UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FELIPE HENRIQUE SANTA MARIA

**Análise térmica da influência do oxigênio na amorfização de ligas
baseadas em Cu-Zr**

São Carlos

2018

FELIPE HENRIQUE SANTA MARIA

**Análise térmica da influência do oxigênio na amorfização de ligas
baseadas em Cu-Zr**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Mestre
em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

São Carlos

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

S231a Santa Maria, Felipe Henrique
Análise térmica da influência do oxigênio na
amorfização de ligas baseadas em Cu-Zr / Felipe
Henrique Santa Maria; orientador Marcelo Falcão de
Oliveira. São Carlos, 2018.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Vidros metálicos. 2. Análises térmicas. 3.
Oxigênio. 4. Cristalização. 5. Cu-Zr. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: **FELIPE HENRIQUE SANTA MARIA**

Título da dissertação: " Análise térmica da influência do oxigênio na amorfização de ligas baseadas em Cu-Zr"

Data da defesa: 19.02.2018

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**
(Orientador)

Aprovado

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Tomaz Toshimi Ishikawa**

Aprovado

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar – São Carlos)

Dr. **Paulo Wilmar Barbosa Marques**

Aprovado

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar – São Carlos)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

DEDICATÓRIA

Primeiramente à Deus, e à Nossa Senhora por sua poderosa intercessão.
Aos meus avós e pais, pela educação sólida, e à minha namorada, pelo carinho e atenção. A eles minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, e por me dar todas as condições de realizar esse projeto. A ajuda dEle foi fundamental para a realização desse sonho.

À minha família, especialmente meus avós João e Helena, e minha mãe, Claudia, que me deram uma educação reta e sólida, e possibilitaram a realização deste mestrado. E à minha namorada Lívia, pelo companheirismo, amor e compreensão ao longo destes anos juntos.

À meu orientador, Marcelo Falcão de Oliveira, por toda a orientação, aconselhamento e apoio dado ao longo deste projeto.

Ao doutorando Flavio Soares Pereira, por toda a ajuda dada durante o projeto.

Aos demais alunos do Laboratório de Solidificação – LabSolid, por toda a ajuda e companheirismo, pois sem estes não seria possível a realização do projeto.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP, pela ajuda nas mais diversas situações.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP e todo o pessoal, pela ajuda e compreensão em todas as etapas deste projeto.

Ao secretário da Pós-Graduação Victor Luiz Barioto, por toda a ajuda na parte burocrática do mestrado, tornando esta o mais simples possível para o aluno.

À Boeing, pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado, que manteve o projeto possível.

EPÍGRAFE

“Permettez-moi de vous révéler le secret
qui m'a conduit à atteindre mon but. Ma
force repose uniquement sur ma
ténacité.” - Louis Pasteur

RESUMO

SANTA MARIA, F. H. **Análise térmica da influência do oxigênio na amorfização de ligas baseadas em Cu-Zr**. 2018. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Os vidros metálicos baseados em Cu-Zr representam uma classe bastante promissora para a categoria de materiais estruturais, tendo em vista suas interessantes propriedades resultantes da natureza amorfa. Sabe-se que o oxigênio tem grande influência na formação da estrutura amorfa e consequentemente nas propriedades dessa classe de materiais. No presente trabalho, ligas amorfas baseadas em Cu-Zr foram analisadas termicamente a fim de se observar o comportamento das mesmas frente à contaminação com oxigênio. As análises térmicas foram realizadas em um equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC), e as temperaturas características como de transição vítrea, cristalização, fusão e *líquidus* foram determinadas. Concluiu-se que conforme a literatura apresenta, o processo de cristalização é favorecido pela presença de oxigênio, causando uma queda na energia de ativação dos processos de cristalização das ligas trabalhadas. Através de ensaios que simularam tratamentos térmicos, cristalizou-se controladamente as amostras amorfas baseadas em Cu-Zr a fim de formar compósitos entre cristais e vidros metálicos buscando diminuir a fragilidade das ligas.

Palavras-chave: Vidros metálicos. Análises térmicas. Oxigênio. Cristalização. Cu-Zr.

ABSTRACT

SANTA MARIA, F. H. **Thermal analysis of oxygen influence on the amorphization of Cu-Zr-based alloys**. 2018. 83 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Cu-Zr-based bulk metallic glasses represent a very promising class of structural materials with interesting properties resulting from the amorphous nature. It is known that oxygen has a great influence on the formation of the amorphous structure and consequently on the properties of these materials. In the present work, Cu-Zr-based amorphous alloys were thermally analyzed in order to observe their behavior against oxygen contamination. Thermal analysis were performed on a differential scanning calorimetry (DSC) equipment, and characteristic temperatures as glass transition, crystallization, melting and liquidus were determined. It was concluded that, according to the literature, the crystallization process is favored by the presence of oxygen, causing a decrease in the activation energy of the crystallization processes of the worked alloys. Through tests that simulated heat treatments, the amorphous samples were crystallized in order to form composites between crystals and metallic glasses in order to reduce the brittleness of the alloys.

Keywords: Bulk metallic glasses. Thermal analysis. Oxygen. Crystallization. Cu-Zr.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Resistência à fratura em função do módulo de elasticidade de algumas ligas metálicas amorfas.	31
Figura 2.1 - Relação entre a taxa crítica de resfriamento (R_c) e a temperatura de transição vítrea reduzida ($T_{rg} = T_g/T_l$).....	38
Figura 2.2 - Relação entre a taxa crítica de resfriamento (R_c), máxima espessura de tamanho de amostras vítreas (t_{max}), e o intervalo de temperaturas da região de líquido super-resfriado (ΔT_x) para VMM.	39
Figura 2.3 - Relação entre a taxa crítica de resfriamento (R_c) e o parâmetro γ ($\gamma = T_x/(T_g+T_l)$).....	40
Figura 2.4 - Curvas TTT de ligas $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ com 5250, 1250, 750, 500 e 250 ppm de oxigênio, respectivamente.	41
Figura 2.5 - Curvas de DSC de amostras $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ volumosas resfriadas lentamente com diferentes teores de oxigênio [O][%at.], e taxa de aquecimento de 40 K/min.....	42
Figura 2.6 - Micrografias da liga $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ dopada com diferentes teores de oxigênio (a) 0 ppm, (b) 2000 ppm, (c) 10000 ppm e (d) difrações de raios-X dessas amostras.....	44
Figura 3.1 - Principais componentes do sistema para confecção das ligas.....	47
Figura 3.2 - Desenho da câmara de fusão em corte.....	48
Figura 3.3 - Desenho do detalhamento da base da câmara de fusão.	48
Figura 3.4 - Coquilhas bipartidas utilizadas durante o projeto para a obtenção das amostras.	49
Figura 3.5 - Cadinhos de alumina (Al_2O_3) e tampas utilizados no ensaio. Volume 0,085 ml, diâmetro externo 6,8 mm, altura 3,8 mm.	51
Figura 3.6 - Curva de DSC típica de uma liga metálica amorfa $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, sob uma taxa de aquecimento de 0,67 K/s.	52
Figura 3.7 - Exemplificação da obtenção dos valores de temperatura.	53
Figura 3.8 - Cadinho de grafite, a esquerda, e fundente de níquel, a direita, utilizados na determinação do teor de oxigênio das amostras.	57
Figura 4.1 - Comportamento de T_x com a variação de tamanho das amostras do tipo B2.	59

Figura 4.2 - Comportamento de T_x com a variação de tamanho das amostras do tipo Vit 105.	60
Figura 4.3 - Curvas de DSC obtidas para as ligas B2 com a variação do oxigênio...62	62
Figura 4.4 - Curvas de DSC obtidas para as ligas Vit 105 com a variação do oxigênio.	63
Figura 4.5 - ΔT_x em função do teor de oxigênio para as ligas do tipo B2 e Vit 105...66	66
Figura 4.6 - Energia de ativação de Kissinger em função do aumento do teor de oxigênio para as ligas B2 e Vit 105.	69
Figura 4.7 - Energia de ativação de Ozawa em função do aumento do teor de oxigênio para as ligas B2 e Vit105.	72
Figura 4.8 - Resultados de tratamento térmico para cristalização controlada na matriz amorfa de ligas Vit 105 com 192 ± 6 ppm de O ₂ (U95%). Lembrando: T_g : 403 °C e T_x : 469 °C.	74
Figura 4.9 - Resultados de tratamento térmico para cristalização controlada na matriz amorfa de ligas Vit 105 + 0,02% de Fe com 136 ± 20 ppm de O ₂ (U95%). Lembrando: T_g : 403 °C e T_x : 468 °C.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Denominação, origem e composição das ligas selecionadas.....	46
Tabela 4.1 - Níveis nominais e reais de contaminação por oxigênio.	58
Tabela 4.2 - Valores de teor de oxigênio e dados térmicos das ligas do tipo B2. $\Delta T_x = T_x - T_g$; $T_{rg} = T_g/T_l$; $\gamma = T_x/(T_g+T_l)$	64
Tabela 4.3 - Valores de teor de oxigênio e dados térmicos das ligas do tipo Vit 105. $\Delta T_x = T_x - T_g$; $T_{rg} = T_g/T_l$; $\gamma = T_x/(T_g+T_l)$	65
Tabela 4.4 - Valores de energia de ativação de Kissinger para as ligas B2.	67
Tabela 4.5 - Valores de energia de ativação de Kissinger para as ligas Vit 105.	68
Tabela 4.6 - Valores de energia de ativação de Ozawa para as ligas B2.....	70
Tabela 4.7 - Valores de energia de ativação de Ozawa para as ligas Vit 105.	71

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1 - Energia livre de Gibbs	34
Equação 2.2 - Taxa de nucleação homogênea	35
Equação 2.3 - Velocidade de crescimento.....	35
Equação 2.4 - Parâmetro adimensional α	36
Equação 2.5 - Parâmetro adimensional β	36
Equação 2.6 - Temperatura de transição vítrea reduzida	37
Equação 2.7 - Temperatura de transição vítrea reduzida (II).....	37
Equação 2.8 - Intervalo de líquido super-resfriado	38
Equação 2.9 - Parâmetro γ	40
Equação 3.1 - Método de Kissinger	54
Equação 3.2 - Método de Ozawa	55
Equação 3.3 - Porcentagem de cristalização.....	56

LISTA DE ABREVIACÕES

B2 – Liga com composição $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{46,5}\text{Al}_4\text{Nb}_{1,5}$

