 1 a coluna “%FCC” destaca em verde as maiores frações da fase  $\gamma - FCC$ . A terceira coluna,  $T_{liquidus}$ , mostra em destaque os menores valores de temperatura. A partir disso, três ligas foram selecionadas por apresentarem baixos valores de  $T_{liquidus}$  e alta fração de  $\gamma - FCC$  como precipitado ainda na fase líquida.

As composições selecionadas, a TI, a fase primária e as demais fases, em ordem de formação estão compiladas da Tabela 2 abaixo:

**Tabela 1:** ligas que precipitaram  $\gamma$  – FCC como terceira, quarta ou quinta fase, partindo da na fase líquida remanescente.

Liga	%at. metalóide	%FCC - Ts [°C]	T liquidus [°C]	Fase primária
Fe75Mo8P8C7.5B1.5	17	0,31 - 945	1224	HCP
Fe77Mo6P8C7.5B1.5	17	0,46 - 934	1174	M3B2
Fe73Mo9P9C7.5B1.5	18	0,35 - 945	1278	HCP
Fe77Mo5P9C7.5B1.5	18	0,39 - 934	1165	M3B2
Fe73Mo8P10C7.5B1.5	19	0,06 - 945	1243	HCP
Fe77Mo3P11C7.5B1.5	20	0,22 - 934	1127	M3B2
Fe73Mo5P13C7.5B1.5	22	0,14 - 945	1195	M3B2

**Tabela 2:** composições selecionadas e fases formadas durante a solidificação.

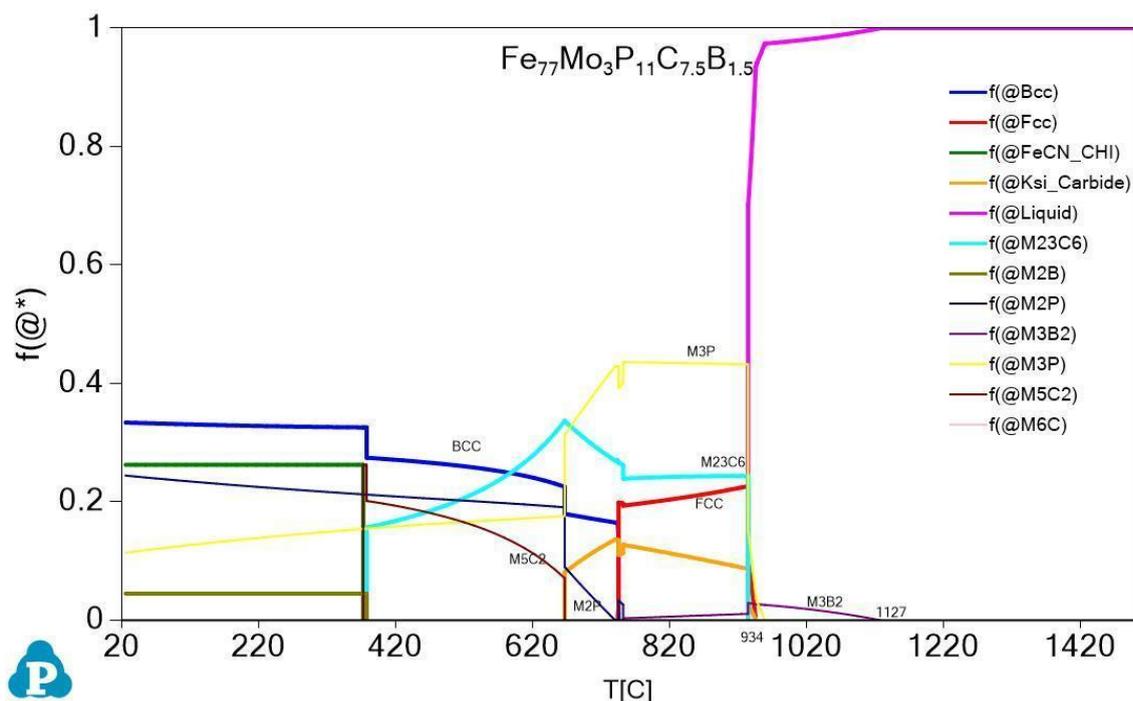
Liga	%at. metalóide	T liquidus [°C]	Primeira fase	Segunda fase	Terceira fase	%FCC - Ts [°C]
Fe77Mo6P8C7.5B1.5	17	1174	M3B2	M6C	FCC	0,46 - 934
Fe77Mo5P9C7.5B1.5	18	1165	M3B2	M6C	FCC	0,39 - 934
Fe77Mo3P11C7.5B1.5	20	1127	M3B2	M3P	FCC	0,22 - 934

O diagrama de fase das três (3) composições selecionadas se encontram a seguir nas figuras 8, 9 e 10.

As três composições selecionadas apresentam como fase primária a fase M3B2. Estas fases contendo M na composição podem ser Fe ou Mo, de acordo com o que foi apresentado na revisão teórica, subseção 2.6.1.

