

Estudo da ductilidade em ligas amorfas Ti-Ni-Cu após rejuvenescimento térmico

Study of thermal rejuvenation in Ti-Ni-Cu metallic glasses alloys

RESUMO

Celso Kooji Anegawa
celsoanegawa@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Marcio Andreato B Mendes
marciomendes@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Os metais amorfos devido a sua baixa ductilidade e resistência mecânica trativa, possuem pouca utilidade, mas interessantes aplicações. Assim, neste trabalho, o principal objetivo é o aumento da plasticidade nesses metais através do rejuvenescimento térmico, sendo possível expandir seu uso para diversas aplicabilidades. Para isso, será feita a ciclagem criogênica nas fitas de Ti-Ni-Cu consistindo em resfriamento criogênico e retorno à temperatura ambiente de forma sucessiva em diferentes ciclos para análise das mudanças, sem que altere sua estrutura metaestável (amorfa) Porém, inicialmente faremos uma revisão bibliográfica e um ensaio de DSC nas fitas metálicas como recebida para determinarmos as temperaturas características e analisarmos a sua estrutura.

PALAVRAS-CHAVE: Metais amorfos. Rejuvenescimento térmico. Ciclagem criogênica.

ABSTRACT

Due to their low tensile ductility at room temperature, the applications of the metallic glasses have been stymied. Thus, the main aim of this work was to increase the plasticity in these metals through the thermal rejuvenation technique, being possible to expand their use for several applications. For this, cryogenic cycling would be performed on the Ti-Ni-Cu amorphous ribbons alloys, consisting of cryogenic cooling and successively returning to room temperature in different cycles to analyze the changing in the free volume of the structure. However, due to COVID 19 pandemic, until now it has been verified by means of thermal analyzes that the samples are amorphous (showing both glass transition and crystallization reactions).

KEYWORDS: Metallic glass. Amorphous metals. Thermal rejuvenation. Cryogenic cycling.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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



INTRODUÇÃO

Quando um metal líquido é resfriado abaixo da sua temperatura de fusão, inicia-se um processo de nucleação dos átomos, que se posicionam de modo a formar uma estrutura ordenada que se repete por todo o volume do material, assim o sólido formado é chamado de cristalino. Esse processo é o que geralmente ocorre em metais (ou ligas metálicas) que são resfriados desde o estado líquido. Entretanto, foi descoberto que, sob certas condições, é possível a obtenção de ligas metálicas, a partir do estado líquido, cujo átomos ao invés de se agruparem ordenadamente, o fazem de modo aleatório. Esses sólidos podem ser chamados de vidros metálicos ou metais amorfos (CASTRO, 2009).

Contudo, para obter um metal no estado amorfo, algumas variáveis são relevantes, que podem ser intrínsecas ou de processo. Intrinsecamente, deve-se levar em consideração, principalmente, o tipo de ligações químicas existentes, a estrutura com a qual os átomos podem arranjar-se espacialmente e a composição química. Já em termos de processo, a principal variável é a taxa de resfriamento a partir do líquido imposta ao material (MENDES, 2013).

As ligas amorfas possuem propriedades únicas advindas de uma característica bastante especial e particular que é a ausência de regiões organizadas de longo alcance e, aliado a isso, possuem homogeneidade composicional, características inesperadas para materiais cristalinos. Por esse fato, algumas propriedades dos metais amorfos são superiores aos dos materiais cristalinos, como as propriedades mecânicas e a tenacidade, redução de fricção em sistemas deslizantes e boa resistência ao desgaste (BONAVINA, 2008).

Porém, algumas limitações existem para a aplicação desses vidros metálicos em situações de algum esforço mecânico, pois eles possuem pouca plasticidade devido ao modo em que eles se deformam, pelo fenômeno de *strain softening*, sendo que não há movimento de discordâncias. Essa característica torna-os impróprios para aplicações estruturais, pois há uma tendência de fratura catastrófica (RAO, 2009).

