

**UNIVERSIDADE FEDERAL TECNOLÓGICA DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

LUIZ HENRIQUE CHUEIRE STURION

**INVESTIGAÇÃO SOBRE MÉTODOS DE REJUVENESCIMENTO DE
LIGAS METÁLICAS AMORFAS E COMPARAÇÃO DE SUA EFICÁCIA
NA LIGA $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2021

LUIZ HENRIQUE CHUEIRE STURION

**INVESTIGAÇÃO SOBRE MÉTODOS DE REJUVENESCIMENTO DE
LIGAS METÁLICAS AMORFAS E COMPARAÇÃO DE SUA EFICÁCIA
NA LIGA $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais, do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais (DAEMA), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Andreato Batista Mendes

Coorientador: Msc. Nelson Delfino de Campos Neto

LONDRINA

2021



TERMO DE APROVAÇÃO

LUIZ HENRIQUE CHUEIRE STURION

INVESTIGAÇÃO SOBRE MÉTODOS DE REJUVENESCIMENTO DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS E COMPARAÇÃO DE SUA EFICÁCIA NA LIGA $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 30 de abril de 2021 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Leonardo Pratavieira Deo
(Universidade Federal de Lavras – Departamento de Engenharia)

Prof^a Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Marcio Andreato Batista Mendes
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais))

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa
(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Não seria possível agradecer a todos que fizeram parte desta jornada e alguma forma, portanto, minhas sinceras desculpas aos que não estão aqui representados. Saibam que estão sempre em meus pensamentos.

Aos meus pais, cujo contínuo suporte tornou possível a concretização deste sonho.

A Alessandra, pois sem seu apoio e companheirismo não conseguiria terminar esta etapa. Te amo.

Aos Prof. Márcio Andreato Batista Mendes e Nelson Delfino de Campos Neto, pois sem sua disponibilidade, conselhos e conhecimentos compartilhados comigo este trabalho não teria sido possível.

A todos os colegas de turma que de alguma forma fizeram parte desta caminhada.

RESUMO

STURION, L. H. C. **Investigação sobre métodos de rejuvenescimento de ligas metálicas amorfas e comparação de sua eficácia na liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$** . 2021. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2021.

Ligas metálicas amorfas são aquelas que possuem estrutura atômica desordenada, cujos átomos ocupam posições randômicas, em contraposição aos metais cristalinos, cuja estrutura tem simetria translacional, com os átomos arranjados de maneira regular e periódica. Muito embora esta classe de materiais possua propriedades interessantes, como altos valores de dureza e tensão de escoamento, boa resistência à abrasão e corrosão dentre outras, sua aplicação em engenharia é limitada em função de sua intrínseca fragilidade, fruto de sua plasticidade limitada. Neste sentido, a compreensão acerca de técnicas de rejuvenescimento têm grande relevância, uma vez que podem aumentar a plasticidade destes materiais e, conseqüentemente, sua gama de aplicações. A partir destes pressupostos, propôs-se como objetivo do presente trabalho o estudo de técnicas selecionadas de rejuvenescimento de ligas metálicas amorfas e a comparação de resultados de sua aplicação encontrados para a liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$. Para tal, fez-se introdução inicial sobre bases teóricas a respeito das ligas metálicas amorfas e definiu-se o que é rejuvenescimento e quais são os indicadores de seu sucesso. Isso feito, definiu-se, com base na sua relevância e atualidade, cinco métodos de rejuvenescimento para serem abordados: (i) carregamento elastostático, (ii) torção em alta pressão, (iii) ciclagem térmica criogênica, (iv) irradiação iônica e (v) combinação de métodos, mais especificamente, de carregamento elastostático com ciclagem térmica criogênica. A execução e sucesso destas técnicas em rejuvenescer ligas metálicas amorfas foram demonstrados. Realizou-se análise comparativa destes métodos quando aplicados à liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, sendo os resultados organizados em tabela que demonstra a variação percentual da entalpia de relaxação (ΔH_{rel}), módulo de Young (E), dureza (H) e deformação de fratura em compressão (ϵ) em relação a cada método de rejuvenescimento, constatando-se o sucesso do rejuvenescimento para esta liga. Conclui-se que todas as técnicas conseguiram rejuvenescer a liga escolhida, que a técnica de torção em alta pressão teve a melhor relação percentual para as técnicas mecânicas, que a irradiação iônica teve resultados interessantes, mas que sua aplicação é difícil além da escala laboratorial e que a combinação de técnicas de carregamento elastostático e ciclagem térmica criogênica é a mais promissora, tanto em termos de resultados quanto em termos práticos.

Palavras-chave: Ligas metálicas amorfas. Vidros metálicos. Rejuvenescimento de ligas. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

STURION, L. H. C. **Investigation about rejuvenation methods on amorphous metallic alloys and comparison of their efficiency on the $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ alloy** . 2021. 63 p. Undergraduate thesis (Bachelor of Science on Materials Engineering) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2021.

Amorphous metallic alloys are alloys that have disordered atomic structure, whose atoms occupy random positions in contrast with crystalline metals, whose structure possesses translational symmetry, meaning their atoms are arranged in a regular and periodic manner. Even though this type of material has interesting properties, like high values of hardness and yield strength, good resistance to abrasion and corrosion, among others, their applications in engineering are limited because of their intrinsic fragility due to their limited plasticity, caused by a highly localized deformation behavior. In this sense, the better understanding of rejuvenation techniques is highly relevant, since they are able to enhance the plasticity of these materials and, consequently, their scope of applications. From these assumptions, it is proposed as the objective of the present work the study of selected rejuvenation techniques for amorphous metallic alloys and the comparison of the results found for their application on the $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ alloy. For that purpose, an initial introduction on the theoretical basis about amorphous metallic alloys is made and it was defined what is rejuvenation and what are the indicators of its success. That being done, it was defined, based on their relevance and up-to-dateness, five rejuvenation methods to talk about: (i) elastostatic loading, (ii) high-pressure torsion, (iii) cryogenic thermal cycling, (iv) ionic irradiation and (v) the combination of method, more specifically, elastostatic loading with cryogenic thermal cycling. The execution of these techniques and their success in rejuvenation amorphous metallic alloys were demonstrated. A comparative analysis of these methods when applied to the $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ alloy was done, and results were then organized on a table that demonstrates the percentual variation of relaxation enthalpy (ΔH_{rel}), Young's modulus (E), hardness (H) and compressive strain (ϵ) in regard to each rejuvenation method applied to the selected alloy. It was concluded that all techniques were able to rejuvenate the selected alloy, that high-pressure torsion had the best percentual results of all mechanical techniques, that ionic irradiation had interesting results but that its a practical use is limited beyond the laboratory and that the combination of elastostatic loading with cryogenic thermal cycling is the most promising one both in terms of results and practicality.

Keywords: Amorphous Metallic Alloys. Metallic Glasses. Alloy Rejuvenation. Mechanical Properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema representativo do método do Coquilhamento, com o cadinho envolto por espira e molde de cobre.....	16
Figura 2 – Em (a) desenho da câmara de fusão a arco voltaico em corte e, em (b), desenho esquematizado da bacia de vazamento e coquilha.....	16
Figura 3 – Ilustração do aparelho de melt-spinning para produção de fitas de ligas metálicas amorfas.....	18
Figura 4 – Exemplo de curva de DSC de liga metálica amorfa.....	19
Figura 5 – Esquema de nanoindentação usando indentador piramidal de Berkovich, onde (A) é uma representação esquemática do ensaio e (B) exemplo de curva de carga por profundidade resultante do mesmo.....	20
Figura 6 – Em (a), curva hipotética de variação de volume específico por temperatura no resfriamento de material cristalino e amorfo e, em (b), curvas de DSC com três comportamentos diferentes.....	23
Figura 7 – Regiões presentes na estrutura de ligas metálicas amorfas.....	24
Figura 8 – Mecanismos de deformação em metais cristalinos e amorfos.....	25
Figura 9 – Correlação entalpia de relaxação com fragilidade de líquido para diversas ligas, onde: #1 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, #2 e #9 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, #3 $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$, #4 $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}Au_3$, #5 $La_{55}Ni_{20}Al_{25}$, #6 $La_{55}Ni_{10}Al_{35}$, #7 $Zr_{46.5}Cu_{45}Al_7Ti_{1.5}$, #8 $Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al_{10}$, #10 $Pd_{38}Ni_{40}P_{22}$, #11 $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$, #12 $Zr_{50}Cu_{50}$, #13 $Zr_{43}Cu_{57}$ e #14 $Zr_{35}Cu_{65}$	29
Figura 10 – Fluxograma do método de pesquisa.....	32
Figura 11 – Deformação em função do tempo medida durante o carregamento de 95% de σ_y para a liga $Ni_{62}Nb_{38}$. A deformação total possui as componentes elástica (ϵE), anelástica (ϵA), e viscoelástica.....	34
Figura 12 – Termogramas da liga $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27.5}Cu_{7.5}$ como recebidas e com diferentes níveis de compressão elastostática onde, em (a), DSC das amostras como recebidas e com diferentes níveis de compressão elastostática, com curvas da entalpia de relaxação aumentadas no detalhe e em (b), entalpia de relaxação.....	35
Figura 13 – Dados comparativos da liga $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27.5}Cu_{7.5}$ em amostras com	

compressão elastostática e como recebida em medidas de (a) densidade e em (b) tensão de escoamento.....	36
Figura 14 – Representação esquemática do ensaio HPT.....	37
Figura 15 – Liga $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, onde em (a), curva de carga x profundidade da microindentação para todas as amostras com inset demonstrando os fenômenos de <i>pop-in</i> ; em (b) imagem <i>SPM</i> da indentação da amostra N=0, em (c) de N=10, em (d) de N=50 e em (e) de N=50 após recozimento a 673K por 1h.....	38
Figura 16 – Módulo elástico (E) e dureza (H) em função do número de rotações para a liga $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$. O quadrado e o círculo vazio representam, respectivamente, E e H de amostras em N=50 recozidas a 673K por 1h.....	39
Figura 17 – Entalpia de relaxação em relação ao número de rotações para a liga $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$. O <i>inset</i> contém a curva de N=50.....	40
Figura 18 – Aparato de Ciclagem Térmica Criogênica.....	41
Figura 19 – Em (a), densidade dos defeitos (representada por λ) e seu volume (representado por d) no material como recebido e em (b), após rejuvenescimento térmico.....	42
Figura 20 – Liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ onde, em (a) curva tensão-deformação de ensaio de compressão, mostrando aumento de plasticidade e diminuição de tensão de escoamento; (b) DRX antes e depois do tratamento, mostrando amorfização; e em (c) e (d) aumento do número de bandas de cisalhamento após 30 ciclos.....	43
Figura 21 – Em (a) Curva de DSC amostras cilíndricas de $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ antes de após ciclos de rejuvenescimento térmico e em (b) o cálculo de ΔH_{rel}	44
Figura 22 – Liga $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ onde, em (a), dureza em função da profundidade da indentação e, em (b) o módulo de Young em função da profundidade. Resultados para amostra não irradiada, irradiada a temperatura ambiente (RT) e a 200°C.....	47
Figura 23 – DSC das amostras da liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, como recebida (A00), somente com resfriamento criogênico de 30 ciclos (A30), somente com compressão elastostática de 15% (B15) e com os métodos combinados (AB) e seus respectivos valores de entalpia de relaxação.....	49
Figura 24 – Em (a) entalpia das amostras da liga $Ce_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_8Co_2$ em diferentes estados e, em (b), entalpia relativa das amostras subtraindo H_c	50

Figura 25 – DSC das amostras da liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ como recebida (A00) e com compressão elastostática de 5%, 10%, 15% e 20% de σ_y (B05, B10, B15 e B20) e seus respectivos valores de entalpia de relaxação.....	52
Figura 26 – Curva tensão x deformação de engenharia em compressão elastostática para a liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$. O inset mostra o padrão serrilhado nas amostras E00 e E20.....	53
Figura 27 – Em (a), curva carga-profundidade para a liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ com a amostra como recebida e deformadas por HPT, com o <i>inset</i> destacando o fenômeno de pop-in, em (b) imagem SPM da liga Zr55 como recebida e em (c) imagem SPM da liga deformada por 50 rotações.....	54
Figura 28 – Resultados de dureza em ensaio de nanoindentação em função da dose de dano.....	55
Figura 29 – Em (a), curva de carga em função da profundidade em ensaio de nanoindentação para a liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ e, em (b), a ampliação do detalhe em (a) com marcação dos fenômenos de <i>pop-in</i>	56

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

BMG	<i>Bulk Metallic Glasses</i>
CTC	Ciclagem térmica criogênica
DRX	Difração de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
HPT	<i>High-Pressure Torsion</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MRO	<i>Medium Range Order</i>
SEM	<i>Scanning Eletronic Microscopy</i>
SPD	<i>Severe plastic deformation</i>
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
SRO	<i>Short Range Order</i>
STZ	<i>Shear transformation zone</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	JUSTIFICATIVA.....	13
1.2	OBJETIVOS.....	13
1.2.1	Objetivo Geral	13
1.2.2	Objetivos Específicos.....	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
2.1	PROCESSAMENTO DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS	15
2.1.1	Coquilhamento.....	15
2.1.2	<i>Melt-spinning</i>	17
2.2	CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS	18
2.3	SOLIDIFICAÇÃO E AMORFIZAÇÃO DE METAIS.....	22
2.4	ESTRUTURA E DEFORMAÇÃO EM LIGAS METÁLICAS AMORFAS....	24
2.5	REJUVENESCIMENTO DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS E SEUS INDICADORES	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1	MÉTODOS DE REJUVENESCIMENTO.....	33
4.1.1	Compressão Elastostática.....	33
4.1.2	Torção em Alta Pressão (HPT).....	36
4.1.3	Ciclagem Térmica Criogênica (DTC)	40
4.1.4	Irradiação iônica.....	45
4.1.5	Combinação de métodos	48
4.2	ANÁLISE COMPARATIVA NA LIGA $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$	51
5	CONCLUSÃO	60
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
	REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

As ligas metálicas amorfas vêm chamando atenção de pesquisadores a alguns anos por possuírem características estruturais interessantes – como ausência de contornos de grão e discordâncias – o que abre as portas para a possibilidade de obtenção de propriedades mecânicas e de corrosão próximas às máximas teóricas, bem como outras propriedades (e.g. magnéticas) interessantes (RAO, 2009, p.212). Dentre as propriedades, os vidros metálicos se distinguem por apresentar resistência mecânica muito alta, alto limite de elasticidade e resistência à corrosão e abrasão (RAO, 2009, p.216).

Contudo, existem severas restrições à aplicação destes materiais em situações de esforços mecânicos em virtude da pouca plasticidade deles, fruto da maneira como estes se deformam e do fenômeno de *strain softening*, o que facilita falhas catastróficas.

Por estes motivos, estudos acerca da melhoria das propriedades mecânicas destas ligas, principalmente no que tange ao seu aumento de plasticidade, tem ganhando relevância na última década. Dentre estes estudos, destacam-se aqueles que pretendem modificar as propriedades desta classe de material através do seu rejuvenescimento.

Assim sendo, propõe-se no presente trabalho o estudo de métodos de rejuvenescimento de vidros metálicos. Para tal, é realizada inicialmente uma revisão teórica sobre a fabricação de ligas metálicas amorfas, sua solidificação e amorfização, métodos de processamento e caracterização para após definir a estrutura e o mecanismo de deformação desta classe de material, finalizando com a definição do que é rejuvenescimento e quais são seus indicadores de sucesso, bem como sua relação com a modificação de propriedades.

Lançadas estas bases teóricas, utilizou-se as informações pesquisadas para selecionar as técnicas de rejuvenescimento a serem estudadas com base em duas premissas, aquelas julgadas como as mais relevantes e promissoras e que, ao mesmo tempo, possuíssem uma liga de mesma composição - $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ - para comparação de resultados.

Após o levantamento teórico destes métodos, onde foram expostos seus fundamentos e resultados obtidos de seus indicadores de sucesso no rejuvenescimento em diversas ligas, realizou-se análise comparativa dos resultados

das técnicas selecionadas para a liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, onde foi possível visualizar as técnicas mais bem sucedidas de acordo com as modificações realizadas nas propriedades analisadas e possibilidades de aplicação em vidros metálicos maciços.

1.1 JUSTIFICATIVA

Devido as ligas amorfas mostrarem essa reduzida plasticidade macroscópica, e com isso grande tendência à falhas catastróficas em temperatura ambiente, a possibilidade de seu uso em aplicações de engenharia é reduzida. Neste sentido, a compreensão acerca de técnicas de rejuvenescimento neste tipo de material se faz necessária pois, através delas, pode-se aumentar a plasticidade e permitir maior gama de aplicações. Como existem diversas opções para o rejuvenescimento, uma comparação entre essas técnicas, bem como suas combinações, é de grande interesse para revelar vias de rejuvenescimento mais eficientes.

1.2 OBJETIVOS

Com o presente trabalho, busca-se atingir os seguintes objetivos, gerais e específicos, conforme dispostos nos tópicos a seguir.

1.2.1 Objetivos Gerais

Estudo das bases teóricas para a compreensão da amorfização, deformação e rejuvenescimento em ligas metálicas amorfas com o intuito de analisar algumas das diversas técnicas que vem sendo desenvolvidas na última década e julgadas como as mais promissoras em rejuvenescer as ligas metálicas amorfas

1.2.2 Objetivos Específicos

- Expor os fundamentos teóricos de solidificação e amorfização de ligas metálicas amorfas;
- Discorrer sobre o rejuvenescimento de ligas metálicas amorfas e seus indicadores;

- Levantar por meio de pesquisa teórica os métodos mais relevantes atualmente de rejuvenescimento de ligas metálicas amorfas;
- Analisar o efeito da combinação de métodos de rejuvenescimento e seus resultados;
- Comparar os efeitos das técnicas de rejuvenescimento selecionadas na liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Considerando as peculiaridades das ligas metálicas amorfas em relação aos materiais cristalinos convencionais, se faz especialmente necessário desenvolver referencial teórico que lance as premissas básicas acerca desta classe de materiais para que o trabalho seja compreendido.

Neste tópico serão expostos os princípios fundamentais acerca da solidificação e amorfização de metais, as principais técnicas de processamento e caracterização usadas nas ligas metálicas amorfas, os fundamentos sobre a estrutura e deformação plástica de metais amorfos/vítreos e, por fim, serão tecidas algumas linhas sobre o rejuvenescimento destas ligas.

Com isto, estarão lançadas as bases que permitirão a compreensão a respeito das técnicas de rejuvenescimento selecionadas que serão abordadas nos resultados e discussão.

2.1 PROCESSAMENTO DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS

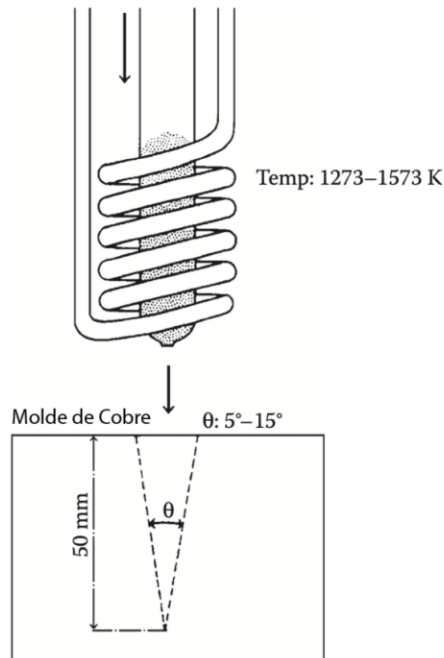
Um dos meios para que se obtenha a amorfização de uma liga metálica é pela impressão de altas taxas de resfriamento durante a solidificação. As técnicas usadas para permitir tal processamento usadas na literatura pesquisada são o objeto deste tópico.

