

PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA AMORFA Zr₅₅Ti₅Cu₂₂Ni₈Al₁₀ APÓS CRISTALIZAÇÃO PARCIAL¹

Walter José Botta Filho²
Cláudio Shyinti Kiminami³
Alberto Moreira Jorge Júnior⁴
Claudemiro Bolfarini⁵

Resumo

Neste trabalho são consideradas a cristalização parcial e as propriedades mecânicas do vidro metálico Zr₅₅Ti₅Cu₂₂Ni₈Al₁₀. Composições selecionadas de vidros metálicos podem ser tratadas termicamente até uma estrutura mista de fases cristalinas embebidas em uma matriz amorfa, um tipo de microestrutura que pode aumentar a plasticidade dessas matrizes em baixas temperaturas. Amostras fundidas de vidros metálicos foram cristalizadas por meio de tratamento térmico, pelo aquecimento por efeito Joule, através de passagem de corrente elétrica diretamente na amostra e, desta forma, formando nanocristais controladamente, com o acompanhamento do aumento da temperatura da amostra quando comparada com uma amostra de referência. As amostras foram caracterizadas por DRX e por DSC. As propriedades mecânicas foram determinadas por microdureza Vickers e por ensaios de compressão. As propriedades mecânicas foram avaliadas como uma função da fração cristalizada. Além disso, as características dos modos de fratura observadas são discutidas e associadas com a propagação de bandas de cisalhamento e a presença de partículas cristalinas. O limite de resistência em compressão da amostra amorfa foi de 1293MPa, obtido praticamente sem deformação plástica. A fratura ocorreu em um plano inclinado de 45 graus com a direção de aplicação da carga. A cristalização parcial (aproximadamente 14% em volume de fases cristalinas) manteve o limite de resistência no mesmo nível, porém, a ductilidade aumentou significativamente.

Palavras-chave: Vidros metálicos; Materiais amorfos; Propriedades mecânicas; Cristalização

MECHANICAL PROPERTIES OF Zr₅₅Ti₅Cu₂₂Ni₈Al₁₀ BULK METALLIC GLASS AFTER PARTIAL CRYSTALLISATION

Abstract

In this paper, the controlled partial crystallisation and the mechanical properties of bulk metallic glasses are reported. Selected bulk metallic glass compositions can be heat-treated to a mixed structure of a crystalline phase within a residual amorphous matrix, a type of microstructure which can lead to increased low temperature plasticity. As-quenched bulk metallic glass samples have been crystallised by direct current Joule-heating annealing treatments, with the formation of the nanocrystals being accompanied by the increase in the sample temperature, compared with a reference sample. Mechanical properties have been evaluated as a function of the crystallised fraction and the observed fracture characteristics are discussed in association with the propagation of shear bands and presence of crystalline particles.

Key words: Bulk metallic glasses; Mechanical properties; Crystallisation

¹ Contribuição técnica apresentada na 61^o Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² wjbotta@power.ufscar.br

³ kiminami@power.ufscar.br

⁴ moreira@power.ufscar.br

⁵ cbolfa@power.ufscar.br

^{2, 3, 4 e 5} Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, CP 676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

1 INTRODUÇÃO

Vidros metálicos (BMG) são interessantes por suas propriedades mecânicas e químicas. Uma vasta gama de novas aplicações está aberta por suas características mecânicas, ou seja, um baixo módulo de Young que frequentemente está vinculado com uma alta resistência à fratura,⁽¹⁾ que resulta em valores muito bons nos índices de performance σ^2/E e $\sigma^2/\rho E$ (onde σ , ρ e E são: a tensão de escoamento, a densidade e o módulo de Young, respectivamente).

Entretanto, as BMG's frequentemente fraturam de uma maneira catastrófica, com uma deformação plástica muito pequena, onde o efeito do amaciamento durante processamento, normalmente apresentado por ligas, é comprovado pela formação de bandas de cisalhamento durante o começo da deformação plástica.^(2,3) O efeito da precipitação de nanocristais por cristalização controlada em amostras amorfas,⁽⁴⁾ a melhoria de sua ductilidade,^(5,6) e, também, as propriedades mecânicas de ligas parcialmente cristalinas^(3,6) vêm sendo estudado recentemente.