A composição Fe77Mo3P11C7.5B1.5, com 20%at de metalóides apresenta como fase primária o boreto M<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (1127°C), em que M pode ser Fe ou Mo. De acordo com a literatura, essa fase é rica em Mo. A formação de boretos pode causar uma redução na resistência à corrosão de ligas a base de ferro, porém, estas fases podem proporcionar maior resistência ao desgaste [21]. As demais fases começam a precipitar próximo a temperatura final de solidificação, (934°C). Como segunda fase, esta liga apresenta M<sub>3</sub>P (958°C). O fósforo pode melhorar a resistência à corrosão de metais vítreos, porém, precipitados contendo fósforo devem ser controlados, pois trazem fragilidade às ligas ferrosas [17]. A fase  $\gamma$ FCC, fase com caráter dúctil, precipita somente bem próximo ao eutético (945°C). De acordo com a literatura, a fase Fe<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, que precipita na temperatura final de solidificação, é uma

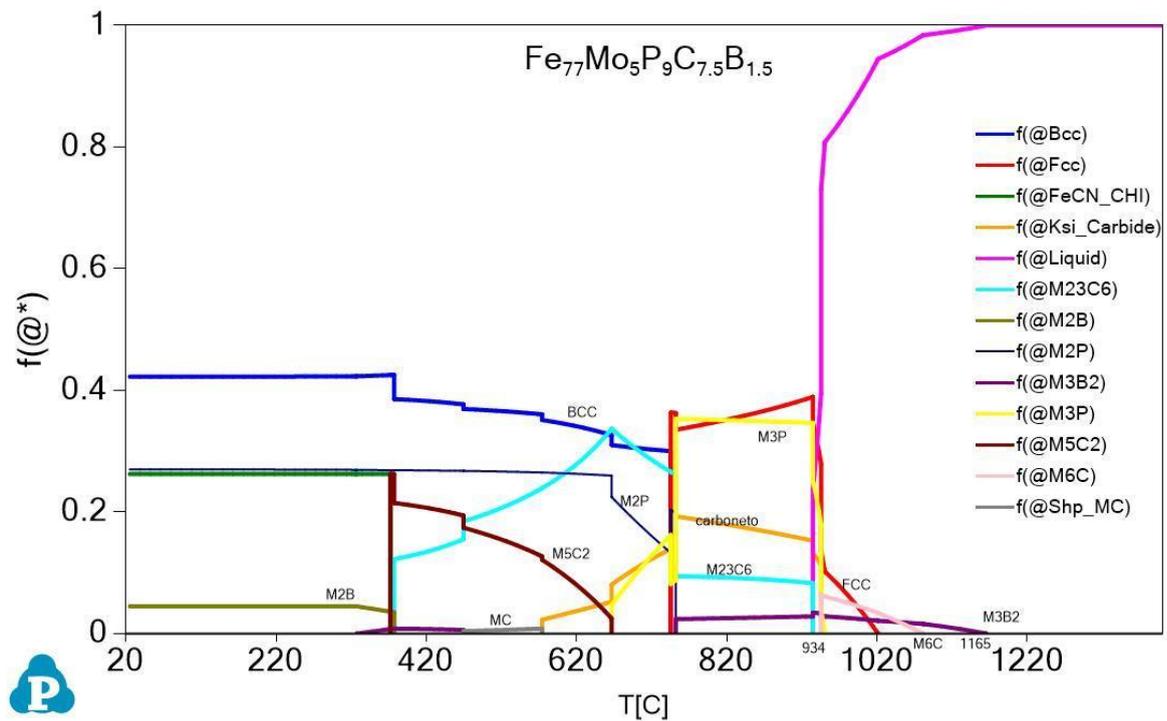
fase metaestável que tem estrutura FCC complexa, resultando no aumento da estabilidade do líquido super-resfriado [18]. Além disso, como apresentado no diagrama de fases da figura 8, a maior fração de líquido permanece ao longo do resfriamento chegando à temperatura de próximo solidificação com ~90 a 95% de fase líquida, ou seja, com maior fração de líquido para solidificar como fase vítrea. De acordo com o que foi apresentado na revisão, para valores de  $R_c$  escolhidos, esse líquido super-resfriado pode apresentar a maior GFA das ligas selecionadas.



**Figura 8:** Diagrama de fases da liga  $Fe_{77}Mo_3P_{11}C_{7.5}B_{1.5}$ , com 20%at de metalóides.

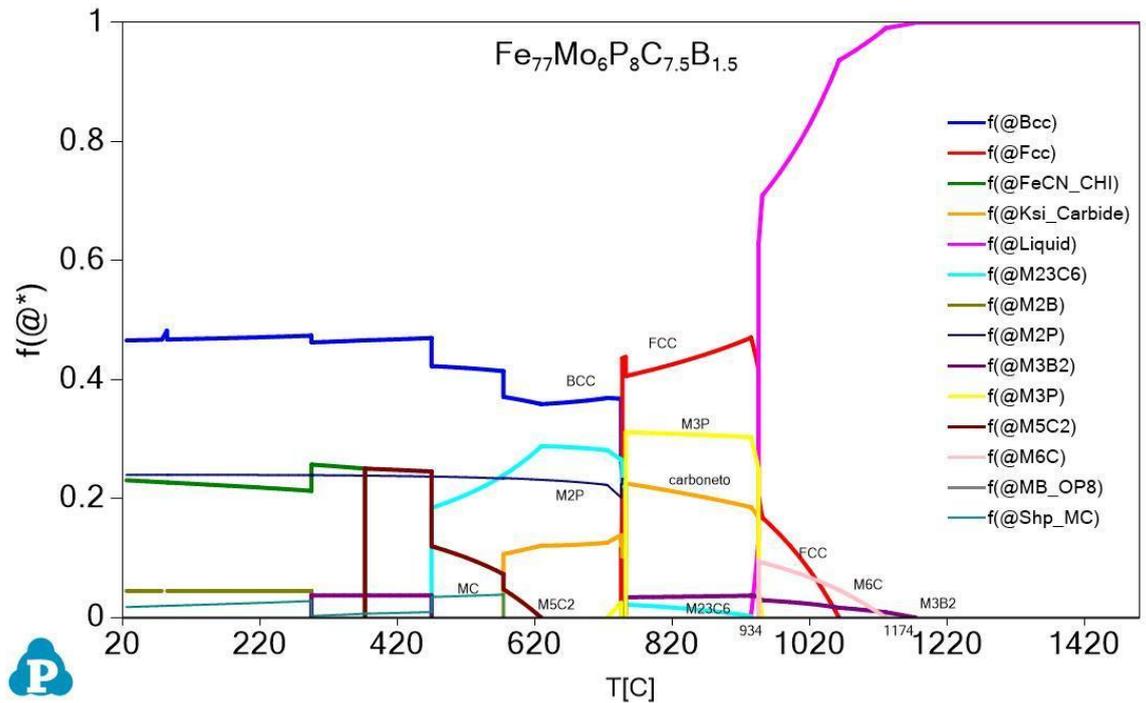
A composição  $Fe_{77}Mo_5P_9C_{7.5}B_{1.5}$ , com 18% de metalóides, assim como a liga anterior, apresenta como fase primária o boreto  $M_3B_2$  (1165  $^\circ C$ ). Em seguida, a 1081  $^\circ C$ , o carboneto  $M_6C$  precipita no líquido. A fase  $\gamma_{FCC}$  precipita em torno de 1165  $^\circ C$ . Próximo a temperatura de solidificação, surge a fase  $M_3P$  (950  $^\circ C$ ). Como apresentado na figura 9, a 945  $^\circ C$ , quando restam ~85% de fração de líquido, a