2.1.1 Coquilhamento

Os métodos de coquilhamento são muito comuns para a formação de ligas metálicas amorfas, tendo sido os mais utilizados na literatura pesquisada.

Copper-mold casting é possivelmente o mais método de coquilhamento mais comum para a amorfização de ligas metálicas. Em síntese, os metais puros ou ligas já preparadas são colocados dentro de um cadinho de quartzo, e são fundidos por meio de uma bobina de indução posicionada ao redor deste aparato para, posteriormente, serem ejetados em um molde de cobre resfriado a água, conforme figura 1 (SURYANARAYANA, C.; INOUE, 2018, p. 153).

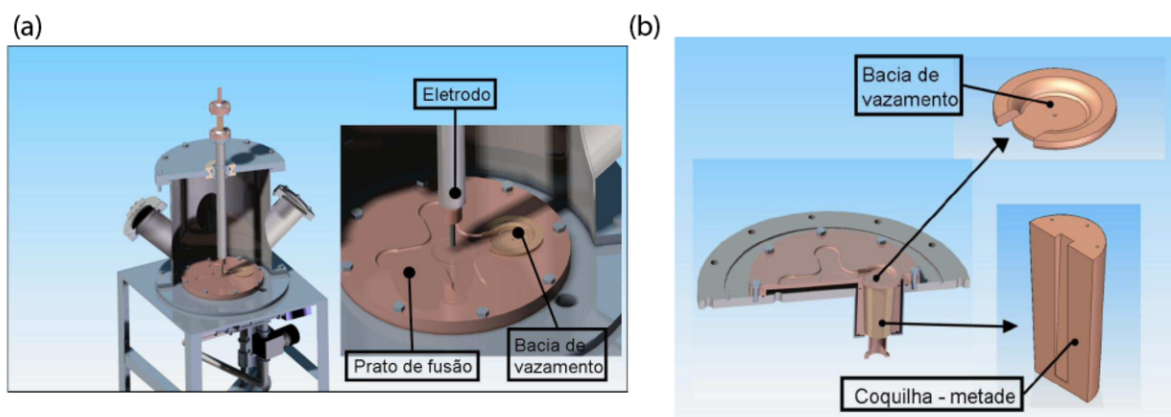
Figura 1 – Esquema representativo do método do Coquilhamento, com o cadinho envolto por espira e molde de cobre.



Fonte: Adaptado de SURYANARAYANA, C.; INOUE, 2018, p. 153

Outro método popular de coquilhamento é o *suction casting*. Seu funcionamento tem como base o princípio de sugar a liga liquefeita na câmara para dentro do molde através do uso da diferença de pressão entre os dois. O diagrama deste método está esquematizado na figura 2.

Figura 2 – Em (a) desenho da câmara de fusão a arco voltaico em corte e, em (b), desenho esquematizado da bacia de vazamento e coquilha.



Fonte: Adaptado de DEO, 2011, p.63

Em síntese, o aparato consiste de duas partes, uma câmara superior onde o lingote é fundido por arco voltaico e uma câmara inferior, onde ocorre o depósito do metal liquefeito no molde de cobre. As duas câmaras são conectadas por um orifício e a base do molde é conectada à uma fonte de vácuo que, quando liberada, causa a pressão diferencial que impele rapidamente o metal líquido para dentro do molde, onde será solidificado com taxas de até 10^3 K/s. Este método utiliza geralmente uma base de fundição resfriada à água (SURYANARAYANA, C.; INOUE, 2018, p. 156).

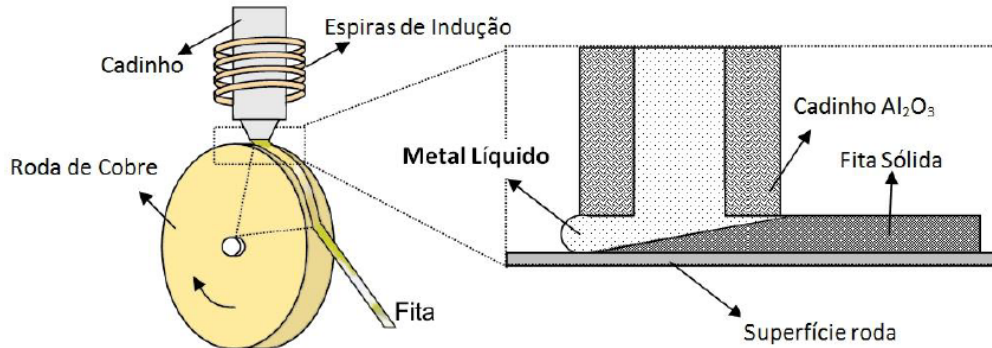
Outro método variante dos métodos de coquilhamento é aquele conhecido como *tilt-casting*. Este método, em resumo, consiste em verter a liga fundida através de uma angulação em um molde de cobre resfriado.

O benefício desta técnica reside no fato de que o fluxo de metal para o molde é pouco turbulento, fluindo como apenas uma grande gota. Isto posto, é apenas a parte mais limpa do metal que preenche o molde, pois as possíveis impurezas presentes permanecem na superfície do lingote derretido e partes não suficientemente aquecidas que estão em contato com a base de fundição ali permanecem, não participando da formação das amostras (SOINILA, E., et. al., 2011, p.3). Assim, este método é muito útil em formar espécimes com história térmica mais uniforme e consistente, com menos inclusões e virtualmente nenhuma porosidade (SOINILA, E., et. al., 2011, p.3).

2.1.2 *Melt-spinning*

Por fim, outra via de processamento para obtenção de ligas metálicas amorfas é por meio de fusão no forno *melt-spinning*. Este processo, relativamente comum, também consegue imprimir altas taxas de resfriamento na liga metálica, permitindo a obtenção de amostras na forma de fitas finas, com espessura de algumas dezenas de microns. O processo encontra-se esquematizado na figura 3.

Figura 3 – Ilustração do aparelho de melt-spinning para produção de fitas de ligas metálicas amorfas.



Fonte: MENDES, 2013, p. 56.

A técnica consiste em fundir o metal num cadinho – geralmente de quartzo revestido internamente com Nitreto de Boro (BN) – por meio de aquecimento realizado por uma bobina de indução e, na sequência, ejetar o fundido em uma roda de cobre – que age como substrato – girando a alta velocidade (MENDES, 2013, p. 55). Este processo consegue imprimir taxa de resfriamento de 10^4 a 10^6 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$, o suficiente para amorfizar/vitrificar a liga metálica (SURYANARAYANA, C.; INOUE, 2018, p.22).

2.2 CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS

Existe uma série de técnicas para caracterização das ligas metálicas amorfas. Algumas tem como objetivo verificar a sua amorfização, após a utilização de uma das técnicas de processamento já discorridas, outras, tem como escopo a verificação de sua estrutura, ou a medição de algumas propriedades. Neste tópico, serão abordadas as técnicas de caracterização utilizadas em ligas metálicas amorfas recorrentes na literatura utilizada para o presente trabalho.

A primeira delas, e mais comum, é a Difração de raios X (DRX). A utilização desta técnica neste tipo de liga tem como objetivo a verificação do sucesso da técnica de processamento utilizada em amorfizar a liga.

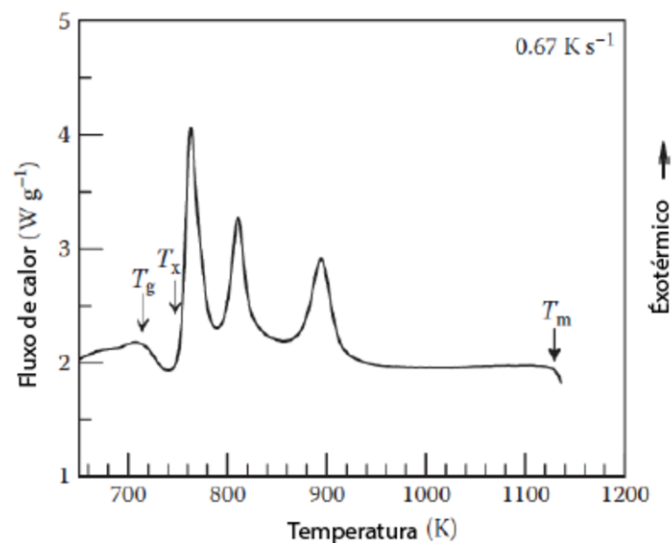
Este método de análise utiliza o princípio da Lei de Bragg da difração. Assim, por meio do ângulo de difração dos raios X em sua estrutura é possível encontrar a distância entre planos atômicas de um material, sendo possível determinar o arranjo de suas células unitárias. Portanto, caso se tenha um material amorfo, os picos

referentes aos ângulos de difração não serão bem definidos, mas apenas halos difusos.

Já a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é um método de análise térmica onde uma amostra e um material de referência são colocados em cadinhos separados e submetidos à um programa de aquecimento/resfriamento sendo medida a diferença de fluxo de calor entre ambos (HOLLER, 2007, p. 914).

Quando existem mudanças de estado físico, estas são mostradas no gráfico resultado do DSC como picos (transições de primeira ordem) ou inflexões (transições de segunda ordem) e, como estas variações de energia são dadas em função da temperatura da amostra, pode-se determinar as temperaturas características (principalmente T_g e T_x) pelo método das tangentes. Estas curvas permitem, ainda, que se calcule a entalpia de relaxação do material (ΔH_{rel}), parâmetro de grande importância para verificação do rejuvenescimento almejado (SONG, et. al., 2018, p. 843). Um exemplo de curva está na figura 4.

Figura 4 – Exemplo de curva de DSC de liga metálica amorfa.



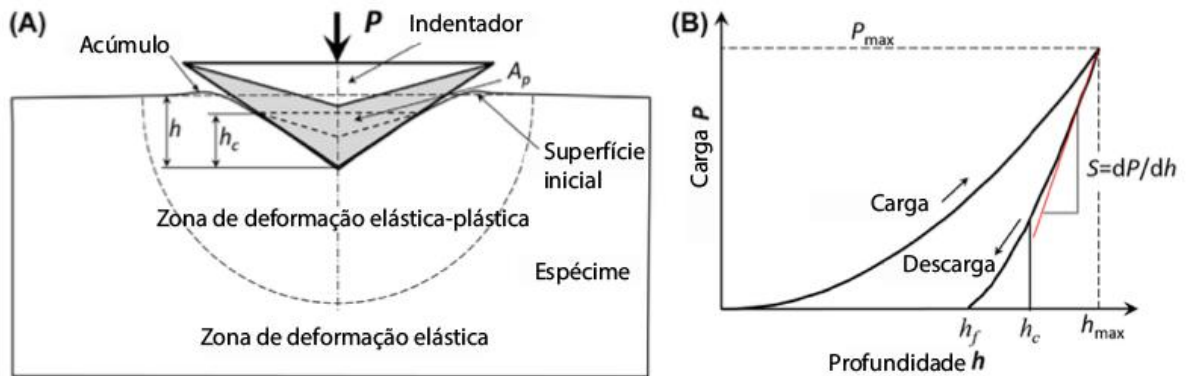
Fonte: SURYANARAYANA, INOUE, 2018, p.177.

Outra maneira de caracterização de ligas metálicas amorfas é a Nanointendação. Esta é uma técnica utilizada principalmente para medir as propriedades mecânicas de materiais nanoestruturados, filmes finos e camadas superficiais. Para as ligas metálicas amorfas, esta técnica é utilizada principalmente para medir a dureza e o módulo de elasticidade e seu uso é preferencial em relação a técnicas mais comuns – como o ensaio de tração/compressão – pois não somente

este tipo de material tem uma fragilidade intrínseca que prejudica este tipo de ensaio mas também, normalmente, o formato das amostras – fitas finas ou cilindros de diâmetro e comprimento na ordem milimétrica – não permite o seu uso.

A técnica pode usar vários tipos de indentadores, mas os mais comuns são o *Berkovich* e cilíndrico de base chata. Na figura 5, pode-se observar o esquema do ensaio de nanoindentação usando indentador de *Berkovich*.

Figura 5 – Esquema de nanoindentação usando indentador piramidal de Berkovich, onde (A) é uma representação esquemática do ensaio e (B) exemplo de curva de carga por profundidade resultante do mesmo.



Fonte: HU, 2017, p. 168.

Para a medição do módulo de elasticidade (E) e da dureza (H), utiliza-se o método de *Oliver-Pharr* por meio da equação (1), que é válida para todos os indentadores axialmente simétricos (HU, 2017, p. 169).

$$\frac{dP}{dh} = 2E_r \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} \quad (1)$$

Na equação (1), P é a carga, h é o deslocamento, E_r é o módulo de elasticidade reduzido e A_c é a área de contato do indentador.

A área de contato (A_c) varia para cada indentador e é calculada em função da profundidade de contato (h_c), sendo que para o indentador de *Berkovich* usado no exemplo, a mesma pode ser calculada de acordo com a equação (2) (ALLAIN; ECHEVERRY-RENDÓN, 2018, p. 315).

$$A_c = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta \approx 24,5h_c^2 \quad (2)$$

Por sua vez, a profundidade de contato – aquela correspondente a profundidade onde há contato do indentador sem a recuperação elástica final – pode ser medida pela equação (3) (ALLAIN; ECHEVERRY-RENDÓN, 2018, p. 315).

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \left(\frac{P_{max}}{S} \right) \quad (3)$$

Onde h_{max} é a profundidade máxima, P_{max} é a carga máxima, ε é um fator de correção cujo valor para um indentador de *Berkovich* é 0,75 e S é a rigidez (*stiffness*), dada por dP/dh (ALLAIN; ECHEVERRY-RENDÓN, 2018, p. 315).

Pela combinação das equações (2) de (3) pode-se calcular A_c e, colocando a equação (1) em função de E_r , é possível obter o módulo de Young reduzido. Ainda, considerando que a dureza (H) é a razão entre a carga e a área de indentação, pode-se usar os dados já obtidos na equação (4) para obter o valor de tal propriedade (ALLAIN; ECHEVERRY-RENDÓN, 2018, p. 317)

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} = \frac{P_{max}}{24,5h_c^2} \quad (4)$$

Por fim, temos as técnicas de microscopia, sendo que as mais usadas são a Microscopia eletrônica de varredura (MEV ou *SEM*), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a Microscopia de Varredura por Sonda (*Scanning Probe Microscopy* – SPM).

A MEV tem grande relevância na análise da microestrutura e composição de materiais. Nesta técnica, um feixe de elétrons interage com o material, gerando uma série de radiações que podem ser detectadas para diferentes finalidades, desde a formação de uma imagem topográfica (elétrons secundários) até análises químicas (detectores de raios X) (MALISKA, 2018, p. 4). Além desta versatilidade, esta técnica tem outra vantagem em relação às demais técnicas de microscopia como a de transmissão (MET) já que a preparação das amostras é menos complexa. Já na MET, amostras muito finas preparadas anteriormente são transpassadas por feixe de elétrons, gerando imagens bidimensionais que são uma projeção da espessura da amostra, que permitem a análise microestrutural e composicional das amostras.

MEV e SPM são normalmente utilizadas para observar o aspecto das amostras após ensaios mecânicos, com o objetivo de verificar a formação de bandas de cisalhamento, que são a forma de deformação na escala macro em ligas metálicas amorfas. A MET é usada para verificação da microestrutura amorfa e possíveis alterações da mesma, como a formação de nanocristais.

Expostas as formas de processamento e caracterização das ligas metálicas amorfas, é necessário agora que se compreenda como ocorre a sua solidificação e amorfização.

2.3 SOLIDIFICAÇÃO E AMORFIZAÇÃO DE METAIS

A configuração dos átomos em um sólido qualquer pode apresentar-se de três maneiras diferentes: cristalina, quasicristalina e amorfa. No cristal, os átomos estão arranjos de maneira periódica; em um quasicristal com uma ordem não periódica, com ausência de simetria translacional e, nos amorfos, sem periodicidade (translacional e rotacional), não existindo uma ordem de longo alcance (DEO, 2011, p.25).

Contudo, para tornar um material amorfo, algumas variáveis são relevantes, que podem ser intrínsecas ou de processo. Intrinsecamente, deve-se levar em consideração, principalmente, o tipo de ligações químicas existentes, a estrutura com a qual os átomos podem arranjar-se espacialmente e a composição química. Já em termos de processo, a principal variável é a taxa de resfriamento imposta ao material (MENDES, 2013, p.6).

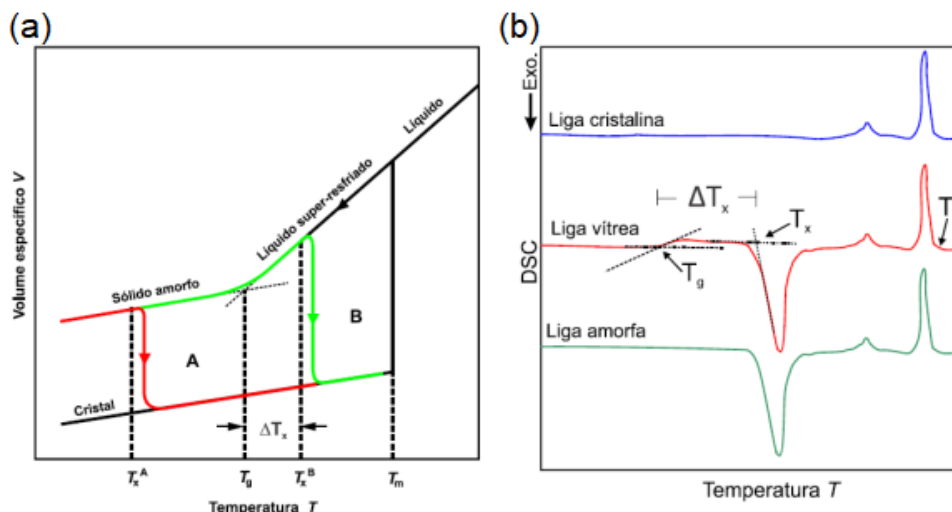
Como os metais possuem ligações atômicas não direcionais, o rearranjo dos átomos quando ocorre o resfriamento é rápido mesmo em condições de super-resfriamento. Assim, taxas muito altas de resfriamento precisam ser impostas, muitas vezes da ordem de $10^3 - 10^7$ K/s, para que ocorra a amorfização. A taxa mínima necessária para que ocorra a amorfização de uma liga é denominada “taxa crítica de resfriamento” (R_c) (SURYANARAYANA, INOUE, 2018, p.49).

Durante o resfriamento a altas taxas, a nucleação é suprimida e em certo instante ocorre o aumento da viscosidade do material que impede que os átomos comecem a se rearranjar imediatamente, tornando a estrutura metaestável, havendo a transição do estado líquido (super-resfriado) para o estado amorfo, como se observa na Figura 6.

A temperatura na qual isto ocorre é denominada de transição vítrea (T_g). A T_g pode ser observada na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) como uma mudança na inclinação da curva (transição de segunda ordem) em virtude da variação de calor específico (C_p) do material. Por outro lado, quando ocorre o aquecimento do material, haverá um instante no qual a energia dada aos átomos imprime aos mesmos uma vibração suficiente para que eles se reorganizem em estrutura cristalina. A temperatura na qual tal fenômeno ocorre é denominada temperatura de cristalização (T_x) (MENDES, 2013, p.7).

