

Transformações de fase e propriedades de ligas do sistema Fe-Co

A.A. Couto
P.I. Ferreira

O desenvolvimento de motores e geradores avançados para aplicações aeronáuticas e aeroespaciais vem exigindo a utilização de materiais magneticamente moles, que reúnam propriedades magnéticas otimizadas com resistência mecânica elevada. As ligas do sistema Fe-Co, por apresentarem excelentes propriedades magnéticas moles, têm sido indicadas ultimamente como material candidato para estas aplicações de potência. Este aspecto motivou grande número de investigações neste sistema, na última década, que resultou em importantes avanços no entendimento dessas ligas. No presente trabalho é feita uma revisão dos estudos realizados nos últimos anos nas ligas Fe-Co-V (49-49-2%), Fe-Co-V-X e Fe-Co-X, onde X é um elemento de liga e aponta algumas áreas onde mais investigação é necessária.

1. INTRODUÇÃO

Desde 1912, quando Preuss⁽¹⁾ e Weiss⁽²⁾ registraram a mais alta saturação entre todos os materiais ferromagnéticos, tem sido elevado o interesse no estudo do sistema binário Fe-Co. Em 1926, Elmen⁽³⁾ patenteou a liga equiatômica Fe-Co, denominada Permendur. Estas ligas, entretanto, apresentaram grande dificuldade na fabricação de chapas finas, associada à sua elevada fragilidade. White e Wahl⁽⁴⁾ contornaram este problema introduzindo 2% de V à liga 49% Fe-Co em 1932, com excelentes resultados. Esta liga foi denominada 2V-Permendur, ou Supermendur, com a composição similar, mas com alto grau de pureza do Fe e Co de partida.

As ligas de Ferro-Cobalto-Vanádio constituem uma família de materiais magnéticos, cujas propriedades podem variar de magneticamente mole a magneticamente duro, pela mudança de composição ou por tratamentos termo-mecânicos adequados. O presente trabalho vai se concentrar nas ligas Fe-Co-V com propriedades magnéticas moles, mas com boas propriedades mecânicas. Estas propriedades têm feito estas ligas particularmente úteis nas aplicações em motores e geradores, onde ganho em peso é importante, e onde as altas velocidades de rotação produzem tensões, pela força centrífuga, que não podem exceder o limite de escoamento do material. A necessidade de equipamentos que operem em rotações mais elevadas exigem materiais magnéticos moles cada vez mais resistentes.

As ligas da família Fe-Co-V são elaboradas, em geral, com Ferro e Cobalto eletrolítico e Ferro-Vanádio, sofrendo dupla fusão em vácuo. Os lingotes são conformados a quente e na obtenção de tiras finas é necessária uma têmpera, em salmoura

gelada, acima da temperatura de transição ordem-desordem para evitar a fragilização da liga. O tratamento térmico comercial dessas ligas é geralmente baseado num recozimento do material laminado a frio em temperaturas da vizinhança de 750°C, seguido por um resfriamento lento até a temperatura ambiente. Esse tratamento térmico fornece excelentes propriedades magnéticas, mas propriedades mecânicas pobres para as aplicações de potência (motores e geradores). A proposta do presente trabalho é rever brevemente as características das ligas da família Fe-Co-V, em relação às aplicações citadas acima, e indicar possíveis caminhos que vêm sendo desenvolvidos na adição de outros elementos nas ligas Fe-Co e Fe-Co-V.

2. TRANSFORMAÇÕES DE FASE NA LIGA Fe-Co-2%V

Na identificação das diversas fases presentes nas ligas Fe-Co com pequenas adições de Vanádio, podem-se destacar vários trabalhos⁽⁵⁻¹³⁾. Em temperaturas elevadas, acima de aproximadamente 950°C, observa-se a existência de uma fase estável, com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), não magnética. No resfriamento rápido, a partir dessas temperaturas até a temperatura ambiente, ocorre uma transformação martensítica para a fase metaestável com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). No resfriamento de equilíbrio a transformação da fase cúbica centrada, em temperaturas elevadas, para a fase cúbica do corpo centrado é completada em temperaturas próximas a 850°C.

