

Caracterização estrutural e térmica de ligas a base de Ti com estrutura metaestável

Estudy of the variation of thermal stability parameters of Ti-Ni-Cu ternary alloys with metastable structure

Isabela CarboneAbud

Isa.abud@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Marcio Andreato Batista Mendes

marcio.andreato@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

RESUMO

As ligas amorfas ou vidros metálicos são materiais metaestáveis nos quais não ocorre a formação da estrutura cristalina regular, onde se obtém uma configuração estrutural similar à do líquido congelado, onde o processo de nucleação e crescimento de uma fase cristalina pode ser cineticamente suplantado. Para que isso ocorra é necessária uma taxa alta de resfriamento a partir do material fundido. Durante o reaquecimento do vidro metálico ocorre um relaxamento estrutural (chamada de temperatura de transição vítrea - T_g) e, depois, a cristalização da estrutura (temperatura de cristalização - T_x) em temperaturas específicas e inerentes à liga e a cada composição. O presente projeto visa o estudo destes parâmetros térmicos durante a devitrificação da estrutura amorfa em ligas ternárias Ti-Ni-Cu e sua correlação com propriedades físicas e químicas da liga, utilizando um calorímetro diferencial de varredura (DSC). Nessas ligas, foi verificada uma correlação alta entre a porcentagem de níquel com a temperatura de transição vítrea T_g e de cristalização T_x .

PALAVRAS-CHAVE: Análise térmica. Ligas a base de Ti. Ligas amorfas.

ABSTRACT

Amorphous alloys or metallic glasses are metastable materials in which the formation of the regular crystal structure does not occur, where is obtained a structural configuration similar to the frozen liquid, where the process of nucleation and growth of a crystalline phase can be kinetically supplanted. For this to occur is required a high rate of the cooling from the molten material. During the reheating of the metallic glass, a structural relaxation (called the glass transition temperature - T_g) occurs, and, after to this, occurs the crystallization of the structure at a specific temperature (crystallization temperature - T_x). The present project aims the study of these thermal parameters during the devitrification of the amorphous structure in Ti-Ni-Cu ternary alloys and its correlation with the physical and chemical properties of the alloy using a differential scanning calorimetry (DSC). In these alloys, a high correlation was observed between the percentage of nickel with the glass transition temperature T_g and crystallization T_x .

KEYWORDS: Amorphous alloys. Thermal analysis. Ti-based alloys.

Recebido: 31 ago. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

As ligas metálicas amorfas, também chamadas de vidros metálicos, possuem uma estrutura cristalina irregular e são produzidos por meio de um rápido resfriamento rápido a partir da sua fase líquida. Nesse processo é obtido um material cujas ligações metálicas de origem não-direcional e um rearranjo atômico não-organizado e longe do equilíbrio [1]. Uma grande descoberta foram as ligas com alta Tendência a Formação de Estrutura Amorfa (TFA), que possuem uma estrutura de até 100% amorfa em *bulk*, fornecendo aos materiais algumas propriedades como resistência a corrosão e boa propriedade mecânica [2]. Uma das técnicas que pode ser utilizada para a obtenção dessas ligas é por meio de um resfriamento rápido num forno chamado *melting-spinning*.

Essa alta TFA é uma característica muito desejada e existem alguns critérios que buscam prevê-la, como, por exemplo, as regras empíricas propostas pelo grupo de Inoue, que recomendam que ligas e composições terão TFA elevadas se: o sistema for multicomponente, a diferença de raios atômicos for de no mínimo 12% e a entalpia de mistura entre as constituintes for negativa [2].

Uma das formas de avaliação da TFA é por meio das temperaturas características obtidas por meio de análise térmica depois do processamento do processamento de amorfização da liga. Foram propostos vários critérios para avaliação da estrutura por meio da Transição vítrea (T_g), da temperatura *líquidus* (T_l) e da Temperatura de Cristalização (T_x). Por exemplo, foi proposto a avaliação por meio do parâmetro ΔT_x (intervalo de líquido super-resfriado, $= T_g - T_x$), que indica a resistência do vidro à devitrificação, refletindo a TFA do material [2]. Esses parâmetros térmicos podem ser facilmente obtidos por meio de um analisador térmico, como por exemplo, o equipamento DSC (calorimetria diferencial exploratória) que observa mudanças endotérmicas (como por exemplo a temperatura de transição vítrea), exotérmicas e até mudanças na capacidade calorífica [2]. Outros critérios teóricos que utilizam esses parâmetros são: T_{rg} [3], γ [4], γ_m [5], δ [6], \square [7], α [8], β [8], β_m [9] e θ [10].