Muito embora não haja consenso na literatura, pode-se dizer que metais e ligas metálicas que, durante o aquecimento, apresentam T_g e T_x são denominados metais vítreos enquanto que aqueles nos quais a T_x ocorre em temperaturas inferiores à T_g são denominados metais amorfos (DEO, 2011, p.31). Além de T_g e T_x , a temperatura de fusão (T_m) e *liquidus* (T_l) também são relevantes no estudo. Podemos ver a diferença entre estas temperaturas, bem como a sua posição, no resfriamento de materiais na Figura 6.

Figura 6 – Em (a), curva hipotética de variação de volume específico por temperatura no resfriamento de material cristalino e amorfo e, em (b), curvas de DSC com três comportamentos diferentes.



Fonte: MENDES, 2013, p.8

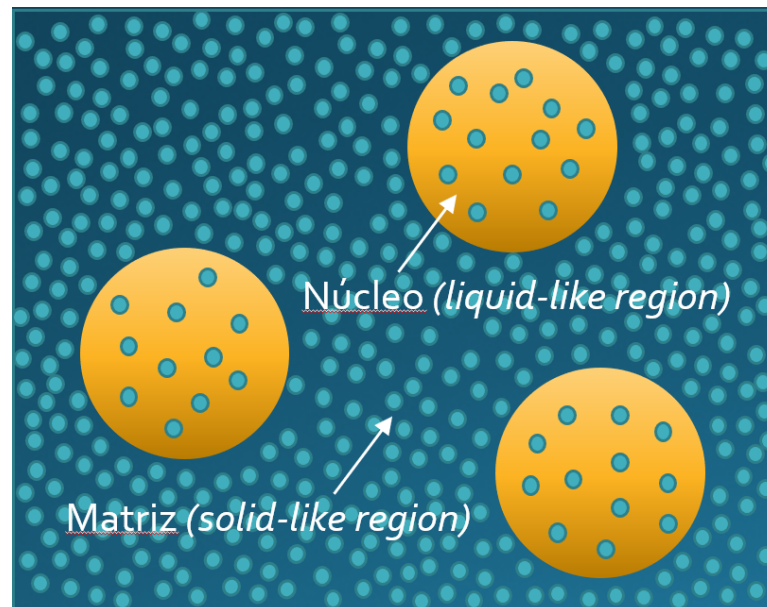
Compreendidos os fundamentos do mecanismo de amorfização de metais, cabe agora explicar a estrutura e deformação destas ligas.

2.4 ESTRUTURA E DEFORMAÇÃO EM LIGAS METÁLICAS AMORFAS

A estrutura de ligas metálicas amorfas difere bastante das ligas cristalinas. Enquanto nas ligas convencionais cristalinas os átomos estão organizados em célula unitárias, com periodicidade definida, o mesmo não ocorre naquelas ligas.

Atualmente, entende-se que as ligas metálicas amorfas são intrinsecamente heterogêneas na disposição atômica, possuindo dois tipos de regiões: os “núcleos” com maior volume livre (*liquid-like region*), também chamados de defeitos, e regiões mais amplas, como uma “matriz”, mas com menor volume livre (*solid-like region*) e com os átomos melhor distribuídos, conforme figura 7.

Figura 7 – Regiões presentes na estrutura de ligas metálicas amorfas.



Fonte: Adaptado de GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, 2018, p.144.

As deformações ocorridas nos núcleos são não-afins – aquelas que não podem ser descritas por uma transformação afim e, assim, sua deformação quando há o deslocamento atômico é desproporcional à deformação macroscópica - e estes, por terem estrutura menos compacta, tem menor módulo de Young e maior coeficiente de expansão térmica (GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji., 2018, p. 143). Entende-se por volume livre todo aquele volume existente entre os átomos, fruto do empacotamento desordenado ocorrido em função do super-resfriamento do metal líquido, conforme figura 7 (PARK, 2015, p.64).

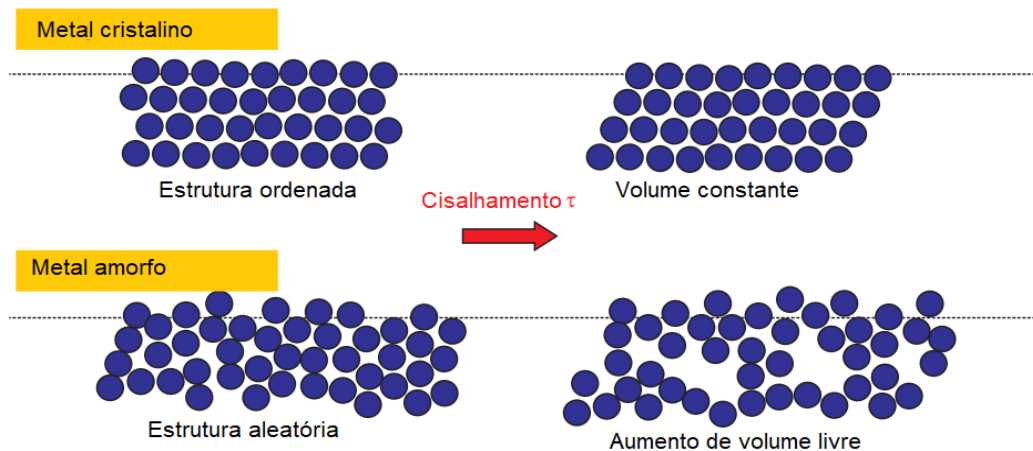
A deformação em ligas metálicas amorfas, contudo, ocorre de maneira diversa

do que nos metais cristalinos. Para que se compreenda esta deformação, é necessário um entendimento sobre o funcionamento das bandas de cisalhamento, pois estas são as principais responsáveis pela plasticidade e falha em temperatura ambiente.

Quando materiais cristalinos sofrem tensões cisalhantes, seu volume acaba se mantendo o mesmo em virtude da periodicidade dos átomos nos planos de deslizamento. Esta periodicidade provê posições atômicas idênticas aos átomos que se movimentam na estrutura por este mecanismo. Por outro lado, ligas metálicas amorfas, como visto, não possuem tal periodicidade e, desta forma, conforme sofrem tensões de cisalhamento, se deformam e acabam por aumentar localmente o volume livre, criando vazios. Como resultado disto, discordâncias e bandas de cisalhamento se formam em materiais cristalinos e amorfos, respectivamente (PARK, 2015, p.62).

Estes mecanismos podem ser observados na Figura 8, adaptada de PARK (2015, p.63).

Figura 8 – Mecanismos de deformação em metais cristalinos e amorfos.



Fonte: Adaptado de PARK, 2015, p.2

Baseado nestes princípios, um modelo que explica a deformação plástica em metais amorfos foi proposto. Este modelo envolve as zonas de transformação de cisalhamento (*Shear Transformation Zones* – STZs). Estas zonas são *clusters* de átomos que sofrem uma distorção inelástica de uma configuração menos para uma mais energética (e com mais volume) o que gera redistribuição de tensão e deformação na região (PARK, 2015, p.66).

Desta maneira, aqueles núcleos e heterogeneidades estruturais que possuem maior volume livre são também os sítios preferenciais para a presença de STZs. De

fato, quanto menos compacta for a estrutura atômica e maior for a presença de volume livre, maior a tendência à formação de STZs (GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji., 2018, p. 144).

Conforme o metal amorfo sofre os esforços de cisalhamento, ocorre uma acumulação local de deformações nestas STZs, através do aumento e redistribuição do volume livre local. Ao atingir um valor crítico de tensão, ocorre a deformação macroscópica manifestada através da nucleação de uma banda de cisalhamento. A nucleação de uma banda de cisalhamento, então, é a união destes volumes livres induzidos por deformação (PARK, 2015, p. 67).

Pode-se dizer, então, que as STZs aparecem, preferencialmente, em regiões “macias” com maior volume livre e, conforme ocorre o carregamento do material, evoluem para bandas de cisalhamento (GUO, et. al., 2019, p. 317).

Assim, enquanto em metais cristalinos a movimentação de discordâncias (escorregamento) ocorre em planos e direções preferenciais através do rearranjo atômico - que, quando ocorre sucessivamente, possibilita a interação entre as discordâncias aumentando a densidade delas e a interação entre elas, criando o denominado empilhamento, o que permite o endurecimento do metal (trabalho a frio) - nas ligas metálicas amorfas tal situação é diversa. Nestas, a deformação plástica ocorre em regiões localizadas (heterogeneidades estruturais) por meio da acumulação de bandas de cisalhamento, o que gera aumento de temperatura nestas regiões, diminuindo a viscosidade na região das bandas, criando o efeito de *strain softening* (enfraquecimento por deformação), que resulta em falha catastrófica pela propagação da banda (PARK, 2015, p.68). É justamente este *strain softening* que torna estas ligas inadequadas à aplicações estruturais, já que há tendência à fratura catastrófica nos planos destas bandas de cisalhamento, principalmente em tração.

Portanto, fica evidente que para que se alcance o aumento de plasticidade em uma liga metálica amorfa – o que permitiria a ampliação das aplicações desta classe de material – há a necessidade de que ocorra aumento de volume livre em sua estrutura. A razão disto é que, quanto mais volume livre, mais bandas de cisalhamento podem se nuclear, o que leva a uma distribuição mais homogênea da deformação plástica, evitando o fenômeno de *strain softening* e, conseqüentemente, retardando a falha (PARK, 2015, p.68).

Neste sentido, várias técnicas já foram empregadas que visavam tanto alterar o material em sua composição/microestrutura, como modificação estrutural,

otimização de ligas e compósitos de microestrutura cristalina/amorfa como exemplificados por BU et. al. (2016, p.1) e DU et. al. (2020). Outra possibilidade é o reprocessamento do material já amorfizado, como compressão elastostática, irradiação iônica e torsão em alta pressão (*high-pressure torsion*) conforme enumeram SONG et. al. (2018, p. 840) e PRIEZJEV, Nikolai V (2019, p. 131). Estas técnicas, que visam levar o material para um estado energético maior – em oposição à sua tendência natural – tanto por vias mecânicas quanto térmicas, são denominados como rejuvenescimento (GUO et. al., 2019, p.314).

2.5 REJUVENESCIMENTO DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS E SEUS INDICADORES

O rejuvenescimento de uma liga metálica amorfa pode ser definido como uma espécie de excitação estrutural com o objetivo de trazer o material a um estado de maior energia interna e conseqüentemente maior volume livre sem, contudo, que haja a formação de fases cristalinas na microestrutura (SAMAVATIAN et. al., 2019, p. 218).

O rejuvenescimento vem em oposição à relaxação estrutural no que diz respeito ao seu comportamento em relação ao volume livre do material. A relaxação, em síntese, é a mobilidade dos elementos que constituem determinado material amorfo em virtude das diferenças de densidade e viscosidade existentes na microestrutura. Como durante o resfriamento de uma liga metálica amorfa esta permanece com volume livre em excesso que é distribuído aleatoriamente no líquido super-resfriado – e de acordo com a teoria de Cohen e Turnbull, como este excesso é localizado em regiões onde o número de coordenação é menor – a relaxação ocorre nestas localidades para equilibrar o número de coordenação nestas regiões (MENDES, 2013, p.63). A relaxação estrutural pode ser ativada energeticamente, com o fornecimento de calor como no recozimento, ou com o tempo, sendo então conhecida como envelhecimento natural.

Sabe-se que o comportamento em rejuvenescimento de um vidro metálico depende primordialmente de suas características estruturais, em especial sua heterogeneidade química, sua distribuição de volume livre e os domínios de tensão internos (*internal stress domains*) (UTIARAHMAN et. al., 2020, p. 3-4). Isto significa que, para que haja o rejuvenescimento de uma liga metálica amorfa, é necessário alteração em algum destes aspectos.

Estas mudanças no material podem ser medidas e verificadas por meio de diferentes formas, que são os indicadores de rejuvenescimento, cuja compreensão é vital para o entendimento do presente trabalho tendo em vista que são eles que irão indicar o sucesso de uma técnica de rejuvenescimento. Dentre estes, pode-se destacar a entalpia de relaxação, a dureza, o módulo de Young, a densidade, a tensão de escoamento, a deformação de fratura e as características dos eventos de *pop-in* em ensaios mecânicos de nanoindentação. Além disso, existem características físicas que podem ser observadas e são indícios do rejuvenescimento, como a aparência das bandas de cisalhamento do material.

Um dos principais indicadores de rejuvenescimento é o aumento do calor ou entalpia de relaxação (ΔH_{rel}). Quando materiais vítreos são aquecidos, estes tendem a sofrer relaxação de sua estrutura, indo de um estado termodinamicamente instável para um mais estável. Este processo gera um pico exotérmico de liberação de energia, que pode ser detectado por DSC, chamado entalpia de relaxação (KETOV, et. al., 2015, p.200). Existem alguns métodos de cálculo desta variação de entalpia, contudo, a mais comum é a integração do pico exotérmico obtido pelo DSC, resultando em um valor de J/mol ou J/g.

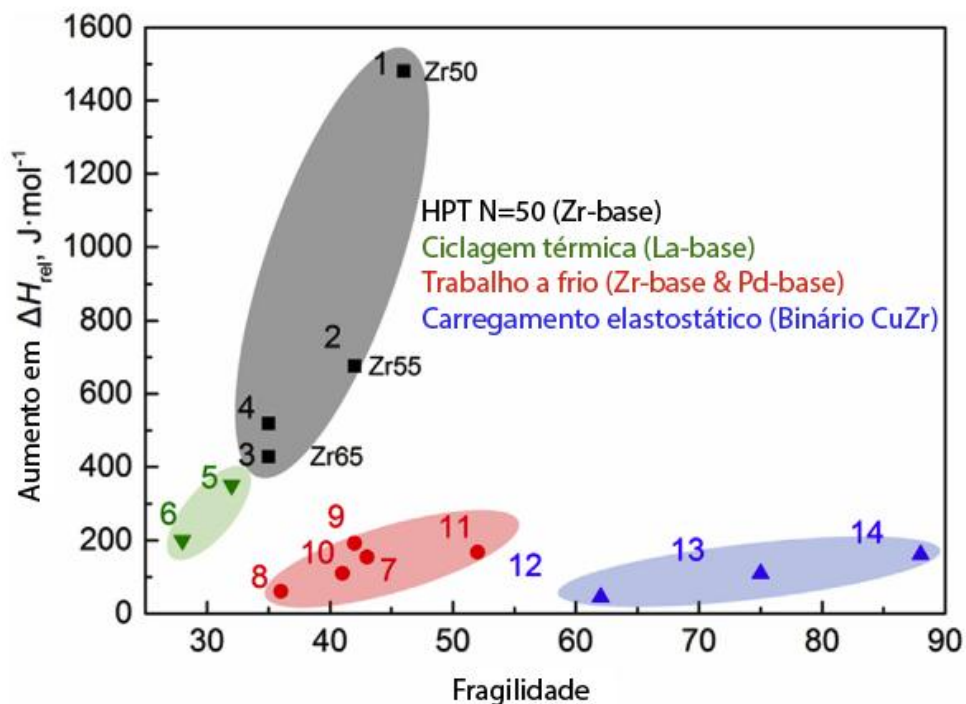
Isto é possível porque conforme a liga metálica amorfa é aquecida em um ensaio de calorimetria diferencial (DSC) ocorrerá momento no qual sua estrutura - que possui, como já mencionado, excesso de energia em razão do volume livre existente - irá ganhar energia suficiente para que os átomos tenham certa mobilidade e promovendo sua relaxação. Este fenômeno é de natureza exotérmica e, portanto, pode ser observado na calorimetria como uma transição de segunda ordem, vide figura 12a. Uma vez que, termodinamicamente, a entalpia é a integração da capacidade calorífica pela temperatura - justamente as variáveis do DSC - é possível realizar tal cálculo com os dados obtidos no ensaio, resultando no valor quantitativo da entalpia de relaxação.

Relacionado com o conceito de entalpia de relaxação há, ainda, a correlação existente entre a fragilidade de líquido de um determinado vidro metálico com a sua capacidade de rejuvenescimento. O conceito de fragilidade de um líquido é complexo e sua discussão foge ao escopo do trabalho, contudo, de acordo com MAURO, et. al., (2014), pode-se dizer sinteticamente que um líquido forte é aquele cuja viscosidade tenha uma dependência em relação à temperatura aproximada com o modelo de Arrhenius - com energia de ativação quase constante - e um pré-exponente físico (tipo

fônon). Quando o líquido desvia-se deste padrão, é considerado frágil, sendo sua fragilidade maior quanto maior é o desvio (MAURO, et. al., 2014, p.2).

Neste sentido, foi constatado que existe uma correlação positiva entre a fragilidade de um líquido em vidro metálico e o nível de rejuvenescimento que o mesmo pode sofrer, medido em ΔH_{rel} (QIANG, Jian; TSUCHIYA, Koichi, 2017, p. 254). Isto indica que quanto maior é a fragilidade, melhor será o rejuvenescimento do material, conforme figura 9.

Figura 9 – Correlação entalpia de relaxação com fragilidade de líquido para diversas ligas, onde: #1 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀, #2 e #9 Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀, #3 Zr₆₅Cu₁₈Ni₇Al₁₀, #4 Zr₆₅Cu₁₇Ni₅Al₁₀Au₃, #5 La₅₅Ni₂₀Al₂₅, #6 La₅₅Ni₁₀Al₃₅, #7 Zr_{46.5}Cu₄₅Al₇Ti_{1.5}, #8 Zr_{64.13}Cu_{15.75}Ni_{10.12}Al₁₀, #10 Pd₃₈Ni₄₀P₂₂, #11 Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5}, #12 Zr₅₀Cu₅₀, #13 Zr₄₃Cu₅₇ e #14 Zr₃₅Cu₆₅.



Fonte: QIANG, Jian; TSUCHIYA, Koichi, 2017, p. 254

Outros indicadores são de natureza física, advindos de propriedades mecânicas do material, como a dureza (H) e o módulo de Young (E) que são calculados a partir de ensaios de nanoindentação utilizando o método de Oliver-Pharr, já detalhado. Entende-se que com o rejuvenescimento, há o aumento de volume livre no material por meio da criação de mais regiões com menor densidade atômica (*liquid-like regions*) o que diminui a força de ligação média entre os átomos,

consequentemente reduzindo a dureza e o módulo de Young.

A partir do mesmo ensaio de nanoindentação advém outros dois indicadores, quais sejam, as características dos eventos de *pop-in* nos gráficos de carga-profundidade gerados e as imagens das próprias indentações. Nos gráficos, um rejuvenescimento eficaz gera diminuição do aspecto serrilhado, vez que estes fenômenos de *pop-in* nada mais são do que deslizamentos de bandas de cisalhamento. Como amostras rejuvenescidas possuem maior densidade de bandas de cisalhamento, a deformação plástica é melhor acomodada e as mesmas não tem intensidade suficiente para criar o *pop-in*. Da mesma maneira, observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM) ou microscopia de varredura por sonda (*Scanning Probe Microscopy – SPM*), o aspecto da indentação revela este mesmo comportamento ao mostrar-se sem serrilhados ao seu redor.

