

# ESTUDO DA CAPACIDADE DE FORMAÇÃO DE ESTRUTURA AMORFA DAS LIGAS $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ E $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ <sup>1</sup>

Bruno Bellini Medeiros<sup>2</sup>  
Marcia Moreira Medeiros<sup>3</sup>  
Walter José Botta Filho<sup>4</sup>  
Cláudio Shyinti Kiminami<sup>4</sup>  
Marcelo Falcão de Oliveira<sup>5</sup>  
Claudemiro Bolfarini<sup>4</sup>

## Resumo

Este trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade das ligas  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  de formarem estrutura amorfa. Para tanto, as ligas foram fundidas em forno a arco e em seguida foram produzidas fitas solidificadas rapidamente em roda de cobre com alta rotação (*melt-spinning*). As fitas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e microanálise (MEV/EDS), difração de raios X (DRX) e calorimetria exploratória de varredura (DSC). Após análise dos resultados, pode-se identificar a presença de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e difratograma característico de estrutura amorfa em ambas as composições. As análises de MEV/EDS mostraram a ausência da presença de fases cristalinas, confirmando a capacidade de formação de fases amorfas das ligas em questão.

**Palavras-chave:** Solidificação rápida; Estrutura amorfa; Ligas de Ti.

## STUDY OF THE GLASS FORMING ABILITY OF $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ AND $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ ALLOYS

## Abstract

This work aimed to evaluate the glass forming ability of  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  and  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  alloys. Ingots of the alloys were obtained by arc melted and then rapidly solidified by melt-spinning in order to produce ribbons. The ribbons were characterized by scanning electronic microscopy and microanalysis (SEM/EDS), x-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed the presence of glass transition temperature ( $T_g$ ) and characteristic diffractograms of amorphous structures in both compositions. SEM/EDS had shown the absence of crystalline phases, confirming the ability of these alloys to form amorphous phases.

**Key words:** Rapidly solidification; Amorphous structure; Ti alloys.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Bacharel. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar.

<sup>3</sup> Mestre. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar.

<sup>4</sup> Doutor. Departamento de Engenharia de Materiais – UFSCar.

<sup>5</sup> Doutor. Escola de Engenharia de São Carlos – EESC-USP

# 1 INTRODUÇÃO

Ligas metálicas amorfas têm sido amplamente estudadas devido às suas propriedades únicas, tais como alta resistência, boas propriedades magnéticas, propriedades anticorrosão, além de apresentarem potencial para aplicações estruturais como materiais de engenharia.

Desde que ocorreu, com sucesso, a fabricação das primeiras ligas amorfas de grande volume a base de titânio por Inoue e colaboradores em 1993, do sistema Ti-Zr-MT (MT = metal de transição), o desenvolvimento comercial das ligas amorfas de grande volume a base de titânio vem sendo importante em aspectos tecnológicos.<sup>(1)</sup>

Uma liga de titânio com alta tendência a formação de amorfo, como a  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  e sua derivação  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{23}Sn_7$ , desenvolvida por Zhang e Inoue<sup>(2)</sup> em 1998, apresentou o primeiro caso de sucesso em encontrar uma liga com boa tendência a formação de vidro, que pode ser fundida totalmente amorfa em tiras com 5-6 mm de espessura. Entretanto, a mesma composição não pode ser fundida totalmente amorfa com espessuras maiores que 2 mm por outros autores.<sup>(3)</sup>

Alguns parâmetros são usados na tentativa de quantificar a tendência da liga para formação de estrutura amorfa, como a  $T_{rg}$  (temperatura de transição vítrea reduzida), que é a razão entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ).<sup>(4)</sup> Sendo que as ligas amorfas de grande volume a base de titânio, como a  $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$  e a  $Ti_{50}Ni_{24}Cu_{20}B_1Si_2Sn_3$ , apresentam  $T_{rg}$  de 0,59 e 0,61 respectivamente, o que representa uma tendência relativamente boa a formação de amorfo.<sup>(5)</sup> O intervalo de temperatura de um líquido super-resfriado ( $\Delta T_x$ ), definido pela diferença entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_x$ ), ( $T_x - T_g$ ), é um bom indicativo de tendência a formação de estrutura amorfa sendo que quanto maior  $\Delta T_x$  maior será essa tendência.<sup>(6)</sup>