Existem também critérios que predizem composições com alta TFA antes do processamento, facilitando o trabalho laboratorial. Como exemplo, pode-se citar o critério $\text{Log}(R_c)$, que leva em conta a função trabalho ($\Delta\phi$) [11].

No presente trabalho foi estudada a correlação desses critérios com outros parâmetros físicos e químicos. Para isso, foi utilizado ligas do sistema ternário Ti-Ni-Cu previamente estudada por Mendes (2013). Das ligas estudadas por Mendes, foram utilizados no presente projeto 9 composições das ligas Ti-Ni-Cu amorfizadas por meio de um forno *melting-spinning*, onde foi comprovado previamente o seu estado amorfo por DRX por Mendes. Para auxiliar nos resultados e verificar a aplicabilidade das correlações, foi realizada também uma pesquisa bibliográfica em busca de outras composições desse sistema, onde o método de fabricação e caracterização tenha sido igual ao realizado no presente estudo.

MÉTODOS

No trabalho desenvolvido por Mendes (2013) foi utilizado nove composições de ligas ternárias Ti-Cu-Ni processadas pela seguinte rota: fusão dos

elementos precursores num forno a arco voltaico, com um eletrodo não consumível de tungstênio, uma câmara de fusão com atmosfera inerte de argônio e um cadinho de cobre (refrigerado com água). Nesse forno foi fundido a liga e, depois, ela foi refundida num forno *melting-spinnig* para confecção das fitas resfriadas rapidamente [12].

A definição das nove composições foi feita por meio de um critério teórico chamado Log(Rc), que visa prever composições dentro de um sistema ternário com alta TFA [13]. As ligas utilizadas possuíam as seguintes composições: Liga 1 (Ti48,5Cu25,5Ni26,0); Liga 2 (Ti43,5Cu37,8Ni18,7); Liga 3 (Ti38,0Cu46,5Ni15,5); Liga 4 (Ti47,3Cu42,5Ni10,2); – ponto eutético; Liga 5 (Ti51,5Cu33,5Ni15,0); Liga 6 (Ti51,1Cu38,9Ni10,0); Liga 7 (Ti50,0Cu45,0Ni5,0); – ponto eutético; Liga 8 (Ti57,4Cu33,4Ni9,2); Liga 9 (Ti58,4Cu25,6Ni16,0). Após a escolha de composição, as fitas foram caracterizadas estruturalmente por Mendes (2013), comprovando o seu estado amorfo. No presente trabalho de iniciação científica foi executado novamente as caracterizações térmicas por calorimetria diferencial exploratória (DSC), com uma taxa de aquecimento de 40°C/min, em cadinhos de alumínio com atmosfera de argônio ultra-puro.

As corridas realizadas no DSC foram realizadas com as fitas solidificadas rapidamente e cortadas de diferentes regiões das fitas. Foi utilizado o seguinte procedimento:

- a) Aquecimento até 320°;
- b) Tratamento térmico durante 8 minutos;
- c) Resfriamento até 50°;
- d) Aquecimento até 600°C;
- e) Resfriamento até 50°C;
- f) Aquecimento até 600°C.

A partir dessas análises foram obtidos os valores das temperaturas características T_g e T_x utilizando recursos computacionais. Esses resultados foram comparados com os valores obtidos no trabalho prévio realizado por Mendes (2013). De posse desses resultados, foi calculado os critérios T_{rg} , γ , γ_m , δ , σ , α , β , θ e $\Delta\phi$ e verificado a sua correlação estatística com alguns parâmetros térmicos, físicos e químicos.

A correlação desses parâmetros foi feita por meio do coeficiente de determinação chamado de R^2 , que é uma medida de ajustamento de um modelo linear generalizado, sendo calculado por meio das equações (1) e (2), sendo que n é o número de dados utilizados e x e y são as variáveis.

$$R^2 = R \cdot R \quad (1)$$

$$R = \frac{n \sum xy - \sum y \sum x}{\sqrt{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \sqrt{n \sum y^2 - (\sum y)^2}} \quad (2)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 é mostrados resultados das análises térmicas publicadas por

Mendes (2013) junto com os valores que foram reavaliados neste trabalho. Os valores T_g' , T_x' e $\Delta T_x'$ são os valores obtidos por Mendes (2013) a partir das curvas de DSC.