Em vista disso, o presente projeto de iniciação científica estudou a possibilidade do aumento da plasticidade em metais amorfos pelo rejuvenescimento térmico por meio de ciclos de ciclagem criogênica, visando ter melhores propriedades, e assim ter maiores aplicações com esforço mecânico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo, foram utilizadas fitas da liga metálica Ti-Ni-Cu amorfas obtidas no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMA/UFSCar. As fitas foram confeccionadas por meio de fusão da liga num forno a arco-voltaico, e posterior refusão utilizando um forno do tipo *melt-spinning*, conforme procedimentos apontados por MENDES, 2019. As composições a serem utilizadas foram:

- Liga 1: $Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26}$

- Liga 2: $Ti_{43,5}Cu_{37,8}Ni_{18,7}$

Os métodos empregados foram:

1. Revisão bibliográfica sobre os metais amorfos e técnica de rejuvenescimento térmico.
2. Definição do aparato para o procedimento da ciclagem criogênica.
3. Realização de análise térmica por DSC das ligas antes do processo de ciclagem criogênica.
4. Execução da técnica de ciclagem criogênica das fitas.
5. Análise por DSC e DRX das ligas rejuvenescidas termicamente.

Não foi possível realizar os procedimentos experimentais das etapas 4 e 5 devido ao fechamento dos laboratórios, em virtude da pandemia do COVID-19.

Em um equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC), da fabricante Shimadzu, foram feitas análises térmicas, e para evitar problemas de relaxamento estrutural, a análise térmica seguiu as etapas (com aquecimento/resfriamento de 40 K/min):

- Aquecimento até 320°C;
- Tratamento térmico durante 8 minutos;
- Resfriamento até 50°C;
- Aquecimento até 600°C;
- Resfriamento até 50°C;
- Aquecimento até 600°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

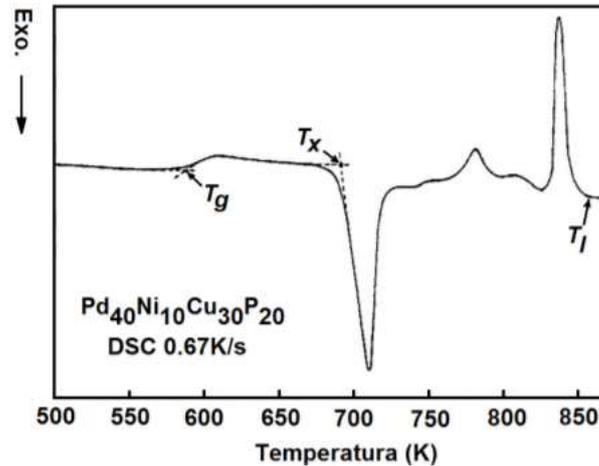
REVISÃO E ATUALIZAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

As ligas metálicas podem se arranjar em duas formas principais que são chamadas de amorfas e cristalinas. As ligas cristalinas possuem algumas características em termos de suas propriedades justamente em razão da sua estrutura possuir defeitos, como discordâncias. Para a formação de uma liga cristalina, deve haver um resfriamento controlado, para que os átomos sejam arranjados de forma periódica e ordenada. Já nas ligas amorfas o resfriamento deve ser de forma extremamente rápido, pois sua estrutura deve ter a mesma forma de um metal no estado líquido, que é sem ordem e sem periodicidade, as taxas de resfriamento são na ordem de 10^3 a 10^7 K/s. Durante o resfriamento com altas taxas, a nucleação é suprimida e em certo instante ocorre o aumento da viscosidade, impedindo que os átomos se rearranjem, havendo a transição do estado líquido para o estado amorfo. Como as ligas amorfas não apresentam ordenação atômica de longo alcance, assim, não apresentam grãos, discordâncias e contornos de grão. Assim, os mecanismos de deformação das ligas metálicas cristalinas como o movimento das discordâncias e interação destas com os contornos de grãos, não acontecem. A deformação plástica das ligas amorfas ocorre por bandas de cisalhamento (MENDES, 2013; BERGER, 2014).

Quando materiais vítreos são aquecidos, estes tendem a sofrer relaxação na sua estrutura, indo de um estado termodinamicamente instável para uma mais

estável. Este processo gera um pico exotérmico, que pode ser detectado por DSC, como é visto na Figura 1, chamado de entalpia de relaxação. Esta nova configuração fica caracterizada, através da verificação do aumento de volume livre e diminuição da densidade do material (ALIAGA, 2007).

Figura 1: Curva de DSC para análise da liga vítrea Pd-Ni-Cu-P.



Fonte: ALIAGA, 2007.