No que diz respeito à seleção de ligas com alta tendência a formação de amorfo, recentemente o nosso grupo tem usado o critério lambda, sendo que o mesmo é facilmente calculado a partir dos valores de raio atômico ou volume molar dos compostos; quanto maior o lambda, maior é a instabilidade topológica de uma solução sólida cristalina. Considerando um resfriamento suficientemente rápido de uma liga a partir do estado líquido, no caso de ocorrer a formação de solução sólida cristalina, havendo uma disputa de formação entre fases cristalinas, supõe-se que se formará aquela que tiver menor valor de lambda. Seguindo esta linha de raciocínio, constrói-se um gráfico plotando valores de lambda para diferentes fases cristalinas, podendo ser então encontrado um mínimo entre duas fases concorrentes. Este valor, ou valores, correspondem a composições onde a instabilidade topológica é máxima entre fases próximas, caracterizando uma possibilidade maior ou tendência a formação de estrutura amorfa.<sup>(7)</sup> Contudo, com o intuito de complementar a seleção, é então utilizado o critério de diferença de eletronegatividade média, no qual se leve em consideração que a diferença de eletronegatividade entre os elementos de uma liga é diretamente proporcional a sua entalpia de mistura ( $\Delta H$ ), que, por sua vez, é relacionada com estabilidade do vidro, onde quanto maior a diferença de eletronegatividade média entre os elementos que compõem o líquido maior é a tendência de formação de estrutura amorfa da composição.<sup>(7,8)</sup>

Levando em conta as considerações supracitadas, este trabalho teve por objetivo estudar a tendência de formação de estrutura amorfa das ligas  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  que, segundo os critérios lambda e de diferença de

eletronegatividade, mostraram maior possibilidade de formação de estrutura amorfa.<sup>(9)</sup>

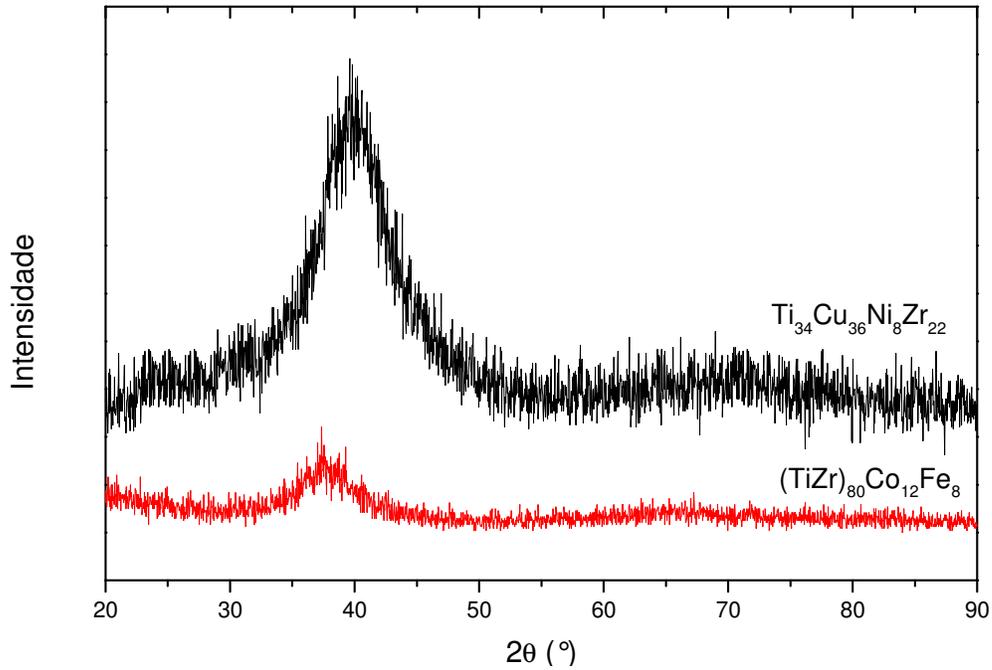
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os elementos utilizados, Ti (mín. 99,99% - peso), Zr (mín. 99,50% - peso), Cu (mín. 99,99% - peso), Ni (mín. 99,99% - peso), Fe (mín. 99,98% - peso) e Co (mín. 99,50% - peso), foram decapados e pesados em balança analítica de precisão 0,0001g. Os elementos foram fundidos em forno a arco sob atmosfera de argônio, utilizando cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, eletrodo não consumível de tungstênio e um *getter* de titânio. Todas as ligas foram submetidas de quatro a cinco etapas de fusão no sentido de produzir ligas homogêneas. As composições estudadas foram  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ , ambas expressas em % atômica. Os lingotes produzidos foram, então, utilizados para a produção de fitas em um equipamento denominado *melt-spinning*.. Nesse equipamento, o metal é fundido por indução e ejetado sob uma roda de cobre com rotação de 6.000 rpm, produzindo uma fita contínua, de algumas dezenas de microns de espessura, solidificada rapidamente.

