



Investigação do aumento da plasticidade em ligas vítreas Ti-Ni-Cu por meio do rejuvenescimento térmico criogênico

Investigation of plasticity increase in Ti-Ni-Cu vitreous alloys through cryogenic thermal rejuvenation

Emily Wu¹, Marcio Andreato Batista Mendes²

RESUMO

Os metais amorfos (metais vítreos) apresentam propriedades significantes como boa resistência à corrosão e abrasão aliada a alta resistência mecânica, no entanto, possuem restrições de uso devido à fratura em tração no qual ocorre a falha de maneira catastrófica, com valores de ductilidade menor a 1%. Este trabalho teve como objetivo de avaliar o aumento da plasticidade desses materiais por meio do rejuvenescimento térmico criogênico de fitas amorfas da liga ternária Ti-Ni-Cu, afim de estabelecer uma rota viável de rejuvenescimento para aumentar a aplicabilidade destes materiais. Foram utilizadas fitas da liga Ti-Ni-Cu para a realização da ciclagem térmica criogênica, no qual consiste em ciclos de baixas temperaturas utilizando-se nitrogênio líquido e retorno à temperatura ambiente, e posterior análise em DSC para verificação do aumento de plasticidade de forma indireta, por meio da análise de ΔH_{rel} . Os resultados desse estudo possibilitaram debates de rotas mais promissoras de rejuvenescimento por meio da ciclagem térmica, aumentando a expertise do grupo e criando perspectivas de novos estudos.

PALAVRAS-CHAVE: Ligas Amorfas; Plasticidade; Rejuvenescimento térmico.

ABSTRACT

Metallic glasses exhibit significant properties such as good corrosion and abrasion resistance coupled with high mechanical strength; however, they have usage constraints due to tensile fracture, which occurs catastrophically with ductility values below 1%. This study aimed to evaluate the increase in the plasticity of these materials through cryogenic thermal rejuvenation of amorphous ribbons of the Ti-Ni-Cu ternary alloy, in order to establish a viable rejuvenation route to enhance the applicability of these materials. Ribbons of the TiNi-Cu alloy were subjected to cryogenic thermal cycling, which involves cycles of low temperatures using liquid nitrogen and returning to room temperature, followed by analysis using DSC to assess the increase in plasticity indirectly through the analysis of ΔH_{rel} . The results of this study enabled discussions on more promising routes of rejuvenation through thermal cycling, enhancing the expertise of the group and creating prospects for further research.

KEYWORDS: Metallic Glasses; Plasticity; Thermal rejuvenation.

INTRODUÇÃO

Os metais amorfos, também conhecidos como vidros metálicos, são uma classe dos metais que não possuem uma ordenação atômica, diferentemente dos metais convencionais. Sua estrutura é similar à dos vidros, caracterizada pela disposição desordenada dos átomos, ou seja, não cristalina. Sua obtenção é adquirida por meio de processos de resfriamento rápido da liga metálica fundida.

Esses materiais combinam propriedades como alta dureza, boa resistência ao desgaste e à abrasão e alta permeabilidade magnética, fazendo com que apresentem grande potencial de aplicação em diversos setores. Entretanto, apresentam limitações como custo elevado de produção, difícil processamento e principalmente restrições quanto

¹ Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPQ). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: emilywu@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4860406981224930

² Docente no Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: marciomendes@utfpr.edu.br. ID Lattes: 7695641535327968.



a aplicações em esforços trativos. Essa última limitação é devido a forma como esses materiais se deformam, que, diferentemente dos metais cristalinos que se deformam pelo movimento de discordâncias, os metais amorfos apresentam o mecanismo de deformação por bandas de cisalhamento. Esse mecanismo pode causar falhas catastróficas, apresentado grande fragilidade, prejudicando o uso em aplicações estruturais (ASHBY, 2006).