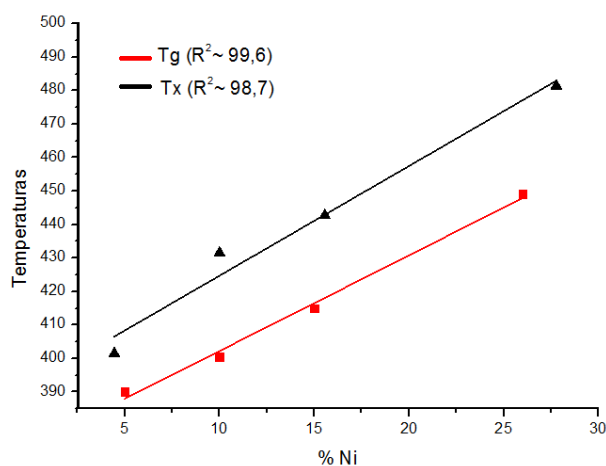
Tabela 1. Parâmetros térmicos analisados neste trabalho e valores publicados por Mendes (2013) (marcados com apóstrofo).

	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT_x	T_g' (°C)	T_x' (°C)	$\Delta T_x'$
Liga 1	449,1	489,86	40,76	433,2	485,3	52,1
Liga 2	424,06	494,2	70,14	413,9	463,7	49,8
Liga 3	432,9	472,3	39,4	425,4	470,7	45,3
Liga 4	428	467,6	39,6	417,3	465,4	48,1
Liga 5	414,9	456,4	41,5	408,6	455,2	46,6
Liga 6	403,08	447,03	43,95	400,5	446,5	46
Liga 7	390,1	425,2	35,1	377,9	423,1	45,2
Liga 8	389,4	413,3	23,9	378,2	412,5	34,3
Liga 9	384	422,8	38,8	390,9	420,7	29,8

Fonte: Autoria Própria (2018)

De posse dos valores de T_g e T_x das ligas ternárias Ti-Cu-Ni e por meio das equações (1) e (2) foi possível estudar a correlação entre os critérios informados previamente com os parâmetros físicos e químicos da liga. Na Figura 1 é possível observar uma alta correlação para o sistema $Ti_{50}\pm 1,5Cu_{50-x}Ni_x$ (Liga 1, 5, 6 e 7) entre a T_g e T_x com a composição de Ni presente.

Figura 1. Correlação R^2 entre a T_g e T_x e as ligas para o sistema $Ti_{50}\pm 1,5Cu_{50-x}Ni_x$.

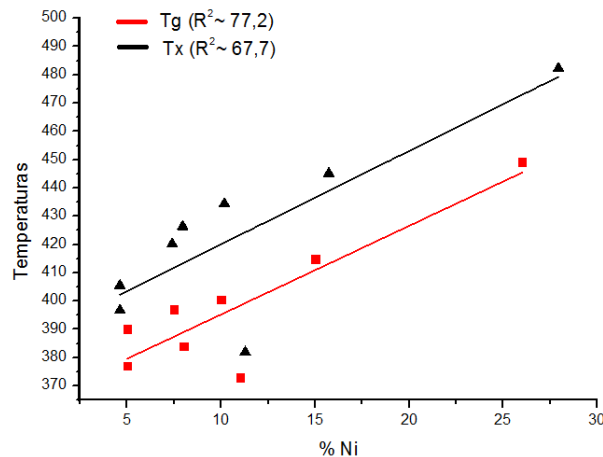


Fonte: Autoria Própria (2018)

Para comprovar a correlação alta entre os parâmetros da Figura 1, foi buscado na literatura outras composições que se enquadrem nessa análise. Na Figura 2 é mostrada a correlação desses parâmetros com a adição dessas ligas da literatura [14, 15]. É possível observar ainda um alto R^2 , isso confirma que existe essa correlação entre a porcentagem de Ni para composições com 50% de Ti,

visto que, mesmo com os dados retirados da literatura e confeccionados por outros autores em diferentes equipamentos, essa alta correlação se mantém.

Figura 2. Correlação R^2 entre aT_g e T_x e as ligas para o sistema $Ti_{50\pm 1,5}Cu_{50-x}Ni_x$ com adição de dados da literatura.