A densidade (ρ) é outro indicador interessante. Com o aumento de volume livre induzido pelo rejuvenescimento, a densidade absoluta do material tende a diminuir. Mesmo que tal diminuição não seja expressiva, é um indicador que não somente demonstra o sucesso da técnica mas também que efetivamente houve criação de volume livre. No trabalho referenciado onde tal indicador estava presente, usou-se picnometria de gás argônio para obtenção deste valor (GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji., 2018, p.142).

Outros parâmetros importantes são a tensão de escoamento (σ_y) e deformação de fratura (ϵ_f), também chamada somente de deformação (ϵ), sendo ambos obtidos por meio de ensaio de compressão. Em linhas gerais, é indício de que o rejuvenescimento de uma liga de vidro metálico foi bem sucedido quando a σ_y diminui e ϵ aumenta. O motivo para tal é que, conforme já exposto nos tópicos sobre deformação de vidros metálicos, o aumento de plasticidade gerado pela modificação estrutural – via aumento do número de STZs – torna possível a deformação plástica com menos energia, o que efetivamente diminui o nível de tensão exigido para a transição de comportamento elástico para plástico, além de criar maior número de bandas de cisalhamento, aumentando a plasticidade e o percentual de deformação.

Com isto, consolida-se as bases teóricas que permitem entender não somente as principais características dos vidros metálicos mas também o necessário sobre o seu rejuvenescimento e os indicadores que o acusam.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, a estratégia utilizada foi a de revisão bibliográfica acerca dos métodos atuais mais relevantes para rejuvenescimento de vidros metálicos que possibilitariam o aumento de suas propriedades com o objetivo de ampliação de suas aplicações em engenharia. Os critérios de seleção foram a quantidade de trabalhos referenciados, a qualidade dos resultados apresentados pelos indicadores de sucesso nos mesmos e a possibilidade de comparação de resultados entre eles com liga de mesma composição.

Esta revisão foi realizada com base principalmente em livros e artigos científicos publicados em revistas conceituadas que apresentam um recorte sobre o atual direcionamento das pesquisas nesta área, bem como as conclusões e avanços que tem sido reportados. Buscou-se utilizar uma literatura o mais atual possível.

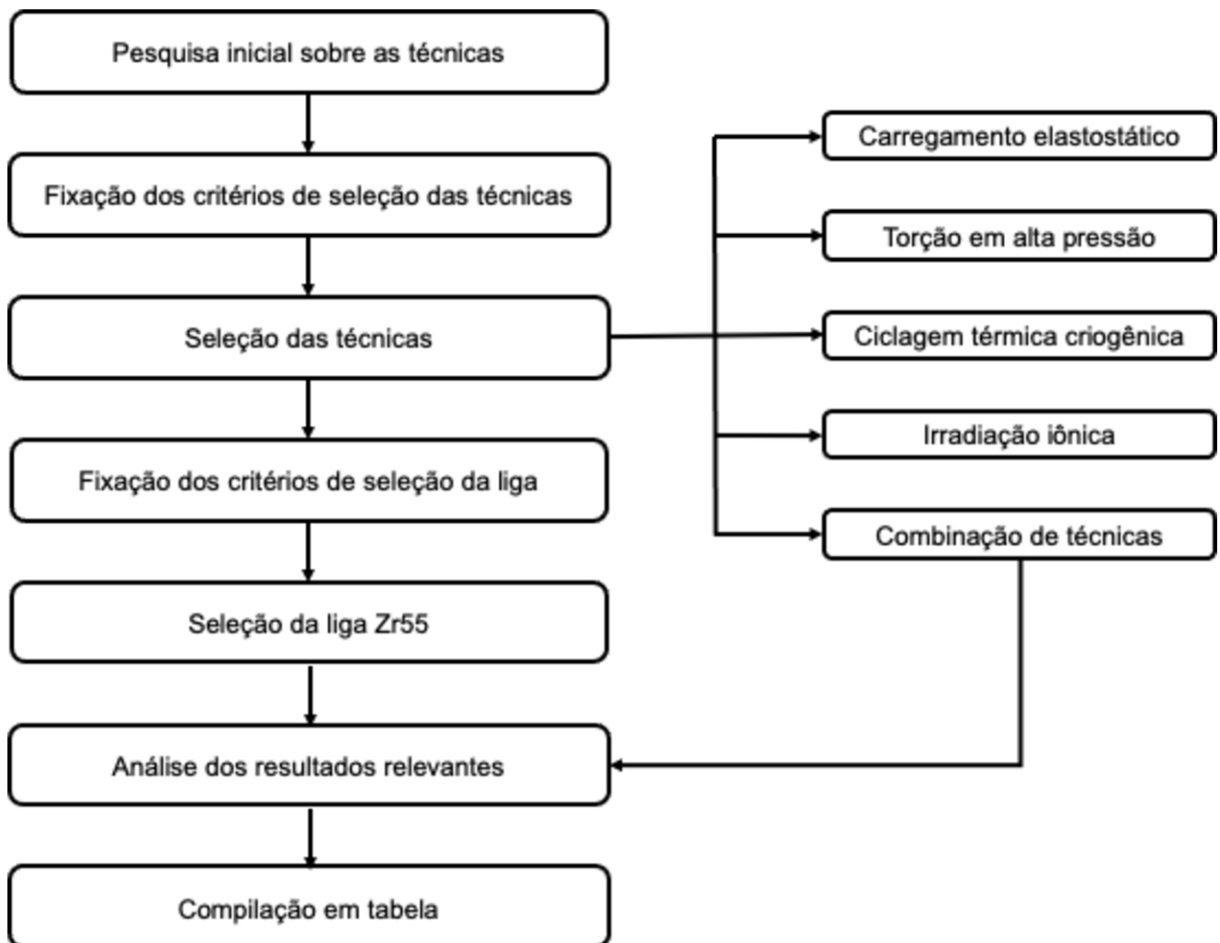
Na análise dos dados levantados para o presente trabalho ficou evidente que existem diversos métodos de rejuvenescimento. Ressalta-se, contudo, que a exposição acerca dos métodos não é exaustiva e que o presente trabalho não enumera todos os métodos existentes. Tal tarefa não seria possível dado o atual estado de desenvolvimento deste tema, onde não somente novos métodos são desenvolvidos a cada ano como o número destes e suas variantes é considerável. Ainda, tal levantamento exaustivo fugiria do escopo do presente trabalho.

Com o objetivo de ter melhores bases comparativas entre os diferentes métodos e diminuir o número de variáveis a serem consideradas, buscou-se obter resultados de uma mesma liga, com mesma composição. Durante a pesquisa, a liga com maior número de trabalhos que possuíam tais resultados foi a $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, sendo encontrados, inclusive, trabalhos que utilizavam combinação de métodos para esta mesma liga. Esta liga, portanto, será utilizada como base de comparação entre métodos, tanto singularmente quanto em combinação.

Assim, inicialmente serão explicadas as técnicas selecionadas e demonstradas sua viabilidade através de trabalhos encontrados na bibliografia para, após, tratar das mesmas técnicas, mas tendo como enfoque a liga selecionada ($Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$) e a comparação entre elas.

O método usado na pesquisa e a sua organização encontram-se resumidos no fluxograma presente na figura 10.

Figura 10 – Fluxograma do método de pesquisa.



Fonte: Autoria própria.

Por fim, ressalta-se que uma vez que o objetivo do trabalho é o estudo teórico e comparativo de resultados de técnicas de rejuvenescimento, a escolha da liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ não levou em consideração as aplicações específicas desta. O motivo desta liga possuir trabalhos publicados em maior número se deve à facilidade de acesso e por existirem mais dados sobre sua caracterização. Esclarecidos os materiais e métodos, parte-se para os resultados e discussão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fixadas as bases que explicam a solidificação de ligas metálicas amorfas, os mecanismos que agem quando do rejuvenescimento das mesmas e as maneiras de processar e caracterizar esta classe de materiais, cabe expor os resultados encontrados e sua discussão.

4.1 MÉTODOS DE REJUVENESCIMENTO

Inicialmente, necessário apresentar os métodos de rejuvenescimento mais relevantes para o presente trabalho. Aqui serão apresentados os conceitos sobre os métodos selecionados bem como os resultados de sua aplicação em ligas metálicas amorfas que validam sua eficácia.

4.1.1 Compressão Elastostática

Considerando a constatação de que tensões mecânicas geravam energia livre em ligas metálicas amorfas, LEE, et. al. (2008), chegaram à conclusão que, possivelmente, a compressão uniaxial também poderia produzir tais resultados, rejuvenescendo o material.

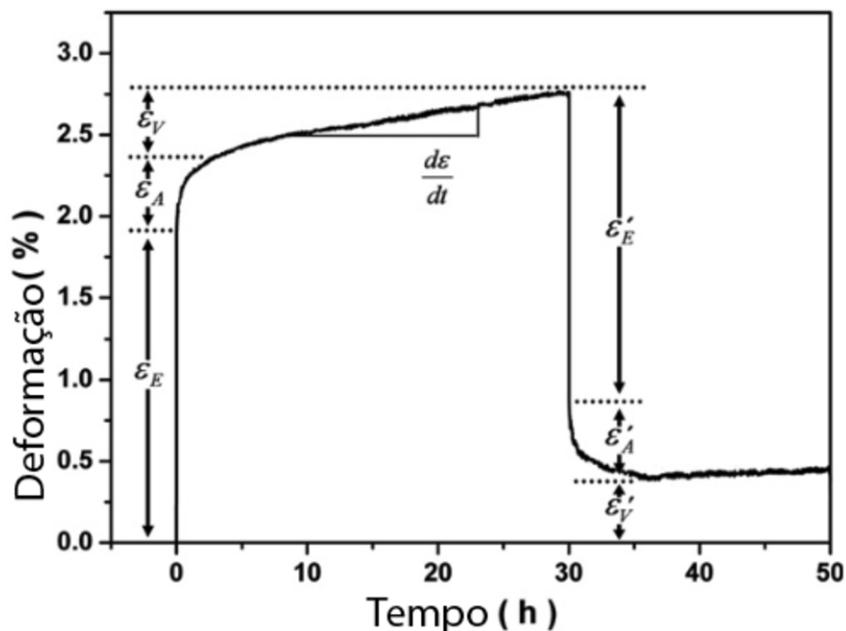
Isto se daria uma vez que a compressão produz um estado de tensão combinado de máximo cisalhamento simples e compressão hidrostática no plano inclinado a 45° da direção da compressão (LEE, et. al., 2008, p. 591). Como estas forças agem uniformemente pela ligas, haveria potencial para gerar mudanças estruturais irreversíveis na forma de volume livre quando ocorridas essas tensões em regime elástico.

Assim, foi desenvolvida a técnica da compressão elastostática. Nela, o material é submetido à compressão por longo período de tempo – 30 horas ou mais – com nível de tensão aplicado dentro do regime elástico do material, ou seja, abaixo da sua tensão de escoamento (σ_y).

Portanto, quando ocorre a solicitação mecânica, o material se deforma permanentemente em temperatura ambiente sem formar bandas de cisalhamento, sendo a energia empregada para gerar um rearranjo atômico irreversível que produz

o volume livre extra responsável pelo aumento de plasticidade (LEE, et. al., 2008, p. 593) . Esta deformação possui três componentes, um elástico - que uma vez retirada a solicitação mecânica, reverte-se imediatamente, um anelástico – elasticidade dependente do tempo, e um viscoelástico- que não é recuperável após a retirada da carga e, por isso, permanente. É esta componente viscoelástica que permite a criação de volume livre e, conseqüentemente, o rejuvenescimento, conforme observa-se na figura 11.

Figura 11 – Deformação em função do tempo medida durante o carregamento de 95% de σ_y para a liga $Ni_{62}Nb_{38}$. A deformação total possui as componentes elástica (ϵ_E), anelástica (ϵ_A), e viscoelástica (ϵ_V).



Fonte: LEE, et. al., 2008, p. 593.

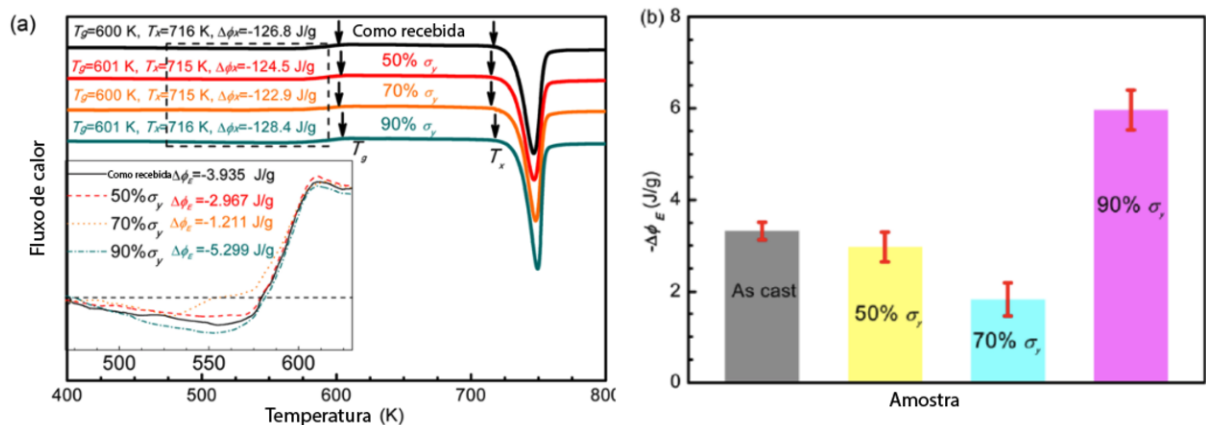
Contudo, trabalhos recentes demonstram que esta técnica depende também de características do material para funcionar. O trabalho de ZHANG, et. al. (2017), demonstrou que as ligas possuem um nível de carregamento crítico dentro de sua região elástica abaixo do qual não ocorreria o rejuvenescimento do material. Assim, haveria uma transição de relaxação-rejuvenescimento do material que explicaria a observação de ambos os fenômenos quando da aplicação da técnica de compressão elastostática.

Neste trabalho (ZHANG, et. al., 2017), os autores realizaram a compressão elastostática por 48 horas em três níveis – 50%, 70% e 90% da tensão de escoamento

– em uma liga de $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27.5}Cu_{7.5}$ e, posteriormente, analisaram a variação da entalpia de relaxação por DSC, a densidade e a tensão de escoamento.

Como resultado, ficou evidente a existência de transição relaxação-rejuvenescimento. Conforme a figura 12, nota-se nos termogramas que com a compressão elastostática ocorrendo até 70% da tensão de escoamento havia processo de relaxação nas ligas, com diminuição da entalpia de relaxação (representada na figura pelo símbolo $\Delta\phi_E$), contudo, em 90% há grande aumento da mesma, evidenciando-se o rejuvenescimento.

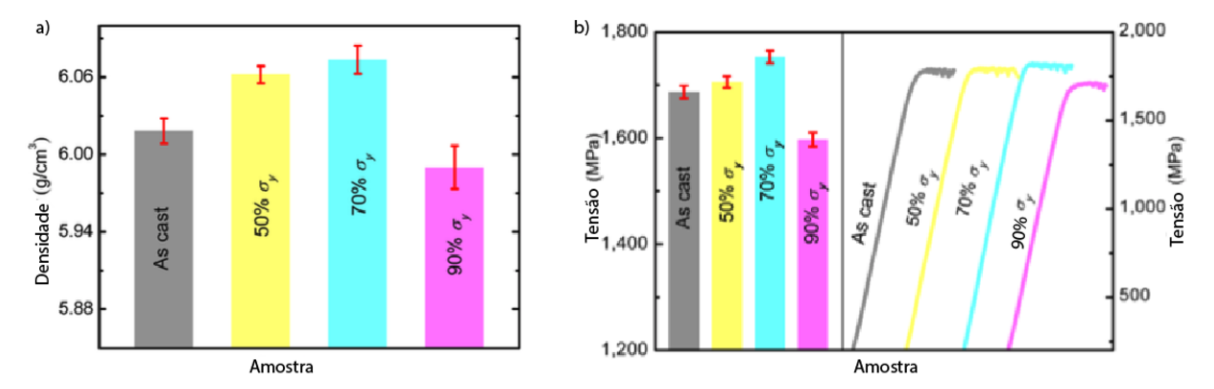
Figura 12 – Termogramas da liga $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27.5}Cu_{7.5}$ como recebidas e com diferentes níveis de compressão elastostática onde, em (a), DSC das amostras como recebidas e com diferentes níveis de compressão elastostática, com curvas da entalpia de relaxação aumentadas no detalhe e em (b), entalpia de relaxação.



Fonte: Adaptado de ZHANG, et. al., 2017, p.4.

Além da entalpia de relaxação, a densidade da liga após os 90% de carregamento diminuiu - para $5,990$ g/cm³, que é 0,47% menor do que a amostra como recebida - bem como a tensão de escoamento - para 1597 MPa, que é 5,33% menor que do que a amostra como recebida - todos com valores menores do que o carregamento em 50% ou 70% e em conformidade com a criação de volume livre no material, característica do rejuvenescimento (ZHANG, et. al., 2017, p. 5). Pode-se observar os valores obtidos na figura 13.

Figura 13 – Dados comparativos da liga $Zr_{35}Ti_{30}Be_{27.5}Cu_{7.5}$ em amostras com compressão elastostática e como recebida em medidas de (a) densidade e em (b) tensão de escoamento.



Fonte: ZHANG, et. al., 2017, p.5.

Enquanto algumas ligas, como a do trabalho de ZHANG, et. al. (2017) possuem pico de rejuvenescimento em 90% de σ_y , este nível é altamente dependente da liga em estudo, sendo que em outras, como $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, analisada por SAMAVATIAN et. al (2018) possui rejuvenescimento já em 5% de σ_y .

De todo o exposto, fica evidente que a compressão elastostática não somente é um método viável para o rejuvenescimento de diversas ligas de vidros metálicos como, em algumas dessas, os resultados são expressivos. Há que se lembrar, contudo, que para o uso eficaz desta técnica deve-se obter previamente conhecimento acerca do nível percentual de tensão de escoamento máximo.

Por fim, ao imaginar tal técnica sendo usada em peças volumosas, deve-se considerar as possíveis limitações de geometria que se apresentariam, o que limitaria sua aplicação em todo o tipo de peça.

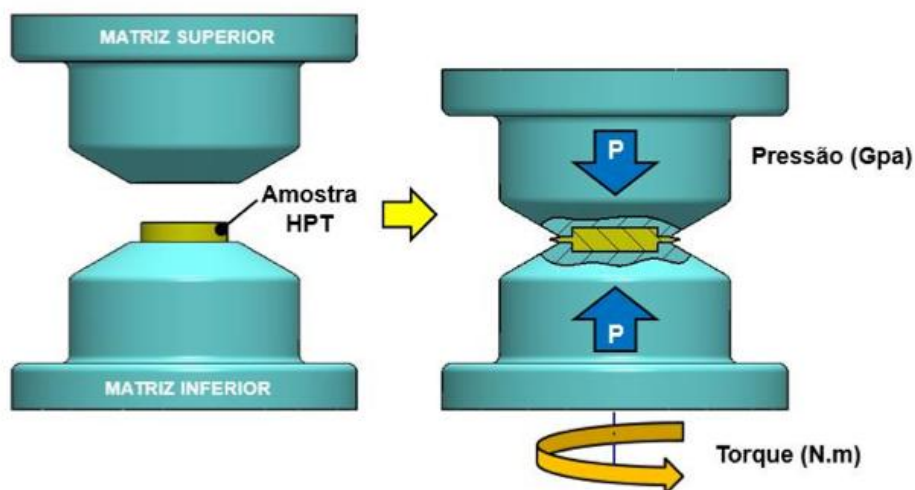
4.1.2 Torsão em alta pressão (HPT)

A torsão em alta pressão é classificada como um método de deformação plástica severa (*severe plastic deformation* ou *SPD*). Tal técnica foi desenvolvida originalmente por Percy William Bridgeman em 1935 com o intuito de investigar transformações de fase polimórficas. Posteriormente, a técnica começou a ser usada para outras várias finalidades e para muitos outros tipos de materiais, destacando-se a análise de materiais nanoestruturados e incluindo pesquisas sobre plasticidade de ligas metálicas (EDALATI, Kaveh; HORITA, Zenji., 2016, p. 3-4).