Neste trabalho, foi estudado o efeito da presença de nanocristais nas propriedades mecânicas em matrizes amorfas da liga $Zr_{55}Ti_5Cu_{22}Ni_8Al_{10}$. Amostras amorfas foram parcialmente cristalizadas através de tratamento térmico, pelo aquecimento por efeito Joule, devido à passagem de corrente elétrica diretamente na amostra,⁽⁷⁻¹⁰⁾ no qual o comportamento da cristalização pode ser controlado pela variação da temperatura na amostra. As mudanças de propriedades mecânicas, quando comparadas com as ligas fundidas, foram correlacionadas à presença de nanocristais precipitados na matriz de BMG.

2 EXPERIMENTAL

As barras amorfas da liga de $Zr_{55}Ti_5Cu_{22}Ni_8Al_{10}$ foram obtidas através de "chill casting" em atmosfera de argônio. A caracterização estrutural foi executada através de difração de Raios-X (XRD) usando radiação CuK_{α} . Os dados experimentais são apresentados como uma função do ângulo 2θ . Análises da microestrutura foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura. A transformação de fase amorfo-cristal foi acompanhada por um DSC, em condição de aquecimento contínuo. A dureza foi determinada à temperatura ambiente através de medidas de microdureza Vickers com uma carga típica de 100 gf. Os valores informados são a média de mais de 10 entalhes. Foram executados testes de compressão em amostras preparadas com geometria retangular (Largura: 1.290 mm, espessura: 4.106 mm e altura: 1.993 mm) com uma velocidade de teste de 1mm/min. A transformação de fase amorfo-cristal foi executada em um aparato (ATF), por nós desenvolvido, onde a amostra foi submetida à passagem de grandes correntes elétricas, produzindo uma taxa de aquecimento muito alta (aproximadamente 1400 °C/min), seguida por um tratamento isotérmico. Os próprios contatos elétricos, com massas muito maiores que a da amostra, produzem uma taxa de resfriamento muito alta depois do aquecimento. O comportamento térmico da amostra foi acompanhado com o uso de uma amostra de cobre de referência, que não sofre qualquer transformação de fase nas temperaturas de teste. A diferença de temperatura entre dois termopares foi usada para comparar o comportamento da temperatura entre a amostra de teste e a amostra de referência durante a transformação. Um terceiro termopar foi usado para medir a temperatura dos testes, que foram mantidas a 500°C. Os testes foram interrompidos depois de 3min (amostras A1, A2 e A4), 6 min (amostra A5) e 12min. (amostra A6). A Figura 1 é um gráfico típico de uma aquisição, onde pode ser observada a diferença de

temperatura entre a amostra e a referência, mostrando o começo e o fim e transformação. Foram realizados testes de reprodutibilidade em 3 amostras no tempo de 3min (A1, A2 e A4) que foram comparadas com a amostra amorfa A3, juntamente com as amostras A5 e A6, tempos de 6 e 12min respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do difratograma da amostra dos lingotes fundidos da liga $Zr_{55}Ti_5Cu_{22}Ni_8Al_{10}$ observa-se que a mesma não é totalmente amorfa, Figura 2. A Figura 3 mostra os resultados obtidos a 20 K/min através do DSC para amostra amorfa (A3), e para as amostras cristalizadas. O curva A3 comprova uma transição vítrea a $379^{\circ}C$ (T_g) e um pico de cristalização duplo a $431^{\circ}C$ (T_x). Um sinal exotérmico largo também é evidente em temperaturas mais altas. As ligas fundidas apresentam-se muito estáveis ($T = T_x - T_g = 52^{\circ}C$). As curvas obtidas para amostras cristalizadas, A1, A2 e A4, mostram que o método de cristalização descrito acima é reprodutivo. A fração transformada média, calculada das curvas, foi $13.4 \pm 0.8\%$ para A1, A2 e A4; 82% para A5 e 100% para A6.