BMG – *Bulk metallic glasses*

CFC – Cúbica de face centrada

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

GFA – *Glass forming ability*

ppm – Partes por milhão

ppb – Partes por bilhão

TFV – Tendência à formação de vidro

TTT – Tempo, temperatura e transformação

Vit 105 – Liga Vitreloy 105 com composição $\text{Zr}_{65,7}\text{Ti}_{3,3}\text{Cu}_{15,6}\text{Ni}_{11,7}\text{Al}_{3,7}$

VMM – Vidro metálico maciço

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g	– Temperatura de transição vítrea
T_x	– Temperatura de início de cristalização
T_p	– Temperatura de pico de cristalização
T_m	– Temperatura de fusão
T_l	– Temperatura <i>líquidus</i>
ΔG	– Energia livre de Gibbs
ΔH_f	– Entalpia de fusão
T	– Temperatura
ΔS_f	– Entropia de fusão.
I	– Taxa de nucleação homogênea
U	– Velocidade de crescimento
T_r	– Temperatura reduzida
ΔT_r	– Super-resfriamento reduzido
b	– Fator de forma
η	– Viscosidade
f	– Fração de sítios de núcleos
α e β	– Parâmetros relacionados com a energia da interface sólido/líquido
σ	– Energia da interface sólido/líquido
N_o	– Número de Avogrado
V_a	– Volume atômico
R	– Constante universal dos gases
ΔH_m	– Entalpia de mistura
R_c	– Taxa crítica de resfriamento
T_{rg}	– Temperatura de transição vítrea reduzida
ΔT_x	– Intervalo de líquido super-resfriado
t_{max}	– Máxima espessura de amostras vítreas
γ	– Parâmetro para avaliar tendência a formação de vidros
E_a	– Energia de ativação
β	– Taxa de aquecimento
A	– Fator de frequência
A_{pc}	– Área do pico de cristalização da amostra após o tratamento térmico
A_{amorfa}	– Área do pico de cristalização de uma amostra 100% amorfa

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	29
2.	REVISÃO DA LITERATURA	33
2.1.	VIDROS METÁLICOS MACIÇOS	33
2.2	TEORIA DA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS AMORFAS EM METAIS	34
2.1.1.	Teoria termodinâmica	34
2.1.2.	Teoria cinética.....	35
2.1.1.	Regras empíricas e teoria estrutural	36
2.2.	PARÂMETROS PARA AVALIAÇÃO DA TFV DAS LIGAS	37
2.2.1.	Temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}).....	37
2.2.2.	Intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x)	38
2.2.3.	Parâmetro γ	39
2.3.	A INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO NA TFV DE VMMs	41
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1.	LIGAS SELECIONADAS	46
3.1.1.	Síntese das ligas.....	47
3.2.	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	51
3.3.	TRATAMENTO DE DADOS OBTIDOS POR DSC	52
3.4.	MÉTODOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO	54
3.4.1.	Método de Kissinger	54
3.4.2.	Método de Ozawa	54
3.5.	ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA DAS LIGAS	55
3.6.	DETERMINAÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO	56
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58

4.1.	INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA AMOSTRA NA TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO	58
4.2.	ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO DAS AMOSTRAS.	61
4.3.	CRISTALIZAÇÃO CONTROLADA DA MATRIZ AMORFA	73
5.	CONCLUSÕES	76
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
7.	DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA	78
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
	ANEXO A – CERTIFICADO DE COMPOSIÇÃO VIT 105	85

1 INTRODUÇÃO

Uma liga metálica, de maneira geral, quando resfriada lentamente a partir do estado líquido, alcança seu estado de mais baixo nível energético ao entrar em equilíbrio termodinâmico durante a solidificação, gerando uma estrutura cristalina, ou seja, ocorre uma ordenação espacial de longo alcance de seus átomos. Para algumas ligas metálicas é possível suprimir cineticamente o processo de cristalização, evitando que o mesmo aconteça, produzindo assim uma estrutura amorfa, com apenas ordem atômica local ou de curto alcance (HIRATA et al., 2011; MIRACLE; SANDERS; SENKOV, 2003; SHENG et al., 2006; ZALLEN, 2007). Esse fenômeno ocorre quando uma liga que apresente baixas taxas de nucleação e crescimento, sob um alto nível de super-resfriamento, atinge a temperatura de transição vítrea T_g durante o resfriamento, “congelando-se” com a estrutura similar a de um vidro, nesse caso, um vidro metálico (TELFORD, 2004).

Nos vidros metálicos, assim como nos vidros cerâmicos, existe uma temperatura de transição vítrea T_g , acima da qual o metal se apresenta como um líquido muito viscoso que pode ser deformado facilmente, algo que é de grande interesse para a indústria (MILLER; LIAW, 2008; SURYANARAYANA; INOUE, 2010).

Na década de 40, através de métodos de evaporação e deposição do vapor, foram obtidos os primeiros materiais que se assemelhavam à classe de materiais conhecida como metais amorfos ou vítreos, contudo, a literatura só considera vidro metálico um material que pode ser obtido através do resfriamento contínuo de metais fundidos (SURYANARAYANA; INOUE, 2010).

Somente na década de 60, no Instituto Tecnológico da Califórnia, ocorreu de fato a obtenção do primeiro metal amorfo por solidificação rápida da liga $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ (KLEMENT; WILLENS; DUWEZ, 1960), contudo, eram necessárias altíssimas taxas de resfriamento ($\sim 10^6$ K/s) para suprimir a cristalização da liga, o que limitou seu tamanho a micrometros (fitas com $\sim 0,02$ mm de espessura, fios com $\sim 0,1$ mm de diâmetro e pós com $\sim 0,02$ mm de diâmetro) (INOUE; TAKEUCHI, 2011).

Em meados da década de 70, a limitação de tamanho foi aos poucos sendo superada, primeiramente com a formulação de ligas baseadas em Pd, necessitando de taxas de resfriamento da ordem de $\sim 10^3$ K/s para produzir amostras amorfas com espessuras de ~ 3 mm (CHEN; TURNBULL, 1969; CHEN, 1974), sendo então

chamadas de vidros metálicos maciços (VMM), do inglês “bulk metallic glasses” (BMG) (SURYANARAYANA; INOUE, 2010; WANG; DONG; SHEK, 2004).

No final dos anos 80 o rumo da produção de VMMs mudou completamente graças ao grupo de pesquisa liderado por Inoue, no Japão, e a introdução de sistemas de ligas multicomponentes com taxas críticas de resfriamento comparáveis a de vidros óxidos (abaixo de $\sim 10^2$ K/s), tornando-se cada vez mais fácil a fabricação de VMMs.

Essa classe de material aos poucos despertou o interesse de muitos pesquisadores devido às suas propriedades mecânicas e físico-químicas, quando comparados a ligas metálicas (cristalinas) comerciais convencionais, como, por exemplo, um alto limite elástico, dureza, tensão de escoamento e tenacidade a fratura (EGAMI; IWASHITA; DMOWSKI, 2013), resistência a corrosão (LI; ZHENG, 2016), entre outras. Suas propriedades mecânicas são essencialmente devidas à ausência do mecanismo clássico de deformação de metais cristalinos, a movimentação de discordâncias.

A Figura 1.1 exibe o comportamento de alguns metais amorfos (em vermelho) em comparação a algumas ligas metálicas convencionais, com relação a resistência mecânica e em função do módulo de elasticidade. É possível notar também que os VMM baseados em Fe, apresentados na figura, exibem uma alta tensão de fratura, entre 3000 e 4000 MPa e uma grande deformação elástica de $\sim 0,02$, que são consideravelmente superiores as deformações elásticas apresentadas em ligas cristalinas (em preto). Em azul é apresentada uma reta para uma deformação elástica de 0,05 a fim de comparação.

Figura 1.1 - Resistência à fratura em função do módulo de elasticidade de algumas ligas metálicas amorfas.

Fonte: Adaptado de (INOUE; TAKEUCHI, 2011)

Uma das principais limitações para o uso dos VMM em larga escala encontra-se na dificuldade de sua produção (INOUE; TAKEUCHI, 2011; MILLER; LIAW, 2008). Existe uma busca pelo aumento das dimensões de peças amorfas fabricadas, de maneira que isso implica no aumento de sua aplicabilidade, porém, quanto maiores as peças fabricadas, mais difícil manter altas taxas de resfriamento ao longo de toda a peça para se obter uma estrutura amorfa e homogênea.

Uma desvantagem desse tipo de liga metálica é sua fragilidade (TREXLER; THADHANI, 2010; YOKOYAMA; FUKAURA; INOUE, 2004), pois somente uma restrita gama de composições resulta em VMMs com um coeficiente de Poisson maior que 0,34, e portanto com um comportamento mecânico dúctil com deformação plástica considerável após o limite elástico sob tração (WANG, 2012). Uma das formas de se contornar este problema é controlando a cristalização de pequenas partículas com alta plasticidade, imersas na matriz amorfa do metal, gerando um compósito (WU et al., 2015a).

Derivado do inglês, *glass forming ability* (GFA), a tendência à formação de vidro (TFV) é um conceito muito comum na literatura, e indica a facilidade de uma liga se amorfizar ao se solidificar a partir de um líquido, que por sua vez também está relacionado à estabilidade térmica do vidro, ou seja, sua resistência à cristalização sob subsequente aquecimento (NASCIMENTO et al., 2005). Alguns vidros metálicos, como os baseados em zircônio, quando contaminados com oxigênio (na ordem de centenas de partes por milhão ppm) sofrem uma forte queda em sua tendência à formação de vidro (KUNDIG et al., 2002).

Através de ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é possível obter as temperaturas onde ocorrem os eventos térmicos das ligas em questão, como a temperatura de transição vítrea T_g , temperatura de (início de) cristalização T_x , temperatura de pico de cristalização T_p , temperatura de fusão T_m e temperatura líquidus T_l .

A técnica de DSC também pode ser usada para a obtenção das entalpias de cristalização, podendo-se assim medir, por exemplo, o grau de cristalinidade da amostra analisada, tendo em vista que para isso é necessário, antes de tudo, medir a energia consumida para se cristalizar uma amostra totalmente amorfa. Também através dessa técnica é possível calcular a energia de ativação para o processo de cristalização da matriz amorfa.

O presente trabalho teve como principais objetivos, analisar termicamente vidros metálicos baseados em zircônio visando a determinação das principais temperaturas onde ocorrem os eventos térmicos, como a fusão, cristalização e transição vítrea, bem como as energias necessárias para ativar os processos de cristalização, levando em consideração o efeito da contaminação de diferentes teores de oxigênio nessas ligas.