Em síntese, a técnica consiste em submeter o material a forças de compressão e de torção simultaneamente. Tais esforços geram ao mesmo tempo forças hidrostáticas compressivas – que impedem a fratura do material – e de cisalhamento, que causam a deformação plástica (FERREIRA, 2017, P.11).

O aparato responsável por tal processamento está representado na figura 14. É composto de duas matrizes, uma superior e outra inferior, sendo o material em forma de disco inserido na cavidade inferior. Após a matriz superior se movimentar em sentido axial na direção da inferior e exercer sobre a amostra a força compressiva, para em sequência, a matriz inferior impor torque sobre a amostra, resultando em ambos os esforços descritos.

Figura 14 – Representação esquemática do ensaio HPT.



Fonte: FERREIRA, 2017, P.11.

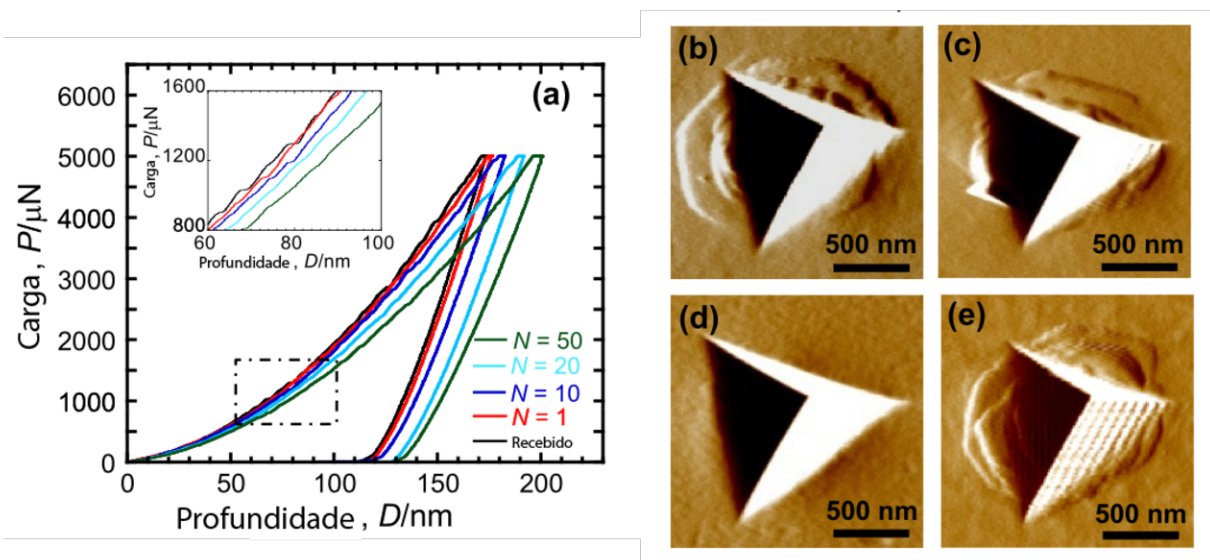
Estando a amostra posicionada como descrito, a matriz inferior aplicará o esforço rotacional por um número pré determinado de revoluções (N). O material pode estar disposto sem restrição (*unconstrained*), quando as matrizes não limitam as paredes externas laterais do disco, – quasi-restringida (*quasi-constrained*) ou restringida (*constrained*) (FERREIRA, 2017, P.12).

Estruturalmente, DMOWSKI, et. al. (2010) propuseram que o rejuvenescimento nesta técnica ocorre pois a deformação sofrida pelo material altera estruturalmente as bandas de cisalhamento – cuja estrutura tem maior volume livre (denominada *liquid-like* anteriormente), aumentando sua temperatura fictícia. Sugerem ainda que a deformação cria distanciamento interatômico de curta e longa

distâncias e geram aquecimento local das bandas de cisalhamento, o que contribui para as mudanças estruturais (DMOWSKI, et. al., 2010, p. 437-438).

Os resultados obtidos por essa via de rejuvenescimento são excelentes. MENG, et. al. (2012) submetem liga de $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ ao tratamento de HPT usando geometria quasi-restringida com tensão compressiva de 5 GPa em temperatura ambiente e com número de ciclos (N) de 1, 10, 20 e 50 a 1 rpm. Após esta etapa, foi realizado ensaio de nanoindentação nas amostras sendo que os resultados podem ser observados na figura 15.

Figura 15 – Liga $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$, onde em (a), curva de carga x profundidade da microindentação para todas as amostras com inset demonstrando os fenômenos de *pop-in*; em (b) imagem SPM da indentação da amostra N=0, em (c) de N=10, em (d) de N=50 e em (e) de N=50 após recozimento a 673K por 1h.

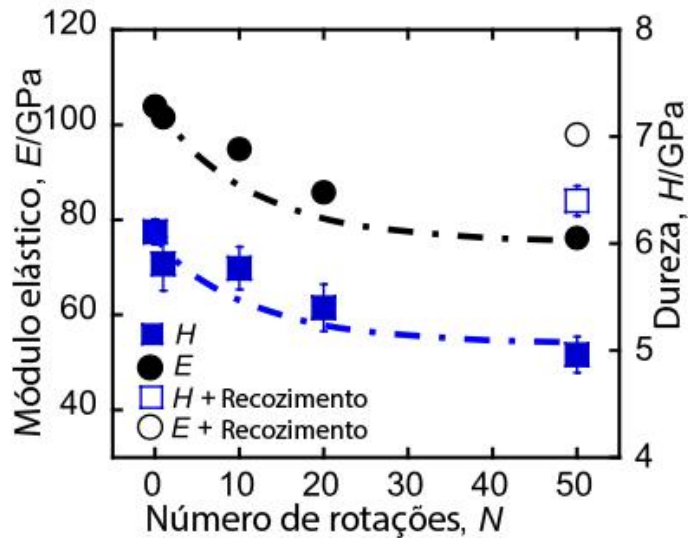


Fonte: Adaptado de MENG, et. al., 2012, p. 2

Por meio da figura 15 é possível constatar o rejuvenescimento ocorrido tanto no gráfico da nanoindentação, onde observa-se que os fenômenos de *pop-in* – causados quando há o deslizamento de uma banda de cisalhamento – diminuem em intensidade conforme aumenta-se o número de ciclos, quanto nas imagens obtidas pela SPM, onde verifica-se visualmente tal fenômeno pelo aspecto cada vez mais uniforme nas bordas da indentação. Isto se dá pois, conforme há o rejuvenescimento, há a formação de maior número de STZs e, conseqüentemente, maior o número de bandas de cisalhamento geradas pela solicitação mecânica, permitindo melhor acomodação da deformação plástica pelo material.

O ensaio de nanoindentação também foi utilizado para se obter medidas de módulo de elasticidade e dureza das amostras antes e após a técnica de HPT. O resultado consta na figura 16.

Figura 16 – Módulo elástico (E) e dureza (H) em função do número de rotações para a liga $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$. O quadrado e o círculo vazio representam, respectivamente, E e H de amostras em N=50 recozidas a 673K por 1h.

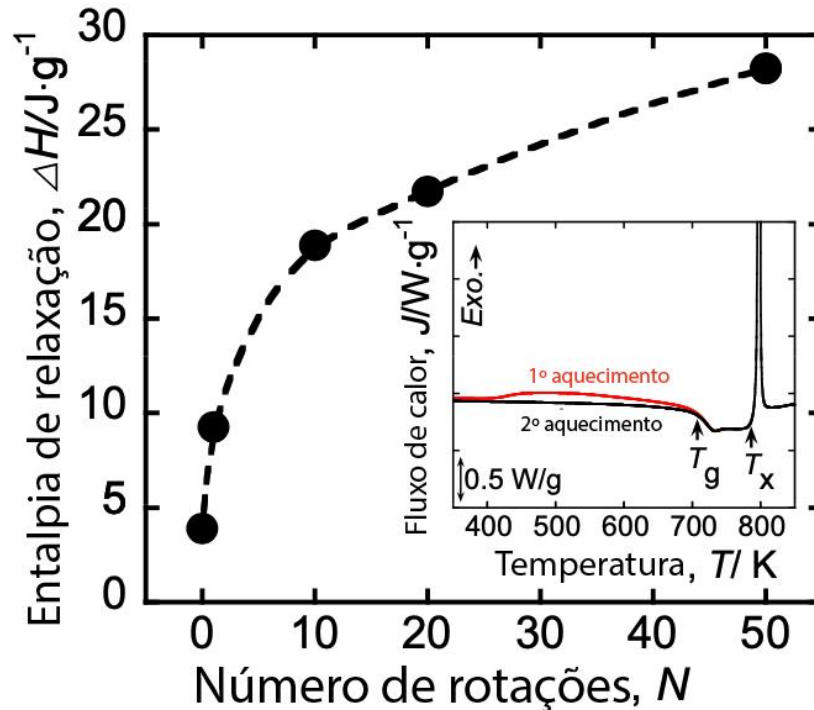


Fonte: Adaptado de MENG, et. al., 2012, p. 2.

Observa-se na análise do gráfico na figura 16 que há aparente correlação negativa entre o número de ciclos e a dureza (H) e também daquele com o módulo elástico (E). Enquanto E e H da amostra como recebida são de $103,9 \pm 1,5$ GPa e $6,1 \pm 0,1$ GPa, os mesmos parâmetros tiveram valores de $76,1 \pm 1,4$ GPa e $4,9 \pm 0,2$ GPa para N=50, uma redução de 30,2% e 22,2%, respectivamente (MENG, et. al., 2012, p. 2). Ainda, nota-se que quando as amostras tratadas em N=50 são submetidas à recozimento há retorno de E e H a valores próximos aos do material amorfo em razão da relaxação estrutural induzida, o que também demonstra o rejuvenescimento após HPT.

Outro ensaio realizado nas amostras pelos autores foi o de DSC, onde foi encontrada correlação positiva entre o número de rotações (N) e a entalpia de relaxação. Muito embora os autores não forneçam números específicos, demonstram tal afirmação através dos dados apresentados na figura 17 onde observa-se aumento significativo em ΔH_{rel} , de pouco menos de 5 J/g para quase 30 J/g (MENG, et. al., 2012, p. 2).

Figura 17 – Entalpia de relaxação em relação ao número de rotações para a liga $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$. O inset contém a curva de $N=50$.



Fonte: Adaptado de MENG, et. al., 2012, p. 2.

Considerando todo o exposto, observou-se a eficiência desta técnica para o rejuvenescimento de vidros metálicos com a observação de resultados muito positivos. Houve aparente rejuvenescimento, não somente constatados pelos dados de dureza, módulo de elasticidade e entalpia de relaxação mas também pela observação das curvas de indentação e seu aspecto em SPM, todos indícios de rejuvenescimento.

4.1.3 Ciclagem Térmica Criogênica (CTC)

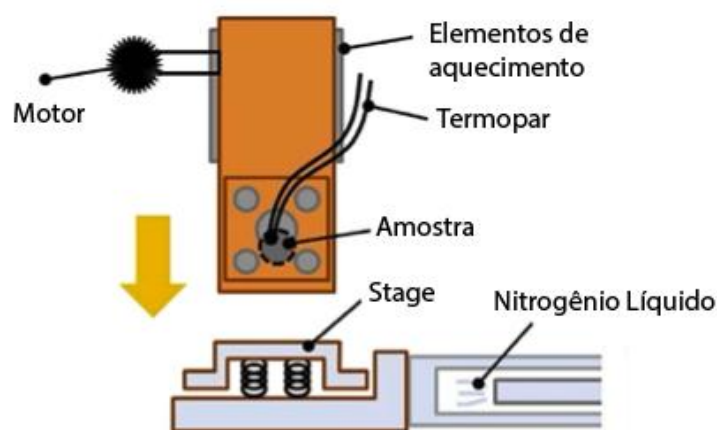
Um dos métodos mais recentes de rejuvenescimento e que vem atraído a atenção de pesquisadores é o rejuvenescimento térmico através de ciclagem térmica criogênica. Este método, desenvolvido por KETOV et. al. (2015), consiste em alternar a temperatura do material em criogênica e ambiente, por determinado período de tempo cada, consistindo a soma destes dois períodos em um ciclo térmico. O material então é submetido a um determinado número de ciclos e, após, suas propriedades

são medidas.

A execução da técnica em si não possui, até o momento, definição rígida ou normatizada, sendo portanto executada por cada pesquisador de maneira ligeiramente diferente. Desta maneira, há grande discrepância nas variáveis como número de ciclos, tempo de permanência em temperatura criogênica – de minutos até horas – e maneira como o resfriamento é feito – inserção no nitrogênio líquido diretamente ou resfriamento indireto através de uma superfície, sendo em comum apenas o controle de temperatura por termopar e o uso de nitrogênio líquido para o resfriamento, ou seja, os materiais e métodos variam muito de trabalho para trabalho.

Nesta variabilidade, notou-se ser mais comum o método da imersão da amostra em recipiente com o líquido refrigerante, como feito no trabalho seminal de KETOV et. al. (2015), contudo, execuções mais elaboradas existem e tem melhor repetibilidade, como a feita por GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji., (2018), representada na figura 18, onde a amostra, em contato com termopar, é fixada em um suporte de cobre e todo este conjunto é levado ao contato com um *stage* resfriado diretamente por nitrogênio líquido. Ocorre portanto o resfriamento de todo o aparato a -180°C e, após determinado tempo, o suporte é levantado e elementos de aquecimento o elevam a temperatura à ambiente.

Figura 18 – Aparato de Ciclagem Térmica Criogênica.



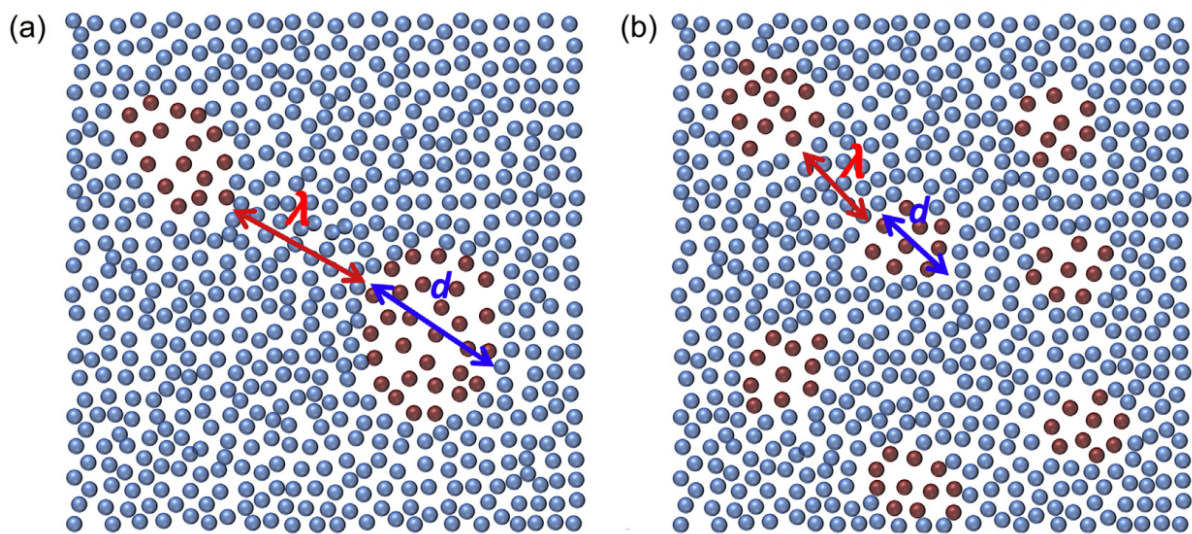
Fonte: Adaptado de GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji., 2018, p.142.

De acordo com GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji. (2018, p.143), ao submeter o ligas metálicas amorfas à estes ciclos, ocorre a indução de tensões térmicas entre as regiões com maior e menor volume livre do material (núcleos e

“matriz”), pois os núcleos, por terem maior volume livre, tem coeficiente de expansão térmica maior.

Estas tensões acabam por diminuir o volume destes núcleos ou defeitos (ou seja, seu tamanho, “d” e aumentar sua quantidade (também denominada densidade de defeitos, representada pela distância média entre eles – “ λ ” –, que cai) (SONG et. al., 2018, p. 843). A estrutura pode ser representada pela figura 19.

Figura 19 – Em (a), densidade dos defeitos (representada por λ) e seu volume (representado por d) no material como recebido e em (b), após rejuvenescimento térmico.



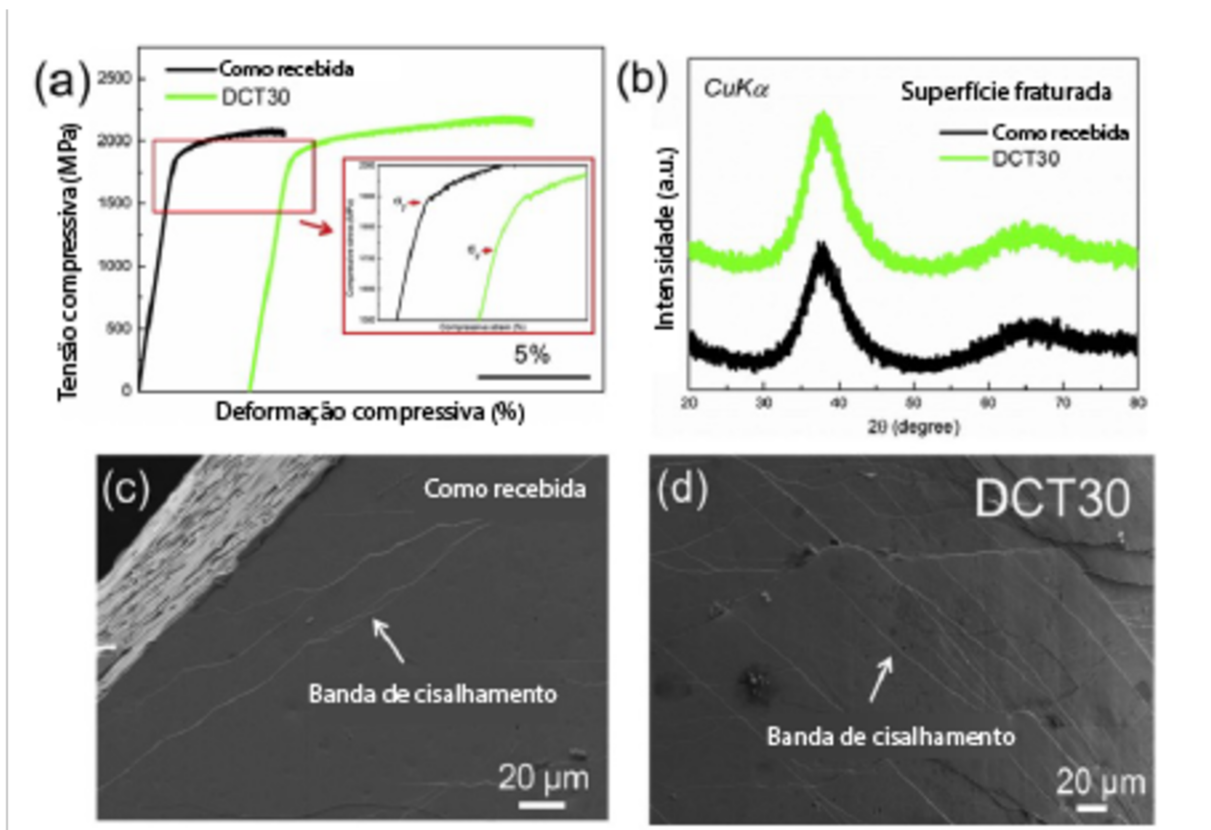
Fonte: SONG et. al., 2018, p. 843

Tem-se que “d” se refere à barreira geométrica para que uma STZ ao redor dos defeitos possa penetrar na matriz e “ λ ” representa o caminho livre médio de aceleração e desenvolvimento das STZs para bandas de cisalhamento (SONG et. al., 2018, p. 843).