Abaixo de 710°C. aproximadamente (temperatura de transição ordem-desordem), a fase cúbica de corpo centrado ordena-se, resultando numa fase com estrutura cristalina do tipo B2

A.A. Couto – Membro da ABM, Pesquisador da Diretoria de Materiais Nucleares do IPEN-CNEN/SP
P.I. Ferreira – Membro da ABM, Pesquisador da Diretoria de Materiais Nucleares do IPEN-CNEN/SP

Contribuição técnica nº 2127, apresentada no I Seminário de Materiais Magnéticos, promovido pela ABM, Novembro de 1987, São Paulo.

(CsC1). O processo de ordenação das ligas FeCo foi investigado por vários autores⁽¹⁴⁻³³⁾.

Em tratamentos térmicos da liga Fe-Co-2%V abaixo da temperatura crítica de transição ordem-desordem pode ocorrer a precipitação de uma fase não magnética. Em estudos desta precipitação na liga FeCo-2%V, alguns autores^(5,7,8,34) concluíram que a estrutura cristalina do precipitado é cúbica de face centrada com possibilidade de se ordenar numa estrutura do tipo $L1_2$. A composição aproximada do precipitado é do tipo Co_3V , com o ferro podendo substituir o cobalto na estrutura cristalina $L1_2$. O precipitado é semicoerente e os planos de hábito na matriz ordenada são os da família⁽¹¹⁰⁾.

A precipitação no material encruado ocorre basicamente em discordâncias. Segundo R.D. Rawlings e outros⁽⁵⁾, a nucleação no material recristalizado é homogênea, ocorrendo inicialmente a segregação do Vanádio para os contornos dos domínios antifase (domínios ordenados) e posteriormente a precipitação. A cinética de precipitação segundo esses mesmos autores mostra um comportamento clássico do tipo curva C, num diagrama TTT.

A transformação martensítica na liga FeCo-2%V foi investigada por alguns autores^(5,11,45,46). Como conclusão geral dos estudos desta transformação, verificou-se que a martensita formada pelo resfriamento rápido a partir da dupla fase tem forma de ripas (lath martensite) e conteúdo de Vanádio maior que 2%, enquanto que a martensita produzida a partir da fase única apresenta estrutura em forma de bloco (block martensite).

No que concerne à nomenclatura utilizada para as fases presentes na liga FeCo-2%V, existem diferenças entre os vários autores. No presente trabalho será adotada a seguinte nomenclatura das fases:

- γ_1 : CFC equilíbrio em altas temperaturas
- α_1 : CCC martensítico
- α_1 : CCC desordenado
- α_2 : CCC ordenado ($B2$)
- γ_2 : CFC precipitado ordenado ($L1_2$)

3. RELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LIGA FeCo-2%V

O conhecimento dos efeitos das transformações da fase nas propriedades mecânicas e magnéticas da liga FeCo-2%V é de fundamental importância. Neste contexto, um crescente número de investigações vêm sendo realizadas desde o trabalho pioneiro de C.W. Chen⁽³⁵⁾, que abriu novos horizontes para a pesquisa neste sistema. H.C. Fiedler⁽³⁶⁾, D.R. Thounburg⁽³⁷⁾, D.M. Pavlovic⁽³⁸⁾, A.J. Moses⁽³⁹⁾ e E.Josso^(40,41), partindo da liga encruada, investigaram os efeitos de tratamento térmico isócronos nas propriedades mecânicas e magnéticas da liga FeCo-2%V. Na figura 1 são mostrados os resultados de prévio trabalho⁽⁴²⁾, obtidos para amostras submetidas a vários tratamentos térmicos isócronos de duas horas. Os resultados de microdureza de amostras de FeCo-2%V, altamente encruadas, tratadas termicamente por uma hora, publicados por E. Josso⁽⁴¹⁾, estão incluídos na figura 1, evidenciando a concordância com os resultados dos presentes autores⁽⁴²⁾.

A dificuldade encontrada na maioria das investigações foi a de se obter as excelentes propriedades magnéticas na liga FeCo-2%V, conjuntamente com boas propriedades mecânicas, por intermédio de tratamentos térmicos do material altamente encruado. Este fato se deve à interrelação entre endurecimento magnético e endurecimento mecânico, limitando as propriedades mecânicas e magnéticas em valores distantes dos ideais para as aplicações de potência onde altas velocidades de rotação estão presentes.