Um objetivo secundário foi desenvolver tratamentos térmicos que permitam a cristalização parcial na matriz amorfa, de forma a gerar um acréscimo considerável na plasticidade das ligas, assim como uma melhora nas propriedades mecânicas de forma geral (KUNDIG et al., 2002), para o caso de ligas com baixa contaminação de oxigênio.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 VIDROS METÁLICOS MACIÇOS

Após a descoberta e disseminação no meio acadêmico dos metais amorfos, uma extensa pesquisa vem se desenvolvendo na busca de explicações sobre como são os mecanismos de formação dessas estruturas com o intuito de se encontrar as composições químicas que possuam as maiores TFVs.

Segundo Kawazoe, a formação da estrutura amorfa depende basicamente do tipo de ligação química existente, da composição química e da estrutura com que os átomos podem se arranjar no espaço (KAWAZOE et al., 1997). De forma que ligações metálicas são de natureza não direcional, o rearranjo atômico acontece de maneira muito rápida, sendo assim, são necessárias altas taxas de resfriamento para suprimir o processo de cristalização das ligas metálicas convencionais.

Em condições estáveis, o resfriamento de um metal líquido abaixo de sua temperatura de fusão (metais puros) ou temperatura *liquidus* (ligas metálicas), passa por um processo de nucleação e crescimento de cristais, tornando-se então um metal sólido com estrutura cristalina.

Em condições fora do equilíbrio, como, por exemplo, resfriamento rápido, com taxas de resfriamento suficientemente altas, pode ocorrer a supressão da formação de núcleos cristalinos ou de seu crescimento. Ao ultrapassar a temperatura de transição vítrea, T_g , no resfriamento o metal se solidifica com a estrutura desordenada, similar a de um líquido “congelado”, com mobilidade atômica muito reduzida.

O comportamento termomecânico dos vidros metálicos se assemelha aos vidros cerâmicos, pois também resultam de um aumento contínuo de sua viscosidade quando resfriados a partir de um líquido, até atingir a temperatura de transição vítrea, T_g , e a sua viscosidade atingir um valor tão alto que sua mobilidade atômica fica extremamente limitada, como um sólido, e nenhuma transformação que dependa da difusão, como, por exemplo, a cristalização, pode proceder. Caso ocorra uma cristalização parcial durante esse resfriamento, se notará também um brusco aumento na viscosidade (WANG; DONG; SHEK, 2004).

2.2 TEORIA DA FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS AMORFAS EM METAIS

Mesmo que muitas regras empíricas tenham sido formuladas e se mostrem consistentes ao explicarem a TFV, ainda não existe uma regra geral que possa prever universalmente a TFV. Segundo Inoue, pode-se dividir em basicamente três categorias os modelos que buscam explicar a TFV: termodinâmica, cinética e estrutural (INOUE, 1995).

2.1.1 Teoria termodinâmica

Segundo Inoue, uma alta TFV é obtida em uma condição de baixa energia livre $\Delta G(T)$ para a transformação do líquido em uma fase cristalina (INOUE, 1995). Com relação a energia livre de Gibbs, que pode ser expressada como:

Equação 2.1 - Energia livre de Gibbs

$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f$	2.1
---------------------------------------	-----

Onde ΔG é a energia livre de Gibbs, ΔH_f é a entalpia de fusão, T é a temperatura e ΔS_f é a entropia de fusão.

Baixos valores de energia livre de Gibbs são obtidos quando ΔH_f e ΔS_f são baixos. Os valores de ΔS_f tendem a aumentar com o número de elementos que constituem o sistema, pois o mesmo é proporcional ao número de estados microscópicos possíveis (INOUE, 1995).

Para uma temperatura constante, a energia livre de Gibbs também diminui para casos de baixo potencial químico, causados pela baixa entalpia e alta redução da T_g , assim como para uma grande energia interfacial entre o líquido e as fases sólidas (INOUE, 1995).

Sendo assim, Inoue concluiu que o aumento na quantidade de componentes no sistema, conduzindo um aumento em ΔS_f , causa um aumento no grau de empacotamento atômico denso e aleatório, do inglês, *dense random packing*, que favorece a diminuição de ΔH_f e causa um aumento na energia interfacial entre o líquido e o sólido (INOUE, 1995).

2.1.2 Teoria cinética

A nucleação deverá ser evitada para que o líquido possa atingir a temperatura de transição vítrea (OLIVEIRA, 2001).

A taxa de nucleação homogênea (I) e a velocidade de crescimento (U) de uma fase cristalina esférica em um líquido super-resfriado podem ser representadas respectivamente pelas seguintes equações (INOUE, 1995):

Equação 2.2 - Taxa de nucleação homogênea

$$I = \frac{10^{30}}{\eta} \exp \left[\frac{-b\alpha^3\beta}{T_r(1-T_r)^2} \right] [cm^{-3}s^{-1}] \quad 2.2$$

Equação 2.3 - Velocidade de crescimento

$$U = \frac{10^2 f}{\eta} \left[1 - \exp \left(\frac{-\beta \Delta T_r}{T_r \left(\frac{T}{T_m} \right)} \right) \right] [cm s^{-1}] \quad 2.3$$

Onde, T_r é a temperatura reduzida (T/T_m), ΔT_r é o super-resfriamento reduzido ($(T_m-T)/T_m$), b é um fator de forma e vale $16\pi/3$ (para um núcleo esférico), η é a viscosidade e f é a fração de sítios de núcleos na região de interface de crescimento, α e β são parâmetros (adimensionais) que estão relacionados com a energia da interface sólido/líquido (σ). Um aumento em η , α e β causa uma redução em I e U , aumentando a capacidade em formar vidro. De forma a aumentar α e β deve-se diminuir ΔH_f e aumentar ΔS_f , o que causa uma diminuição na energia livre de Gibbs. O termo $\alpha^3\beta$ representa a estabilidade do líquido super-resfriado. Quando $\alpha\beta^{1/3}$ é maior que 0,9 um líquido sem heterogeneidade, na prática, não pode nuclear a qualquer taxa de resfriamento, e quando $\alpha\beta^{1/3}$ é menor que 0,25 os processos de resfriamento rápido mais comuns são dificilmente capazes de suprimir a cristalização (INOUE, 1995).

As equações que representam α e β são apresentadas a seguir:

Equação 2.4 - Parâmetro adimensional α

$$\alpha = \frac{(N_o V_a)^{1/3} \sigma}{\Delta H_f} \quad 2.4$$

Equação 2.5 - Parâmetro adimensional β

$$\beta = \frac{\Delta S_f}{R} \quad 2.5$$

Onde, N_o o número de Avogrado, V_a o volume atômico e R a constante universal dos gases.

2.1.1 Regras empíricas e teoria estrutural

Foram observadas três regras empíricas para a obtenção de altas TFV em sistemas de ligas de VMM (INOUE, 2000):

- 1 – Grande diferença no tamanho dos átomos dos principais elementos componentes da liga (mínimo de 12%);
- 2 – Entalpia de mistura (ΔH_m) negativa no líquido entre os 3 principais elementos componentes da liga;
- 3 – Sistemas multicomponentes com mais de 3 elementos.

A partir do ponto de vista estrutural, essas regras combinadas geram uma grande compactação dos átomos no líquido aumentando assim a energia da interface sólido/líquido (σ). Isso se deve à otimização espacial causada pelos diferentes raios atômicos, e pode ser descrita pelo modelo de *dense random packing* anteriormente mencionado.

A interação de pares atômicos, e a consequente formação de *clusters* (pequenos grupos ordenados de átomos) atrativos, se associa à condição de entalpia de mistura negativa (SWALIN, 1972).

O número elevado de elementos químicos presentes aumenta a TFV de forma que aumenta a quantidade de configurações atômicas possíveis (aumento da entropia).

2.2 PARÂMETROS PARA AVALIAÇÃO DA TFV DAS LIGAS

A taxa crítica de resfriamento (R_c), que representa a mínima taxa de resfriamento necessária para amorfizar completamente um metal a partir do estado líquido, é a medida mais confiável para se estabelecer a TFV de ligas metálicas, contudo a determinação experimental deste parâmetro é bastante complicada. Do ponto de vista teórico algumas estimativas podem ser feitas (INOUE; TAKEUCHI, 2004).

2.2.1 Temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg})

É um parâmetro que se baseia essencialmente na cinética de nucleação e na viscosidade do material. É bastante usado justamente pela facilidade de sua obtenção, porém falha em alguns aspectos por não levar em consideração a estabilidade do vidro formado, mas somente as condições para a formação do mesmo.

Quanto mais próximo de 1 maior a TFV da liga, contudo, valores acima de $\sim 2/3$ já são considerados elevados, e nesse caso a cristalização homogênea é suprimida pela lentidão da cinética de cristalização (CHEN; TURNBULL, 1969).

A equação (2.6) representa esse parâmetro.

Equação 2.6 - Temperatura de transição vítrea reduzida

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad 2.6$$

Onde, T_g é a temperatura de transição vítrea, e T_l é a temperatura *liquidus*.

O parâmetro também possui uma outra equação (2.7) que também é utilizada em muitos estudos. Nesse caso se usa a temperatura de fusão (T_m) no lugar da temperatura *liquidus* (T_l), contudo a correlação de T_{rg} com a TFV é menor do que no caso da equação (2.6) (LU et al., 2000).

Equação 2.7 - Temperatura de transição vítrea reduzida (II)

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_m} \quad 2.7$$

A Figura 2.1 mostra a correlação entre a taxa crítica de resfriamento para a formação de vidro (R_c) e a temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}).

Figura 2.1 - Relação entre a taxa crítica de resfriamento (R_c) e a temperatura de transição vítrea reduzida ($T_{rg} = T_g/T_l$).

Fonte: (LU; LIU, 2002).

2.2.2 Intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x)

É possivelmente um dos parâmetros mais usados na literatura, e representa a resistência do material à devitrificação, quando aquecido acima de sua T_g . O seu valor deve ser o maior possível, indicando assim uma alta estabilidade do vidro e sua resistência à cristalização (INOUE; ZHANG; MASUMOTO, 1993).

A equação (2.8) representa o parâmetro.

Equação 2.8 - Intervalo de líquido super-resfriado

$$\Delta T_x = T_x - T_g$$

2.8

A Figura 2.2 mostra a relação entre a taxa crítica de resfriamento para a formação de vidro (R_c), máxima espessura de amostras vítreas (t_{max}), e o intervalo de temperaturas da região de líquido super-resfriado (ΔT_x).

Figura 2.2 - Relação entre a taxa crítica de resfriamento (R_c), máxima espessura de tamanho de amostras vítreas (t_{max}), e o intervalo de temperaturas da região de líquido super-resfriado (ΔT_x) para VMM.

Fonte: (INOUE, 2000).