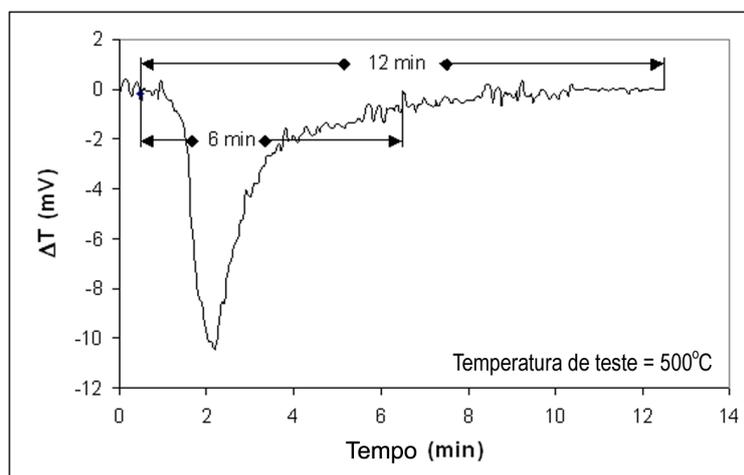


Figura 1. Gráfico típico de saída do ATF para uma aquisição completa.

A transformação de fase amorfo-cristal deste tipo de liga é complexa. Outros autores têm obtido resultados de DSC com melhor resolução,⁽³⁾ usando varredura com taxas de aquecimento mais baixas. Para uma liga semelhante, estes autores observaram que o pico exotérmico centrado na temperatura mínima, como na Figura 3, é devido à sobreposição de três picos exotérmicos. A primeira transformação observada pelos autores foi definida como uma separação de fases (não observada na Figura 3) em duas fases amorfas e para a formação de uma fração limitada de cristais de tamanho muito pequeno, embebidos na fase amorfa. Um comportamento semelhante foi observado para a liga $Zr_{53}Ti_5Cu_{20}Ni_{10}Al_{12}$, onde a presença de nanocristais muito finos foi comprovada por análise de MET.⁽⁵⁾ Uma fase hexagonal nucleia como nanocristais com o prosseguimento do recozimento⁽³⁾ (picos 1 e 2 na Figura 3); os autores apontaram que a formação desta fase acontece provavelmente em dois estágios porque no princípio a nucleação acontece nas regiões separadas e então novos cristais formam em outro lugar na amostra. Para os tratamentos de recozimento acima do primeiro pico de cristalização, a formação de fases cristalinas pode ser comprovada por difração de raios-X. Na realidade, através de tratamento de isotérmico, podem ser evidenciados picos de difração muito largos, sobrepostos

ao pico largo da amostra fundida (Figura 2). O alargando de picos de difração sugere que até mesmo depois da segunda cristalização o tamanho dos cristais permanecem da ordem de poucos nanômetros.

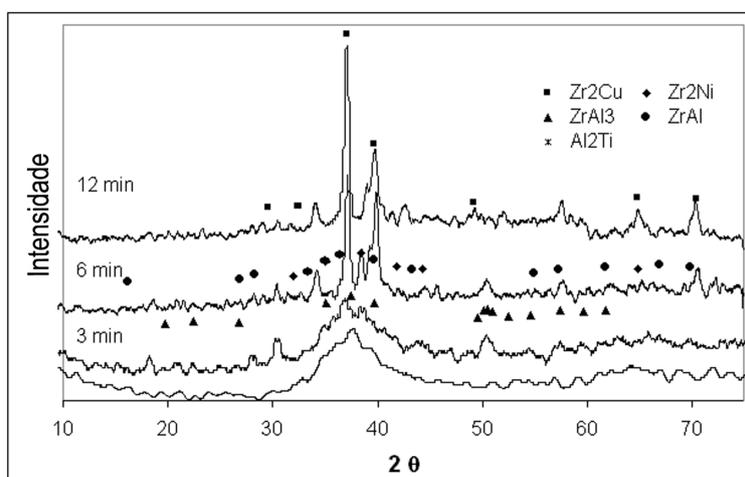


Figura 2. Espectros de raios-X da BMG $Zr_{55}Ti_5Cu_{22}Ni_8Al_{10}$, fundida e recozida como indicado.