solidificação se intensifica até 934°, quando não há mais fração de líquido.



**Figura 9:** Diagrama de fases da liga  $Fe_{77}Mo_5P_9C_{7.5}B_{1.5}$ , com 18% de metalóides.

A composição  $Fe_{77}Mo_6P_8C_{7.5}B_{1.5}$ , com 17% de metalóides (Figura 10), também apresentou o boreto  $M_3B_2$  como fase primária, e seguida de  $M_6C$  (1131°C),  $\gamma_{FCC}$  (1062°C) e M3P (950°C). Como apresentado na figura 10, quando a fração de líquido chega ~20%, em torno de 945°, a solidificação se intensifica até 934°, quando não há mais fração de líquido.



**Figura 10:** Diagrama de fases  $\text{Fe}_{77}\text{Mo}_6\text{P}_8\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ , com 17% de metalóides

### 4.3. DISCUSSÃO

De acordo com os objetivos deste trabalho foram selecionadas 44 composições de liga que apresentaram os menores valores de  $R_c$ . A literatura mostra que a adição de metalóides favorece a formação de fase vítrea, o que pode ser confirmado no gráfico de  $R_c$  apresentado nas figuras 4 e 5.

Em seguida, ao realizar os cálculos termodinâmicos, foram investigadas as temperaturas *liquidus* e as fases primárias. Como um dos objetivos inicialmente estabelecidos, buscou-se uma liga com formação de fase primária dúctil. As ligas simuladas apresentaram como fase primária HCP ou  $\text{M}_3\text{B}_2$ . A fase HCP, de acordo com a ficha do software Pandat é:  $(\text{Fe}, \text{Mo})_1(\text{C}, \text{B})_{0.5}$ . Esta é uma fase dura não desejável em ligas vítreas. A formação de boretos  $\text{M}_3\text{B}_2$  pode fragilizar a liga. Em frações controladas, a adição de B favorece a tendência à formação de fase vítrea e proporciona resistência ao desgaste [21]. Com relação a investigação de fases dúcteis, não foi observado a precipitação como primeira fase. A busca então se deu por ligas que precipitaram fases dúcteis como segunda ou terceira fase antes do ponto em que todo o líquido é consumido. Foram selecionadas 7 composições que precipitaram  $\gamma - \text{FCC}$  como fase terciária. No gráfico ( $T_{\text{liquidus}}$  vs. %at. Fe) (Figura

7) essas fases foram destacadas e 3 delas, aquelas com a menor  $T_{liquidus}$  e ricas em  $\gamma - FCC$  foram selecionadas para investigação. São elas:

**Tabela 3:** Ligas selecionadas e suas fases em ordem de precipitação

Liga	%at. metalóide	Primeira fase	Segunda fase	Terceira fase
Fe77Mo6P8	17	M3B2	M6C	FCC
Fe77Mo5P9	18	M3B2	M6C	FCC
Fe77Mo3P11	20	M3B2	M3P	FCC

A liga com 20%at. de metalóides, foi a única a apresentar uma fase com fósforo como segunda fase,  $M_3P$ . Apesar de o fósforo melhorar a resistência à corrosão de metais vítreos, esses precipitados podem fragilizar ligas ferrosas [17].