2.2.3 Parâmetro γ

Parâmetro baseado e desenvolvido a partir dos dois parâmetros anteriores, T_{rg} e ΔT_x , através do ponto de vista cinético, com interpretações físicas, que apresenta melhor correlação, do ponto de vista estatístico, com a T_g em comparação a T_{rg} (LU; LIU, 2002).

Quanto mais próximo de 0,5 maior a T_g e a resistência a devitrificação, ou seja, estabilidade térmica da liga.

A equação (2.9) descreve o parâmetro γ .

Equação 2.9 - Parâmetro γ

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad 2.9$$

Onde T_x é a temperatura de cristalização, T_g é a temperatura de transição vítrea e T_l é a temperatura *liquidus*.

A Figura 2.3 mostra a correlação entre a taxa crítica de resfriamento para a formação de vidro (R_c) e o parâmetro γ .

Figura 2.3 - Relação entre a taxa crítica de resfriamento (R_c) e o parâmetro γ ($\gamma = T_x/(T_g + T_l)$).

Fonte: (LU; LIU, 2002).

2.3 A INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO NA TFV DE VMMs

Existem vários trabalhos (GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998; LIU; CHISHOLM; MILLER, 2002; MURTY et al., 2000a; XI et al., 2004) que apontam o efeito deletério do oxigênio na TFV e na estabilidade térmica de VMMs, e a sua consequente formação de fases cristalinas.

Lin *et al.* (LIN; JOHNSON; RHIM, 1997), investigou o efeito do oxigênio na nucleação de cristais em líquidos super-resfriados base de Zr, e chegaram a conclusão que a taxa crítica de resfriamento (R_c), que está diretamente relacionada a TFV da liga, depende consideravelmente do nível de contaminação de oxigênio, contudo, esse estudo não forneceu informações sobre as fases cristalinas formadas na microestrutura. Nesse mesmo estudo, Lin *et al.* mostrou que a região de formação de fases cristalinas, em uma curva do tipo TTT (Tempo, Temperatura, Transformação), tende a ir para valores de temperaturas maiores, e tempos menores, com o aumento do teor de oxigênio presente na liga, como pode ser visto na figura 2.4.

Figura 2.4 - Curvas TTT de ligas $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ com 5250, 1250, 750, 500 e 250 ppm de oxigênio, respectivamente.

Fonte: (LIN; JOHNSON; RHIM, 1997)

Sendo assim, Gebert *et al.* (GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998), trabalhando com ligas amorfas da família $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$, concluiu que a estabilidade térmica e a formação de fases cristalinas dessas ligas são fortemente afetadas por quantidades, ainda que pequenas (abaixo de 0,6% atômico), de oxigênio introduzidas no material. Com o aumento do teor de oxigênio, a fração de volume cristalino em amostras fundidas também aumentou, implicando em uma diminuição da T_g da liga. Esse estudo também sugeriu que a obtenção de amostras completamente amorfas, para essa família de ligas, através de um resfriamento lento, só é possível com composições praticamente livres de oxigênio.

Além da diminuição da T_g, para o caso de ligas da família $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$, o aumento do teor de oxigênio causa também uma diminuição no intervalo de líquido super-resfriado ΔT_x (GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998), como pode ser visto pela aproximação das temperaturas T_g e T_x, na figura 2.5.

Figura 2.5 - Curvas de DSC de amostras $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ volumosas resfriadas lentamente com diferentes teores de oxigênio [O][%at.], e taxa de aquecimento de 40 K/min.

Fonte: (GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998)

A cristalização desencadeada pela presença de oxigênio de uma fase metaestável e nanocristalina do tipo $NiZr_2$ (com estrutura cúbica de face centrada CFC), foi reportada como sendo o passo inicial de cristalização, durante o

resfriamento lento do líquido e também para um aquecimento contínuo até altas temperaturas. A formação de nanocristais dessa fase não depende apenas da concentração de oxigênio, mas também da taxa de resfriamento local. Esses nanocristais agem como sítios de nucleação heterogênea para outras fases intermetálicas estáveis (GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998).

Em um estudo desenvolvido por Liu *et al.* (LIU; CHISHOLM; MILLER, 2002), similar ao estudo feito por Gebert, usando uma liga conhecida como BAM-11 (composição $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$) contaminada com 3000 ppm de oxigênio, notou que a quantidade de cristais diminui quanto maior a distância do centro do lingote, fato que provavelmente se deve aos efeitos das taxas de resfriamento mais altas nas regiões mais externas da peça, devido a maior troca de calor. As estruturas cristalinas encontradas por Liu são do tipo Zr_4Ni_2O , muito parecidas com as encontradas por Gebert *et al.* ($NiZr_2$) (GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998).

Mais um estudo que relatou o surgimento de cristais devido a presença de oxigênio foi o conduzido por Cheng *et al.* (CHENG et al., 2014), trabalhando com a liga $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ notou a formação de cristais aciculares na matriz amorfa, dopando a liga com teores de 2000 ppm (9% de fração volumétrica cristalina) e 10000 ppm (18% de fração volumétrica cristalina). Os cristais encontrados foram do tipo Zr_3NiO , com estrutura ortorrômbica. É interessante notar que nesse caso, mesmo para altos teores de oxigênio, a matriz amorfa se manteve com baixos teores de mesmo, semelhante a liga não contaminada com oxigênio, revelando que o oxigênio é segregado e dissolvido nos cristais do tipo Zr_3NiO . A figura 2.6 mostra as micrografias e difrações de raios-X de amostras da liga $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ livre de oxigênio, e dopadas com 2000 e 10000 ppm.

Figura 2.6 - Micrografias da liga $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ dopada com diferentes teores de oxigênio (a) 0 ppm, (b) 2000 ppm, (c) 10000 ppm e (d) difrações de raios-X dessas amostras.

Fonte: (CHENG et al., 2014).

Tendo em vista que a fase cristalina do tipo Zr_3NiO é uma fase frágil, o compósito formado por essa fase e a matriz amorfa possui a mesma característica. Com isso, Cheng *et al.* (CHENG et al., 2014) propôs a confecção de um compósito de fase cristalina com matriz amorfa, com altos teores de oxigênio, e comportamento dúctil. Como reportado por Hofmann *et al.* (CHENG et al., 2010; HOFMANN et al., 2008), compósitos formados pela fase β -Zr e matriz amorfa apresentam excelente ductilidade. Como Zr possui uma alta solubilidade e afinidade com o oxigênio, a ideia era que as partículas β -Zr funcionassem como as Zr_3NiO absorvendo o oxigênio do sistema. Sendo assim, foi fabricado um compósito β -Zr/VMM dopado com 2000 ppm de oxigênio, e a fase β -Zr absorveu todo o oxigênio, formando um compósito com uma tensão de escoamento muito maior que o compósito β -Zr/VMM livre de oxigênio e prejudicando muito pouco a ductilidade do mesmo (CHENG et al., 2014).

Usando ensaios de tração, Liu *et al.* (LIU; CHISHOLM; MILLER, 2002) conclui que a presença de oxigênio fragiliza a liga, contudo o uso de dopantes como B, Si e Pb ajudam a estabilizar a matriz de fase amorfa mesmo para altos teores de oxigênio, possibilitando o uso de Zr comercial (com pureza menos elevada) para a confecção de VMM, para essa classe de ligas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LIGAS SELECIONADAS

As ligas base selecionadas para a realização do trabalho foram duas, ambas a base de Zr. A tabela 1 a seguir apresenta as denominações, origem e composições da mesma.

Tabela 3.1 - Denominação, origem e composição das ligas selecionadas.

Denominação	Origem	Composição (% atômica)
B2	Sintetizada pelo grupo de pesquisa	$Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$
Vitreloy 105	Comercial	$Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$
Vitreloy 105 + 0,02% de Ferro	Comercial modificada	$(Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5)_{99,98}Fe_{0,02}$

Fonte: Próprio autor.

A liga sintetizada no laboratório pelo grupo de pesquisa possui composição muito conhecida na literatura (WU et al., 2015b) por apresentar uma boa tendência à formação de vidro além de propriedades mecânicas relativamente muito boas como tensão de fratura de 1718 ± 25 MPa e deformação plástica sob tração de $5,6 \pm 0,5\%$ quando dentro da matriz amorfa há uma fase cristalina dispersa e com estrutura B2 (WU et al., 2015b).

A liga Vit 105, é uma liga comercial muito conhecida por possuir, também, uma boa tendência à formação de vidro assim como propriedades mecânicas muito boas como uma tensão de escoamento de 1850 MPa (MATERION, 2017). A liga foi obtida através da empresa Materion (MATERION, 2017). A adição de 0,02% de Ferro à liga Vit 105 foi feita somente na fase do projeto onde se buscava promover cristalizações controladas na matriz amorfa, de forma a aumentar a quantidade de elementos no sistema e teoricamente aumentar a T_{FD} da liga, conforme visto na seção 2.2.1.

Um certificado de composição da liga Vit 105 é apresentado no ANEXO A.

3.1.1 Síntese das ligas

Utilizou-se um equipamento de fusão a arco elétrico para a confecção das ligas que foi desenvolvido a partir do processo FAPESP 2006/00675-4. Os principais componentes do equipamento, que podem ser identificados nas Figuras 3.1A e 3.1B, são a câmara de fusão; a pré-câmara, responsável pela geração da diferença de pressão entre a câmara de fusão e a coquilha (molde); bomba de vácuo; por um gerador de corrente contínua; por um sistema de válvulas; e por um sistema de refrigeração, tanto na câmara, quanto no eletrodo.

A Figura 3.1 mostra os principais componentes do sistema utilizado para a confecção das ligas.

Figura 3.1 - Principais componentes do sistema para confecção das ligas.

Fonte: Próprio autor.

Nas Figuras 3.2 e 3.3 são representados, respectivamente, o interior da câmara de fusão, onde são posicionados os elementos e onde ocorrem as fusões das ligas, e a posição onde é alojada a coquilha de cobre, além de um esquema de meia coquilha

para se produzir uma amostra com a forma de cunha (essa forma de molde não foi utilizado no projeto atual).

Figura 3.2 - Desenho da câmara de fusão em corte.

Fonte: (SILVA, 2008)

Figura 3.3 - Desenho do detalhamento da base da câmara de fusão.

Fonte: (SILVA, 2008).

Foram produzidas amostras com diâmetros de 0,25, 2, 3, 4, 5 e 6 mm. A Figura 3.4 mostra as coquilhas bipartidas utilizadas para a obtenção das amostras.

Figura 3.4 - Coquilhas bipartidas utilizadas durante o projeto para a obtenção das amostras.

Fonte: Próprio autor.

Anteriormente ao processo de síntese, o forno foi limpo com álcool isopropílico, usando-se algodão e lã de aço, com a intenção de se obter a maior pureza possível na realização do procedimento de fusão.

