

## Influência da cristalização primária sobre a permeação de hidrogênio na liga metálica amorfa $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ \*

D. S. dos Santos\*\* R. S. de Biasi\*\*\* P. E. V. de Miranda\*\*

### RESUMO

Amostras da liga metálica amorfa  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$  foram submetidas a tratamentos isotérmicos de cristalização à temperatura de 858 K por diferentes tempos. A cinética do processo de cristalização foi medida por espectroscopia de ressonância ferromagnética (FMR). O valor encontrado para o expoente de Avrami,  $n$ , foi  $1,10 \pm 0,02$  e o da energia de ativação, medido por calorimetria diferencial de varredura (DSC), foi  $302 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Amostras amorfas e parcialmente cristalizadas foram submetidas a medidas de permeação por hidrogênio a 313 K. Observou-se que com o aumento da fração cristalina a difusividade aparente,  $D_{\text{ap}}$ , diminui de  $22 \pm 0,4 \times 10^{-15}$  para  $8,5 \pm 0,3 \times 10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . A solubilidade aparente também diminui, de  $170 \pm 6,0 \text{ mol.m}^{-3}$  para  $38,3 \pm 1,1 \text{ mol.m}^{-3}$ . Isto sugere que a cristalização da liga  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$  resulta em uma redução da mobilidade dos átomos de hidrogênio e do número de sítios para dissolução.

### 1. INTRODUÇÃO

**A**s ligas metálicas amorfas possuem hoje em dia muitas aplicações industriais devido a suas excelentes

propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e anticorrosivas. A estrutura desordenada constitui um dos fatores que mais contribuem para as excelentes propriedades desses materiais.

A temperatura de cristalização das ligas metálicas amorfas é geralmente baixa, da ordem de 800 K. A estrutura que resulta da cristalização parcial desses materiais é extremamente complexa; em ge-

\* Tradução do artigo: Influence of primary crystallization on hydrogen permeation in the  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$  amorphous metallic alloy, Materials Science Forum 269-72, 819 (1998).

\*\* COPPE/UFRJ, CP 68505, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

\*\*\*Instituto Militar de Engenharia, 22290-270, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

ral, é constituída por cristalitos embebidos na matriz amorfa, que, associados a uma grande concentração de defeitos e tensões internas, tornam o material extremamente frágil [1]. Algumas ligas amorfas apresentam mais de um estágio de cristalização. No caso de tempos de tratamento relativamente curtos, ocorre apenas a cristalização primária, na qual embriões são nucleados no interior da fase amorfa e dão origem a uma ou mais fases cristalinas. No caso de tratamentos térmicos mais longos, algumas ligas sofrem um processo de recristalização, isto é, nucleação e crescimento de novas fases cristalinas a partir das fases iniciais [2].

A presença de hidrogênio na estrutura de metais e ligas pode fragilizar o material, levando a uma considerável redução da ductilidade. O hidrogênio é encontrado tanto em sítios da rede cristalina, formando uma solução sólida, como em defeitos do material [3]. Na estrutura metálica amorfa existe uma enorme quantidade de defeitos, o que contribui para que a solubilidade sólida nos materiais amorfos seja em geral maior do que a dos materiais cristalinos. Entretanto, apesar de aumentarem a solubilidade sólida, esses defeitos reduzem a mobilidade do hidrogênio, o que faz com que a difusividade do hidrogênio nas ligas metálicas amorfas seja relativamente pequena.

Ao mesmo tempo que induz uma ordenação estrutural, com a conseqüente aniquilação de defeitos, a cristalização de ligas metálicas amorfas cria novas interfaces, que podem também agir como sítios para absorção do hidrogênio. Assim, a permeação do hidrogênio pode ser usada como um instrumento para analisar as modificações estruturais causadas por tratamentos térmicos [4].

O presente trabalho tem por objetivo estudar a influência da cristalização primária sobre os parâmetros de permeação do hidrogênio (fluxo estacionário  $J_{\infty}$ , difusividade aparente  $D_{ap}$  e solubilidade aparente  $S_{ap}$ ) da liga  $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ .

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

As amostras de  $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$  (Metglas 2826MB) usadas neste trabalho tinham 25  $\mu m$  de espessura e 25,4 mm de largura e foram produzidas pela técnica de *melt spinning*. A temperatura de cristalização e a energia de ativação foram medidas por calorimetria diferencial de varredura, com uma taxa de aquecimento de 10 K.min<sup>-1</sup>. Um conjunto de amostras foi parcialmente cristalizado por tratamentos isotérmicos a 858 K durante 2,5; 5,0; 7,5; 15 e 25 minutos.

A fração cristalizada foi determinada por espectroscopia de ressonância ferromagnética. Todas as medidas foram realizadas com o campo estático paralelo à superfície das amostras e alinhado com a maior dimensão da fita. No caso de ligas metálicas parcialmente cristalizadas, a fração cristalina,  $f_v$ , é dada por [5]:

$$f_v = \frac{\Delta H_{pp} - \Delta H_{pp}^0}{\Delta H_{pp}^{max} - \Delta H_{pp}^0} [1 - \exp(-kt^n)]$$

onde  $\Delta H_{pp}$  é a largura de linha pico-a-pico;  $\Delta H_{pp}^0$  e  $\Delta H_{pp}^{\max}$  são as larguras de linha em uma amostra amorfa e uma amostra totalmente cristalizada, respectivamente;  $k$  é uma constante;  $n$  é o expoente de Avrami e  $t$  é o tempo de tratamento.

Os testes de permeação de hidrogênio para determinar o fluxo de hidrogênio, a difusividade aparente e a solubilidade foram executados em uma célula eletroquímica constituída por dois compartimentos separados pela amostra a ser investigada. As medidas foram realizadas a 313 K, usando um eletrólito de NaOH 0,1N nos dois compartimentos da célula. O potencial eletroquímico catódico usado para gerar hidrogênio foi de -1350 mV/SCE (Standard Calomel Electrode). Os detalhes do método experimental usado para realizar as medidas de permeação de hidrogênio estão descritos em outro trabalho [4].

A variação da corrente anódica com o tempo tem uma forma sigmóide. Supondo que a difusividade do hidrogênio não varia com a concentração, o fluxo pode ser expresso pela equação

$$J_L(t) = J_\infty \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{L^2}\right) \right\}$$

onde  $J$  é o fluxo no regime estacionário,  $D$  é a difusividade e  $L$  é a espessura da amostra. O valor de  $D_{ap}$  foi obtido ajustando a Eq. (2) aos resultados experimentais.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Fig. 1 mostra a curva de calorimetria diferencial de varredura da liga  $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ . Três picos exotérmicos foram observados nas temperaturas de 700, 800 e 839 K. A energia de ativação para cristalização completa da liga, obtida calculando a área sob os três picos, é de  $302 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Os resultados da Fig. 1 também foram usados para determinar a temperatura associada ao início da cristalização, que foi de 680 K. A variação da fração cristalina com o tempo de tratamento, medida por ressonância ferromagnética, aparece na Fig. 2. A curva tracejada representa o melhor ajuste da Eq. (1) aos pontos experimentais. O valor do expoente de Avrami,  $n$ , é  $1,10 \pm 0,2$ .

A Tabela 1 mostra os valores experimentais dos parâmetros de permeação de hidrogênio na amostra como recebida e em

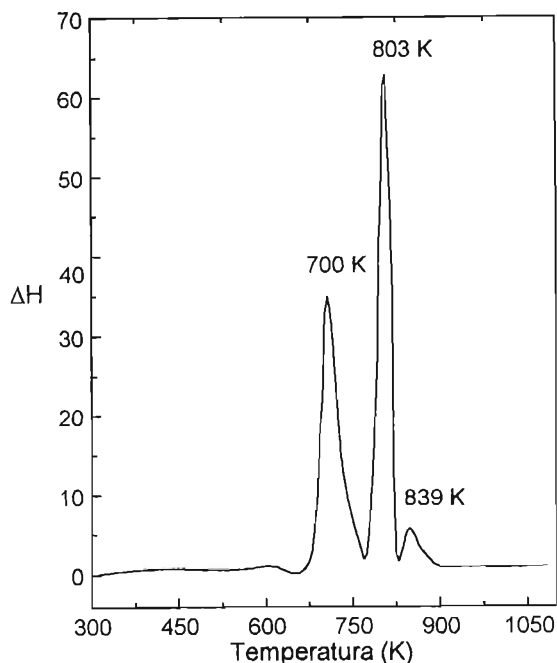


Figura 1 – Espectro de calorimetria diferencial de varredura da liga amorfa  $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ .

amostras tratadas termicamente. Como se pode ver, os três parâmetros (fluxo, difusividade e solubilidade) diminuem com o aumento da fração cristalina. As medidas não puderam ser executadas nas amostras com maior fração cristalina, E e F, por causa de sua excessiva fragilidade.

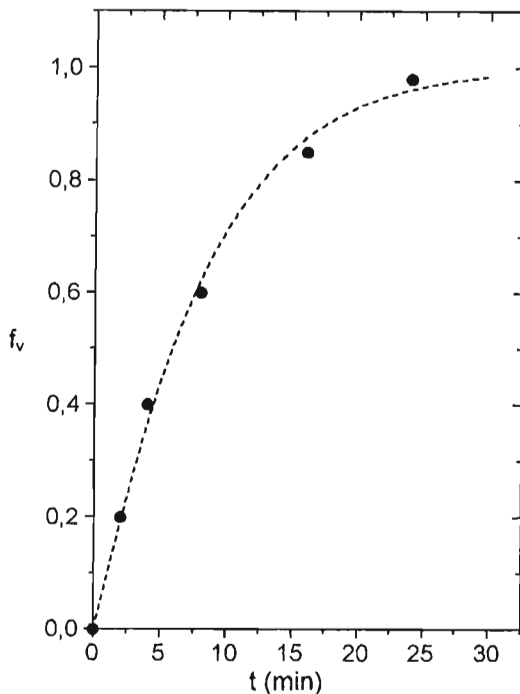


Figura 2 - Fração cristalina em função do tempo de tratamento a 858 K.

Tabela 1 - Parâmetros de permeação de hidrogênio para a liga Fe<sub>40</sub>Ni<sub>38</sub>Mo<sub>4</sub>B<sub>18</sub> no estado amorfo e parcialmente cristalizado.

AMOSTRA	f <sub>v</sub>	D <sub>ap</sub> x 10 <sup>15</sup> (m <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup> )	J <sub>∞</sub> x 10 <sup>8</sup> (mol. m <sup>-2</sup> . S <sup>-1</sup> )	S <sub>ap</sub> (mol. m <sup>-3</sup> )
A (AMORFA)	—	22,0 ± 0,4	14,0 ± 0,5	170 ± 4,0
B (858 K - 2,5 min)	0,20	18,0 ± 0,95	4,2 ± 0,1	58,3 ± 2,1
C (858 K - 5,0 min)	0,41	11,1 ± 0,3	1,9 ± 0,03	43,1 ± 2,8
D (858 K - 7,5 min)	0,61	8,5 ± 0,3	1,3 ± 0,04	38,3 ± 1,1
E (858 K - 15 min)	0,89	—	—	—
F (858 K - 25 min)	0,98	—	—	—

#### 4. DISCUSSÃO

Os três picos que aparecem na curva de calorimetria diferencial de varredura da Fig. 1 são uma indicação de um processo de cristalização que envolve a nucleação e crescimento de mais de uma fase cristalina. As temperaturas associadas a esses picos dependem da taxa de aquecimento: quanto maior a taxa de aquecimento, maior a temperatura em que os picos ocorrem. Medindo as áreas sob os picos e levando em conta o peso das amostras, foi medida uma energia de ativação de  $302 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , em boa concordância com os resultados obtidos por outros pesquisadores [5,6].

Mizgalski et al. [7] executaram medidas de difração de raios X para analisar os produtos da cristalização da liga  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ . Eles verificaram que para tratamentos térmicos a 673 K, nenhuma fase cristalina foi observada, mesmo em amostras tratadas durante longos períodos de tempo, como 300 h. Para tratamentos a 823 K, uma temperatura da mesma ordem que a utilizada no presente trabalho, os produtos de cristalização encontrados foram  $\text{FeNi}_{23-x}\text{B}_6$  (cfc, 36%) e (Fe,Ni) (cfc, 64%).