Dessa maneira, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com a finalidade de atenuar as propriedades indesejáveis desses materiais, como a quase inexistência de plasticidade. Uma das formas de se aumentar a plasticidade é por meio do rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica, em que se baseia em alteração da temperatura da amostra para temperatura criogênica, realizada em ciclos e utilizando nitrogênio líquido.

O presente projeto de Iniciação Científica teve como objetivo propor um aparato para realização da ciclagem térmica criogênica em ligas amorfas de Ti-Ni-Cu, bem como, a análise do material pós rejuvenescimento por Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinar as temperaturas características T_g e T_x , além da entalpia de relaxamento (ΔH_{rel}) a fim de avaliar o desempenho da técnica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para esse estudo, foram utilizadas fitas da liga metálica amorfa Ti-Ni-Cu obtida no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMA/UFSCar. A liga foi preparada em um forno a arco voltaico e posterior processamento pelo método de *melt-spinning*, de acordo como foi apontado por Mendes (2013, p. 54). A composição final da liga em estudo foi: Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}.

O estudo seguiu os seguintes procedimentos:

1. Revisão bibliográfica sobre o mecanismo de rejuvenescimento de vidros metálicos por ciclagem térmica criogênica.
2. Elaboração de um procedimento e de um aparato para rejuvenescimento de vidros metálicos por ciclagem térmica criogênica.
3. Realização do rejuvenescimento para a Liga Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}.
4. Análise do ganho de plasticidade após rejuvenescimento por meio da análise de DSC
5. Adaptação do aparato para obtenção de resultados melhores.

Para a realização do experimento de ciclagem criogênica foi necessária a definição de dois parâmetros, sendo: i) números de ciclos e ii) tempo da amostra em cada ciclo. Com base na literatura, foi definido:

Quadro 1 – Tempos de ciclos realizados no rejuvenescimento térmico criogênico

Experimento	Número de ciclos	Tempo da amostra em cada ciclo
1	10 ciclos	30 segundos com a amostra dentro do nitrogênio líquido e 30 segundos em temperatura ambiente. Totalizando 1 minuto cada ciclo.
	20 ciclos	
	60 ciclos	
2	10 ciclos	60 segundos com a amostra dentro do nitrogênio líquido e 60 segundos em temperatura ambiente. Totalizando 2 minutos cada ciclo.
	20 ciclos	
	60 ciclos	

Fonte: Autoria própria (2023)

As amostras rejuvenescidas foram analisadas num equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC), da fabricante Shimadzu (modelo DSC-60), do laboratório do curso de Engenharia de Materiais da UTFPR-LD. Cada corrida foi realizada com taxas de aquecimento e resfriamento de 40°C/min, seguindo as etapas:

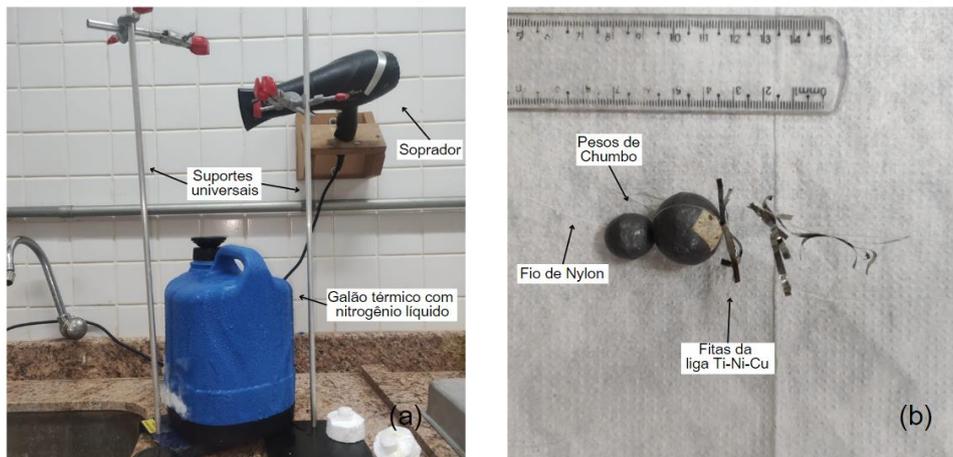
- Aquecimento até 320°C;
- Tratamento térmico durante 8 minutos à temperatura de 320°C;
- Resfriamento até 50°C;
- Aquecimento até 550°C;
- Resfriamento até 50°C;
- Aquecimento até 550°C.