A temperatura de transição vítrea (T_g), pode ser determinada quando há o resfriamento a altas taxas, e a nucleação do metal é suprimida, assim ocorre um aumento na viscosidade do material, impedindo que os átomos se reorganizem, tendo uma transição do estado líquido para o estado amorfo. Em contrapartida, quando o metal é aquecido, haverá um instante no qual a energia dada aos átomos imprime ao menos uma vibração suficiente para que eles se rearranjem em estrutura cristalina. A temperatura no qual isso ocorre é denominada temperatura de cristalização (T_x). Já a temperatura *liquidus* (T_l), é a temperatura onde existe equilíbrio entre o líquido e os primeiros núcleos de sólido que se formaram (MENDES, 2013).

DEFORMAÇÕES PLÁSTICAS EM LIGAS METÁLICAS AMORFAS

O entendimento das bandas de cisalhamento é de grande importância, pelo fato delas desempenharem um papel crucial no controle da plasticidade e das falhas à temperatura ambiente. Quando sofrem tensões de cisalhamento, seu volume acaba mudando, pois como sua estrutura é aleatória, como foi explicado anteriormente, os átomos se deformam e aumentam o volume livre, criando vazios em sua estrutura. Assim seu volume livre aumenta, e bandas de cisalhamento são formadas, que são as principais características que controlam o processo de deformação plástica em um metal amorfo (PARK, 2015; XIAO, 2020).

Com isso, a explicação da deformação plástica em ligas metálicas amorfas pode ser dada por uma teoria que envolve zonas de transformação de cisalhamento (*Shear transformation zones* – STZs). Estas STZs é um cluster local de átomos que sofre uma distorção inelástica de uma configuração de energia relativamente baixa para uma outra configuração de maior energia e com mais

volume, que leva a redistribuição de tensão e deformação ao redor das regiões de STZs (PARK, 2015; XIAO, 2020).

Quando há algumas heterogeneidades estruturais que possuem maior volume livre são os lugares preferenciais para a presença de STZs. Assim, quanto menos compacta for a estrutura atômica e maior for a presença de volume livre, maior a tendência de formar STZs (PARK, 2015).

Ao aplicar uma tensão em uma estrutura amorfa, ocorre uma dilatação isotrópica e o volume livre aumenta. Quando a tensão atinge um valor crítico, ocorre a deformação macroscópica, e assim, inicia a nucleação de uma banda de cisalhamento, que é a união dos volumes livres induzidos por deformação. Se a tensão continuar sendo aplicada após a formação das bandas de cisalhamento, ocorre um aumento da temperatura, diminuindo a viscosidade na região das bandas, que resulta no efeito de *strain softening* (enfraquecimento por deformação), resultando em uma falha catastrófica (PARK, 2015; MEDEIROS, 2010).

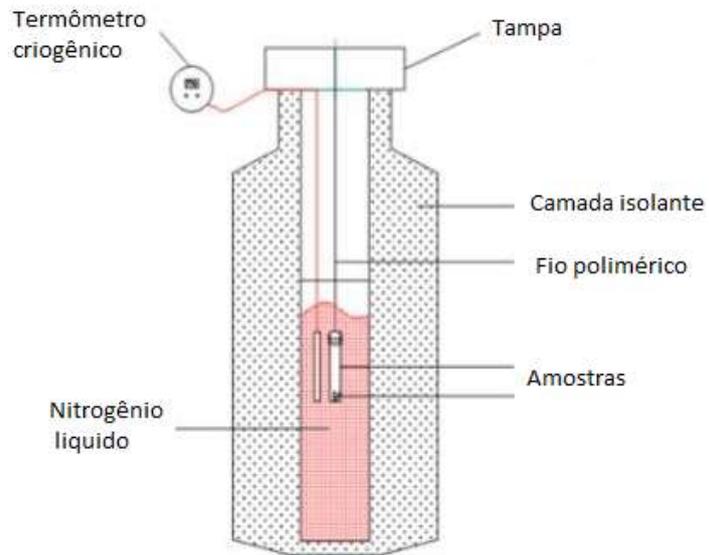
Esse efeito de *strain softening* torna os metais amorfos impróprios para uso estruturais, pois há uma tendência de falha catastrófica. Assim, fica explícito que para o aumento da plasticidade em metais amorfos, há uma necessidade de uma maior quantidade de regiões heterogêneas e com mais volume livre, para mais bandas de cisalhamento se nuclearem e ter uma distribuição mais homogênea da deformação plástica, evitando o fenômeno de *strain softening* (PARK, 2015; MEDEIROS, 2010).