Investigações sobre os efeitos da ordenação nas propriedades mecânicas das ligas FeCo foram realizadas⁽²⁰⁻²⁹⁾ e uma observação relativamente comum é a fragilização da liga causada pela ordenação. De modo a se contornar este problema, a inclu-

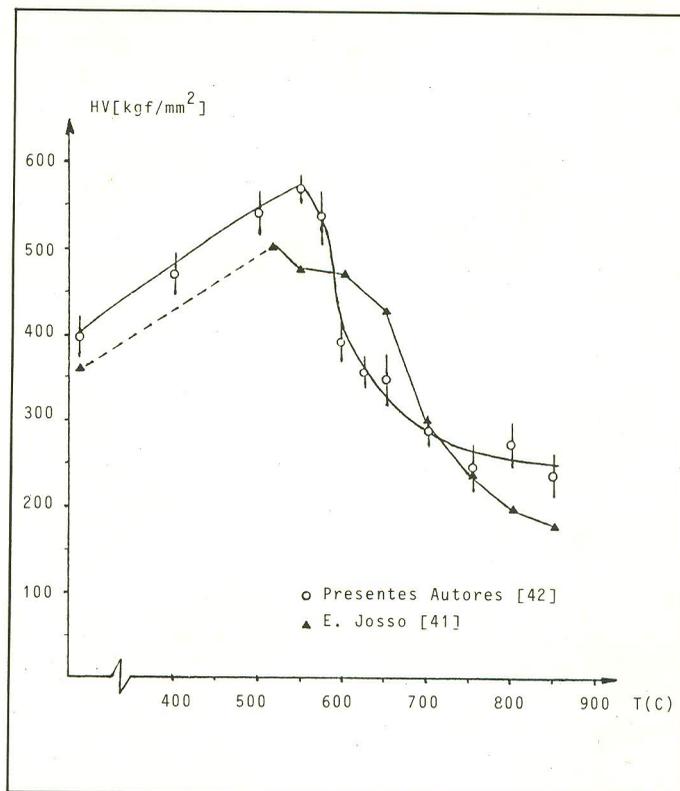


Fig. 1 - Microdureza Vickers da liga FeCo-2%V previamente laminada a frio versus a temperatura de tratamento.

são de um terceiro elemento (V, Cr, Mn, ...) nesta liga, bem como o uso de resfriamento rápido a partir do estado desordenado tem sido sugerido. R.D. Rawlings e outros^(5,12,13) estudaram o crescimento dos domínios ordenados e a conseqüente segregação do Vanádio para os contornos, nucleando a seguir os finos precipitados γ_2 , citados anteriormente. K. Kawahara⁽⁴³⁻⁴⁸⁾ tenta explicar a utilidade como conseqüência de aglomerados de Co_3V quebrados na laminação a quente, e que posteriormente formariam "fibras induzidas" de Co_3V com empobrecimento da matriz em Cobalto nas proximidades do precipitado, desordenando a liga localmente.

Os efeitos da ordenação nas propriedades magnéticas das ligas FeCo foram investigados por vários autores^(30-33,40-42). Na liga binária equiatômica FeCo, a ordenação tem pouco efeito na saturação magnética⁽³³⁾. A permeabilidade magnética, a força coercitiva e a indução de saturação variam com a ordenação⁽⁴⁰⁻⁴²⁾ e com a composição da liga FeCo-V (ou outro elemento). Entretanto, o número reduzido de investigações dos efeitos destas transformações de fase nas propriedades magnéticas das ligas FeCo ainda é insuficiente para qualquer conclusão definitiva.

A precipitação da fase γ_2 (Co_3V) na liga FeCo-2%V foi investigada principalmente por R.D. Rawlings e outros⁽⁵⁾. O efeito da fina precipitação da fase γ_2 nas propriedades mecânicas da liga FeCo-2%V é apresentada na figura 2, onde é mostrada a variação de microdureza Vickers em função do tempo de tratamento térmico para três diferentes temperaturas (500, 550 e 600°C). Os tratamentos térmicos foram feitos em atmosfera de Argônio e resfriados ao ar, a partir do material altamente encruado. O endurecimento mecânico observado nas três temperaturas de tratamento é devido à fina precipitação ocorrida para os respectivos tempos de tratamento. O precipitado foi observado por microscopia eletrônica de transmissão de folhas finas e de réplicas⁽⁴⁹⁾. Na figura 3 é apresentada uma fotomicrografia de uma réplica de Carbono de uma amostra tratada a 600°C por 18 horas mostrando os precipitados. Na figura 4 é apresentada uma fotomicrografia da mesma amostra preparada pela técnica da janela, em campo escuro, com a seta indicando um precipita-