Como consequência destas tensões térmicas e mudanças estruturais localizadas, é favorecido maior ocorrência de STZs e, quando o material é submetido à esforço mecânico após este processo de rejuvenescimento, é gerado maior número de bandas de cisalhamento, que acomodam melhor a deformação plástica no material, resultando em aumento de plasticidade macroscópica. Isso pode ser observado na figura 20, referente à liga vítrea de $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ (% at.) submetida à 30 ciclos de resfriamento criogênico. Nestes ciclos, cada amostra entrava em contato com o suporte resfriado a $-180^{\circ}C$ do aparato o que, considerando a taxa de resfriamento inicial de $70-100^{\circ}C/min$ decrescente com o tempo, permitia com que a

amostra fosse resfriada até -165°C em 8 min, permanecendo assim por 30 min quando o contato era interrompido e a amostra era aquecida à temperatura ambiente, sendo que este processo compunha um ciclo (GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji., 2018, p.146). Percebe-se ainda, no DRX presente na figura 20b, que não houve cristalização do material após o tratamento vez que o material ainda apresenta halo difuso.

Figura 20 – Liga $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ onde, em (a) curva tensão-deformação de ensaio de compressão, mostrando aumento de plasticidade e diminuição de tensão de escoamento; (b) DRX antes e depois do tratamento, mostrando amorfização; e em (c) e (d) aumento do número de bandas de cisalhamento após 30 ciclos.



Fonte: GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji., 2018, p.146

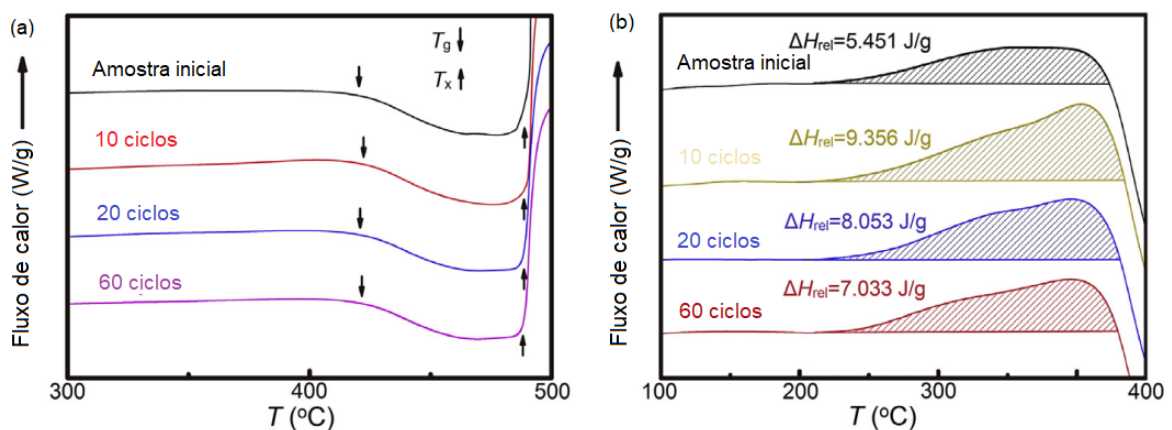
Vários trabalhos nos últimos anos apresentaram resultados similares realizando esta técnica, dentre os quais pode-se citar os de KETOV et. al. (2015), SONG et. al. (2018), GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji., (2018) e GUO et. al. (2019) que mostram que ciclagem térmica criogênica gera aumento de plasticidade. Além disso, por causa destas modificações estruturais, a mudança de outros parâmetros importantes é observada.

Um deles pode ser observado no detalhe da Figura 20a pela diminuição da

tensão de escoamento do material. Este efeito, observado e explicitado por GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji. (2018, p. 145) e SONG et. al. (2018, p. 843), é devido ao aumento de volume livre na estrutura e também pode ser inferido nos testes de nanoindentação, onde o primeiro *pop-in* – referente à formação da primeira banda de cisalhamento – ocorre em tensões mais baixas (SONG et. al., 2018, p. 842).

Quanto à entalpia de relaxação (ΔH_{rel}), KETOV et. al. (2015, p. 201) notaram aumento do mesmo para fitas vítreas de $La_{55}Ni_{20}Al_{25}$ e cilindros de $La_{55}Ni_{10}Al_{35}$, ocorrendo contudo a diminuição de ΔH_{rel} após certo número de ciclos. Isto significa que existe um limite ideal de ciclos no qual se atinge seu o máximo valor. Outros autores encontraram o mesmo comportamento em outras ligas metálicas amorfas como GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji. (2018, p. 144) e GUO, et. al. (2019, p. 316) que registraram este fenômeno em ligas de $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ (% at.) e $(Zr_{0.55}Cu_{0.3}Ni_{0.05}Al_{0.1})_{100-x}Ta_x$ (% at.), onde $x = 1, 3$ e 5 , e SONG et. al. (2018, p. 840) que verificou o mesmo em ligas de $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, como pode ser visto na figura 21, onde percebe-se que o valor máximo de ΔH_{rel} atingido (9,356 J/g) ocorreu a 10 ciclos térmicos, tendo diminuído com o aumento do número de ciclos.

Figura 21 – Em (a) Curva de DSC amostras cilíndricas de $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$ antes de após ciclos de rejuvenescimento térmico e em (b) o cálculo de ΔH_{rel} .



Fonte: Adaptado de SONG, et. al., 2018, p.841.

O aumento do ΔH_{rel} demonstrado na bibliografia pesquisada significa que o rejuvenescimento térmico por meio de ciclos criogênicos induz a estrutura amorfa do material a um estado mais termodinamicamente instável, com uma estrutura mais afastada da estabilidade. Esta nova configuração fica caracterizada, inclusive, através da verificação do aumento de volume livre e diminuição da densidade do material

(GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji., 2018, p. 143).

Por fim, temos uma diminuição percentual da densidade do material após a CTC, em relação ao mesmo com microestrutura cristalina, menor do que esta mesma variação percentual do material como recebido em relação ao cristalino, 1,57% em comparação com 1,33%, respectivamente GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji. (2018, p.143). Esta diminuição, embora seja muito pequena, se dá em virtude do aumento de volume livre do material, fruto do rejuvenescimento térmico, sendo mais um parâmetro que comprova a eficácia deste processo.

Portanto, observa-se que o rejuvenescimento de ligas metálicas amorfas por meio da técnica de ciclagem térmica criogênica (CTC) é uma alternativa viável para aumentar as propriedades deste tipo de material. Além disso, conforme explicam SONG et. al. (2018, p. 840) e LEI, et al. (2019, p. 165), esta técnica tem vantagens em termos de processamento em relação às demais uma vez que é não destrutiva, controlável e isotrópica e não necessita de uma amostra de dimensões grandes o suficiente para sua aplicação, como na compressão elastostática e nem tem os efeitos do rejuvenescimento adstritos unicamente à superfície da peça, como na irradiação iônica.

4.1.4 Irradiação Iônica

Devido às suas características as ligas metálicas amorfas tornaram-se fortes candidatas a serem usadas em aplicações que envolviam ambientes com radiação. Por causa destas características, estas ligas não sofreriam com os defeitos tradicionais que a radiação cria em metais cristalinos como pares de vacâncias intersticiais de Frenkel e anéis (*loops*) de discordâncias (PEREZ-BERGQUIST, et. al., 2014, p. 62).

Por meio de pesquisas com esta finalidade, descobriu-se que a irradiação iônica em ligas metálicas amorfas poderia gerar uma série de modificações estruturais como a formação de nanocristais, modificação da quantidade de volume livre, mudanças nas distâncias interatômicas e modificações na fase vítrea do material. Por conseguinte, todas estas mudanças podem ser manipuladas com o intuito de induzir mudanças de propriedades nos vidros metálicos (CHEN, et. al., 2019, p. 52).

Como as pesquisas sobre radiação nestas ligas desenvolvidas primordialmente com o objetivo de observar o comportamento destes materiais neste tipo de ambiente, ainda não há, de fato, uma técnica definida de rejuvenescimento que envolva esta classe de material e esta fonte de energia. Há, no momento, a observância de tais efeitos estruturais como consequência da irradiação - sendo estes, inclusive, relativamente recentes – e o potencial para sua maior exploração.

Assim, pode se dizer que o rejuvenescimento por irradiação consiste, em síntese, no bombardeamento do material com íons (como He^+ , Ni^+ ou Cu^+) usando um acelerador de partículas e que os parâmetros relevantes são a energia de irradiação (em MeV), a fluência ou dose (em íons/cm²), o fluxo (íons/cm².s) e o dano, medido em dpa (*displacement per atom* ou deslocamento por átomo).

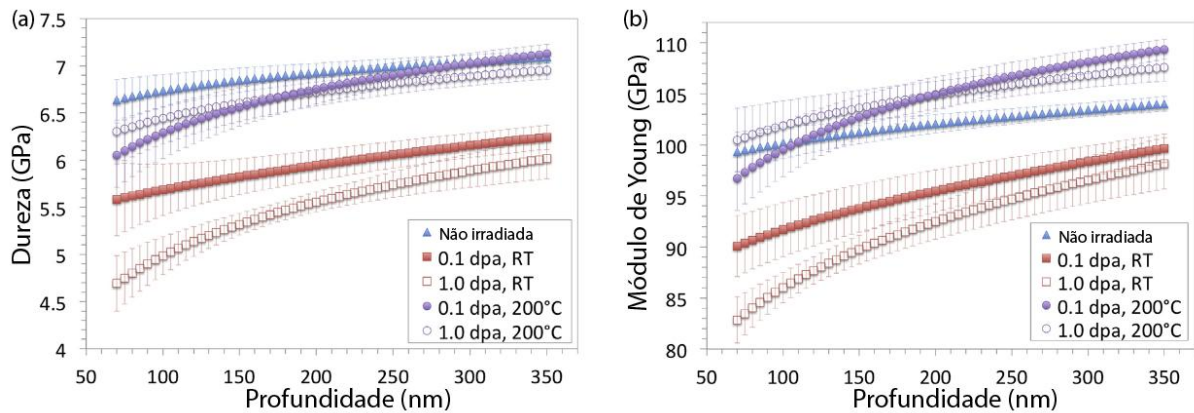
Muito embora os efeitos nas propriedades mecânicas de ligas metálicas amorfas submetidas à irradiação não tenham sido completamente caracterizados, uma crescente quantidade de estudos neste sentido têm sido realizada, demonstrando a capacidade deste procedimento em rejuvenescer este tipo de material.

Neste sentido, PEREZ-BERGQUIST, et. al. (2014) realizaram estudo da liga $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$, conhecida como BAM-11 ou Vitreloy 105, constatando mudanças em propriedades mecânicas que indicam o rejuvenescimento.

Naquele artigo, os autores realizaram irradiação com íons de Ni^+ , energia de irradiação de 2 MeV, fluência de $4,2 \times 10^{13}$ e $4,2 \times 10^{14}$ íons/cm², ou nível de dano de 0,1 e 1,0 dpa, respectivamente, ambos em temperatura ambiente e a 200°C, sendo o fluxo iônico medido em $2,08 \times 10^{12}$ íons/cm².s. Feito o tratamento, as amostras foram caracterizadas com MET e a dureza e módulo de elasticidade obtidos através dos dados de nanoindentação, calculados pelo método de Oliver-Pharr (PEREZ-BERGQUIST, et. al., 2014, p. 63).

Os resultados mostraram que não se notou alteração da microestrutura pela observação das imagens da MET, o que indica a manutenção da natureza amorfa das amostras. Contudo, conforme verifica-se na figura 22, existe clara relação monotônica entre a dureza/módulo elástico e a irradiação, sendo que o aumento da última implica em redução dos primeiros.

Figura 22 – Liga $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ onde, em (a), dureza em função da profundidade da indentação e, em (b) o módulo de Young em função da profundidade. Resultados para amostra não irradiada, irradiada a temperatura ambiente (RT) e a 200°C.



Fonte: Adaptado de PEREZ-BERGQUIST, et. al., 2014, p. 63 - 64

Constatou-se que, para as amostras irradiadas à temperatura ambiente, houve diminuição de dureza ao redor de 17% (de 6,9 GPa para 5,9 e 5,6 GPa em 0,1 e 1,0 dpa, respectivamente) e diminuição do módulo de elasticidade em 8% (de 102,2 GPa para 95,6 e 92,7 GPa, respectivamente) (PEREZ-BERGQUIST, et. al., 2014, p. 64).

Por outro lado, a 200 °C, as mudanças nas propriedades mecânicas não foram significativas. Enquanto a dureza praticamente manteve-se inalterada, o módulo de elasticidade teve aumento de 3% (de 102,2 GPa para 105,2 e 105,0 GPa). Acredita-se que os efeitos reduzidos ocorreram em razão de relaxação estrutural fruto da temperatura elevada que, ocorrendo simultaneamente ao rejuvenescimento e competindo com o mesmo, anulou seus efeitos (PEREZ-BERGQUIST, et. al., 2014, p. 64).

A irradiação iônica pode rejuvenescer ligas metálicas amorfas, ainda que de forma superficial, conforme verifica-se na figura 22. Entretanto, os estudos neste sentido não foram sendo feitos, até o momento, para considerá-la como técnica para esta finalidade mas sim para estudar os efeitos sofridos por esta classe de material em ambientes desta natureza, em virtude de possíveis aplicações práticas.

4.1.5 Combinação de Métodos

Conforme visto anteriormente, tanto métodos mecânicos quanto métodos térmicos são capazes de alterar a estrutura das ligas metálicas amorfas, induzindo o aumento de volume livre e, conseqüentemente, aumentar a energia armazenada no material.

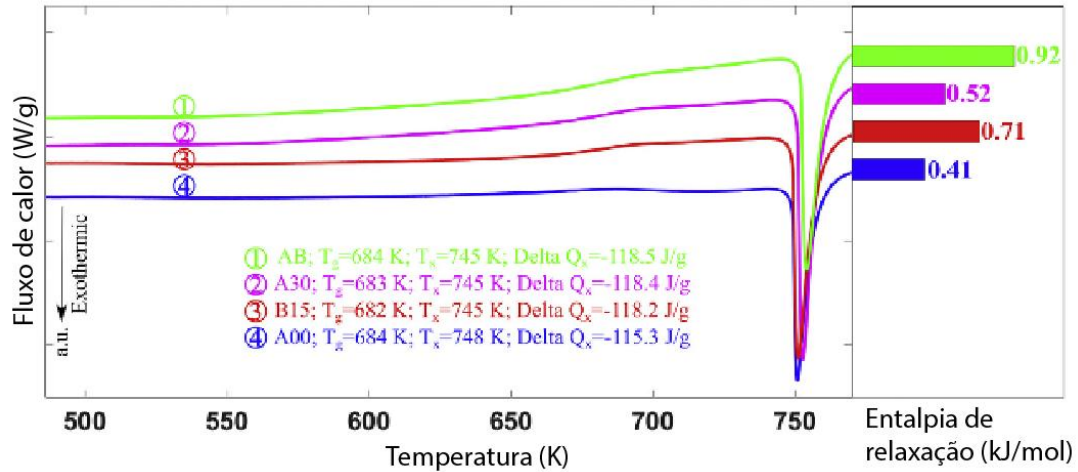
Assim sendo, nos últimos anos surgiram esforços para combinar diferentes métodos de maneira a tentar não somente descobrir novas vias que possibilitem aumentar o rejuvenescimento do material mas também compreender melhor os mecanismos que regem tais fenômenos.

Neste sentido, o artigo de SAMAVATIAN, et. al. (2019a), se destaca. Nesse trabalho os autores propõem combinar as técnicas de rejuvenescimento térmico criogênico e compressão elastostática para verificar se haveria um ganho em rejuvenescimento além daquele observado em cada uma das técnicas isoladamente.

Para tal, algumas amostras de $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ foram submetidas à ciclos de resfriamento criogênico em nitrogênio líquido por 10, 20, 30 e 40 ciclos de 5 min com aquecimento a 70°C com ar quente, enquanto outras foram submetidas à compressão elastostática de 5%, 10%, 15% e 20% de σ_y (1600 Mpa) com permanência de 24 horas em temperatura ambiente. Por fim, outras foram submetidas à uma combinação dos dois métodos – 15% de σ_y por 24 horas e 30 ciclos criogênicos. Estes valores para o método misto são uma combinação ideal de resultados de rejuvenescimento entre cada um dos métodos que o compõe (SAMAVATIAN, et. al., 2019a, p.40)

Como resultado, as amostras de ciclagem criogênica apresentaram rejuvenescimento com pico em 30 ciclos, obtendo ΔH_{rel} de 0,52 kJ/mol em DSC e as amostras submetidas à compressão elastostática apresentaram aumento de ΔH_{rel} desde os 5% de σ_y com pico em 15%, apresentando ΔH_{rel} com valor de 0,73 kJ/mol. A combinação das técnicas, contudo, apresentou ΔH_{rel} de 0,93 kJ/mol, ou seja, maior do que o valor de qualquer das técnicas consideradas isoladamente (SAMAVATIAN, et. al., 2019a, p.43). Tais valores podem ser observados na figura 23, que apresenta os termogramas das referidas amostras, indicando os valores de entalpia de relaxação para cada.

Figura 23 – DSC das amostras da liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, como recebida (A00), somente com resfriamento criogênico de 30 ciclos (A30), somente com compressão elastostática de 15% (B15) e com os métodos combinados (AB) e seus respectivos valores de entalpia de relaxação.



Fonte: Adaptado de SAMAVATIAN, et. al., 2019a, p.44.

Desta maneira, os autores concluem que os mecanismos de rejuvenescimento atuantes em cada uma das técnicas são diferentes, podendo ser complementares, validando a possibilidade de combinar mais de uma técnica de rejuvenescimento em ligas metálicas amorfas para tal finalidade.