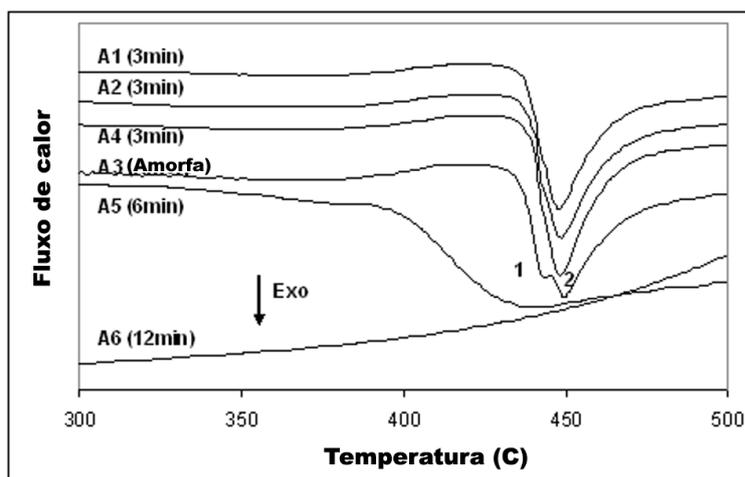


Figura 3. Curvas de DSC da liga $Zr_{55}Ti_5Cu_{22}Ni_8Al_{10}$, fundida e recozida como indicado.

Os produtos de cristalização observados em ligas à base de Zr multi-componente é muito sensível a pequenas variações de composição e às condições de preparação. Em barras de $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$ rapidamente solidificadas, a fase cúbica Zr_2Ni "big cube" foi identificada como produto primário de cristalização que se transforma na fase tetragonal Zr_2Cu e na hexagonal Zr_6NiAl_2 pelo recozimento em alta temperatura (6,12). Em nosso caso, todos os picos de difração visíveis nos espectros de raios-X obtidos depois do pico de cristalização (1 na Figura 3) podem ser indexados como as fases tetragonais Zr_2Ni , Zr_2Cu , $ZrAl$, $ZrAl_3$, Al_2Ti . Como pode ser observado, as fases $ZrAl$, $ZrAl_3$ e Zr_2Ni são consumidas durante o processo e as fases Al_2Ti e Zr_2Cu aumentam.

A Figura 4 mostra curvas resultantes do ensaio de compressão para a liga no estado amorfo e submetidas às condições adotadas. Os testes de compressão na amostra fundida fornece um módulo de Young de cerca de 89 GPa, resistência à fratura de 1293 MPa, um alongamento plástico pequeno e uma dureza de 705 Hv. Como regra geral, quando o tempo é aumentado o módulo de Young, resistência à fratura e dureza tendem a crescer, alcançando um máximo em tempos entre 200 a

300 s, caindo depois disso. O alongamento alcança um máximo em tempos que variam de 300 a 400s. Estas características são coerentes com o observado por outros autores.⁽¹²⁾

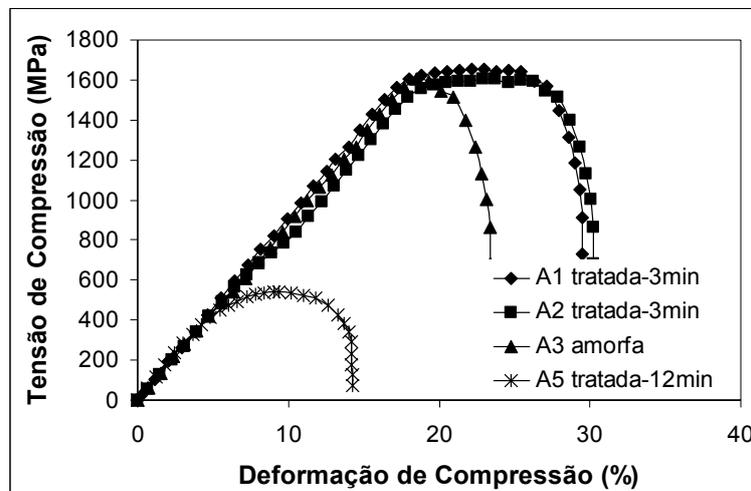


Figura 4. Curvas resultantes do ensaio de compressão para a liga no estado amorfo e submetidas às condições adotadas.