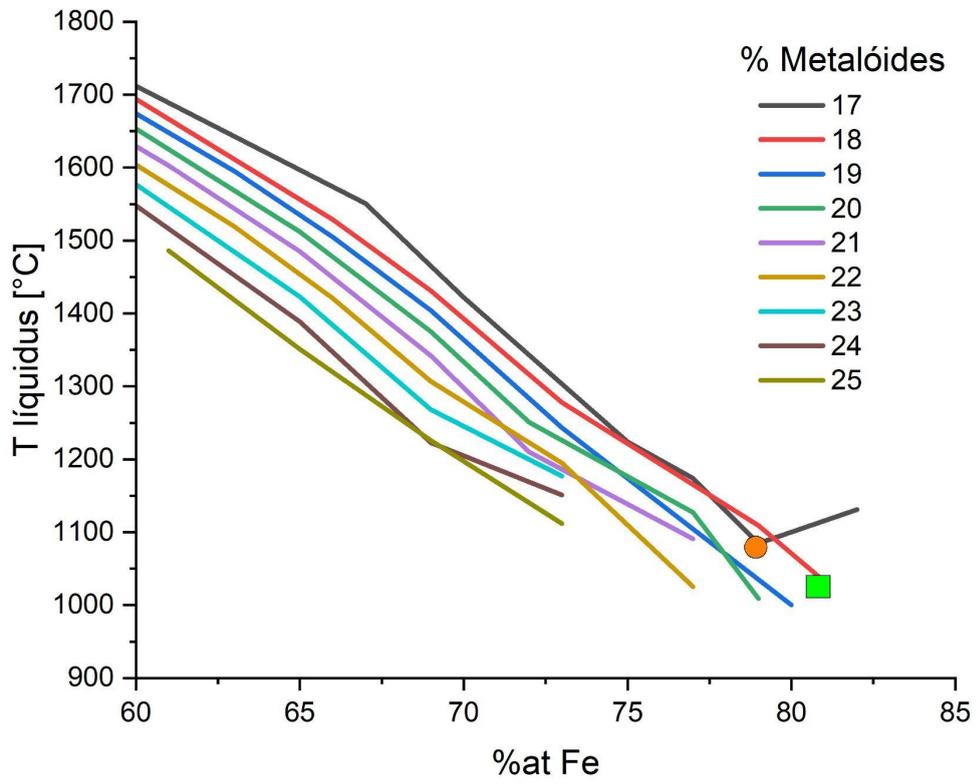
As ligas com 17 e 18%at. de metalóides apresentaram como segunda fase  $M_6C$ . Os carbonetos, normalmente são indesejáveis, pois sua presença está associada com o fenômeno de sensibilização, porém, nos contornos do grão, pode aumentar a resistência.

Observando os diagramas de fases das figuras 8 a 10, percebe-se que a liga com 20%at. de metalóides apresentou formação de fase dúctil,  $\gamma_{FCC}$ , muito próxima da temperatura de solidificação final. Como, um dos nossos objetivos é buscar ligas com fase dúctil, esta composição foi descartada. As ligas com 17 e 18%at. de metalóides apresentam precipitados de  $\gamma_{FCC}$  acima da temperatura de solidificação. Essas conclusões a respeito da formação de fases servem como base para investigação inicial, pois os diagramas de fase retratam a solidificação no equilíbrio, o que sabemos não ser a condição que ocorre na realidade.

Além disso, as composições com 17 e 18%at. de metalóides mantêm alta fração de fase líquida até o ponto de solidificação completa, aproximadamente, 70% e 80%, respectivamente. Aspecto importante para obtenção de fase vítrea, já que a fase vítrea se formará a partir desse líquido.

As ligas com Fe77Mo5P9C7.5B1.5 e Fe77Mo6P8C7.5B1.5, com respectivamente 18% e 17%at. de metalóide, satisfazem os objetivos inicialmente adotados neste trabalho e por isso recomenda-se a produção destas ligas para validação deste estudo teórico.

Após realizar a investigação dentro das condições pré determinadas para este trabalho - valores de  $R_c$  até  $10^4$  e percentual atômico de ferro acima de 60% - uma extrapolação para valores de  $R_c$  foi realizada. Com o objetivo de averiguar a existência de um eutético nas ligas investigadas, foram selecionadas composições de liga com valores de  $R_c$  acima de  $10^4$  para simulação no software Pandat. Um novo gráfico para  $T_{líquidus}$  foi obtido e está apresentado na figura 11, com os valores de  $T_{líquidus}$  para ligas com percentual atômico de ferro acima de 60% e sem a restrição dos valores de  $R_c$ . Pelo gráfico, podemos observar que o aumento do percentual de metalóides e ferro diminui a  $T_{líquidus}$ . A liga  $Fe_{88}Mo_1P_8C_{7.5}B_{1.5}$ , corresponde a composição do eutético para as ligas com 17%at. de metalóides ( $T_{líquidus} = 1085^\circ C$ ) - região do gráfico marcado com um círculo laranja. Para esta liga o diagrama de fases simulado no software Pandat apresenta a formação de  $\gamma_{FCC}$  como fase primária, como explicitado na figura 12. Para esta liga o valor de  $R_c$  está na ordem de  $10^5$ . Observou-se também a formação de  $\gamma_{FCC}$  em outra liga com  $R_c$  na ordem de  $10^5$ , a liga  $Fe_{81}Mo_1P_9C_{7.5}B_{1.5}$ , com 18% de metalóides, como apresentado no diagrama de fases na figura 13. Esta liga também apresenta baixa  $T_{líquidus}$ , como representado na figura 11 pelo quadrado verde ( $T_{líquidus} = 1033^\circ C$ ). Ambas as ligas -  $Fe_{88}Mo_1P_8C_{7.5}B_{1.5}$  e  $Fe_{81}Mo_1P_9C_{7.5}B_{1.5}$  - tem baixos valores de  $T_{líquidus}$ , apresentaram formação de fase primária dúctil e tem alto percentual de fase líquida próximo à temperatura de solidificação, 70 e 79% respectivamente. (Este último é importante quando se deseja obter um líquido super resfriado).