As fitas foram caracterizadas por: microscopia eletrônica de varredura com microanálise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X(MEV/EDS) em um microscópio da marca PHILIPS modelo XL-30 TMP; por difratometria de raios-X (DRX) em um difratômetro da marca Siemens modelo D5005 sob radiação  $CuK\alpha$  e varredura de ângulo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $90^\circ$  com passo angular de  $0,02^\circ$ ; e por calorimetria exploratória de varredura (DSC) em um equipamento da marca Netzsch modelo DSC 404, com taxa de aquecimento e resfriamento igual a 40K/min, sob atmosfera de argônio puro com fluxo contínuo.

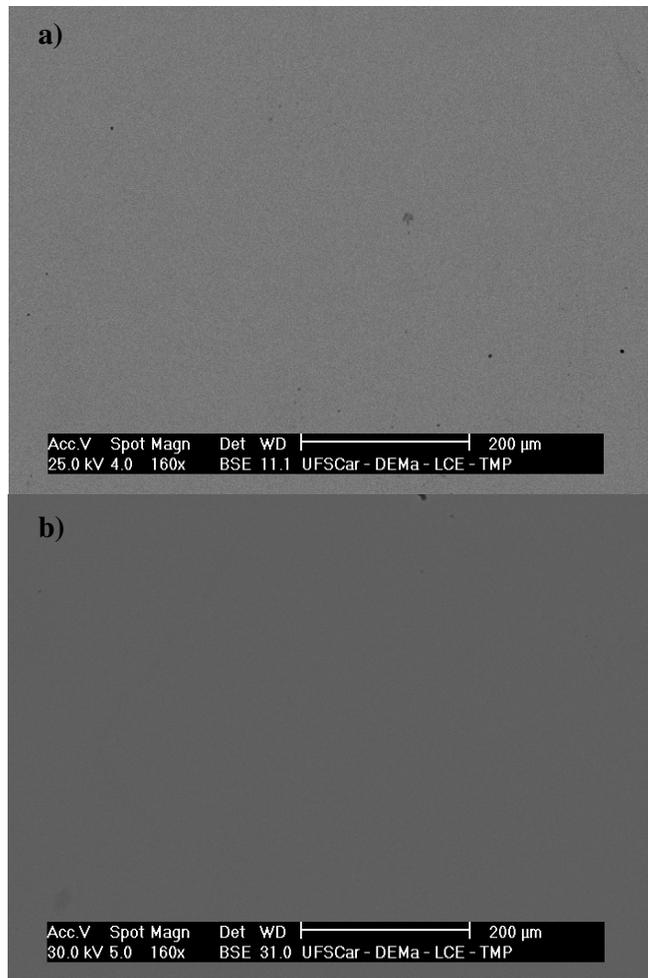
## 3 RESULTADOS

A Figura 1 mostra os difratogramas das fitas produzidas por *melt-spinning*.



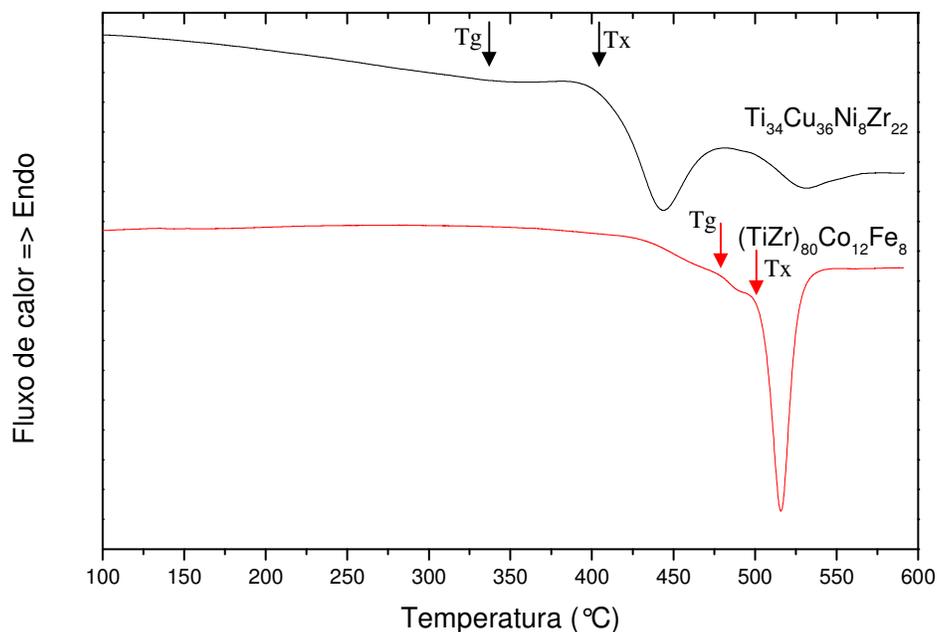
**Figura 1.** Difratoograma das fitas produzidas por *melt-spinning*.