A fratura da amostra fundida, de forma retangular, acontece ao longo do plano máximo de cisalhamento, que está inclinado a aproximadamente 45° com respeito à direção da carga de compressão como mostrado nas Figuras 5a e 5b (o começo de fratura). A superfície de fratura consiste principalmente de padrões de veias bem-desenvolvidos ao longo das bandas de cisalhamento, característica típica⁽¹⁾ de ligas completamente amorfas, Figuras 5c e 5d. As bandas de cisalhamento aparecem nestas figuras como pequenos degraus de deslizamento na superfície da amostra. Devido ao eixo de carga ser paralelo ao lado da amostra, mostrado na figura, os planos das bandas de cisalhamento são aproximadamente perpendiculares ao eixo de carga. As bandas de cisalhamento que são observadas parecem iniciar na superfície de tensão máxima e se dirigem para dentro do eixo neutro. O aparecimento da primeira banda de cisalhamento indica o começo da deformação plástica; como indicado na Figura 5d, isto coincide com o desvio do comportamento linear da curva de carga, e com a deflexão da curva. Com a continuidade da deformação, ao longo desta banda inicial de cisalhamento (e outras que se formaram quase ao mesmo tempo) causam degraus notáveis de deslizamento na superfície de tensão máxima de tração da amostra. Depois da formação das primeiras bandas de cisalhamento, a carga continua aumentando até que a carga máxima é atingida. Nesta região, o número de bandas aumenta dramaticamente. A maioria destas bandas está orientada a aproximadamente 45° com relação à superfície da amostra; nós chamamos estas bandas de bandas "primárias". Uma vez que a carga máxima é atingida, parece que nenhuma banda primária é formada. Ao invés disso, ocorre um extenso deslizamento na banda primária existente, resultando em degraus de deslizamento proeminentes na superfície da amostra (Figura 5d). Note-se os degraus de deslizamento proeminentes na superfície de tensão máxima (seta branca), e as bandas secundárias que se iniciaram nas bandas primárias (setas pretas).

Quando a liga fundida é recozida vários planos de cisalhamento agem durante a deformação e a fratura tem a forma de uma seta, como mostrado em Figura 6a. A superfície de fratura permanece bem parecida com a da amostra fundida, mas

fornecendo uma fratura mais frágil, com evidência de trincas, como mostrado nas Figuras 6b e 6c. Este fato é mais evidente quando o tempo de recozimento é aumentado e a fratura torna-se mais frágil, como pode ser visto na Figura 7, tendendo a uma degradação total com 100% de transformação (Figuras 7c e 7d).