APARATO PARA A CICLAGEM TÉRMICA

O aparato utilizado para a realização da ciclagem térmica na Figura 1. Foram utilizados dois suportes universais para acomodar a linha de nylon que foi usada como amarração para segurar as fitas amorfas, podendo ser vista na Figura 1(b). Devido ao baixo peso das amostras, para garantir que as mesmas mergulhassem no nitrogênio líquido, foram utilizados pesos de chumbo presos nas linhas de nylon, conforme mostrado na Figura 1(b). Além disso, durante o experimento, foi utilizado um soprador térmico para garantir uma rápida transição de temperatura durante a ciclagem térmica.

O experimento foi realizado transitando as amostras para dentro do nitrogênio e para fora manualmente, puxando a linha de nylon rapidamente, e cronometrando o tempo da amostra dentro e fora do nitrogênio.

Figura 1 – Aparato utilizado na ciclagem térmica (a) do suporte e (b) das amarrações



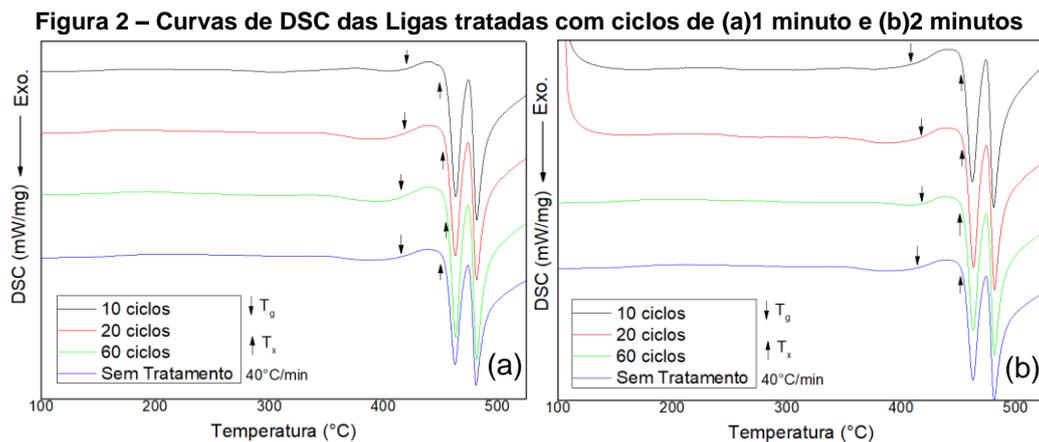
Fonte: Autoria própria

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 2 é apresentado as curvas da análise de DSC obtidas após tratamento térmico criogênico de ciclos de um minuto e dois minutos das fitas da Liga $Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}$. As curvas apresentaram duas reações exotérmicas características do tipo de liga analisada, como apresentado por MENDES (2013, p. 72). A presença de estrutura amorfa na liga vítrea pode ser confirmada pela presença das reações exotérmicas e da temperatura da



transição vítrea (T_g), no qual pode ser observada pela mudança de inclinação nas curvas da variação do calor específico MENDES (2013, p. 7). Além do mais, a determinação da temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização (T_x), em software específico, permitiu a verificação da estabilidade das características térmicas da liga em estudo entre os ciclos de rejuvenescimento realizado.