A Figura 2 mostra micrografia das fitas. A microanálise de EDS confirmou a composição nominal das ligas.



**Figura 2.** Micrografia das fitas a)  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e b)  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ .

A Figura 3 mostra os termogramas das fitas das composições estudadas. As setas indicam a posição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e da temperatura de cristalização ( $T_x$ ).



**Figura 3.** Termogramas das fitas  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ .

Estão apresentados na tabela 1 os valores de  $T_g$ ,  $T_x$  e o intervalo de líquido super-resfriado ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ), obtidos através dos termogramas.

**Tabela 1.** Dados obtidos dos termogramas das duas fitas solidificadas rapidamente,  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $\Delta T_x$  e  $T_m$ . 12/2008<sup>(9)</sup>

Composição	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$\Delta T_x$ (K)	$T_m$ <sup>1</sup> (K)
$Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	616	683	67	1090
$(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	750*	775	25	1143

\* este resultado será discutido na seção seguinte.

## 4 DISCUSSÃO

Observa-se na Figura 1 difratogramas típicos de estrutura amorfa, contendo uma banda de difração em lugar de picos de fase cristalina. As análises de MEV (Figura 2) e EDS confirmaram a condição amorfa das fitas, assim como a composição nominal das mesmas. Análises de teor de oxigênio indicam 1.380 ppm para a liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e 870 ppm para a liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ .

Ao analisar os termogramas das fitas (Figura 3), observou-se para ambas as composições a presença de uma transição vítrea distinta, seguida por uma região de líquido super-resfriado e, então, cristalização. Esses valores são apresentados na Tabela 1.

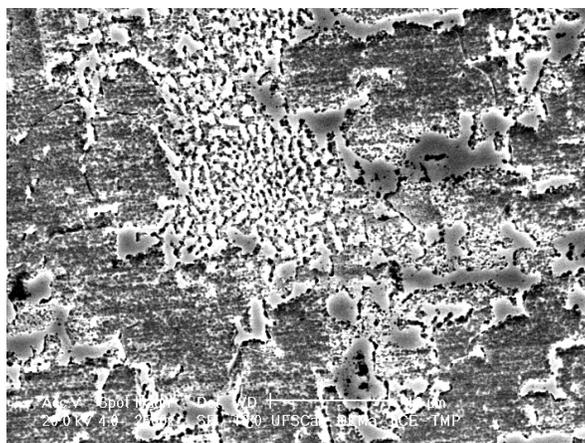
Nota-se que a fita  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  possui um valor de  $\Delta T_x$  menor que a fita  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ . Inoue<sup>(6)</sup> observou que a tendência a formação de amorfo aumenta com o aumento de  $\Delta T_x$ , sendo assim, a liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  possui maior probabilidade de obtenção de amostras amorfas, mesmo possuindo um teor de oxigênio razoavelmente elevado.

A  $T_g$  da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  está próxima à  $T_g$  da liga  $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$  (621 K) reportado por Kim et al.<sup>(8)</sup> Porém, o  $\Delta T_x$  da liga com Be é inferior ao da liga

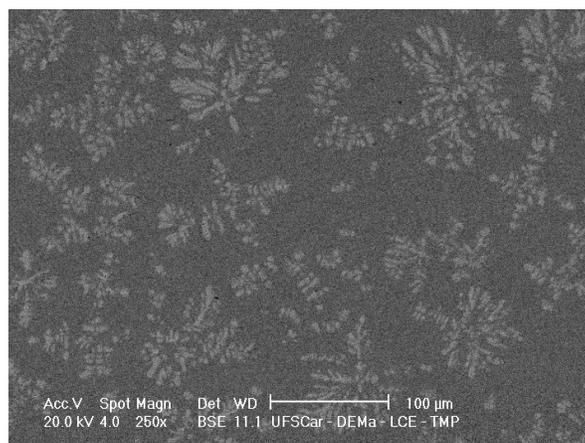
sem Be, o que indica que a liga estudada neste trabalho possui melhor tendência a formação de amorfo e uma maior faixa de temperatura para trabalho.