Os elementos foram cortados com uma cortadeira de precisão (Buehler isomet 1000), desengordurados em um ultrassom com acetona, e então foram pesados em uma balança de precisão (Sartorius CPA 1245, precisão de 0,1 mg).

Foram utilizados elementos com as respectivas purezas, Zr 99,95%, Ti 99,995%, Cu 99,999%, Ni 99,998% e Al 99,9995%.

Para a obtenção das diferentes concentrações de oxigênio nas amostras, foi utilizado como contaminante o óxido de cobre II (CuO). A alta temperatura gerada pelo arco elétrico, juntamente com os outros elementos, reduzem o CuO para cobre metálico e o oxigênio é liberado para solubilizar nas ligas ou formar novos óxidos.

Os elementos foram posicionados na extremidade oposta à bacia de vazamento.

Após o fechamento do forno, fez-se vácuo na câmara de fusão e na pré-câmara, ao se atingir um valor consideravelmente baixo de pressão (próximo de 10^{-3} mbar), abriu-se a válvula que libera a entrada de argônio na câmara até se alcançar uma pressão de 30 kPa, esse procedimento foi repetido 2 vezes, porém, no último preenchimento, finalizando com uma pressão de 70 kPa de argônio, tudo isso feito com o objetivo de minimizar a presença de oxigênio ou qualquer outro gás reativo. O argônio tem pureza nominal de 99,999% e passa por um purificador no estado sólido (LiH) que reduz os teores de O_2 e H_2O no fluxo de gás abaixo de 10 ppb.

Após a ligação dos sistemas de arrefecimento foi ligado o gerador de corrente contínua, com a corrente do arco elétrico variando de 200 a 350 A, dependendo justamente da natureza da liga e da dificuldade em fundi-la.

Fundiu-se a liga, sob atmosfera estática, gerando inicialmente um lingote, que foi virado e refundido até sua completa homogeneização (por volta de 5 vezes). Cada fusão da liga levou entre 11 e 22 segundos.

A liga, por fim, foi posicionada sobre a bacia de vazamento, e ao refundi-la, abriu-se a válvula responsável por controlar a diferença de pressão entre as câmaras, vazando-se assim a amostra para dentro da coquilha de cobre onde foi resfriada.

Para as amostras da liga Vit 105, além do procedimento padrão de limpeza do forno previamente descrito, só foi realizado uma fusão seguida de coquilhamento, tendo em vista que a liga foi comprada já homogeneizada.

3.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As análises foram feitas em um equipamento DSC Netzsch DSC 404 F3. A calibração do equipamento tanto para temperatura quanto para entalpia, para as taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 K/min, foi feita de acordo com as especificações do fabricante (NETZSCH, 2012), utilizando-se padrões de altíssima pureza de In ($T_m = 156,6\text{ °C}$), Sn ($T_m = 231,9\text{ °C}$), Bi ($T_m = 271,4\text{ °C}$), Al ($T_m = 660,3\text{ °C}$), Au ($T_m = 1064,2\text{ °C}$) e Ni ($T_m = 1455\text{ °C}$). Foram feitas 3 corridas consecutivas para cada um dos elementos e taxas de aquecimento, a primeira corrida foi descartada a fim de eliminar a “história térmica” do material, e as outras 2 foram utilizadas na calibração. Tanto para calibração quanto para os ensaios o cadinho de referência, de alumina (Al_2O_3), foi utilizado vazio.

As amostras foram preparadas para o ensaio da seguinte forma: cortadas e pesadas mantendo-se as massas sempre próximas a 10 mg e então desengorduradas sob ultrassom imersas em acetona, por fim foram secas.

Os ensaios foram feitos utilizando-se cadinhos de alumina (Al_2O_3), com uma tampa (furada). A Figura 3.5 mostra o modelo de cadinho utilizado e sua respectiva tampa.

Figura 3.5 - Cadinhos de alumina (Al_2O_3) e tampas utilizados no ensaio. Volume 0,085 ml, diâmetro externo 6,8 mm, altura 3,8 mm.

Fonte: Próprio autor.

Anteriormente a cada ensaio, foi feito um processo de purga da câmara do DSC, semelhante ao feito na síntese das ligas, com três ciclos de vácuo, seguidos de um preenchimento da câmara por argônio ultrapuro grau 6.0 (Ar 99,9999% em peso), a fim de eliminar as impurezas presentes na atmosfera, como o oxigênio, por exemplo.

Todos os ensaios foram feitos sob fluxo de argônio de 100 ml/min, e as taxas de aquecimento utilizadas foram 10, 20, 30 e 40 K/min.

Para a geração da linha base ou linha de correção, é feito uma programação de temperaturas exatamente igual a que será submetida a amostra, e então o equipamento faz a corrida com apenas os cadinhos vazios, tanto o de referência quanto o que irá posteriormente a amostra. Após a geração da linha base a amostra é adicionada ao cadinho, e a corrida é repetida.

Na Figura 3.6, a seguir, observa-se um termograma típico para uma análise de DSC de uma liga amorfa com base de Pd (NISHIYAMA; INOUE, 1999). Também é possível observar as posições das temperaturas T_g e T_x .

Figura 3.6 - Curva de DSC típica de uma liga metálica amorfa $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, sob uma taxa de aquecimento de 0,67 K/s.

Fonte: (NISHIYAMA; INOUE, 1999).

Uma atenção especial deve ser dada ao sentido que indica as reações exotérmicas, que nesse caso encontra-se para cima, contudo cabe ao autor definir a maneira na qual prefere trabalhar.

3.3 TRATAMENTO DE DADOS OBTIDOS POR DSC

Após a realização dos ensaios de DSC as curvas criadas foram exportadas para o formato de texto, para que se pudesse analisar os resultados.

As curvas exportadas foram processadas num software gráfico (OriginPro 2016), foram subtraídas as linhas base, matematicamente, e então foram analisadas as curvas a fim de se obter os dados relevantes. O método utilizado para a obtenção das temperaturas foi o de interceptação de retas traçadas a partir dos eventos térmicos e da linha base. A figura 3.7 exemplifica a maneira como foi feita a obtenção dos dados referentes às temperaturas, onde T_g é a temperatura de transição vítrea, T_x é a temperatura de início de cristalização, T_p é a temperatura do pico de cristalização e T_l é a temperatura *líquidus*.

Figura 3.7 - Exemplificação da obtenção dos valores de temperatura.

Fonte: Próprio autor.

O software gráfico utilizado para a construção das curvas de DSC, tal qual, para a obtenção dos valores de temperaturas e áreas de picos foi o OriginPro 2016 da empresa OriginLab.

3.4 MÉTODOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE CRISTALIZAÇÃO

A cristalização é uma reação termicamente ativada, sendo possível calcular a energia necessária para a sua ativação. A seguir são apresentados os dois principais métodos utilizados pela literatura para o cálculo das energias de ativação dos processos de cristalização de VMM.

Ambos os métodos serão utilizados neste trabalho.

Neste trabalho foram utilizadas taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 K/min, fluxo de argônio de 100 ml/min, amostras com diâmetro de 0,25 mm, teores de oxigênio de ~200 a ~2500 ppm, além de toda a preparação das amostras e do equipamento descritos anteriormente.

3.4.1 Método de Kissinger

O método de Kissinger é uma das maneiras mais utilizadas na literatura para se calcular a energia de ativação E_a a partir da temperatura dos picos de cristalização T_p e de diferentes taxas de aquecimento β (KISSINGER, 1957). A equação (3.1) representa o método.

Equação 3.1 - Método de Kissinger

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad 3.1$$

Onde, através da construção de um gráfico de $\ln(\beta/T_p^2)$ por $1/T_p$ é possível se obter os valores de energia de ativação e da constante A (chamado fator de frequência), com a inclinação e a interceptação da reta formada com o eixo das ordenadas. R é a constante universal dos gases.

3.4.2 Método de Ozawa

Assim como o método de Kissinger, o método de Ozawa também é muito utilizado pela literatura para se calcular as energias de ativação E_a dos processos de cristalização de VMM, a partir das temperaturas dos picos de cristalização T_p .

A equação simplificada (3.2) que representa o método é apresentada a seguir.

Equação 3.2 - Método de Ozawa

$$\ln(\beta) = \frac{E_a}{RT_p} - \ln A \quad 3.2$$

Onde, semelhante ao método de Kissinger, através da construção de um gráfico de $\ln(\beta)$ por $1/T_p$ é possível se obter os valores de energia de ativação e da constante A, com a inclinação e a interceptação da reta formada com o eixo das ordenadas (OZAWA, 1970).

Os resultados entre os métodos são relativamente muito próximos, pois, apesar de serem métodos independentes entre si, são derivados da integral da relação de temperatura de Arrhenius (GRAYDON; THORPE; KIRK, 1994).

3.5 ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA DAS LIGAS

Com o equipamento de DSC previamente calibrado, uma amostra completamente amorfa, com aproximadamente 10 mg, foi ensaiada a fim de simular um tratamento térmico e induzir uma cristalização controlada na matriz amorfa do material.

O método utilizado foi o isotérmico, onde as amostras foram submetidas a temperaturas constantes por períodos de tempo predeterminados. Após serem mantidas sob temperaturas constantes as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e então foram cristalizadas completamente a fim de se medir a área do pico de cristalização.

No método utilizado se fez uma rampa de aquecimento com 40 K/min até chegar na temperatura da isoterma (390 °C, 400 °C, 410 °C e 430 °C), então a amostra foi mantida nessa temperatura durante um dos tempos determinados (30 min, 1 hora, 2 horas ou 3 horas), e então a amostra foi resfriada a uma taxa de 40 K/min. Após a amostra estar novamente em temperatura ambiente a mesma foi aquecida sob uma taxa de 40 k/min até 650 °C, ultrapassando consideravelmente a temperatura de cristalização T_x (~470 °C), a fim de se observar o pico de cristalização resultante dessas amostras com novas quantidades de cristais.

Para a determinação da fração amorfa, comparou-se a energia necessária para cristalizar completamente uma amostra totalmente amorfa, e as energias para finalizar o processo de cristalização de amostras semicristalinas, segundo relação (3.3).

Equação 3.3 - Porcentagem de cristalização

$$\% \text{ de cristalização} = \left(1 - \frac{A_{pc}}{A_{amorfa}} \right) \times 100 \quad 3.3$$

Onde, A_{pc} é a área do pico de cristalização da amostra após o tratamento térmico, e A_{amorfa} é a área do pico de cristalização de uma amostra 100% amorfa.