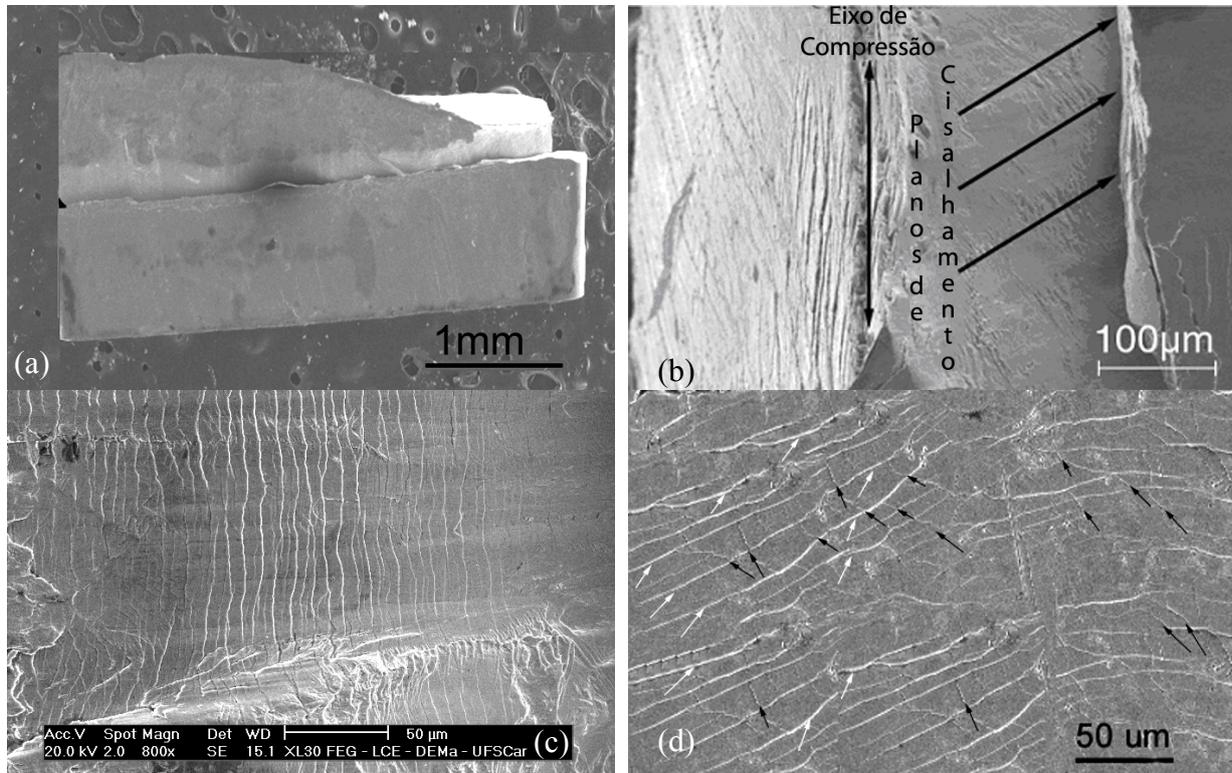


Figura 5. Micrografias obtidas por MEV da liga $Zr_{55}Ti_5Cu_{22}Ni_6Al_{10}$ fundida depois do teste de compressão.

A cristalização parcial da liga fundida normalmente melhora as propriedades mecânicas de BMGs à base de Zr, como recentemente observado na literatura.^(1, 5) Este efeito foi relacionado à presença de nanocristais. A melhoria em dureza e resistência à fratura tem sido frequentemente relacionada à fração volumétrica de fases cristalinas embebidas nas ligas amorfas.⁽¹⁾ Considerando que as bandas de cisalhamento são nucleadas nos locais de concentração de tensão próximas aos nanocristais, a deformação é dominada pela matriz amorfa, mas fica mais homogênea e a dureza aumenta. Esta fração de transformação promove o início de trincas, conduzindo a uma fratura mais frágil (como mostrado na Figura 8).