**Figura 11:** Gráfico de temperatura líquidus para ligas com mais de 60%at. de Ferro, sem restrição de  $R_c$  máximo.

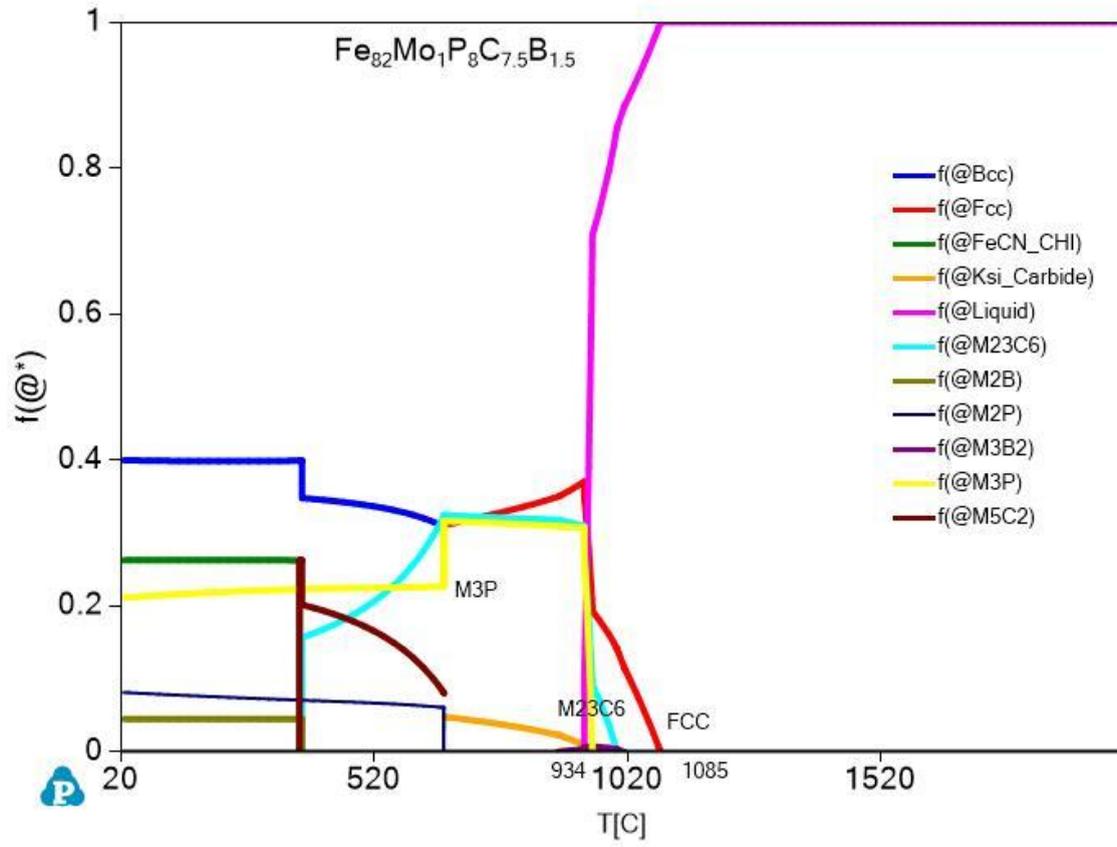


Figura 12: Diagrama de fases  $\text{Fe}_{88}\text{Mo}_1\text{P}_8\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$  com 17% de metalóides