3.6 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO

Para as análises do teor de oxigênio presente nas ligas foi utilizado um equipamento da LECO, modelo RO-400, que funciona por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.

O princípio de funcionamento do equipamento consiste em fundir a amostra, posicionada em um cadinho de grafite de alta pureza, e o oxigênio liberado na fusão se combina com o carbono do cadinho, formando monóxido de carbono (CO), que é arrastado por um fluxo constante de um gás de alta pureza (He 99,9999% em peso), e então passa por um detector de infravermelho que quantifica a sua presença.

O equipamento foi previamente calibrado segundo o manual do fabricante, e seguindo as normas ASTM E1019-2011 e ASTM E1409-2013.

As amostras foram preparadas para o ensaio da seguinte forma: cortadas e pesadas mantendo-se as massas sempre próximas a 100 mg, desengorduradas sob ultrassom em acetona e por fim foram secas. As amostras foram fundidas juntamente com um fundente de níquel (Ultra High Purity Nickel Basket) com menos de 4 ppm de oxigênio (LECO, 2010), para garantir que ela se fundiria totalmente, liberando todo o oxigênio presente. Foi utilizado um cadinho de grafite com diâmetro interno de 12,7 mm.

A Figura 3.8 mostra o tipo de cadinho de grafite e o fundente de níquel utilizados.

Figura 3.8 - Cadinho de grafite, a esquerda, e fundente de níquel, a direita, utilizados na determinação do teor de oxigênio das amostras.

Fonte: Próprio autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA AMOSTRA NA TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO

Primeiramente, buscou-se observar o comportamento das ligas trabalhadas com relação ao tamanho das amostras. Esse estudo foi realizado para as ligas do tipo B2 e Vit 105, em diferentes níveis de contaminação com oxigênio.

A tabela 4.1 a seguir mostra os níveis nominais e reais de contaminação por oxigênio. Os erros das medidas de oxigênio foram determinados a partir de um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 4.1 - Níveis nominais e reais de contaminação por oxigênio.

Liga	Oxigênio Nominal	Oxigênio Real
B2	200 ppm	283±29 ppm
	800 ppm	856±102 ppm
	1800 ppm	1957±178 ppm
	2500 ppm	2930±213 ppm
Vit 105	200 ppm	179±22 ppm
	800 ppm	529±41 ppm
	1500 ppm	845±34 ppm
	2500 ppm	1245±63 ppm

Fonte: Próprio autor.

As Figuras 4.1 e 4.2 representam o comportamento da temperatura de cristalização T_x quanto a variação de tamanho das amostras, analisado em diferentes níveis de oxigênio, tanto para a liga do tipo B2, quanto para a liga Vit 105. Os erros das medidas de temperatura de cristalização T_x foram determinados a partir de um intervalo de confiança de 95%.

B2. Figura 4.1 - Comportamento de T_x com a variação de tamanho das amostras do tipo

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.2 - Comportamento de T_x com a variação de tamanho das amostras do tipo Vit 105.

Fonte: Próprio autor.

As temperaturas de cristalização T_x marcadas com o sinal de interrogação (?) nas ligas do tipo B2 não foram determinadas pelo fato de que durante os ensaios de DSC as amostras não apresentaram pico de cristalização, estando totalmente cristalinas. Este fato foi mais frequente em amostras com maiores concentrações de oxigênio, o que se esperava segundo a literatura (GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998; LIU; CHISHOLM; MILLER, 2002; MURTY et al., 2000a).

As temperaturas de cristalização encontradas nos ensaios de DSC foram muito próximas as reportadas pela literatura, onde ligas com composições muito próximas as da liga B2 apresentam temperatura de cristalização entre 463 °C (MA et al., 2007) e 478 °C (CAO et al., 2008), e a liga Vit 105 é reportada como tendo temperatura de cristalização de 469 °C (MATERION, 2017).

Apesar do uso do mesmo método para adicionar oxigênio nas ligas (dopagem com CuO conforme descrito anteriormente), as ligas Vit 105 não foram contaminadas da maneira desejada, resultando em um teor de oxigênio real distante do nominal para valores mais elevados.

Para ambas as ligas analisadas, pode-se dizer que não houve alteração significativa na temperatura de cristalização (T_x) devido ao aumento do diâmetro das amostras, independentemente do nível de contaminação de oxigênio.

4.2 ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE OXIGÊNIO DAS AMOSTRAS.

Como o objetivo dessa parte do trabalho foi observar o comportamento da energia de ativação apenas em função do teor de oxigênio, manteve-se o diâmetro da amostra constante em 0,25 mm.

As Figuras 4.3 e 4.4 a seguir são exemplos das curvas obtidas através do ensaio de DSC das amostras B2 e Vit 105, variando em função do teor nominal de oxigênio presente nas mesmas, sob quatro taxas de aquecimento distintas.

Figura 4.3 - Curvas de DSC obtidas para as ligas B2 com a variação do oxigênio.

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.4 - Curvas de DSC obtidas para as ligas Vit 105 com a variação do oxigênio.

Fonte: Próprio autor.

A partir dessas curvas, tornou-se possível a obtenção dos dados térmicos das ligas, conforme descrito na seção 3.3, e avaliar como os mesmos variaram em função da taxa de aquecimento e do teor de oxigênio presente nas mesmas.

A tabela 4.2 apresenta os valores obtidos de temperaturas através das curvas de DSC, e também medidas de teor de oxigênio presente nas amostras das ligas B2. Para os valores de temperatura a incerteza de medição expandida com nível de confiança de 95% é de aproximadamente 3,5°C. Os valores dos erros dos teores de oxigênio e dos parâmetros ΔT_x médio, T_{rg} médio e γ médio foram calculados para um nível de confiança de 95%.

Tabela 4.2 - Valores de teor de oxigênio e dados térmicos das ligas do tipo B2. $\Delta T_x = T_x - T_g$; $T_{rg} = T_g/T_l$; $\gamma = T_x/(T_g+T_l)$.

Teor de O ₂ médio Medido (ppm)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _l (°C)	Temperatura do pico de cristalização (°C)	ΔT_x (°C)	ΔT_x médio (°C)	T _{rg}	T _{rg} médio	γ	γ médio	Taxa de aquecimento (K/min)
217±22	407	456	915	463	49	51,8±3	0,57	0,57±0,003	0,39	0,39±0,002	10
	407	461	916	464	54		0,57		0,39		20
	413	463	916	466	50		0,58		0,39		30
	416	470	920	472	54		0,58		0,39		40
833±35	411	468	925	474	57	58,3±4	0,57	0,58±0,01	0,39	0,40±0,002	10
	408	470	917	471	62		0,57		0,40		20
	411	472	921	474	61		0,57		0,40		30
	423	477	917	480	53		0,58		0,40		40
1768±43	410	467	929	469	58	54,0±3	0,57	0,57±0,005	0,39	0,39±0,001	10
	413	467	924	468	54		0,57		0,39		20
	419	471	929	473	52		0,58		0,39		30
	426	478	932	481	52		0,58		0,39		40
2878±118	405	452	916	457	47	45,0±3	0,57	0,57±0,01	0,39	0,39±0,001	10
	406	453	918	458	48		0,57		0,39		20
	411	455	918	461	44		0,57		0,39		30
	424	465	922	470	41		0,58		0,39		40

Fonte: Próprio autor.

A tabela 4.3 a seguir apresenta os valores obtidos de temperaturas através das curvas de DSC, e também medidas de teor de oxigênio presente nas amostras das ligas Vit 105. Para os valores de temperatura a incerteza de medição expandida com nível de confiança de 95% é de aproximadamente 3,5°C. Os valores dos erros dos

teores de oxigênio e dos parâmetros ΔT_x médio, T_{rg} médio e γ médio foram calculados para um nível de confiança de 95%.

Tabela 4.3 - Valores de teor de oxigênio e dados térmicos das ligas do tipo Vit 105.
 $\Delta T_x = T_x - T_g$; $T_{rg} = T_g/T_l$; $\gamma = T_x/(T_g+T_l)$.

Teor de O ₂ médio Medido (ppm)	T _g (°C)	T _x (°C)	T _l (°C)	Temperatura do pico de cristalização (°C)	ΔT_x (°C)	ΔT_x médio (°C)	T _{rg}	T _{rg} médio	γ	γ médio	Taxa de aquecimento (K/min)
192±6	390	442	815	460	52	50,5±2	0,61	0,61±0,003	0,41	0,41±0,0003	10
	394	446	824	465	52		0,61		0,41		20
	395	444	816	464	49		0,61		0,41		30
	401	450	825	470	48		0,61		0,41		40
516±12	397	447	813	464	50	60,3±7	0,62	0,61±0,01	0,41	0,41±0,003	10
	387	453	819	469	66		0,60		0,41		20
	391	452	823	468	61		0,61		0,41		30
	397	461	823	476	64		0,61		0,42		40
813±19	391	449	817	466	59	60,3±3	0,61	0,61±0,003	0,41	0,41±0,002	10
	391	449	816	468	58		0,61		0,41		20
	392	454	826	471	62		0,61		0,41		30
	400	463	825	477	64		0,61		0,42		40
1307±26	398	454	815	469	56	66,3±7	0,62	0,61±0,01	0,41	0,42±0,002	10
	390	457	820	472	67		0,61		0,42		20
	386	458	824	475	72		0,60		0,42		30
	407	477	837	483	70		0,61		0,42		40

Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar, quanto aos parâmetros para avaliar a T_g das ligas, que a liga Vit 105 possui uma T_g maior que a liga do tipo B2, em todos os parâmetros utilizados, o que pode ser visto na prática pela dificuldade de se amorfizar a liga do tipo B2 sob condições menos favoráveis (maior teor de oxigênio presente) como já analisado no estudo anterior na seção 4.1.

Um fator interessante é que quanto ao intervalo de líquido super-resfriado ΔT_x , ambas as ligas apresentaram um aumento do mesmo com um pequeno aumento no teor de oxigênio, porém para a liga do tipo B2, após ultrapassar a faixa de aproximadamente 800 ppm, sofre uma queda, prevista na literatura (GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998; MURTY et al., 2000a). Para a liga do tipo Vit 105, o

aumento do teor de oxigênio causou um aumento no ΔT_x , comportamento já observado em algumas ligas na literatura (MURTY et al., 2000a). O comportamento do parâmetro ΔT_x pode ser observado na figura 4.5.

Figura 4.5 - ΔT_x em função do teor de oxigênio para as ligas do tipo B2 e Vit 105.

Fonte: Próprio autor.

Os demais parâmetros T_{rg} e γ não apresentaram mudanças significativas com o aumento do teor de oxigênio para ambas as ligas.