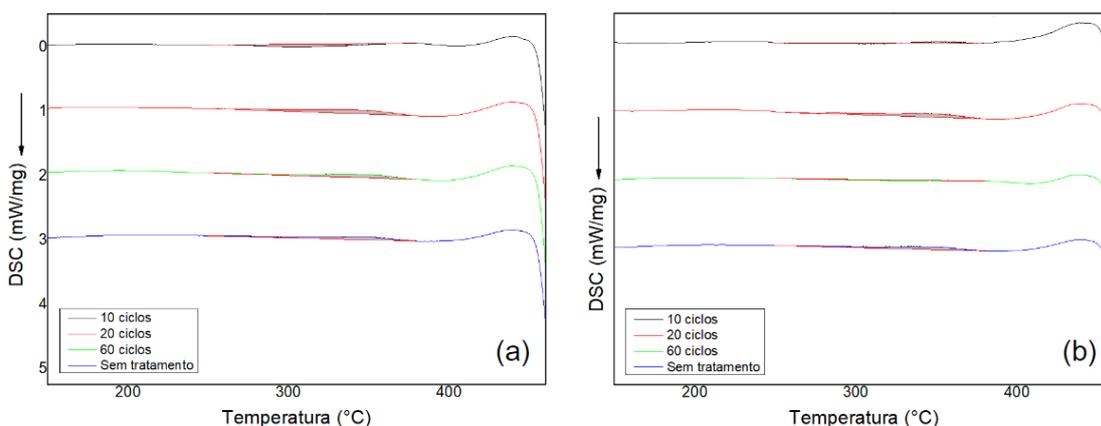
Fonte: Autoria própria

Nota-se nos termogramas que há uma pequena diferença de área nas reações exotérmicas entre as curvas. Por exemplo, o primeiro pico de cristalização da curva de 10 ciclos da Figura 2(a) é mais intenso que o pico da curva sem tratamento. Essa diferença deve-se ao fato de que as amostras utilizadas podem ter apresentado taxas de resfriamento distintas durante o seu processamento por *melt-spinning*. Para melhor semelhança entre as reações exotérmicas, seria necessário haver uma amostragem mais homogênea, ou seja, amostras mais aleatórias que seriam mais representativas das fitas da liga $Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}$. Essa melhor amostragem não foi obtida devido a quantidade de fitas utilizadas para a realização do tratamento térmico criogênico pois utilizou-se fitas curtas que podem ser observadas nas figuras 1(b), além da diferença da taxa de solidificação da liga durante seu processamento.

A forma utilizada para estudo do rejuvenescimento térmico foi pela análise do calor ou entalpia de relaxação (ΔH_{rel}), sendo essa uma medida indireta do aumento de plasticidade da estrutura amorfa. Essa medida indireta é realizada por meio do estudo das oscilações energéticas que antecedem T_g , podendo ser realizada pela integração as oscilações exotérmicas no termograma obtido pelo DSC, denotando o aumento da entalpia de relaxação estrutural, resultando em um valor estimado em J/mg (STURION, 2021, p.28). A Figura 3 representa uma ampliação das curvas de DSC mostrando as áreas calculadas por integração em um intervalo de temperatura de 250°C a 380°C e seus valores estimados da ΔH_{rel} é mostrado na Tabela 1.



Figura 3 – Ampliação da região antes da T_g nos tratamentos de rejuvenescimento de (a) 1 minuto e (b) 2 minutos



Fonte: Autoria própria

Tabela 1 – Entalpia de Relaxação das amostras

Tempo de ciclos	1 min	2 min
Ciclos	ΔH_{rel} (J/mg)	ΔH_{rel} (J/mg)
0	-2,40760	-2,40760
10	2,48462	0,00277
20	-3,79421	-2,66509
60	-2,80670	0,70832

Fonte: Autoria própria (2023)

Os valores estimados da ΔH_{rel} apresentam limitada representatividade e exibem uma correlação deficiente entre os parâmetros. Sugere-se que modificações no processo empregado no DSC sejam implementadas, como mudança nos parâmetros de aquecimento e resfriamento da análise, a fim de obter resultados mais precisos e que efetivamente representem as transformações estruturais induzidas pela ciclagem térmica criogênica, no qual seria o aumento da ΔH_{rel} em relação a liga amorfa sem tratamento de rejuvenescimento, indicando o possível aumento de plasticidade.