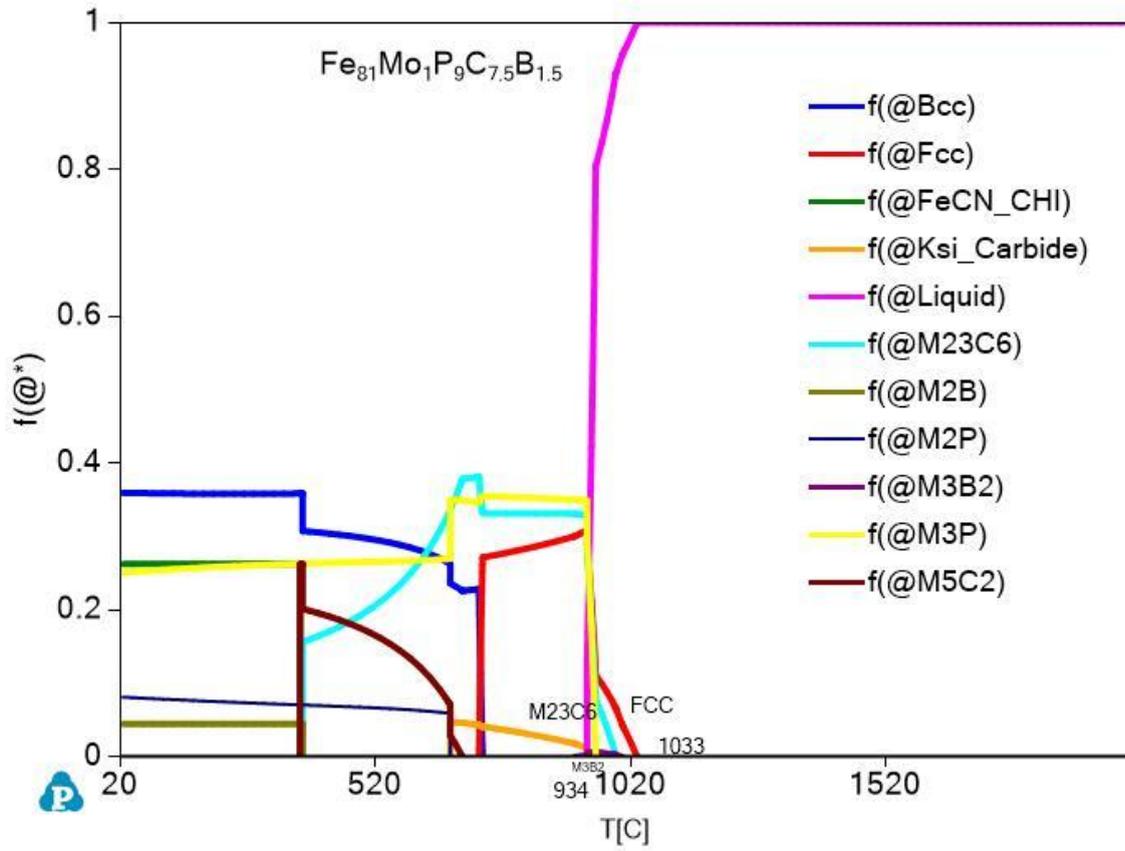


Figura 13: Diagrama de fases  $\text{Fe}_{81}\text{Mo}_1\text{P}_9\text{C}_{7.5}\text{B}_{1.5}$ , com 17% de metalóides

## 5 CONCLUSÃO

Neste estudo, a capacidade de formação de fase vítrea do sistema Fe-Mo-P-C-B foi investigada através do critério  $\lambda_{min} + \sqrt{\Delta h}$ . Adicionalmente, cálculos termodinâmicos utilizando o método CALPHAD foram empregadas para avaliação da formação de fases primária e temperatura *liquidus* das ligas. As principais conclusões deste trabalho são:

- Existe uma forte tendência a formação de fase vítrea com a mudança de composição. O aumento do percentual atômico de metalóides favorece a GFA.
- As composições das ligas do sistema Fe-Mo-P-C-B com porcentagem total de metalóides entre 23 e 25%at não apresentaram diferença significativa de  $R_c$ .
- A composição  $Fe_{77}Mo_2P_{12}C_{7.5}B_{1.5}$  com 21%at de metalóide apresentou a menor  $T_{liquidus}$  (1091°C) para ligas com  $R_c$  na ordem de até  $10^4$ . Porém, para essa composição, não houve em nenhum momento a precipitação de fases com características dúcteis, como seria desejado. Por tal motivo, essa composição foi desclassificada dentre os critérios de escolha da liga.
- As composições com 21, 23, 24 e 25%at de metalóides tem baixos valores de  $T_{liquidus}$  para formulações ricas em Fe, porém nas simulações de formação de fases, estas não apresentaram formação de fases dúcteis a partir da fase líquida remanescente.
- Composições de liga com 77%at Fe apresentaram baixos valores de  $T_{liquidus}$  e alta fração molar de  $\gamma - FCC$  como precipitado ainda na fase líquida. São elas:  $Fe_{77}Mo_6P_8C_{7.5}B_{1.5}$  (17% metalóides),  $Fe_{77}Mo_5P_9C_{7.5}B_{1.5}$  (18% metalóides),  $Fe_{77}Mo_3P_{11}C_{7.5}B_{1.5}$  (20% metalóides). As ligas  $Fe_{77}Mo_5P_9C_{7.5}B_{1.5}$  com 18% de metalóides e  $Fe_{77}Mo_6P_8C_{7.5}B_{1.5}$  com 17% de metalóides, se mostraram promissoras para a fabricação.
- Ao desconsiderar o critério de  $R_c$  máximo, 104, duas ligas se mostraram promissoras para fabricação:  $Fe_{88}Mo_1P_8C_{7.5}B_{1.5}$  e  $Fe_{81}Mo_1P_9C_{7.5}B_{1.5}$ . Ambas tem baixos valores de  $T_{liquidus}$  e apresentaram formação de fase primária dúctil,  $\gamma FCC$ .

## 6 REFERÊNCIAS

- [1] Suryanarayana, C., & Inoue, A. **Metallic Glasses. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 2012, p 2.  
doi:10.1002/14356007.a16\_335.pub2
- [2] Branquinho e Silva, A.M. **Produção de recobrimentos metálicos a partir de ligas de ferro amorfizáveis**. Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [3] Suryanarayana, C., & Inoue, A. **Metallic Glasses. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 2012, p 3.  
doi:10.1002/14356007.a16\_335.pub2
- [4] Suryanarayana, C., & Inoue, A. **Metallic Glasses. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 2012, p 3,4.  
doi:10.1002/14356007.a16\_335.pub2
- [5] BONAVINA, L.F. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe66B30Nb4**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- [6] CABRAL, A. A.; CARDOSO, A. A. D.; ZANOTTO, E. D. – **“Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. I. Experimental test”** – Journal of Noncrystalline Solids 320, 1-8, 2003
- [7] LU, Z.P., LI, Y., NG, S.C. **Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys**. J. Non-Cryst. Solids, v. 270, p.103–114, 2000. doi:10.1016/s0022-3093(00)00064-8
- [8] Turnbull, D. **Under what conditions can a glass be formed?** *Contemporary Physics*, 10(5), 473–488, 1969. doi:10.1080/00107516908204405
- [9] KIMINAMI, C. S. et al. **Topological instability as a criterion for design and selection of easy glass-former compositions in Cu-Zr based systems**. *Materials Transactions*, v. 48, p. 1739-1742, 2007.  
doi:10.2320/matertrans.mj200745
- [10] Falcão de Oliveira, M. **A simple criterion to predict the glass forming ability of metallic alloys**. *Journal of Applied Physics*, 111(2), p. 023509, 2012  
doi: 10.1063/1.3676196
- [11] LU, Z.P. LIU, C.T. **A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses**. *Acta Mater.* v. 50, p. 3501–3512, 2002.