Para pequenos valores de carregamento catódico, a difusividade aparente do hidrogênio depende da concentração de hidrogênio [8]. Isto se deve ao fato de que a matriz amorfa contém sítios de solução sólida com diferentes níveis de energia potencial. Quando a maioria desses sítios está ocupada por átomos de hidrogênio, a difusividade do hidrogênio se torna independente da concentração. Além disso, quando altos níveis de carregamento catódico são impostos a alguns vidros metálicos, entre eles a liga  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ , uma fase do tipo hidreto tende a se formar durante a permeação eletroquímica [9]. Entretanto, Lee e Stevenson [10] observaram que a difusividade do hidrogênio na liga metálica amorfa  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  parcialmente cristalizada não depende da concentração de hidrogênio.

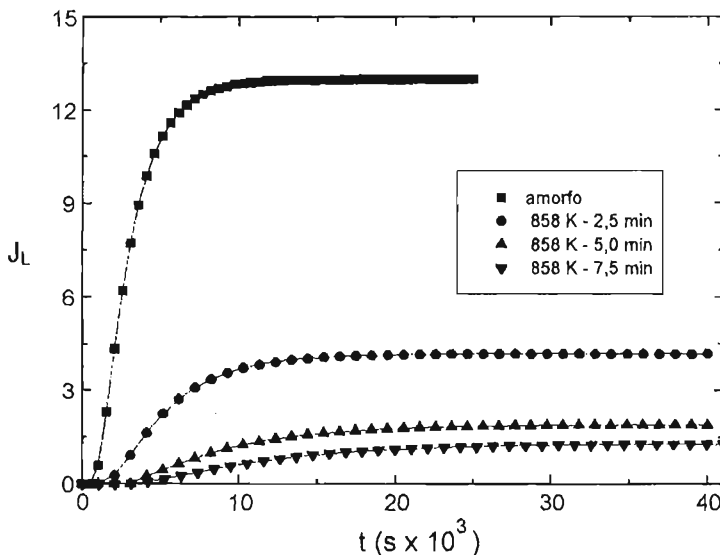


Figura 3 - Curvas de permeação de hidrogênio (em  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \times 10^{-8}$ ) em amostras amorfas e parcialmente cristalizadas.

Comparando os valores de  $D_{ap}$  medidos em  $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$  amorfo e parcialmente cristalizado com os valores medidos em materiais cristalinos a 313K, verificamos que no caso de ferro e aço de baixo carbono (estrutura cfc), a difusividade do hidrogênio é da ordem de  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [4], enquanto que no caso do níquel (estrutura cfc) a difusividade é  $5,4 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e no caso da liga Fe-40Ni (que também apresenta a estrutura cfc) é  $7 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [11]. Esta observação sugere que os sítios ocupados pelo hidrogênio durante a difusão na liga  $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$  têm características semelhantes às dos sítios presentes em materiais com a estrutura cfc.

A diminuição de  $D_{ap}$  com o aumento da fração cristalina pode se dever à nucleação de fases complexas, o que dificultaria a difusão de hidrogênio. Além disso, as interfaces entre os cristalitos e a matriz amorfa funcionam como armadilhas para os átomos de hidrogênio, contribuindo para retardar a difusão do hidrogênio no material.

Durante a fabricação de ligas metálicas amorfas pelo processo de solidificação rápida são introduzidos muitos defeitos. Os tratamentos térmicos de cristalização eliminam muitos desses defeitos através de um rearranjo dos átomos que os leva a configurações mais ordenadas como uma forma de minimizar a energia interna. Embora a estrutura cristalina recém-formada ofereça novos sítios para a incorporação do hidrogênio, especialmente nas interfaces, um número muito maior de sítios é perdido no processo de aniquilação de defeitos que ocorre na fase amorfa. Esta é a razão para a redução da solubilidade aparente do hidrogênio com o aumento da fração transformada, especialmente nos primeiros estágios do processo de cristalização (veja a Fig. 4).