REJUVENESCIMENTO TÉRMICO

Para o aumento da plasticidade, um dos métodos mais recentes e que é o foco do presente trabalho, é o rejuvenescimento térmico através da ciclagem criogênica que será feito como mostra a Figura 2. Este método desenvolvido por KETOV et al, (2015), consiste em alterar a temperatura do material em criogênica e ambiente, por determinado tempo cada, consistindo a soma destes dois períodos em um ciclo térmico. O material então é submetido a diversos ciclos e depois suas propriedades são medidas (KETOV, 2015).

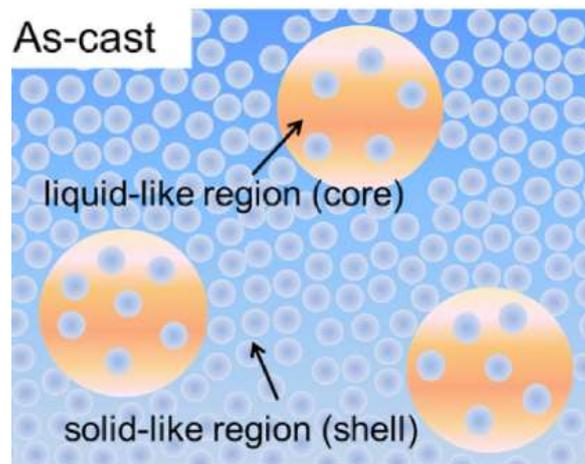
De acordo com GUO et al, (2018), ao submeter o metal amorfo a estes ciclos, tensões térmicas são induzidas entre as regiões com mais e menos volume livre do material, que são os núcleos e matriz, respectivamente, como mostra a Figura 3 abaixo. Pois os núcleos por terem mais volume livre, tem coeficiente de expansão maior. Estas tensões diminuem o volume destes núcleos ou defeitos e aumentam sua quantidade, que pode ser chamada também de densidade de defeitos (GUO, 2018).

Figura 2 – Esquema do recipiente para o rejuvenescimento térmico.



Fonte: Adaptado de BU (2016, p.3)

Figura 3 – Ilustração da estrutura de um metal amorfo.



Fonte: GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji (2018, p.144)

Como consequência destas tensões térmicas e mudanças estruturais localizadas, ocorre maior ocorrência de STZs e, quando o material é submetido a uma tensão, é gerado maior número de bandas de cisalhamento, que acomodam melhor a deformação plástica no material, resultando em aumento de plasticidade macroscópica (GUO, 2018).

DEFINIÇÃO DO APARATO DA CICLAGEM TÉRMICA

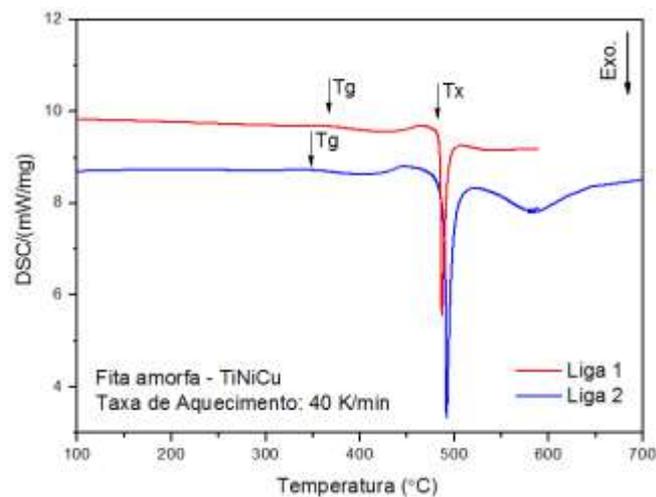
Foi definido que o rejuvenescimento térmico por meio da ciclagem criogênica será por meio de um aparato semelhante à Figura 2. Devido ao peso das amostras (aproximadamente 40mg), será incluído um peso para garantir que as amostras mergulhem no nitrogênio líquido. O fio para prender ambas amostras e peso será

de material Nylon 6,6, devido à sua capacidade de manter suas propriedades de resistência e ductilidade nessa temperatura criogênica.