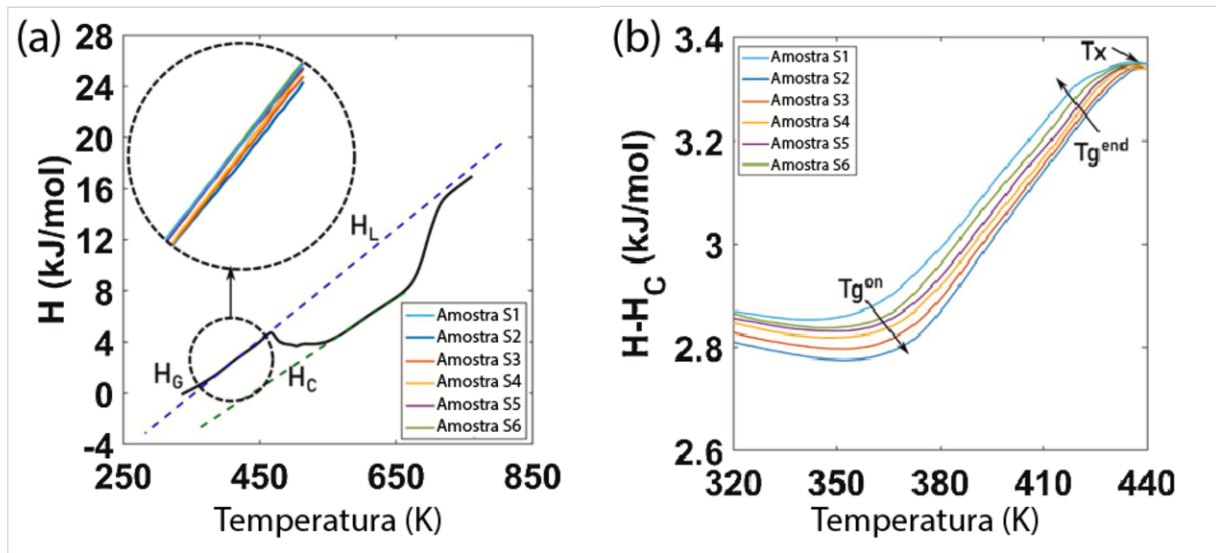
Ainda, através dos resultados apresentados no ordenamento de curto (SRO) e médio (MRO) alcance, obtidos pelo uso de função de distribuição de pares com dados de DRX, os autores teorizam mecanismos para o rejuvenescimento de ligas a base de Cu-Zr-Al, que serão descritos a seguir.

Para os ciclos criogênicos, o rejuvenescimento ocorre em razão da aniquilação dos *clusters* Cu-Zr de menor energia e que se rearranjam atômica e formando novos *clusters* metaestáveis de ligações mais energéticas, e criação de *clusters* Al-Zr e Zr-Zr, principalmente os de Al-Zr em MRO, cuja barreira energética (ΔE) é de 0,05 eV em oposição aos 0,15 eV das ligações Zr-Zr. O pico em 30 ciclos e a relaxação em 40 ciclos são explicados pela difusão do Cu pela estrutura dos núcleos de átomos (*liquid-like*) resultando na formação de novas ligações de curto alcance. Já para a compressão elastostática, o rejuvenescimento ocorre por meio dos átomos que tentam se adaptar à deformação exigida, sendo que para cargas baixas tal se dá em razão da tensão hidrostática compressiva e em cargas maiores por eventos de cisalhamento que criam uma zona de tensão ao redor das STZs, produzindo o rearranjo local do material (SAMAVATIAN, et. al., 2019a, p.40-42).

Neste mesmo sentido, UTIARAHMAN, et. al. (2020) realizaram estudo similar com a liga de $Ce_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_8Co_2$, constatando resultados semelhantes. Neste estudo, as amostras foram inicialmente recozidas por 3 horas a 95% de T_g (amostra S2) para, em seguida, serem elastostaticamente carregadas por 4 horas a 90% de σ_y (amostra S3) sendo que algumas destas amostras carregadas foram então submetidas a ciclagem térmica criogênica por 20, 40 e 60 ciclos (amostras S4, S5 e S6, respectivamente) (UTIARAHMAN, et. al., 2020, p. 2).

Por meio do ensaio de DSC, foi possível obter os dados de capacidade calorífica (C_p) das amostras e integrá-los, obtendo os valores de entalpia (H) das mesmas de forma que é possível identificar este parâmetro para os estados líquido, cristalino e vítreo (H_L , H_C e H_G , respectivamente). Da mesma maneira, calculou-se a entalpia relativa das amostras pela diferença entre H e H_C e notou-se que as amostras não somente foram efetivamente rejuvenescidas, uma vez que há aumento da entalpia relativa, como também que as amostras tratadas tem o valor deste atributo maior do que a amostra S2 (relaxada) e menores do que a S1 (como recebida), conforme verifica-se na figura 24.

Figura 24 – Em (a) entalpia das amostras da liga $Ce_{65}Cu_{15}Al_{10}Ni_8Co_2$ em diferentes estados e, em (b), entalpia relativa das amostras subtraindo H_C



Fonte: Adaptado de UTIARAHMAN, et. al., 2020, p. 3.

A partir destes valores, os autores calcularam o grau de rejuvenescimento, em porcentagem, pela razão entre a diferença da entalpia relativa em estado vítreo

(H_G) das amostras tratada e recozida com a diferença entre as amostras de referência (após amorfização) e recozida, de acordo com a equação (5).

$$\frac{H_G^{tratada} - H_G^{recozida}}{H_G^{referência} - H_G^{recozida}} \quad (5)$$

A partir disso, foi possível verificar que houve rejuvenescimento de 18% para a amostra somente com carga elastostática e que tal percentual foi gradativamente aumentado para as amostras submetidas à combinação de tratamentos, 52% para S4, 85% para S5 e 92% para S6 (UTIARAHMAN, et. al., 2020, p. 3).

Muito embora este artigo tenha usado como parâmetro para medir o percentual de rejuvenescimento amostras recozidas – consequentemente relaxadas – e não amostras como recebidas, comprovou-se a capacidade aumentada de rejuvenescimento pela combinação entre as técnicas de carregamento elastostático e ciclagem térmica criogênica.

Conforme visto, a combinação de técnicas de rejuvenescimento pode melhorar este processo nas ligas metálicas amorfas, uma vez que altera a estrutura dos materiais de maneira que não ocorreria caso cada técnica fosse aplicada isoladamente. Sua aplicação permite maior eficiência no rejuvenescimento e abre portas para que novas aplicações tornem-se possíveis para estes materiais, fruto do melhor controle de propriedades proporcionado por esta via de combinação de técnicas.

Por ser uma área relativamente nova, não existem muitos trabalhos tratando da combinação das técnicas de rejuvenescimento e seus resultados. Contudo, o material encontrado, muito embora ainda limitado, já indica que este é um caminho promissor.

4.2 ANÁLISE COMPARATIVA NA LIGA $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$

Ao se analisar as técnicas de rejuvenescimento de ligas metálicas amorfas expostas, fica evidente a grande variabilidade em termos de procedimentos que elas podem ter. O número de variáveis que podem ser alteradas é considerável, desde a composição da liga até parâmetros específicos de cada técnica - como o número de

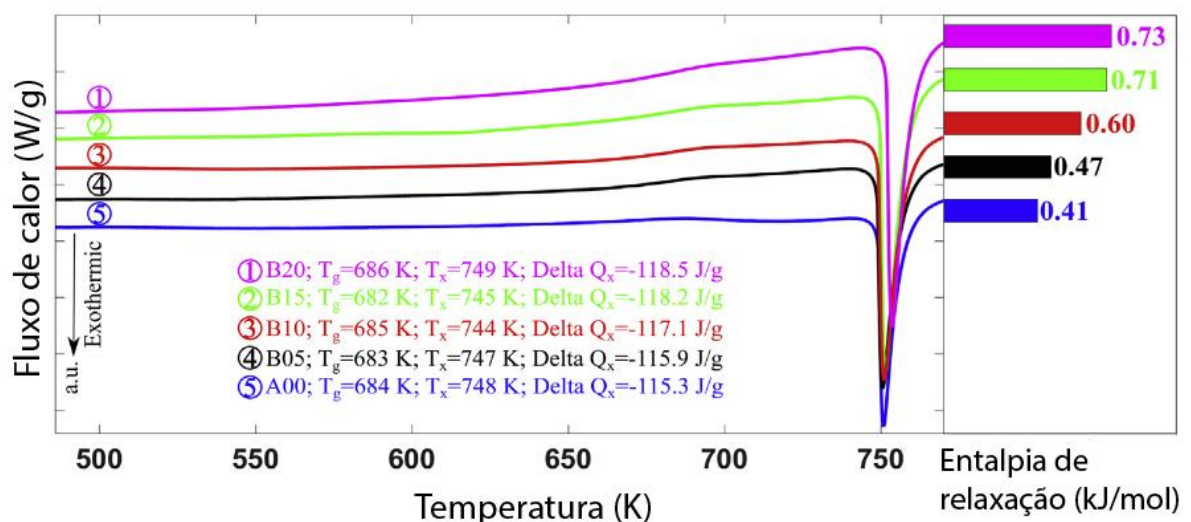
ciclos em CTC ou a rotação em HPT, por exemplo - e isto cria dificuldades quando se pretende fazer estudos comparativos.

Por este motivo, para que fosse possível realizar estudo de comparação entre as técnicas, era necessário eliminar o maior número de variáveis possível. Como fazê-lo no espaço das técnicas não era viável, já que, conforme exposto, as mesmas ainda são em larga escala experimentais, a alternativa era reduzi-las no âmbito dos materiais.

Assim, selecionou-se a liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ (at.%) para a qual encontrou-se resultados de todas as técnicas apresentadas, sendo denominada Zr55 nesse trabalho. Dentre o material pesquisado, esta era a liga mais recorrente o que não significa, contudo, que encontrou-se abundância de material, apenas o suficiente para permitir uma análise comparativa.

Em relação à técnica da compressão elastostática, SAMAVATIAN et. al. (2018) verificaram que esta tem grande eficácia para rejuvenescê-la. Em as amostras tratadas com carregamento de 5%, 10%, 15% e 20% de σ_y (~1600 MPa) em temperatura ambiente por 24 horas foi possível observar o significativo aumento da entalpia de relaxação, conforme figura 25.

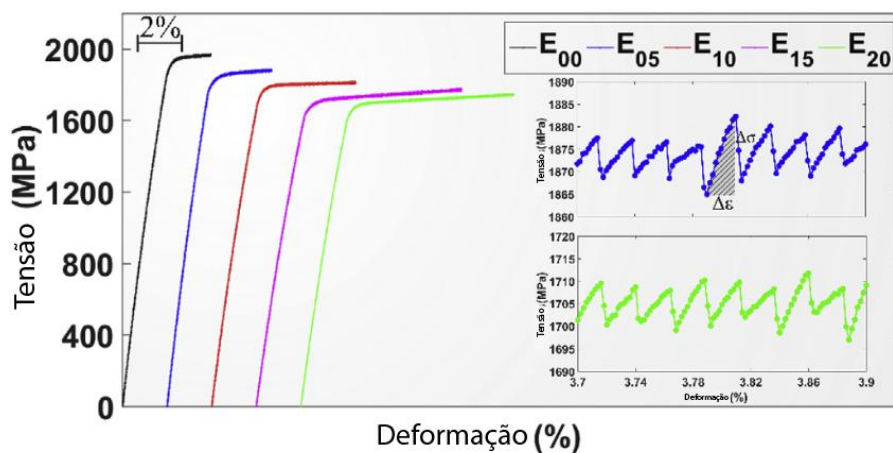
Figura 25 – DSC das amostras da liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ como recebida (A00) e com compressão elastostática de 5%, 10%, 15% e 20% de σ_y (B05, B10, B15 e B20) e seus respectivos valores de entalpia de relaxação.



Fonte: Adaptado de SAMAVATIAN et. al., 2019a, p. 42

No que diz respeito à esta mesma liga, os mesmos autores em outro trabalho constataram que a técnica de compressão elastostática é eficaz para aumentar a plasticidade, conforme figura 26. Verifica-se que houve deformação plástica da ordem de 2,7%, 4,3%, 6,8% e 7,2%, respectivamente (SAMAVATIAN et. al., 2019, p. 220).

Figura 26 – Curva tensão x deformação de engenharia em compressão elastostática para a liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$. O inset mostra o padrão serrilhado nas amostras E00 e E20.



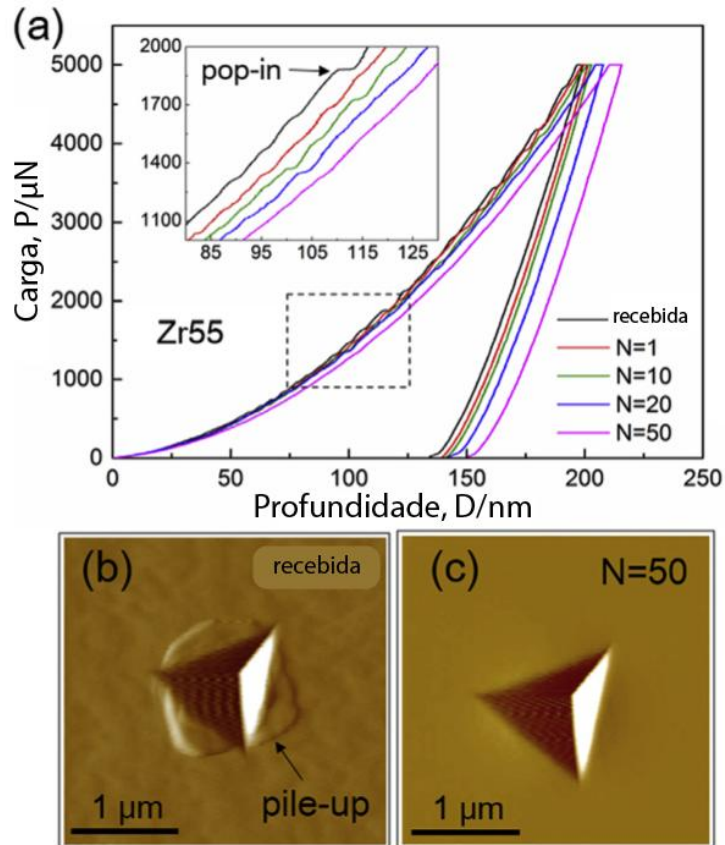
Fonte: Adaptado de SAMAVATIAN et. al., 2019, p. 220

Já quando se fala de torção em alta pressão (HPT), resultados muito interessantes e em consonância com aqueles já expostos foram encontrados por QIANG et., al, (2017). Os autores submeteram esta liga (Zr55) a HPT com pressão de 5 GPa e 10, 20 e 50 rotações a 1 rpm, sendo posteriormente medidos entalpia de relaxação, dureza e módulo de elasticidade da mesma forma como no trabalho de MENG, et. al. (2012).

Para estas ligas, o ΔH_{rel} , em seu estado como recebido era de 85 J/mol para Zr55 em N=0, valor este que foi aumentado para 761 J/mol em N=50, quanto à dureza, houve a diminuição de $6,87 \pm 0,17$ GPa para $5,63 \pm 0,24$ GPa em N=50 e para o que módulo de elasticidade, também houve diminuição, mais especificamente, de $105,1 \pm 1,3$ GPa para $92,5 \pm 2,3$ GPa em N=50, (QIANG et., al, 2017, p. 251-252).

Por fim, verificou-se ainda nestas ligas os mesmo comportamento para os fenômenos de *pop-in* na nanoindentação bem como o aspecto progressivamente mais homogêneo para a indentação, quando observado em SPM, de acordo com figura 27 (QIANG et., al, 2017, p. 253).

Figura 27 – Em (a), curva carga-profundidade para a liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ com a amostra como recebida e deformadas por HPT, com o *inset* destacando o fenômeno de pop-in, em (b) imagem SPM da liga Zr55 como recebida e em (c) imagem SPM da liga deformada por 50 rotações.



Fonte: Adaptado de QIANG et., al, 2017, p. 253

No que diz respeito à ciclagem térmica criogênica (CTC) para esta liga, GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji. (2018) realizaram estudo que demonstrou indícios de rejuvenescimento. Neste trabalho, submeteram a liga à técnica de CTC por 30 ciclos de 30 minutos, estando os dados obtidos presentes na tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades da liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ antes e após CTC.

	ΔH_{rel} [J/g]	ρ [g/cm ³]	x [%]	h_{max} [nm]	H10 [GPa]	E [GPa]	σ_f [MPa]	σ_y [MPa]	ϵ_f [%]	ϵ_p [%]
Como recebida	12,7	$6,8243 \pm 0,0030$	1,33	925 ± 6	$4,422 \pm 0,047$	115	2070	1876	6,6	4,0
DCT30	14,6	$6,8162 \pm 0,0048$	1,57	938 ± 6	$4,303 \pm 0,077$	106	2165	1706	12,7	11,0

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

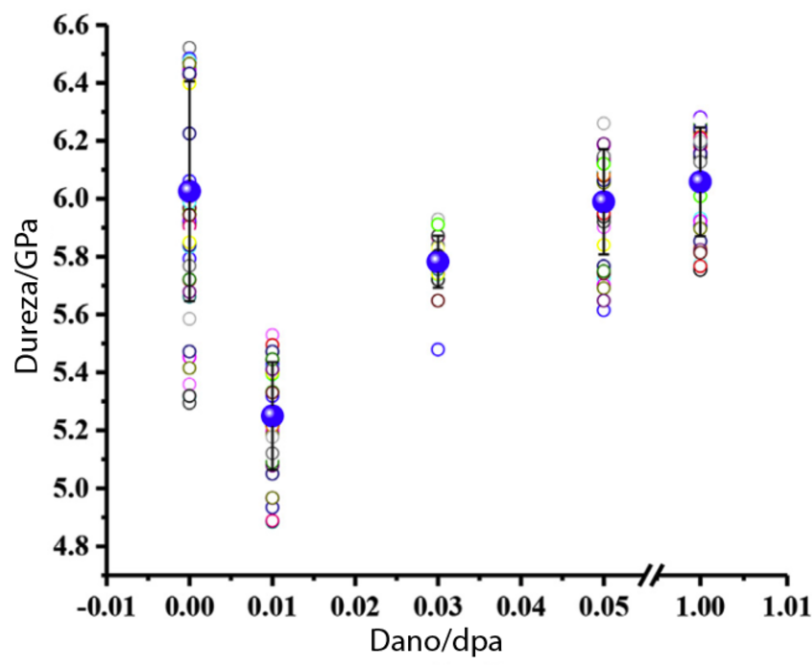
As propriedades calculadas na tabela 1 são: entalpia de relaxação (ΔH_{rel}),

densidade (ρ), volume livre reduzido (x), profundidade máxima da nanoindentação com taxa de carregamento de 10 mN/s (h_{max}), dureza em nanoindentação (H10), módulo de elasticidade (E), tensão de fratura (σ_f), tensão de escoamento (σ_y); deformação de fratura (ϵ_f) e deformação de escoamento (ϵ_p).

Para a irradiação iônica, o trabalho de CHEN, et. al. (2019) possui resultados interessantes. Os autores utilizaram íons de He^+ a temperatura ambiente, fluxo incidente de $3,12 \times 10^{12} - 4,38 \times 10^{12}$ íons/cm²·s, corrente do feixe de 0,5 – 0,7 μA , doses totais nas amostras de $2,78 \times 10^{14} - 2,78 \times 10^{16}$ íons/cm², e a dose de dano irradiado de 0,01 – 1,00 dpa (CHEN, et. al., 2019, p. 53).

Foi realizado ensaio de nanoindentação para medir a dureza do material após o tratamento e estes resultados foram relacionados com a dose de dano em dpa. Como se observa na figura 28, existe relação entre estes dois parâmetros, contudo a mesma não é monotônica, uma vez que ocorre queda inicial da dureza com dpa baixo e, conforme o dano aumenta, há também o aumento da dureza.