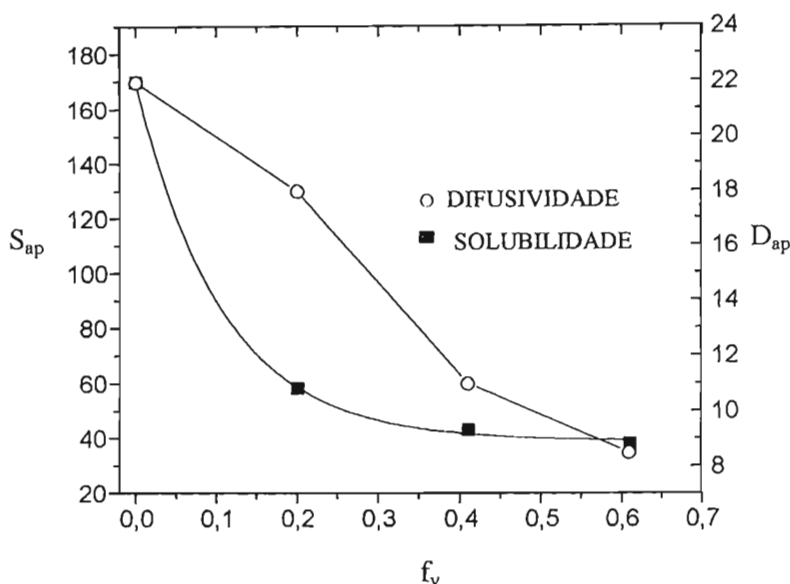


Figura 4 - Solubilidade aparente (em  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) e difusividade aparente (em  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \times 10^{15}$ ) do hidrogênio em amostras amorfas e parcialmente cristalizadas.

Para grandes valores de fração transformada, a solubilidade varia mais lentamente com a fração transformada. Isto pode se dever ao aumento da concentração de sítios nas interfaces entre os cristalitos e a matriz amorfa, o que compensa parcialmente a aniquilação de defeitos por recozimento.

## 5. CONCLUSÕES

Medidas de calorimetria diferencial de varredura mostram que a liga amorfa  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$  apresenta uma temperatura de cristalização de 680 K e uma energia de ativação para cristalização de 302 kJ.mol<sup>-1</sup>.

A cinética de cristalização foi estudada a 858 K por espectroscopia de ressonância ferromagnética. A fração transformada obedece à equação de Johnson-Mehl-Avrami com o expoente  $n$  igual a 1,10.

A cristalização parcial da liga  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$  provoca uma redução nos valores dos parâmetros de permeação de hidrogênio. A difusividade aparente do hidrogênio diminui de  $22,0 \times 10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  no material amorfo para  $8,5 \times 10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  em uma amostra 60% cristalina. Ao mesmo tempo, a solubilidade aparente do hidrogênio diminui de 170 mol.m<sup>-3</sup> (material amorfo) para 38,3 mol.m<sup>-3</sup> (amostra 60% cristalina).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LU, K., Mater.Sci.Eng. 16,161 (1996).
2. GIBSON, M. A. e DELAMORE, G. W., J.Mater.Sci. 22, 4550 (1987).
3. HIRTH, J. P., Met. Trans. 11A, 861 (1980).
4. SANTOS, D. S., DE BIASI, R. S. e MIRANDA, P.E.V., J. Non-Cryst. Solids 210, 136 (1997).
5. D' ALMEIDA, F. M. R. e DE BIASI, R. S., J. Mater. Sci. Lett. 11, 696 (1992).
6. CUMBRERA, F. L., MIRANDA, H., CONDE, A., MARDUEZ, R. e VIGIER, P., J. Mater. Sci. 17, 2677 (1982).
7. MIZGALISKI, P., INAL, O. T., YOST, G. e KARNOWSKY, M. M., J. Mater. Sci. 16, 3357 (1981).
8. KIRCHHEIM, R., Progress in Materials Science 32, 262 (1988).
9. DOS SANTOS, D. S. e MIRANDA, P.E.V., Defects and Diffusion Forum 43-47, 927 (1997).
10. LEE, Y. S. e STEVENSON, D. A., J. Non-Cryst. Solids 72,249 (1985).
11. BECK, W. e BOCKRIS, O. M., Metall. Trans. 2, 883 (1971).