ANÁLISE TÉRMICA DAS LIGAS

Na Figura 4 é apresentado os termogramas obtidos pelas análises térmicas no DSC. As curvas apresentaram reações exotérmicas com grande liberação de energia, confirmando a formação estrutura metaestável (amorfas) nas amostras, conforme apresentado previamente por MENDES, (2019). Na imagem, nas duas curvas é notado a presença da Transição Vítreia T_g (reação endotérmica por volta de 350 °C) e da cristalização da estrutura amorfa em T_x (temperatura de cristalização do início da reação exotérmica) aproximadamente em 480 °C. O procedimento de ciclagem térmica a ser executado possivelmente irá relaxar a estrutura amorfa, influenciando em T_g e na energia liberada durante essa reação.

Figura 4 – Termogramas de DSC nas ligas 1 e 2.



Fonte: Autoria própria.

CONCLUSÃO

Os metais vítreos/amorfos, quando em uso, normalmente, não podem ser expostos à esforços trativos, pois eles apresentam baixa ductilidade e pode sofrer uma fratura frágil. Neste trabalho foi estudado a possibilidade dos mesmos apresentarem uma maior plasticidade após ciclagem térmica, aumentando assim, a aplicabilidade desse tipo de material metálico. A proposta inicial deste projeto não foi alcançada, no entanto, foi possível montar um aparato para a ciclagem térmica e também comprovar a formação da estrutura metaestável nas duas ligas a serem estudadas. A grande liberação de energia exotérmica no DSC comprova a formação de estrutura não-estável, sendo isso um indício da amorfização da liga. Após a ciclagem térmica, é esperado uma mudança na transição vítrea dessas ligas, o que será possível de ser estudado devido à grande quantidade de energia liberada nessa reação endotérmica de T_g nessas duas ligas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Sr. Luiz Henrique Chueire Sturion pela colaboração nesta pesquisa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

ALIAGA, Luiz César Rodriguez. **Seleção de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/649/TeseLCRA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 23 mai 2020.

BERGER, Jose Eduardo. **Resistencia a corrosão e ao desgaste de recobrimentos metálicos produzidos com ligas amorfizáveis a base de ferro**. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/7165/DissJEB.pdf?sequence=1>. Acesso em 23 mai 2020.

BONAVINA, Luiz Fernando. **Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe66B30Nb4**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/657/1970.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 20 mai 2020.

CASTRO, W, B; LUCIANO, B, A. **Vidros metálicos: uma nova classe de materiais**. 2009. Campina Grande. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revistaremap/index.php/REMAP/article/view/114/115>. Acesso em 13 abr. 2020.

GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji. Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment. **Intermetallics**, [s.l.], v.93, p. 141-147, fev. 2018. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez48.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0966979517308257?via%3Dihub>. Acesso em 01 mai 2020.

KETOV, S, V. et al. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain. **Nature**, [s.l.], v.524, n.7564, p.200-203, ago. 2015. Springer nature. Disponível em: <https://www-nature.ez48.periodicos.capes.gov.br/articles/nature14674>. Acesso em 07 mai 2020.

MEDEIROS, Bruno Bellini. **Processamento e caracterização de ligas amorfizáveis TiCuNiZr e TiFeCoZr**. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) –

Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2010. Disponível em:
<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/822/3325.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 24 mai 2020.

MENDES, Marcio Andreato Bastista. **Aplicação e avaliação de critérios semi-empíricos para o desenvolvimento de novas ligas vítreas do sistema Ti-Cu-Ni**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

PARK, Eun Soo. Understanding of the shear bands in Amorphous Metals. **Applied Microscopy**, v.45, n.2, p.63-73, 30 jun. 2015. Korean Society of Electron Microscopy. Disponível em: <https://www.e-sciencecentral.org/articles/SC000011196>. Acesso em 15 abr 2020.

RAO, Ramakishna. **BMG: Materials of future**. **DRDO Science Spectrum**, p.212-218, mar.2009. Disponível em:
<https://www.drdo.gov.in/drdo/pub/dss/2009/main/37-NMRL.pdf>. Acesso em 15 abr 2020

XIAO, H, B et al. Contribution of cryogenic thermal cycling to the atomic dynamics in a La-based bulk metallic glass with diferente initial states. **Journal of applied physics**, mai 2020. Disponível em: <https://aip-scitation-org.ez48.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1063/5.0005566>. Acesso em 18 jun 2020.