Fonte: Autoria Própria (2018)

Os critérios T_{rg} , γ , γ_m , δ , \square , α , β , β_m , θ e $\Delta\phi$, que avaliam a TFA, quando correlacionados com as temperaturas características (T_g e T_x) e com outros fatores (como a porcentagem de níquel) mostraram uma baixa correlação R^2 , com valores entre 3,7 e 38,9. Já o critério envolvendo a Função trabalho apresentou uma correlação considerada moderada, com valor de R^2 56,3 para T_g e R^2 62,1 para T_x .

CONCLUSÕES

Foi observada uma discrepância nas temperaturas características obtidas neste trabalho com os valores publicados por Mendes (2013), que pode ter ocorrido devido ao fato de que as amostras analisadas estão em formas de fitas solidificadas rapidamente e, para análise de DSC, são retiradas pedaços da fita de diferentes regiões, gerando, assim, pequenas diferenças nos resultados finais.

Encontrou-se uma alta correlação R^2 para o sistema $Ti_{50\pm 1,5}Cu_{50-x}Ni_x$ entre as temperaturas em função da %Ni presente. A inserção de dados retirados na literatura comprovou essa correlação, não reduzindo de forma significativa o coeficiente R^2 .

Os critérios de avaliação da TFA, como por exemplo, α , γ , β , não mostraram uma boa correlação R^2 com as temperaturas características para o sistema Ti-Cu-Ni, principalmente quando comparado aos valores encontrados para a T_g e T_x no sistema $Ti_{50\pm 1,5}Cu_{50-x}Ni_x$ com a %Ni.

O critério de Miedema, que considera a função trabalho, apresentou uma correlação moderada com os parâmetros térmicos, em torno de $R^2 \sim 60$.

REFERÊNCIAS

- [1] WANG, W.H., DONG, C., and SHEK, C.H. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering R*, 44 (2004), 45-89.
- [2] INOUE, A., ZHANG, T., MASUMOTO, T. Glass-forming ability of alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 156-158 (1993), 473-480.
- [3] TURNBULL, D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemporary Physics*, 10 (1969), 473-488.
- [4] LU Z.P., LIU, C.T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 50 (2002), 3501-3512.
- [5] DU, X.H., HUANG, J.C., LIU, C.T., et al. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 101 (2007), 086108.
- [6] CHEN, Q.J., SHEN, J., ZHANG, D.L., FAN, H.B., et al. A new criterion for evaluating the glass forming ability of bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 433 (2006), 155-160.
- [7] FAN, G.J., CHOO, H., LIAW, P.K. A new criterion for the glass-forming ability of liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007), 102-107.
- [8] MONDAL K., MURTY B.S. On the parameters to assess the glass forming ability of liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005), 1366-1371.
- [9] YUAN, Z.Z., BAO, S.L., LU, Y., et al. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys. *Journal of Alloys And Compounds*, 459 (2008), 251-260.
- [10] OLIVEIRA, M.F. PEREIRA, F.S. BOLFARINI, C. KIMINAMI, C.S. BOTTA, W.J. Topological instability, average electronegativity difference and glass forming ability of amorphous alloys. *Intermetallics*, 17 (2009), 183-185.
- [11] OLIVEIRA, M.F. Um novo critrio para a formulao de ligas metlicas vtreas. *Tese (Livre-Docncia)* - Escola de Engenharia de So Carlos - Universidade de So Paulo (2010).
- [12] MENDES, M. A. B. Aplicao e avaliao de critrios semi-empiricos para o desenvolvimento de novas ligas vtreas do sistema Ti-Cu-Ni. 2013.
- [13] OLIVEIRA, M.F. PEREIRA, F.S. BOLFARINI, C. KIMINAMI, C.S. BOTTA, W.J. Topological instability, average electronegativity difference and glass forming ability of amorphous alloys. *Intermetallics*, 17 (2009), 183-185.
- [14] WU, X.F. SUO, Z.Y. MENG, L.K. QIU, K.Q. Bulk metallic glass formation in a ternary Ti-Cu-Ni alloy system. *Journal of Alloys and Compounds*, 452 (2008), 268-272.
- [15] LOUZGUINE, D.V. INOUE, A. Crystallization behavior of Ti50Ni25Cu25 amorphous alloy. *Journal of Materials Science*, 35 (2000), 4159-4164.

AGRADECIMENTOS

À Fundao Araucria pelo auxilio financeiro, à Universidade Tecnolgia Federal do Paran, ao departamento de Engenharia de Materiais, ao tcnico do AEMA/UTFPR-LD Sr. Filippe De Carvalho Bernardino, que contriburam para a realizao deste trabalho.