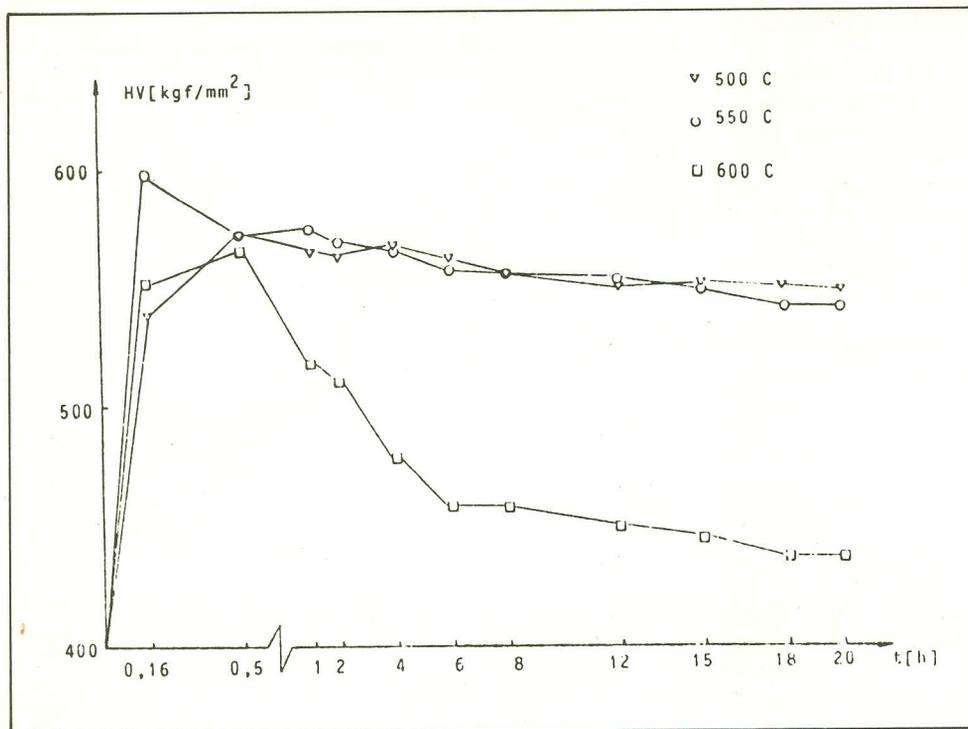


Fig. 2 - Microdureza Vickers da liga Fe-Co-2%V encruada em função do tempo de tratamento térmico.

do e o respectivo padrão de difração. O efeito da precipitação nas propriedades magnéticas da liga FeCo-2%V ainda não foi estudado e será objeto de investigações futuras, pois disso depende a melhoria da combinação das propriedades mecânicas e magnéticas para valores mais próximos do necessitado.

4. LIGAS DA FAMÍLIA Fe-Co-X e Fe-Co-V-X

Mais recentemente, duas novas linhas de investigação vêm sendo perseguidas nas ligas do sistema FeCo: a substituição do Vanádio^(43,44,48) (ligas ternárias) a adição de um quarto elemento à liga FeCoV (ligas quaternárias)^(50,51,29).

A investigação destas novas ligas ternárias tem sua origem em duas observações básicas:

- que outros elementos como o Cromo, Carbono, Molibdênio, Tungstênio, Tântalo, Nióbio e Níquel são, assim como o Vanádio, também eficazes na melhoria da ductilidade e resistência mecânica das ligas^(43,48).

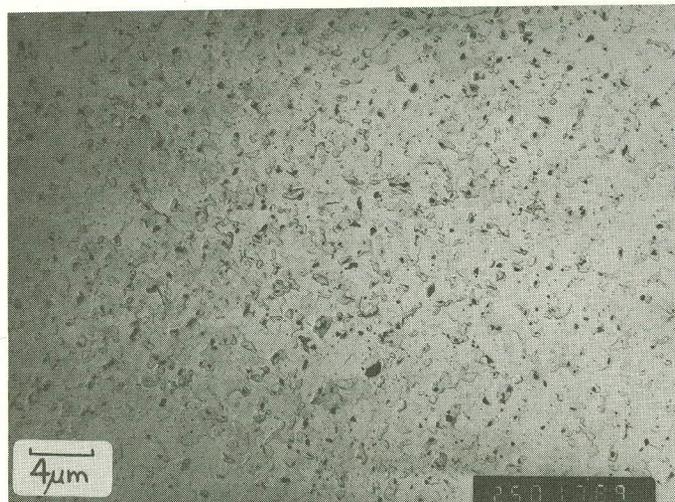


Fig. 3 - Fotomicrografia de uma réplica de carbono de uma amostra tratada a 600°C por 18 horas, mostrando os precipitados.