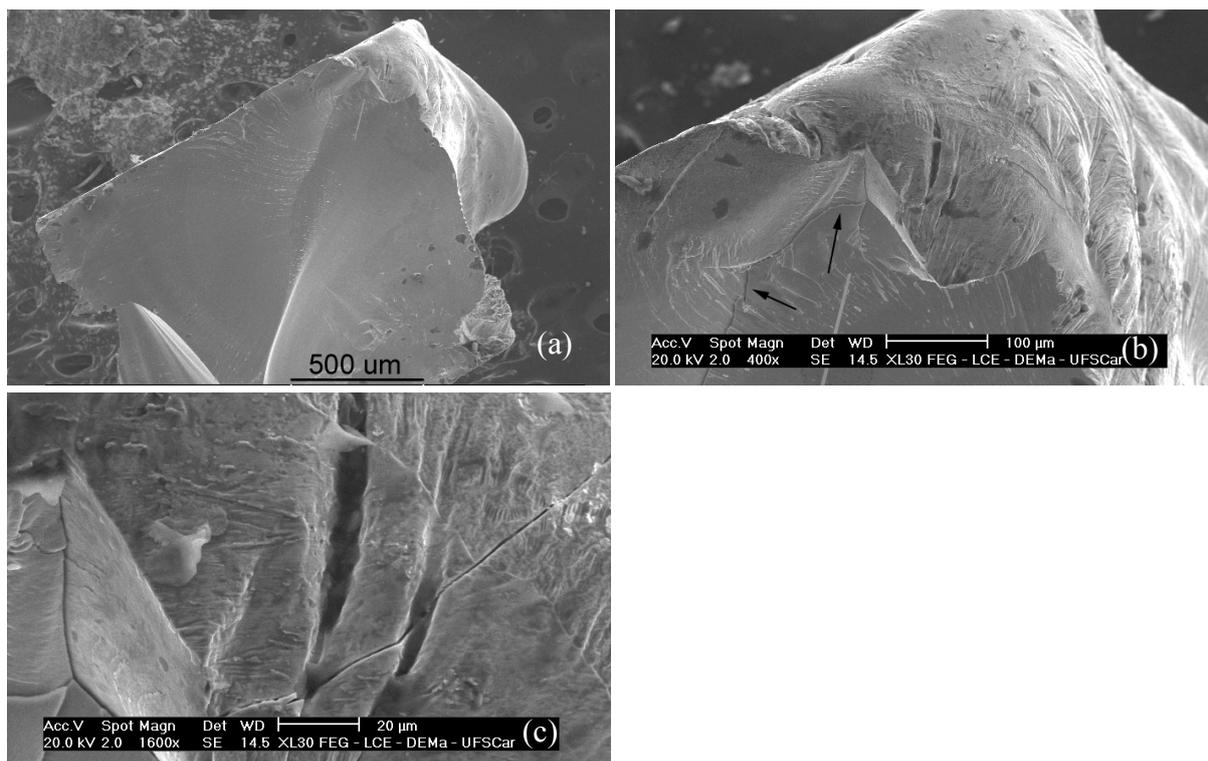


Figura 6. Micrografias obtidas por MEV de amostras BMG da liga $Zr_{55}T_5Cu_{22}Ni_8Al_{10}$ recozidas (3 min) depois do teste de compressão.

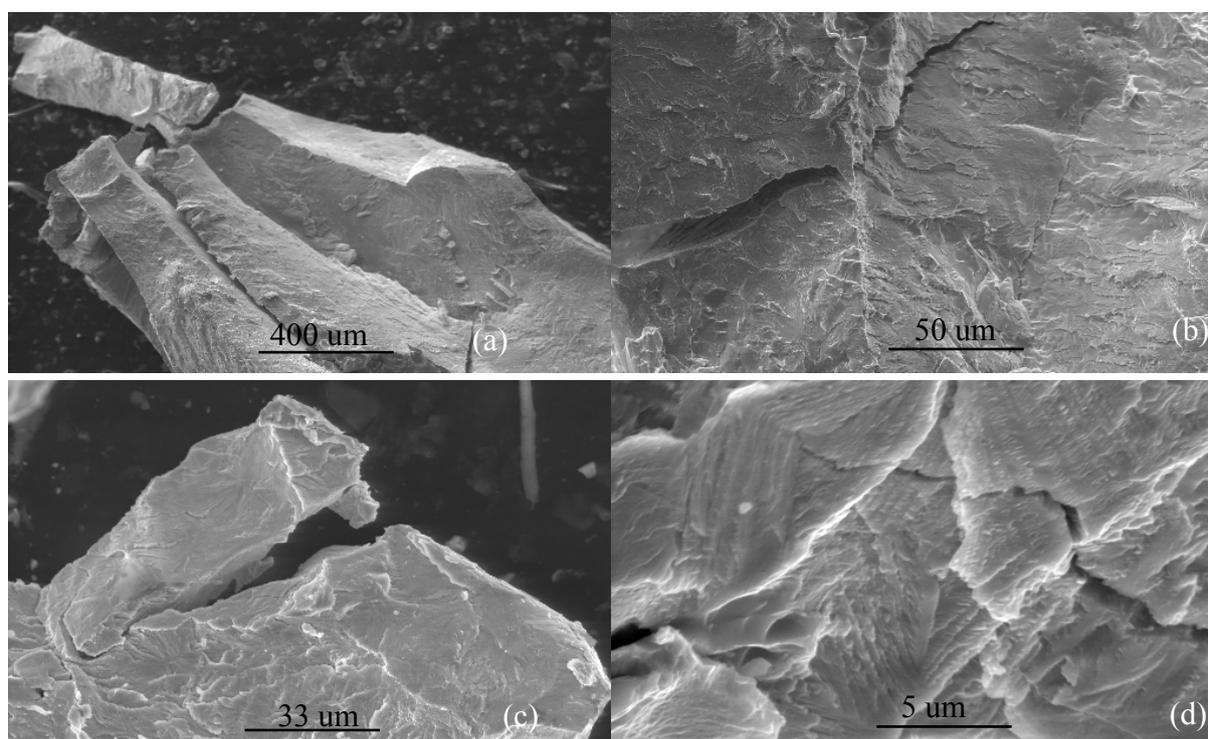


Figura 7. Micrografias obtidas por MEV de amostras BMG da liga $Zr_{55}T_5Cu_{22}Ni_8Al_{10}$ (6 min a, b e 12 min c,d) depois do teste de compressão.