[12] Liu, F., Yang, Q., Pang, S., & Zhang, T. **Effect of Mo element on the properties of Fe–Mo–P–C–B bulk metallic glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(28-30), p 1444–1447. 2009

doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.05

[13] Yazdani, A. **Structural analysis and mechanical properties of amorphous steel composites.** Tese (PhD. in Materials Science and Engineering) - University Of California San Diego. 2020.

[14] J. Wang, R. Li, N. Hua, L. Huang, and T. Zhang, “**Ternary Fe-P-C bulk metallic glass with good soft-magnetic and mechanical properties,**” *Scr. 82 Mater.*, vol. 65, no. 6, pp. 536–539. 2011.

doi: 10.1016/j.scriptamat.2011.06.020.

[15] Kazior, J; Pieczonka, T; Kosieniak, E; Hebda, M; Nykiel, M. **Sintered Steels - Fatigue & Durability: Sintering Behaviour and Impact Strength of Fe-Mo-P Sintered Steels** *Scr. 82 Mater.*, Shrewsbury Vol. 1, Ed. 1. 2007.

[16] Stein, C.A; Bond, D. **Influência dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas do aço AISI 316L depositado por manufatura aditiva em LMD (laser metal deposition),** 31º SIC UDESC, 2021

[17] Castro, W.B. **Ligas Solidificadas Rapidamente: Ciência, Tecnologia E Aplicações,** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.1, 1. p37 - 44, 2006

[18] W. Zhang, X. Jia, Y. Li, and C.Fang. **Effects of Mo addition on thermal stability and magnetic properties of a ferromagnetic Fe<sub>75</sub>P<sub>10</sub>C<sub>10</sub>B<sub>5</sub> metallic glass.** *Journal of Applied Physics* 115. 2014

doi: 10.1063/1.4869161

[19] Ou Yang, X., Yin, F., Hu, J., Zhao, M., & Liu, Y. **Experimental investigation and thermodynamic calculation of the B-Fe-Mo ternary system.** *Calphad*, 59, 189–198. 2017

doi:10.1016/j.calphad.2017.10.007

[20] W. J. Botta, F. S. Pereira, C. Bolfarini, C. S. Kiminami, and M. F. de Oliveira, “**Topological instability and electronegativity effects on the glass-forming ability of metallic alloys,**” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 88, no. 11, pp. 785–791, 2008

doi: 10.1080/09500830802375622.

[21] Coimbra, D.D. **Amorfização e cristalização da liga Fe<sub>68</sub>Cr<sub>8</sub>Mo<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>B<sub>16</sub>: caracterização através de técnicas avançadas de**

**microscopia eletrônica.** Tese (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

[22] Silva, M.B. **Efeito do tempo entre passes na interação recristalização-precipitação de um aço inoxidável austenítico com alto teor de nióbio e nitrogênio.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

[23]H. S. Chen, “**Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses,**” *Acta Metall.*, vol. 22, no. 12, pp. 1505–1511, Dec. 1974.

doi: 10.1016/0001-6160(74)90112-6

[24] A. L. Greer, Y. Q. Cheng, and E. Ma, **Shear bands in metallic glasses.** *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 74, no. 4, pp. 71–132, Apr. 2013.

doi: 10.1016/j.mser.2013.04.001

[25] C. C. Hays, C. P. Kim, and W. L. Johnson, **Microstructure controlled shear band pattern formation and enhanced plasticity of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions.** *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 13, pp. 2901–2904, Mar. 2000.

doi: 10.1103/PhysRevLett.84.2901.

[26] S. F. Guo, L. Liu, N. Li, and Y. Li, **Fe-based bulk metallic glass matrix composite with large plasticity.** *Scr. Mater.*, vol. 62, no. 6, pp. 329–332, 2010.

doi: 10.1016/j.scriptamat.2009.10.024.

**ANEXO A – Composições de ligas do sistema Fe-Mo-P-C-B, que apresentaram os menores valores de Rc.**

%at dos elementos do sistema Fe-Mo-P-C-B					
Fe	Mo	P	C	B	Rc (K/s)
60	23	8	7,5	1,5	12356
67	16	8	7,5	1,5	17995
70	13	8	7,5	1,5	19390
75	8	8	7,5	1,5	23331
77	6	8	7,5	1,5	65375
60	22	9	7,5	1,5	5613
66	16	9	7,5	1,5	6764
69	13	9	7,5	1,5	7423
73	9	9	7,5	1,5	13962
77	5	9	7,5	1,5	89677
60	21	10	7,5	1,5	2794
63	18	10	7,5	1,5	3034
66	15	10	7,5	1,5	2980
69	12	10	7,5	1,5	3010
73	8	10	7,5	1,5	13438
60	20	11	7,5	1,5	1451
65	15	11	7,5	1,5	1139
69	11	11	7,5	1,5	1360
72	8	11	7,5	1,5	6608
77	3	11	7,5	1,5	67990
60	19	12	7,5	1,5	604
61	18	12	7,5	1,5	429
65	14	12	7,5	1,5	489
69	10	12	7,5	1,5	1621
72	7	12	7,5	1,5	6937
77	2	12	7,5	1,5	67127
60	18	13	7,5	1,5	239
63	15	13	7,5	1,5	244
66	12	13	7,5	1,5	506
69	9	13	7,5	1,5	1715
73	5	13	7,5	1,5	13448
77	1	13	7,5	1,5	67123
60	17	14	7,5	1,5	110
65	12	14	7,5	1,5	200