- que acima de um determinado grau crítico de laminação a frio destas ligas (~72% de trabalhos a frio) ocorre melhoria simultânea da resistência e ductilidade mesmo em ligas submetidas a tratamentos térmicos de ordenação⁽⁴⁶⁾.

A origem da melhoria da ductilidade nas ligas ternárias foi intensivamente investigada por Kawahara^(43,48) por intermédio da adição de vários elementos à liga equiatômica FeCo; o autor observa que os elementos cuja adição melhora a ductilidade são aqueles que podem se combinar com o cobalto de modo a for-

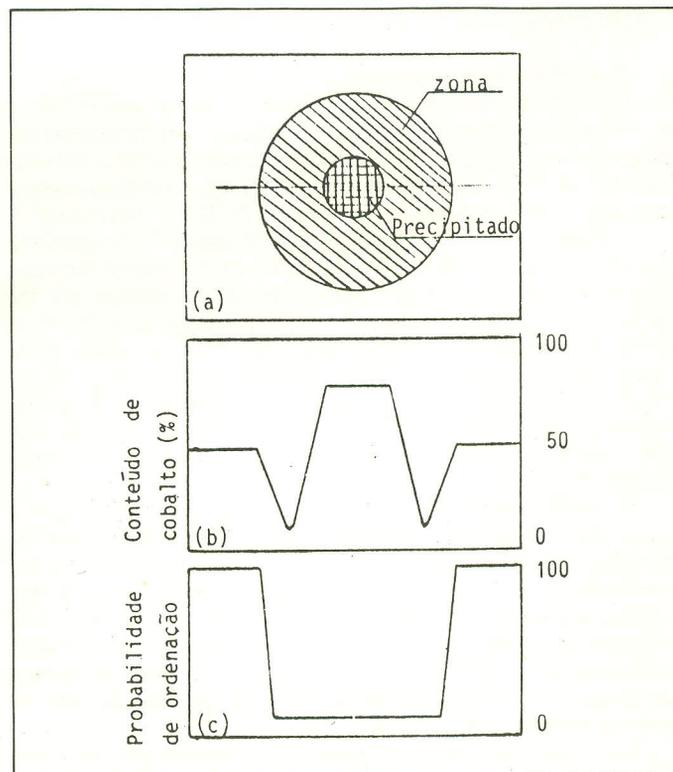


Fig. 4 - (a) Fotomicrografia de uma amostra tratada a 600°C por 18 horas, em campo escuro, com a seta indicando um precipitado e (b) e (c) respectivos padrões de difração.

mar composto do tipo Co_3X . Estes compostos podem-se formar por meio da difusão e são o Co_3C , Co_3V , Co_3Cr , Co_3Ni , Co_3Nb , Co_3Mo , Co_3Ta e Co_3W . Os elementos: alumínio, berílio, boro, cobre, ouro, manganês, prata, silício, titânio e zircônio, que são ineficazes na melhoria da ductilidade, não formam tais compostos.

Uma explicação para este feito de melhoria da ductilidade e resistência, mesmo após a ordenação da liga, associado ao Co_3X e a um grau crítico de laminação, é proposta por Kawahara⁽⁴⁶⁾:

- Aglomerados diluídos contendo o Co e X, com composição próxima ao Co_3X , se formariam ainda durante o processo de solidificação de modo heterogêneo na liga bruta de fusão;
- nas vizinhanças destes aglomerados, a liga ficaria empobrecida localmente em Co, formando zonas onde a ordenação

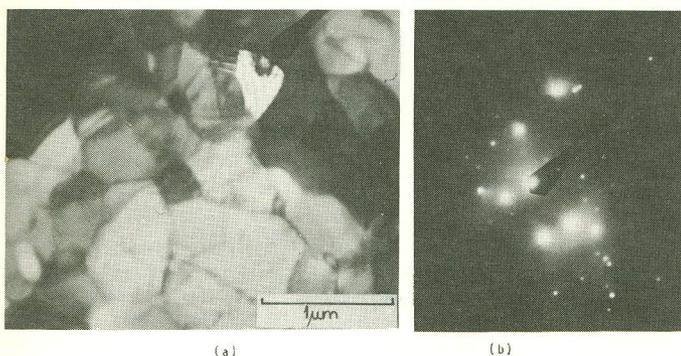


Fig. 5 - Possível variação em conteúdo de cobalto e probabilidade de ordenação produzida ao redor de um precipitado que forma uma zona com concentração de desordem local (LCD).