Segundo GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji (2018), o aumento da entalpia de relaxação implica no rejuvenescimento pelo tratamento térmico criogênico, o qual há aumento do volume livre da estrutura amorfa, podendo assim acomodar uma maior quantidade de bandas de cisalhamento, promovendo um aumento na plasticidade do material amorfo. Pelo tratamento por rejuvenescimento criogênico realizado é possível observar que, tanto para os ciclos de um minuto e dois minutos, existe uma flutuação de valores calculados da entalpia de relaxação das fitas amorfas, podendo implicar que existe um número ideal de ciclos a serem realizados para que o tratamento térmico criogênico seja realizado de maneira eficiente, atingindo seu valor máximo. Nos resultados obtidos, em ambos os tempos, esse valor máximo de ΔH_{rel} atingido ocorreu em torno de 20 ciclos, implicando que quantidades menores de ciclos não são suficientes para o aumento de plasticidade da liga em estudo nos tempos estabelecidos.

Para concluir de fato se houve o aumento de plasticidade na liga amorfa é necessário que haja outros parâmetros que comprovem o rejuvenescimento térmico da liga, como a diminuição da densidade da liga devido ao aumento do volume livre da estrutura e a diminuição da tensão de escoamento analisada por ensaios de tração da amostra. Assim, para trabalhos futuros sugere-se que se façam esses experimentos mecânicos e



modificações no aparato para a ciclagem térmica e no modo de análise no DSC para obtenção de resultados mais confiáveis.

CONCLUSÃO

Os metais amorfos apresentam propriedades significativas, porém existem restrições de uso como material estrutural devido a sua fragilidade resultando em falhas catastróficas. Uma das alternativas de melhorar suas propriedades em relação à plasticidade é o tratamento por rejuvenescimento térmico criogênico. O objetivo de estudo foi alcançado em relação a montagem de uma rota para a realização da ciclagem térmica criogênica. O aumento da entalpia de relaxação, um dos parâmetros para se analisar o sucesso do rejuvenescimento térmico e consequente aumento da plasticidade, pode-se observado na ciclagem térmica criogênica em 20 ciclos, alcançando seu valor máximo em ambos os tempos de ciclos utilizados. Para melhor análise do sucesso do rejuvenescimento térmico realizado é necessário verificar outros parâmetros que comprovem o resultado esperado, bem como, a análise da densidade e ensaios mecânicos de tração das fitas amorfas, além de modificações do aparato montado para a realização da ciclagem térmica criogênica.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Londrina por disponibilizar os laboratórios para tornar a pesquisa possível.

Agradecemos também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico por viabilizar recursos no formato de bolsa para a Iniciação Científica.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

GUO, Wei et al. Rejuvenation and plasticization of Zr-based bulk metallic glass with various Ta content upon deep cryogenic cycling. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 795, p. 314-318, 2019. Acesso em: 10 set 2023.

MENDES, Marcio Andreato Batista. Aplicação e avaliação de critérios semi-empíricos para o desenvolvimento de novas ligas vítreas do sistema Ti-Cu-Ni. 2013.

SAIDA, Junji et al. Thermal rejuvenation in metallic glasses. *Science and Technology of advanced MaTerialS*, v. 18, n. 1, p. 152-162, 2017.

SONG, Wenli et al. Improving plasticity of the Zr 46 Cu 46 Al 8 bulk metallic glass via thermal rejuvenation. *Science Bulletin*, [s.l.], v. 63, n. 13, p.840-844, jul. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scib.2018.04.021>. Acesso em: 9 ago 2023.

STURION, Luiz Henrique Chueire. Investigação sobre métodos de rejuvenescimento de ligas metálicas amorfas e comparação de sua eficácia na liga Zr55Cu30Al10Ni5. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.