Nota-se também um aumento na temperatura do pico de cristalização em consequência ao aumento do teor de oxigênio, fato que indica alterações na energia de ativação para o processo de cristalização.

A tabela 4.4 apresenta os valores calculados de energia de ativação de Kissinger, para os picos de cristalização, em função do nível de contaminação com o oxigênio, para as ligas B2. Os valores dos erros dos teores de oxigênio e das energias de ativação de Kissinger foram calculados para um nível de confiança de 95%. Para os valores de temperatura a incerteza de medição expandida com nível de confiança de 95% é de aproximadamente 3,5°C.

Tabela 4.4 - Valores de energia de ativação de Kissinger para as ligas B2.

Teor de O ₂ médio Medido (ppm)	Temperatura do pico de cristalização (T _m) (K)	Taxa de aquecimento (β) (K/min)	Energia de ativação de Kissinger (kJ/mol)
217±22	736	10	554±9
	737	20	
	739	30	
	745	40	
833±35	747	10	417±4
	744	20	
	747	30	
	753	40	
1768±43	742	10	380±2
	741	20	
	746	30	
	754	40	
2878±118	730	10	340±4
	731	20	
	734	30	
	743	40	

Fonte: Próprio autor.

A tabela 4.5 apresenta os valores calculados de energia de ativação de Kissinger, para os picos de cristalização, em função do nível de contaminação com o oxigênio, para as ligas Vit 105. Os valores dos erros dos teores de oxigênio e das energias de ativação de Kissinger foram calculados para um nível de confiança de 95%. Para os valores de temperatura a incerteza de medição expandida com nível de confiança de 95% é de aproximadamente 3,5°C.

Tabela 4.5 - Valores de energia de ativação de Kissinger para as ligas Vit 105.

Teor de O ₂ médio Medido (ppm)	Temperatura do pico de cristalização (T _m) (K)	Taxa de aquecimento (β) (K/min)	Energia de ativação de Kissinger (kJ/mol)
192±6	733	10	600±4
	738	20	
	737	30	
	743	40	
516±12	737	10	485±3
	743	20	
	741	30	
	749	40	
813±19	740	10	482±3
	741	20	
	744	30	
	751	40	
1307±26	742	10	379±3
	745	20	
	748	30	
	757	40	

Fonte: Próprio autor.

A partir desses resultados pode-se fazer um gráfico da energia de ativação de Kissinger em função do teor de oxigênio das amostras. A figura 4.6 mostra o comportamento da energia de ativação, com relação ao aumento do teor de contaminação de oxigênio, e a comparação entre esses comportamentos nas ligas B2 e Vit 105.

Figura 4.6 - Energia de ativação de Kissinger em função do aumento do teor de oxigênio para as ligas B2 e Vit 105.

Fonte: Próprio autor.

A tabela 4.6 a seguir apresenta os valores calculados de energia de ativação de Ozawa, para os picos de cristalização, em função do nível de contaminação com o oxigênio, para as ligas B2. Os valores dos erros dos teores de oxigênio e das energias de ativação de Ozawa foram calculados para um nível de confiança de 95%. Para os valores de temperatura a incerteza de medição expandida com nível de confiança de 95% é de aproximadamente 3,5°C.

Tabela 4.6 - Valores de energia de ativação de Ozawa para as ligas B2.

Teor de O ₂ médio Medido (ppm)	Temperatura do pico de cristalização (T _m) (K)	Taxa de aquecimento (β) (K/min)	Energia de ativação de Ozawa (kJ/mol)
217±22	736	10	567±9
	737	20	
	739	30	
	745	40	
833±35	747	10	430±4
	744	20	
	747	30	
	753	40	
1768±43	742	10	392±2
	741	20	
	746	30	
	754	40	
2878±118	730	10	352±4
	731	20	
	734	30	
	743	40	

Fonte: Próprio autor.

A tabela 4.7 a seguir apresenta os valores calculados de energia de ativação de Ozawa, para os picos de cristalização, em função do nível de contaminação com o oxigênio, para as ligas Vit 105. Os valores dos erros dos teores de oxigênio e das energias de ativação de Ozawa foram calculados para um nível de confiança de 95%. Para os valores de temperatura a incerteza de medição expandida com nível de confiança de 95% é de aproximadamente 3,5°C.

Tabela 4.7 - Valores de energia de ativação de Ozawa para as ligas Vit 105.

Teor de O ₂ médio Medido (ppm)	Temperatura do pico de cristalização (T _m) (K)	Taxa de aquecimento (β) (K/min)	Energia de ativação de Ozawa (kJ/mol)
192±6	733	10	613±4
	738	20	
	737	30	
	743	40	
516±12	737	10	498±3
	743	20	
	741	30	
	749	40	
813±19	740	10	495±3
	741	20	
	744	30	
	751	40	
1307±26	742	10	392±3
	745	20	
	748	30	
	757	40	

Fonte: Próprio autor.

A partir desses resultados pode-se fazer um gráfico da energia de ativação de Ozawa em função do teor de oxigênio das amostras. A figura 4.7 mostra o comportamento da energia de ativação, com relação ao aumento do teor de contaminação de oxigênio, e a comparação entre esses comportamentos nas ligas B2 e Vit 105.

Figura 4.7 - Energia de ativação de Ozawa em função do aumento do teor de oxigênio para as ligas B2 e Vit105.

Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar que, conforme o que se esperava, para ambos os métodos usados para o cálculo, houve uma queda da energia de ativação para a cristalização das amostras com o aumento do teor de oxigênio, ou seja, o aumento do teor de oxigênio facilita o processo de cristalização, como previsto na literatura (LIU; CHISHOLM; MILLER, 2002; MURTY et al., 2000a, 2000b) onde mesmo pequenas adições de oxigênio causaram a formação de fases cristalinas (GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998; KUNDIG et al., 2002), diminuindo as TFVs das ligas, e também uma drástica redução da estabilidade térmica do vidro (GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998).

As ligas B2 e Vit 105 mostraram o mesmo comportamento, ambas sofrem uma redução significativa de valores de energia de ativação para o processo de cristalização com o aumento do teor de oxigênio, sendo assim não se pode afirmar

qual liga é mais sensível à presença de oxigênio, pois ambas as ligas exibem uma queda drástica no valor de E_a mediante a um aumento de teor de oxigênio, para valores abaixo de 1500 ppm.

Quanto aos valores de energia de ativação para o processo de cristalização encontrados, os mesmos são superiores para baixos teores de oxigênio (abaixo de 1000 ppm) em ambas as ligas, em comparação com valores de energia de ativação encontrados na literatura para ligas similares. Para maiores teores de oxigênio (acima de 1000 ppm) os valores das energias de ativação são muito próximos aos da literatura, entre 300 e 400 kJ/mol (HUA et al., 2014; MOHAMMADI RAHVARD; TAMIZIFAR; BOUTORABI, 2018; WANG et al., 2018).

Ambos os métodos tiveram resultados muito próximos de energia de ativação e a diferença entre eles (~ 12 kJ/mol), semelhante à encontrada na literatura (HUA et al., 2014; MOHAMMADI RAHVARD; TAMIZIFAR; BOUTORABI, 2018), se deve às diferentes aproximações usadas para avaliar as expressões que surgem em ambas as derivações e que não podem ser integradas de forma fechada, tendo em vista que ambos os métodos apesar de independentes entre si, são derivados da integral da relação de temperatura de Arrhenius (GRAYDON; THORPE; KIRK, 1994).

4.3 CRISTALIZAÇÃO CONTROLADA DA MATRIZ AMORFA

Com o uso do DSC foi possível simular tratamentos térmicos que induziram uma cristalização controlada na matriz amorfa a fim de gerar um compósito com uma maior plasticidade.

As figuras 4.8 e 4.9 são dos resultados dos tratamentos térmicos realizados em amostras completamente amorfas das ligas do tipo Vit 105. Também foi utilizada para esse estudo uma composição com Vit 105 + 0,02% em massa de ferro, a fim de tentar melhorar ainda mais a TFV da liga. Os valores dos erros de % de cristalização foram calculados para um intervalo de confiança de 90%.

Figura 4.8 - Resultados de tratamento térmico para cristalização controlada na matriz amorfa de ligas Vit 105 com 192 ± 6 ppm de O₂ (U95%). Lembrando: T_g: 403 °C e T_x: 469 °C.

Fonte: Próprio autor.

Figura 4.9 - Resultados de tratamento térmico para cristalização controlada na matriz amorfa de ligas Vit 105 + 0,02% de Fe com 136 ± 20 ppm de O₂ (U95%). Lembrando: T_g: 403 °C e T_x: 468 °C.

Fonte: Próprio autor.

Pode-se notar comportamentos próximos nos resultados para as diferentes composições, principalmente para as isotermas em 390 °C e 430 °C.

Constatou-se também que quanto maiores as temperaturas das isotermas, mais cristalinas ficaram as ligas após o tratamento térmico. Entretanto, para temperaturas acima de 410 °C ocorreu cristalização excessiva (acima de 50% de fase cristalina), comprometendo o material resultante que deveria manter sua matriz amorfa. Para temperaturas abaixo de 390 °C não houve cristalização nos tempos ensaiados.

Para uma cristalização de aproximadamente 18%, como descrito na literatura por causar um aumento razoável na plasticidade da liga (CHENG et al., 2014), mantendo-se uma matriz amorfa, o tratamento térmico recomendado é de 390 °C por aproximadamente 1 hora para a liga Vit 105.

5 CONCLUSÕES

- O oxigênio influencia mais que o tamanho das amostras na T_g de VMM.
- Não se pode afirmar qual liga (B2 ou Vit 105) é mais sensível à presença de oxigênio, pois, ambas exibem uma queda drástica no valor de energia de ativação de cristalização mediante a um aumento de teor de oxigênio, para valores abaixo de 1500 ppm.
- A energia de ativação do processo de cristalização diminui com o aumento do teor de oxigênio, ou seja, o aumento do teor de oxigênio facilita o processo de cristalização, prejudicando a estabilidade térmica do vidro.
- É possível cristalizar controladamente uma matriz amorfa de VMM de ligas do tipo Vit 105 através de um tratamento isotérmico. Para 18% de fração cristalina, por exemplo, deve-se usar uma isoterma de 390 °C durante 1 hora.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar os modelos de reação a partir das energias de ativação dos processos de cristalização das ligas, usando por exemplo o JMAK (Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov) sendo o mais utilizado pela literatura para reações termicamente ativadas de cristalização, onde é possível determinar o índice de Avrami (n).
- Complementar os estudos de cristalização com outros métodos como a Difração de Raios – X, Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica, e então compará-los quanto a eficiência de cada um.