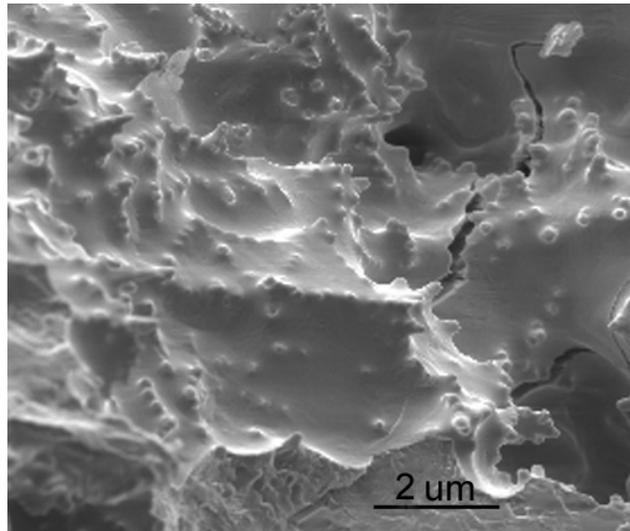


Figura 8. Micrografia obtida por MEV de amostra BMG da liga $Zr_{55}Ti_5Cu_{22}Ni_8Al_{10}$ (3 min) depois do teste de compressão, apresentando cristais embebidos na matriz amorfa e o início de trinca em um desses cristais.

4 CONCLUSÕES

- A cristalização da BMG $Zr_{55}Ti_5Cu_{22}Ni_8Al_{10}$ foi realizada em tratamentos térmicos pelo aquecimento por efeito Joule, através da aplicação de corrente direta à amostra, um processo que permitiu uma rápida cristalização e um controle simples da fração cristalizada.
- A cristalização parcial da liga amorfa (até aproximadamente 14% de fração volumétrica de fases cristalinas) resultou na melhora da ductilidade, sem qualquer perda nas propriedades mecânicas quando comparadas com a liga BMG fundida. A presença de fases nanocristalinas conduz ao aparecimento de um grande número de trincas, modificando as características da fratura da liga.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP e do CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 Inoue, A., Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta mater.* 48, 279. (2000)
- 2 Hufnagel, T.C., El-Deiry, P., Vinci, R.P., Development of shear band structure during deformation of a $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$ bulk metallic glass, *Scripta mater.* 43, 1071. (2000).
- 3 Doglione, R., Spriano, S., Battezzati, L., Static mechanical characterization of a bulk amorphous and nanocrystalline $Zr_{40}Ti_{14}Ni_{11}Cu_{10}Be_{25}$ alloy, *Nanostruct. Mater.* 8, 447. (1997).
- 4 Bian, Z., He, G., Chen, G.L., Microstructure and mechanical properties of as-cast $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ bulky glass alloy, *Scripta mater.* 43, 1003. (2000).
- 5 Fan, C., Inoue, A., Ductility of bulk nanocrystalline composites and metallic glasses at room temperature, *Mater. Trans. JIM* 41, 1467. (2000).
- 6 Baricco, M., Castellero, A., Ranieri, S., Spriano, Doglione, R., Petrzhik, M.L., Molokanov, V., Proc. 22nd Risø Int. Symp. Mat. Sci. in: Science of Metastable Nanocrystalline Alloys Structure, Properties and Modelling. Dinesen, A.R. et al, ed., Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark. (2001).
- 7 M. F. de Oliveira, W. J. Botta F., C. S. Kiminami, A. Inoue and A.R. Yavari; Electromechanical engraving and writing on bulk metallic glasses, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) p. 1606.
- 8 M.F. de Oliveira, W.J. Botta F. and A.R. Yavari; Connecting, assemblage and electromechanical shaping of bulk metallic glasses, *Materials Transaction JIM*, 41 (2000) p.1501.
- 9 M.F. de Oliveira, W.J. Botta F. and A.R. Yavari; Shaping, joining and engraving of bulk metallic glasses using an electromechanical process, *Materials Science Forum* 360-362 (2001) p.1
- 10 W.J. Botta F., M.F. de Oliveira, C.S. Kiminami and A.R. Yavari, Glass forming ability of Fe-Co based alloys with high and low boron additions, *J.Met.Nanocrys. Mater*, 15-16 (2003) p.11.
- 11 Baricco, M., Spriano, S., Chang, I., Petrzhik, M.L, Battezzati, L., "Big cube" phase formation in Zr-based metallic glasses, *Mater. Sci. Eng.A* 304-306, 305. (2001).