difícilmente ocorreria, isto é, zonas localmente desordenadas (local concentration disordered - LCD) como mostrado na figura 5;

- a laminação a frio tenderia a tornar a distribuição dos aglomerados mais homogênea e densa, gerando uma estrutura filamentar mais dútil e resistente.

Embora as investigações relacionadas à adição de um outro elemento de liga ao sistema Fe-Co tenham sido feitas em grandes profundidades, seu enfoque principal foi o de melhorar a ductilidade das ligas; os efeitos destas adições sobre as propriedades magnéticas foi apenas levemente tocado nestes trabalhos e muito há ainda a ser feito neste aspecto. As investigações de Kawahara, de fato, sugerem a possibilidade de que uma alta resistência mecânica pode ser atingida sem dano considerável às propriedades magnéticas moles características das ligas FeCo equiatômicas.

Uma outra rota de investigação, ainda incipiente, vem sendo também seguida, iniciada com as observações de Branson e outros⁽⁵⁾ onde ficou evidenciado que a adição de níquel à liga Fe-Co-2V (ligas quaternárias) aumentava a ductilidade da liga sem deteriorar significativamente as propriedades magnéticas. Após este trabalho, Pitt e Rawlings⁽⁵¹⁾ investigaram as microestruturas de ligas FeCoV e FeCoVNi, submetidas a variados tratamentos mecanotérmicos e concluíram que a adição de níquel induzia tanto o aumento da fração precipitada de γ_2 como a aceleração da cinética de precipitação desta fase. Além disso, a presença de uma fina dispersão de partículas de γ_2 na matriz da liga quaternária, restringia o crescimento de grão propiciando o desenvolvimento de um tamanho médio de grão que certamente tende a aumentar a resistência mecânica. Este último aspecto foi investigado por Pitt e Rawlings em outra publicação⁽²⁹⁾, para ligas contendo concentrações de níquel variando de zero a 7,4% em peso, com ênfase no entendimento da ductilidade e da deformação de Lüders detectada. Este autores verificaram que a fase

γ_2 pode dissolver níquel e desempenha um papel preponderante, mesmo que indireto, na determinação da ductilidade da liga e na presença de deformação de Lüders.