69	8	14	7,5	1,5	1602
73	4	14	7,5	1,5	17634
60	16	15	7,5	1,5	70
65	11	15	7,5	1,5	134
69	7	15	7,5	1,5	1073
73	3	15	7,5	1,5	8861
61	14	16	7,5	1,5	17
65	10	16	7,5	1,5	90
69	6	16	7,5	1,5	724
73	2	16	7,5	1,5	5591

### ANEXO B - Fração de metalóide, liga, temperatura liquidus e fases na ordem de formação

% metalóide	Liga	T liquidus	Fases na ordem que se formam	FCC a partir do líquido remanescente?
17	Fe60Mo23P8	1712	HCP; M6C; M3B2; MoP; M2P	NÃO
17	Fe67Mo17P8	1551	HCP; M6C; M3B2; M3P; FCC	SIM
17	Fe70Mo13P8	1422	HCP; M6C; M3B2; FCC; M3P	SIM
17	Fe75Mo8P8	1224	HCP; M3B2; M6C; FCC; M3P	SIM
17	Fe77Mo6P8	1174	M3B2; M6C; FCC; M3P	SIM
18	Fe60Mo22P9	1694	HCP; M3B2; M6C; MoP; M2P; M3P; BCC	NÃO
18	Fe66Mo16P9	1529	HCP; M3B2; M6C; M3P; FCC	SIM
18	Fe69Mo13P9	1431	HCP; M3B2; M6C; M3P; FCC	SIM
18	Fe73Mo9P9	1278	HCP; M3B2; M6C; FCC; M3P	SIM
18	Fe77Mo5P9	1165	M3B2; M6C; FCC; M3P	SIM
19	Fe60Mo21P10	1674	HCP; M3B2; M6C; MoP; M2P; M3P; BCC	SIM
19	Fe63Mo18P10	1595	HCP; M3B2; M6C; MoP; M2P; M3P; FCC	SIM
19	Fe66Mo15P10	1505	HCP; M3B2; M6C; M2P; M3P; FCC	SIM
19	Fe69Mo12P10	1404	HCP; M3B2; M6C; M3C; FCC	SIM
19	Fe73Mo8P10	1243	HCP; M3B2; M6C; M3P; FCC	SIM

20	Fe60Mo20P11	1653	HCP; M3B2; M6C; MoP; M2P;M3P	NÃO
20	Fe65Mo15P11	1512	HCP; M3B2; M6C; MoP; M2P;M3P	NÃO
20	Fe69Mo11P11	1375	HCP; M3B2; M6C; M2B;MoP	NÃO
20	Fe72Mo8P11	1251	HCP; M3B2; M6C; M3P	NÃO
20	Fe77Mo3P11	1127	M3B2; M3P; ( FCC bem no eutetico)	SIM (eut)
21	Fe60Mo19P12	1629	HCP; M3B2; M6C; M2P	NÃO
21	Fe61Mo18P12	1603	HCP; M3B2; M6C; MoP; M2P	NÃO
21	Fe65Mo14P12	1485	HCP; M3B2; M6C; MoP; M2P; M3P; CARBETO	NÃO
21	Fe69Mo10P12	1342	HCP; M3B2; M6C; M2P; M3P; CARBETO	NÃO
21	Fe72Mo7P12	1210	HCP; M3B2; M6C; M3P; CARBETO	NÃO
21	Fe77Mo2P12	1091	M3B2; M3P; M23C6	NÃO
22	Fe60Mo18P13	1604	HCP; M3B2; MoP;M6C; M2P; M3P	NÃO
22	Fe63Mo15P13	1519	HCP; M3B2; MoP;M6C; M2P; M3P	NÃO
22	Fe66Mo12P13	1421	HCP; M3B2; MoP;M6C; M2P; M3P; CARBETO	NÃO
22	Fe69Mo9P13	1307	HCP; M3B2; M2P; M3P; M6C;CARBETO	NÃO
22	Fe73Mo5P13	1195	M3B2; HCP;M2P; M3P; CARBETO; FCC (UM TICO)	SIM (eut)
23	Fe60Mo17P14	1577	HCP; M3B2; MoP;M6C;M2P;M3P	NÃO
23	Fe65Mo12P14	1423	HCP; M3B2; MoP;M2P;M6C; M3P; CARBETO	NÃO
23	Fe69Mo8P14	1268	HCP; M3B2; MoP;M2P; M3P; M6C;CARBETO	NÃO
23	Fe73Mo4P14	1177	M3B2;;M2P; M3P;CARBETO	NÃO
24	Fe60Mo16P15	1548	HCP; M3B2; MoP;M6C;M2P; M3P	NÃO
24	Fe65Mo11P15	1389	HCP; M3B2; MoP;M2P; M3P; M6C	NÃO
24	Fe69Mo7P15	1223	HCP; M3B2; MoP;M2P; M3P; CARBETO	NÃO
24	Fe73Mo3P15	1151	M3B2;M2P; M3P; CARBETO	NÃO
25	Fe61Mo14P16	1486	HCP; M3B2; MoP;M2P; M3P; M6C	NÃO
25	Fe65Mo10P16	1351	HCP; M3B2; MoP;M2P; M3P;	NÃO

25	Fe69Mo6P16	1226	M6C/CARBETO M3B2; MoP;M2P; M3P; M6C/CARBETO	NÃO
25	Fe73Mo2P16	1112	M3B2; M2P; M3P; M5C2/CARBETO	NÃO

---