7 DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Os seguintes trabalhos foram publicados, ou apresentados em simpósios, congressos ou encontros de pós-graduação.

P.W.B. Marques, O. Florêncio, P.S. Silva Jr, F.H. Santa Maria, J.M. Chaves, A. Moreno-Gobbi, L.C.R. Aliaga, W.J. Botta. Investigation by mechanical spectroscopy at different frequencies of the nucleation processes in amorphous Cu-Zr-Al alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 694, n. April, p. 66–71, 2017.

F. H. Santa Maria, F. S. Pereira, N. D. Campos Neto, M. F. Oliveira, C. J. Parrish. Oxygen effect in the Activation Energy for crystallization of Zr-based bulk metallic glasses. **XVI SBPMat**, Gramado – RS, 2017.

F. H. Santa Maria, F. C. Daneze, M. F. Oliveira. Controlled crystallization to reduce the brittleness of Zr-Cu based bulk metallic glasses. **XVIII Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais – SICEM**, USP, São Carlos – SP, 2017.

F. C. Daneze, F. H. Santa Maria, P. O. Morandi, M. F. Oliveira. The effect of annealing temperature on the elastic modulus of a microalloyed Zr-Cu based bulk metallic glass. **XVIII Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais – SICEM**, USP, São Carlos – SP, 2017.

F.S. Pereira, N.D. Campos Neto, F.H. Santa Maria, C.J. Parrish, M.F. Oliveira. Study of Arc Melting Process Variables on the Oxygen Contamination of Zr-Based Bulk Metallic Glass. **7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials - NANOMAT 2017**, Brotas – SP, 2017.

N.D. Campos Neto, F.S. Pereira, F.H. Santa Maria, F. C. Daneze, M.F. Oliveira, C.J. Parrish. Amorphous Quantification of Vit105 Metallic Glass Alloy by Optical Light Microscopy. **7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials - NANOMAT 2017**, Brotas – SP, 2017.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAO, Q. P. et al. Microstructure and microhardness evolutions of Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ bulk metallic glass processed by rolling. **Scripta Materialia**, v. 59, n. 6, p. 673–676, 1 set. 2008.

CHEN, H. .; TURNBULL, D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. **Acta Metallurgica**, v. 17, n. 8, p. 1021–1031, 1969.

CHEN, H. S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. **Acta Metallurgica**, v. 22, n. 12, p. 1505–1511, 1974.

CHENG, J.-L. et al. Oxygen segregation in the Zr-based bulk metallic glasses. **Intermetallics**, v. 49, p. 149–153, 2014.

CHENG, J. L. et al. Correlation of the microstructure and mechanical properties of Zr-based in-situ bulk metallic glass matrix composites. **Intermetallics**, v. 18, n. 12, p. 2425–2430, 1 dez. 2010.

EGAMI, T.; IWASHITA, T.; DMOWSKI, W. Mechanical Properties of Metallic Glasses. **Metals**, v. 3, n. 1, p. 77–113, 2013.

GEBERT, A.; ECKERT, J.; SCHULTZ, L. Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀ metallic glass. **Acta Materialia**, v. 46, n. 15, p. 5475–5482, 18 set. 1998.

GRAYDON, J. W.; THORPE, S. J.; KIRK, D. W. Interpretation of activation energies calculated from non-isothermal transformations of amorphous metals. **Acta Metallurgica Et Materialia**, v. 42, n. 9, p. 3163–3166, 1994.

HIRATA, A. et al. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. **Nature Materials**, v. 10, n. 1, p. 28–33, 2011.

HOFMANN, D. C. et al. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility. **Nature**, v. 451, n. 7182, p. 1085–1089, 2008.

HUA, N. et al. Isochronal and isothermal crystallization kinetics of Zr–Al–Fe glassy alloys: Effect of high–Zr content. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 388, p. 10–16, 15 mar. 2014.

INOUE, A. **High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates** **Materials Transactions, JIM**, 1995. Disponível em: <<http://www.jim.or.jp/journal/e/36/07/866.html>>

INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 279–306, 2000.

INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 375–377, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 16–30, 2004.

INOUE, A.; TAKEUCHI, A. **Recent development and application products of bulk glassy alloys** **Acta Materialia**, 2011.

INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. Glass-forming ability of alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 156–158, p. 473–480, maio 1993.

KAWAZOE, Y. et al. **Phase Diagrams and Physical Properties of Nonequilibrium Alloys**. [s.l: s.n.]. v. III/37A

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, nov. 1957.

KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys. **Nature**, v. 187, n. 4740, p. 869–870, 1960.

KUNDIG, A. et al. Influence of low oxygen contents and alloy refinement on the glass

forming ability of $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$. **Material Transactions, JIM**, v. 43, n. 12, p. 3206–3210, 2002.

LECO. **RO400 Oxygen Determinator Instruction Manual**. 4.1x ed. [s.l.: s.n.].

LI, H. F.; ZHENG, Y. F. **Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications***Acta Biomaterialia*, 2016.

LIN, X. H.; JOHNSON, W. L.; RHIM, W. K. Effect of Oxygen Impurity on Crystallization of an Undercooled Bulk Glass Forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al Alloy. **Materials Transactions, JIM**, v. 38, n. 5, p. 473–477, 1997.

LIU, C. T.; CHISHOLM, M. F.; MILLER, M. K. Oxygen impurity and microalloying effect in a Zr-based bulk metallic glass alloy. **Intermetallics**, v. 10, n. 11–12, p. 1105–1112, 1 nov. 2002.

LU, Z. P. et al. The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses. **Scripta Materialia**, v. 42, n. 7, p. 667–673, 2000.

LU, Z. P.; LIU, C. T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. **Acta Materialia**, v. 50, n. 13, p. 3501–3512, 2002.

MA, W. et al. Microstructure and mechanical properties of Zr-Cu-Al bulk metallic glasses. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 17, n. 5, p. 929–933, 1 out. 2007.

MATERION. Bulk metallic glass. n. Disponível em: <<https://materion.com/-/media/files/pdfs/beryllium/materion-bulk-metallic-glass-data-sheet.pdf>>. Acesso em 02/05/2017, 2017.

MILLER, M.; LIAW, P. (EDS.). **Bulk Metallic Glasses**. Boston, MA: Springer US, 2008.

MIRACLE, D. B.; SANDERS, W. S.; SENKOV, O. N. The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses. **Philosophical Magazine**, v. 83, n. 20, p. 2409–2428, 2003.

MOHAMMADI RAHVARD, M.; TAMIZIFAR, M.; BOUTORABI, S. M. A. The effect of Ag addition on the non-isothermal crystallization kinetics and fragility of Zr₅₆Co₂₈Al₁₆ bulk metallic glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 481, p. 74–84, 1 fev. 2018.

MURTY, B. S. et al. Influence of oxygen on the crystallization behavior of Zr₆₅Cu_{27.5}Al_{7.5} and Zr_{66.7}Cu_{33.3} metallic glasses. **Acta Materialia**, v. 48, n. 15, p. 3985–3996, 2000a.

MURTY, B. S. et al. Direct evidence for oxygen stabilization of icosahedral phase during crystallization of Zr₆₅Cu_{27.5}Al_{7.5} metallic glass. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 1, p. 55–57, 2000b.

NASCIMENTO, M. L. F. et al. Can glass stability parameters infer glass forming ability? **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 40–42, p. 3296–3308, 2005.

NETZSCH. **Instrument Manual**. [s.l: s.n.].

NISHIYAMA, N.; INOUE, A. Supercooling investigation and critical cooling rate for glass formation in P-Cu-Ni-P alloy. **Acta Materialia**, v. 47, n. 5, p. 1487–1495, 1999.

OLIVEIRA, M. F. D. **Efeito do La₂O₃ e do processo de solidificação na amorfização e cristalização da liga Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅**. [s.l.] UFSCar, 2001.

OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis**, v. 2, n. 3, p. 301–324, set. 1970.

SHENG, H. W. et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. **Nature**, v. 439, n. 7075, p. 419–425, 2006.

SILVA, L. A. **Produção de peças metálicas amorfas por fusão a arco elétrico e**

resfriamento em coquilha. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2008.

SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk Metallic Glasses.** [s.l.] CRC Press, 2010.

SWALIN, A. R. **Thermodynamics of Solids.** 2nd. ed. New York: Wiley, 1972.

TELFORD, M. The case for bulk metallic glass. **Materials Today**, v. 7, n. 3, p. 36–43, 2004.

TREXLER, M. M.; THADHANI, N. N. Mechanical properties of bulk metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 55, n. 8, p. 759–839, 2010.

WANG, T. et al. Plasticizing and work hardening in phase separated Cu-Zr-Al-Nb bulk metallic glasses by deformation induced nanocrystallization. **Materials & Design**, 3 jan. 2018.

WANG, W. H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 3, p. 487–656, 2012.

WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 44, n. 2–3, p. 45–90, 2004.

WU, F.-F. et al. Bulk metallic glass composite with good tensile ductility, high strength and large elastic strain limit. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, p. 5302, 16 maio 2015a.

WU, F. F. et al. ZrCu-based bulk metallic glass composites with large strain-hardening capability. **Materials Science and Engineering A**, v. 636, p. 502–506, 2015b.

XI, X. K. et al. Glass-forming Mg-Cu-Re (RE = Gd, Pr, Nd, Tb, Y, and Dy) alloys with strong oxygen resistance in manufacturability. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 344, n. 3, p. 105–109, 2004.

YOKOYAMA, Y.; FUKAURA, K.; INOUE, A. Formation and mechanical properties of

Zr-Cu-Al bulk glassy alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 375–377, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 427–431, 2004.

ZALLEN, R. **The Physics of Amorphous Solids**. [s.l: s.n.].

ANEXO A – CERTIFICADO DE COMPOSIÇÃO VIT 105

MATERION
CERTIFICATE OF ANALYSIS

Customer: The Boeing Company
7755 E. Marginal Way S.
Seattle, WA 98108

Date: June 14, 2018
PO Number: NS245943R1
Sales Order: 516150

Material Description:

Item: 10 2 pcs. Vit105 Round

[illegible]

Material testing for chemistry composition, mechanical and physical properties were tested at our laboratory in Elmore, OH or as necessary, outside laboratories under control of the Elmore Quality Department. This material was inspected and tested and is conforming as required in accordance with the noted part, specification, drawing and revision. The test methods for these tests are available for review by the buyer. This is to certify that during the manufacturing, process, examination, testing and packaging, our products do not come in contact with mercury or any of its compounds nor with any mercury-containing devices employing a single boundary or containment.

QA96-181-0

employing a single boundary or containment.

Poules Marked

MATERION BRUSH INC.
QUALITY CONTROL