No que concerne às propriedades magnéticas destas ligas quaternárias, os resultados disponíveis na literatura são extremamente limitados, embora indiquem ser esta rota muito promissora, merecendo investigação nesta direção.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Preuss, dissertation, University of Zurich (1912).
2. P. Weiss, Trans. Faraday, Soc. 8, 148 (1912).
3. G.W. Elmen, U.S. Patent 1739752 (1929).
4. J.H. White and C. V. Wahl, U.S. Patent. 1862559 (1932).
5. R.D. Rawlings; H.M. Flower and J.A. Ashby, Met. Sci. 11 (1977) p.91.
6. M.R. Pinnel and J.E. Bennett, The Bell System Tech. J., v. 52, n° 8, October 1973, 1325.
7. S. Mahajan, M.R. Pinnel and J.E. Bennett, Met. Trans. 5 (1974) 1263.
8. M.R. Pinnel and J.E. Bennett, Met. Trans. 5 (1974) 1273.
9. S. Mahajan and K.M. Olsen, Proceedings of the Conference on Magnetism and Magnetic Materials, San Francisco, 1974 (American Institute of the Physics, New York, 1975) p. 743.
10. M.R. Pinnel and J.E. Bennett, IEEE Trans. on Magnetics, vol. MAG-11, n° 3, May 1975, 901.
11. M.R. Pinnel, S. Mahajan and J.E. Bennett, Acta Metall. 24 (1976) 1025.
12. J.A. Rogers, H.M. Flower and R.D. Rawlings, Met. Sci. 9, 32 (1975).
13. J.A. Ashby, H.M. Flower and R.D. Rawlings, Phys. Status Solidi (a) 47 (1978), 407.
14. J.P. Eymery, P. Grosbras and P. Moine, Phys. Status Solidi (a) 21 (1974), 517.
15. P. Grosbras, J.P. Eymery et P. Moine, Scripta Metallurgica, vol. 7 (1973) p. 959.
16. A.W. Smith and R.D. Rawlings, Phys. Status Solidi (a) 34 (1976), 117.
17. M. Rajkovic and R.A. Buckley, Met. Sci. 15 (1981) 21.
18. L.A. Alekseyev, D.M. Dzhavadov, Yu. D. Tyapkin and R.B. Levi, Phys. Met. Metallog. 43 (6), (1977) p. 99.
19. M.I. Glazyrina, A.M. Glezer, B.V. Molotilov, S.M. Tret'ya Hova and V.I. Kleynerman, Phys. Met. Metallog., vol. 56, n° 4, 1983, p. 93.
20. C.W. Chen and G.W. Wiener, J. Appl. Phys. 30 (1959) 199S.
21. N.S. Stoloff and R.G. Davies, Acta Metall. 12 (1964) 473.
22. M.J. Marcinkowski and H. Chessin, Phil. Mag. 10 (1964) 837.
23. T.L. Johnston, R.G. Davies and N.S. Stoloff, Phil. Mag. 12 (1965) 305.
24. K.R. Jordan and N.S. Stoloff, Trans. of the Metall. Soc. of AIME, vol 245, Set. 1969, p. 2027.
25. P. Moine, J.P. Eymery and P. Grosbras, Phys. Status Solidi (b) 46 (1971) 177.
26. Y.G. Koylu, G.F. Hancock and R.D. Rawlings, Phys. Status Solidi (a) 16, 1973.
27. J.F. Dinhut, Mme H. Garen, J.P. Eymery and P. Moine, Scripta Metallurgica vol. 8, 1974, p.307.
28. J. Eymery et P. Moine, Scripta Metallurgica vol. 9, 1975, p. 467.
29. C.D. Pitt and R.D. Rawlings, Met. Sci., June 1983, 17 (6), p. 261.
30. R.C. Hall, J. Appl Phys. 31 (1960) 157S.
31. D.R. Thornburg and D.A. Colling, Met. Trans. 5 (1974) 2241.
32. D.M. Dzhavadov and Yu. D. Tyapkin, Phys. Met. Metallog. 54 (5), 1982, 84.
33. J.S. Kouvel, Magnetism and Metallurgy, vol. 2, 1969, edited by Ami E. Berkowitz and Eckart Kneller.
34. H.C. Fiedler and A.M. Davis, Met. Trans. 1 (1970) 1036.
35. C.W. Chen, J. Appl. Phys. 32 (1961) 348S.
36. H.C. Fiedler, Proceedings of the Magnetism and Magnetic Materials, San Francisco, 1974 (American Institute of Physics, New York, 1975) p. 739.
37. D.R. Thornburg, J. Appl. Phys. 40, 1969, p. 1579.
38. D.M. Pavlovic and F.G. Stone, IEEE Trans. on Magnetics, 09/69.
39. A.J. Moses, Proceedings of the Conference on Magnetism and Magnetic Materials, San Francisco 1974 (American Institute of Physics, New York, 1975) p. 741.
40. E. Josso, Memories Scientifiques, Rev. Metallurg. LXX n° 5, 1973.
41. E. Josso, IEEE Trans. on Magnetics, vol. MAG-10, n° 2, June 1974.
42. P.I. Ferreira, A.A. Couto e W.A. Monteiro, Anais do 7º CBECIMAT, UFSC, Florianópolis, SC (dezembro de 1986), p. 43.
43. K. Kawahara, J. Mater. Sci. 18 (1983) 1709.
44. K. Kawahara, J. Mater. Sci. 18 (1983) 2047.
45. K. Kawahara, J. Mater. Sci. 18 (1983) 3427.
46. K. Kawahara, J. Mater. Sci. 18 (1983) 3427.
47. K. Kawahara, J. Mater. Sci. 19 (1983) 949.
48. K. Kawahara, and M. Uehara, J. Mater. Sci. 19 (1984) 2575.
49. P.I. Ferreira e A.A. Couto, XI Colóquio da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica, a ser publicado.
50. M.W. Branson, R.V. Major, C.D. Pitt and R.D. Rawlings, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 19 (1980) 222.
51. C.D. Pitt and R.D. Rawlings, Met. Sci. 15 (1981) 369.