O valor de  $T_g$  para a liga de  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  é estimado, pois o termograma não está muito claro, dando a impressão de que esta liga não possui  $T_g$ . Para esse valor de  $T_g$  o  $\Delta T_x$  encontrado, caracterizaria a liga com uma liga de alta tendência a formação de estrutura amorfa.

Na tentativa de esclarecer o valor de  $T_g$  foi realizado um tratamento térmico a 673 K por 30 minutos e, em seguida, um DRX da fita. O difratograma resultante apresenta características de amorfo, porém, com alguma indicação de fase cristalina, o que leva a crer no início da cristalização já nesta temperatura. Estes dados serão investigados com maior cautela posteriormente, uma vez que os dados reportados por Ramasco<sup>(9)</sup> indicam que esta composição é promissora para a obtenção de estrutura amorfa. Segundo Ramasco, a escolha da composição foi baseada no eutético (Figura 4) formado pela composição  $(\text{TiZr})_{75}(\text{FeCo})_{25}$  e no critério  $\lambda$ .<sup>(9-11)</sup> Passada a fase de refinamento da composição, foi possível obter pequena fração de estrutura amorfa no lingote no estado bruto de fusão, sem nenhum tratamento especial para o mesmo. Isto é observado na Figura 5, onde dendritas estão distribuídas numa matriz amorfa.



**Figura 4.** Micrografia da estrutura eutética quaternária da liga  $(\text{TiZr})_{75}(\text{FeCo})_{25}$ .<sup>(9)</sup>



**Figura 5.** Micrografia do lingote da liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ .<sup>(9)</sup>

## 5 CONCLUSÃO

Ambas as composições estudadas,  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ , produziram fitas amorfas. O melhor resultado, no entanto, encontra-se na liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ , com um  $\Delta T_x = 67K$ , o que indica uma alta tendência de formação de amorfo. A liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  apresentou uma menor tendência de formação de estrutura amorfa. Porém, a facilidade de formação de estrutura amorfa no estado bruto de fusão fortalece a hipótese de alta tendência a formação de amorfo. A  $T_g$  da liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  ainda não está bem definida, sendo necessária novas investigações a respeito.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP – “Projeto Temático” pelo apoio financeiro, à CAPES pela concessão de bolsa de mestrado e doutorado, ao PPG-CEM/UFSCar e ao LCE/UFSCar.

## REFERÊNCIAS

- 1 OAK, J.-J.; LOUZGUINE-LUZGIN, D.V.; INOUE, A. Investigation of glass-forming ability, deformation and corrosion behavior of Ni-free Ti-based BMG alloys designed for application as dental implants. *Materials Science and Engineering C*, v. 29, p. 322-327, jan. 2009.
- 2 ZHANG, T.; INOUE, A. Thermal and mechanical properties of Ti-Ni-Cu-Sn amorphous alloys with a wide supercooled liquid region before crystallization. *Materials Transactions JIM*, v. 39, p.1001-1006, 1998.
- 3 HE, G.; ECKERT, J.; LOESER, W. Stability, phase transformation and deformation behavior of ti-base metallic glass and composites. *Acta Materialia*, v. 51, p. 1621-1631, 2003.
- 4 TURNBULL, D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemporary Physics*, v.10, p.473-488, 1969.
- 5 WANG, W.H.; DONG, C.; SHEK, C.H. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering R*, v. 44, p. 45-89, 2004.
- 6 INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, v.48, p. 279-306, 2000.
- 7 BOLFARINI, C. RAMASCO, B.T. MARIANO, W. A. OLIVEIRA, M. F. RIOS, C.T. BOTTA, W.J., KIMINAMI, C.S. Tendência à formação de vidros das ligas Ti-Fe-Co-Zr e Ti-Fe-Co-B. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Porto de Galinhas. Anais... Porto de Galinhas: CBECiMat, 2008. 1 CD.
- 8 KIM, Y.C.; KIM, W.T.; KIM, D.H. A development of Ti-based bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377, p. 127-135, 2004.
- 9 RAMASCO, B.T. Ligas avançadas de titânio para aplicação em próteses ortopédicas. 2008. 58f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- 10 SÁ LISBOA, R.D.; BOLFARINI, C.; BOTTA F., W.J.; KIMINAMI, C.S. Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys. *Applied Physics Letters*, v. 86, 211904, 2005.
- 11 KIMINAMI, C.S.; SÁ LISBOA, R.D.; DE OLIVEIRA, M.F.; BOLFARINI, C.; BOTTA F., W.J. Topological Instability as a Criterion for Design and Selection of Easy Glass-Former Compositions in Cu-Zr Based Systems. *Materials Transactions*, v. 48, p. 1739-1742, 2007.