Figura 28 – Resultados de dureza em ensaio de nanoindentação em função da dose de dano.

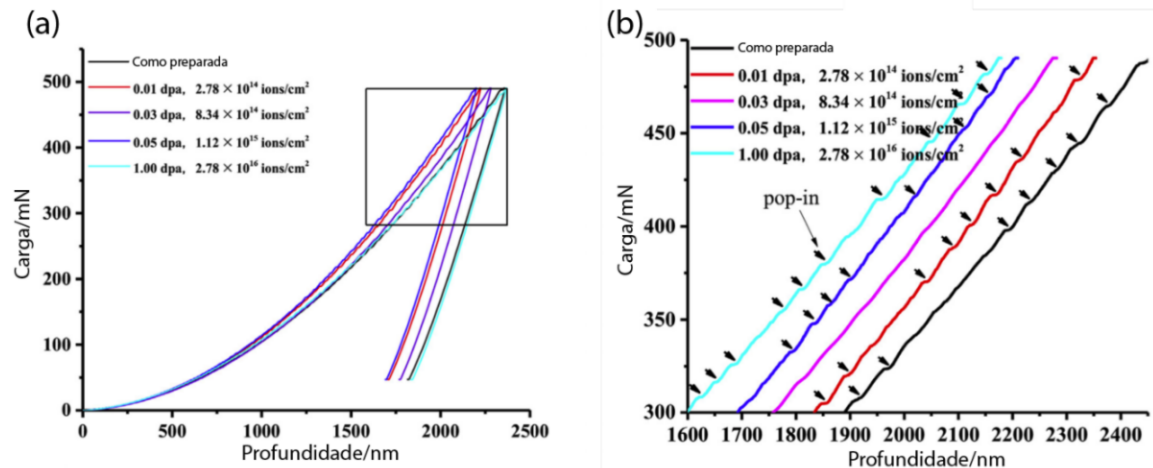


Fonte: Adaptado de CHEN, et. al., 2019, p. 56.

Observa-se que com 0,01 dpa a dureza cai ao redor de 12,7% ($5,25 \pm 0,18$ GPa) enquanto que de 0,03 até 1,00 dpa há aumento de $5,78 \pm 0,09$ GPa até $6,06 \pm 0,19$ GPa (CHEN, et. al., 2019, p. 55).

Isto significa que inicialmente, com uma baixa dose de dano, ocorre o rejuvenescimento da amostra mas que, conforme esta é aumentada, ocorre a relaxação. Há a comprovação desta hipótese pelos gráficos de carga em função da profundidade da indentação que compõem a figura 29, onde podemos observar os fenômenos de *pop-in*.

Figura 29 – Em (a), curva de carga em função da profundidade em ensaio de nanoindentação para a liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ e, em (b), a ampliação do detalhe em (a) com marcação dos fenômenos de *pop-in*.



Fonte: Adaptado de CHEN, et. al., 2019, p. 56.

Nota-se que todas as curvas apresentam aspecto serrilhado e/ou fenômenos de *pop-in*, contudo, nota-se também que o número e a altura dos picos tendem a desaparecer de 0 até 0,03 dpa para após tornarem-se numerosos e mais aparentes até 1,00 dpa. Esta transição de aspecto serrilhado para não serrilhado é fruto da transição de deformação plástica em uma banda de cisalhamento para muitas bandas em operação, o que é uma das características do rejuvenescimento de um vidro metálico.

Por fim, para a combinação de métodos, o artigo de SAMAVATIAN, et. al. (2018) apresenta resultados positivos no que tange à liga em estudo. A combinação das técnicas apresentou ΔH_{rel} de 0,93 kJ/mol, ou seja, maior do que o valor de qualquer das técnicas consideradas isoladamente para os mesmos parâmetros (ΔH_{rel}

de 0,52 kJ/mol para ciclagem térmica criogênica e ΔH_{rel} com valor de 0,73 kJ/mol para compressão elastostática) (SAMAVATIAN, et. al., 2018, p.43).

De todo o exposto, constatou-se que as técnicas selecionadas são eficazes para realizar o rejuvenescimento da liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$. No entanto, infelizmente os indicadores de rejuvenescimento não são os mesmos para todas as técnicas estudadas. Outro empecilho é a inconsistência dos dados obtidos em termos de unidades e métodos de obtenção e tratamento dos mesmos.

Para minimizar estes problemas, foi feita comparação em termos percentuais com os dados disponíveis, conforme tabela 2. Nesta, os resultados demonstrados neste tópico para as várias técnicas analisadas foram convertidos em valores percentuais que tem como base as amostras como recebidas logo após amorfização, não ocorrendo relaxação prévia.

Tabela 2 – Variação percentual dos indicadores de rejuvenescimento de entalpia de relaxação (ΔH_{rel}), módulo de Young (E), dureza (H) e deformação em compressão (ϵ) para a liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$.

Técnica	ΔH_{rel} [%]	E [%]	H [%]	ϵ [%]
Carregamento elastostático (5% σ_y)	14,6% ¹	-	-	42,1% ²
Carregamento elastostático (10% σ_y)	46,3% ¹	-	-	126,0% ²
Carregamento elastostático (15% σ_y)	73,2% ¹	-	-	257,0% ²
Carregamento elastostático (20% σ_y)	78,0% ¹	-	-	278,0% ²
HPT (N=10) ³	324%	-2,0%	-9,0%	-
HPT (N=20) ³	372%	-5,0%	-15,3%	-
HPT (N=50) ³	795,0%	-12,0%	-18,0%	-
CTC (N=30) ⁴	14,9%	-7,8%	-2,7%	98,0%
Irradiação iônica (0,01 dpa) ⁵	-	-	-12,7%	-
Irradiação iônica (0,03 dpa) ⁵	-	-	-4,1%	-
Irradiação iônica (0,05 dpa) ⁵	-	-	-0,5%	-
Irradiação iônica (1,00 dpa) ⁵	-	-	0,5%	-
Carregamento (15% σ_y) + CTC (N=30) ¹	124,4%	-	-	-

Nota: ¹SAMAVATIAN et. al., 2018; ²SAMAVATIAN et. al., 2019; ³QIANG et. al, 2017; ⁴GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji., 2018 e ⁵ CHEN, et. al., 2019.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que, dentre os processos mecânicos, é nítida a maior eficiência da torção em alta pressão em rejuvenescer a liga Zr_{55} , quando se leva em conta o ΔH_{rel} , uma vez que este aumenta muitas vezes mais nesta técnica em comparação com o carregamento elastostático. Infelizmente não foi possível obter dados sobre as

propriedades físicas do material submetidas à compressão elastostática (como dureza, módulo de Young e alongamento) para que se pudesse verificar se o aumento das mesmas seria da mesma magnitude.

No entanto, esta vantagem em termos de propriedades em HPT não necessariamente poderá ser utilizada em maiores escalas, tendo em vista as limitações dimensionais da peça para a aplicação da técnica e a inerente anisotropia fruto da dinâmica da torção, uma vez que o centro da peça sofre esforços com menos intensidade do que as bordas (SARAC, et. al., 2019, p. 1324).

Outra constatação relevante é que a variação percentual somada de ΔH_{rel} do carregamento elastostático e da ciclagem térmica criogênica, sob os mesmos parâmetros, é menor do que a variação percentual destes métodos combinados. Não há registro de ϵ para tal combinação, o que nos impede de realizar afirmações acerca deste parâmetro em comparação com os valores obtidos pelas técnicas usadas singularmente.

Quanto à irradiação iônica, percebe-se que a diminuição de dureza ocorrida na mesma em baixo nível de dano é considerável, comparável com a de HPT. Isto pode indicar variações das outras propriedades com intensidade semelhante, contudo, caso ocorra, tais alterações seriam somente superficiais em razão da natureza da técnica. Ainda, conforme já explicitado, os resultados apresentados provém de trabalhos que estudam os efeitos da radiação neste tipo de material, sem considerar esta via como uma técnica de rejuvenescimento em si, inclusive em virtude da complexidade e riscos envolvidos. Assim, a irradiação iônica não se mostra uma alternativa viável de rejuvenescimento da liga em questão.

Por fim, podemos dizer que a combinação de técnicas parece ser a via mais promissora para rejuvenescer vidros metálicos o que, pelos resultados obtidos, abre possibilidades de aumento de eficiência do rejuvenescimento deste tipo de material.

Além dos benefícios em termos de indicadores, já apontados anteriormente, a combinação de técnicas apresenta benefícios em termos de execução. A combinação das técnicas de carregamento elastostático e CTC permite ganhos expressivos em resultados com pouco aumento de complexidade. Ambas as técnicas utilizam equipamentos de laboratório relativamente comuns – ao contrário de outras, como a irradiação iônica, que necessitam de equipamentos muito mais caros e de difícil acesso – e, além disso, permitem o rejuvenescimento em escalas maiores do

que as laboratoriais, sendo, portanto, a via mais recomendada para que se obtenha o máximo de resultados com o mínimo de complexidade.

Contudo, há que se dizer que, caso se deseje o máximo de rejuvenescimento, com base nos resultados apresentados na tabela 2, é possível considerar que a rota mais recomendada seria uma combinação de HPT com CTC. Contudo, duas ressalvas devem ser feitas: primeiro, que trata-se apenas de hipótese, que pode ser estudada em trabalhos futuros e, segundo, que mesmo que este seja o resultado obtido, as limitações da HPT provavelmente tornariam a execução desta combinação menos viável do que a de carregamento elastostático com CTC, citada anteriormente.

5 CONCLUSÃO

Considerando os objetivos propostos, bem como todo o demonstrado através da pesquisa bibliográfica realizada, pode-se elencar as seguintes conclusões para o presente trabalho:

- (1) Todas as rotas de rejuvenescimento de vidros metálicos estudadas - carregamento elastostático, torção em alta pressão, ciclagem térmica criogênica e irradiação iônica – se mostraram capazes de rejuvenescer vidros metálicos em alguma medida;
- (2) A liga $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, selecionada para fins de comparação entre os métodos mostrou, através dos indicadores de rejuvenescimento, que pode ser rejuvenescida por todos os métodos demonstrados, em maior ou menor grau;
- (3) Dentre os métodos mecânicos comparados pela liga Zr55, a torção em alta pressão (HPT) mostrou-se a mais promissora em rejuvenescer a liga em questão como demonstrado pelas variações percentuais em ΔH_{rel} , E e H. Contudo, tal técnica tem limitação prática em razão do formato necessário para ser aplicada e distribuição dos esforços na peça;
- (4) A irradiação iônica teve boa diminuição da dureza em baixo nível de dano, o que indica rejuvenescimento. Contudo, por se tratar de método que altera o material de maneira apenas superficial e por ter limitada escalabilidade devido à sua complexidade e dificuldade de acesso aos equipamentos necessários (reator nuclear), a mesma é utilizada apenas em trabalhos laboratoriais/científicos;
- (5) A combinação de técnicas parece ser a via mais promissora, em especial a combinação de carregamento elastostático (compressão) e ciclagem térmica criogênica, não somente em razão dos melhores resultados percentuais no rejuvenescimento em comparação com as mesmas técnicas singularmente consideradas, mas também em virtude do instrumental para a execução ser relativamente comum, além de ambas as técnicas poderem ser aplicadas em peças com geometrias variadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no que foi exposto durante o presente trabalho, sugere-se para o futuro os seguintes tópicos de pesquisa:

- (1) A realização de pesquisas sobre a combinação de outras técnicas de rejuvenescimento. A combinação de compressão elastostática e CTC mostrou-se promissora e, assim, é possível que outras combinações produzam resultados de mesma monta ou até melhores. Neste sentido, a combinação de HPT com CTC pode ser interessante, vez que a HPT gerou resultados percentuais de rejuvenescimento excelentes;
- (2) A pesquisa teórica e/ou a realização de trabalhos que meçam outros indicadores de rejuvenescimento para a liga Zr55. Tal pesquisa completaria os dados de certos indicadores presentes na tabela 2 cujos valores não foi possível encontrar ou ainda ampliaria esta tabela com dados sobre outros indicadores. Isto permitiria ter uma melhor visão comparativa das técnicas entre si;
- (3) Pesquisa sobre o sucesso de outras técnicas de rejuvenescimento em termos dos indicadores tratados no trabalho, tanto para ligas metálicas amorfas em geral quanto para a liga Zr55. A pesquisa neste sentido para outras técnicas – como *shot peening*, *cold rolling* e *thermo-mechanical creep*, por exemplo – seria de grande contribuição, especialmente para a liga Zr55, tornando a tabela 2 mais completa.

REFERÊNCIAS

ALLAIN, J.P.; ECHEVERRY-RENDÓN, M.. Surface treatment of metallic biomaterials in contact with blood to enhance hemocompatibility. **Hemocompatibility Of Biomaterials For Clinical Applications**, [S.L.], p. 279-326, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-100497-5.00008-2>.

BU, Fan et al. The Effect of Thermal Cycling Treatments on the Thermal Stability and Mechanical Properties of a Ti-Based Bulk Metallic Glass Composite. **Metals**, [s.l.], v. 6, n. 11, p.274-285, 10 nov. 2016. MDPI AG. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/met6110274>.

CARTER, Jesse; FU, E.G.; MARTIN, Michael; XIE, Guoqiang; ZHANG, X.; WANG, Y.Q.; WIJESUNDERA, D.; WANG, X.M.; CHU, Wei-Kan; MCDEAVITT, Sean M.. Ion irradiation induced nanocrystal formation in amorphous Zr55Cu30Al10Ni5 alloy. **Nuclear Instruments And Methods In Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [S.L.], v. 267, n. 17, p. 2827-2831, set. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.068>.

CHEN, Huaican; HAI, Yang; LIU, Renduo; LEI, Qiantao; YE, Linfeng; XU, Juping; WANG, Gang; YIN, Wen; YAN, Long; ZHOU, Xingtai. The microstructure and mechanical properties of He+ ion irradiated Zr55Cu30Al10Ni5 bulk metallic glass. **Intermetallics**, [S.L.], v. 104, p. 52-58, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2018.10.022>.

DÉO, Leonardo Pratavieira. **Verificação da precisão de um critério para a seleção de composições formadoras de vidro em ligas metálicas do ternário Zr-Ni-Cu**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

DMOWSKI, W.; YOKOYAMA, Y.; CHUANG, A.; REN, Y.; UMEMOTO, M.; TSUCHIYA, K.; INOUE, A.; EGAMI, T.. Structural rejuvenation in a bulk metallic glass induced by severe plastic deformation. **Acta Materialia**, [S.L.], v. 58, n. 2, p. 429-438, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.09.021>.

DU, Yin; HAN, Weichao; ZHOU, Qing; XU, Yuhao; ZHAI, Haimin; BHARDWAJ, Vipul; WANG, Haifeng. Enhancing the plasticity of a Ti-based bulk metallic glass composite by cryogenic cycling treatments. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 835, p. 1-8, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155247>.

EDALATI, Kaveh; HORITA, Zenji. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 652, p. 325-352, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.074>.

FERREIRA, Marcell Filho da Silva. **Desenvolvimento de um equipamento HPT (High Pressure Torsion) adaptado a uma máquina de ensaio de compressão de 200T**. 2017. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/BUOS-APCQ7T>. Acesso em: 24 mar. 2021.

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**, [s.l.], v. 795, p.314-318, jul. 2019. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.340>. Acesso em: 12 dez. 2020.

GUO, Wei; YAMADA, Rui; SAIDA, Junji. Rejuvenation and plasticization of metallic glass by deep cryogenic cycling treatment. **Intermetallics**, [s.l.], v. 93, p.141-147, fev. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2017.11.015>. Acesso em: 12 mar. 2021.

HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R.. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HU, Zhong. Characterization of Materials, Nanomaterials, and Thin Films by Nanoindentation. In: THOMAS, Sabu; THOMAS, Raju; ZACHARIAH, Ajesh K.; MISHRA, Raghvendra Kumar. **Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization**. [S.L.]: Elsevier, 2017. p. 165-239. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-323-46141-2.00006-7>.

KETOV, S. V. et al. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain. **Nature**, [s.l.], v. 524, n. 7564, p.200-203, ago. 2015. Springer Nature. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nature14674>. Acesso em: 17 dez. 2020.

LEI, T.j. et al. Microscopic characterization of structural relaxation and cryogenic rejuvenation in metallic glasses. **Acta Materialia**, [s.l.], v. 164, p.165-170, fev. 2019. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.036>. Acesso em: 27 dez. 2020.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Florianópolis, 2018. 97 p. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 05 abr. 2021.

MAURO, N. A.; BLODGETT, M.; JOHNSON, M. L.; VOGT, A. J.; KELTON, K. F.. A structural signature of liquid fragility. **Nature Communications**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 1-7, 6 ago. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5616>.

MENDES, Marcio Andreato Batista. **Aplicação e avaliação de critérios semi-empíricos para o desenvolvimento de novas ligas vítreas do sistema Ti-Cu-Ni**. 2013. 195 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

MENG, Fanqiang; TSUCHIYA, Koichi; SEIICHIRO; YOKOYAMA, Yoshihiko. Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass. **Applied Physics Letters**, [S.L.], v. 101, n. 12, p. 1-3, 17 set. 2012. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4753998>.

NEILSON, Henry J. et al. Weibull modulus of hardness, bend strength, and tensile strength of Ni-Ta-Co-X metallic glass ribbons. **Materials Science And Engineering: A**, [s.l.], v. 634, p.176-182, maio 2015. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.006>. Acesso em: 13 dez. 2020.

NEVES, B. R. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S.. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. **Cerâmica**, [S.L.], v. 44, n. 290, p. 212-219, dez. 1998. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69131998000600002>.

PARK, Eun Soo. Understanding of the Shear Bands in Amorphous Metals. **Applied Microscopy**, [s.l.], v. 45, n. 2, p.63-73, 30 jun. 2015. Korean Society of Electron Microscopy. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.9729/am.2015.45.2.63>. Acesso em: 13 dez. 2020.

PEREZ-BERGQUIST, Alejandro G.; BEI, Hongbin; LEONARD, Keith J.; ZHANG, Yanwen; ZINKLE, Steven J.. Effects of ion irradiation on Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ (BAM-11) bulk metallic glass. **Intermetallics**, [S.L.], v. 53, p. 62-66, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2014.04.016>.

PRIEZJEV, Nikolai V.. The effect of cryogenic thermal cycling on aging, rejuvenation, and mechanical properties of metallic glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 503-504, p. 131-138, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.041>.

QIANG, Jian; TSUCHIYA, Koichi. Composition dependence of mechanically-induced structural rejuvenation in Zr-Cu-Al-Ni metallic glasses. **Journal Of Alloys And**

Compounds, [S.L.], v. 712, p. 250-255, jul. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.096>.

RAO, Ramakrishna. **BMG: Materials of Future. DRDO Science Spectrum**, p. 212-218, mar. 2009. Disponível em: <https://www.drdo.gov.in/drdo/pub/dss/2009/main/37-NMRL.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2021.

SAMAVATIAN, Majid; GHOLAMIPOUR, Reza; AMADEH, Ahmad Ali; MIRDAMADI, Shamsoddin. Extra rejuvenation of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ bulk metallic glass using elastostatic loading and cryothermal treatment interaction. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, [S.L.], v. 506, p. 39-45, fev. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.007>.

SAMAVATIAN, Majid; GHOLAMIPOUR, Reza; AMADEH, Ahmad Ali; MIRDAMADI, Shamsoddin. Role of tensile elastostatic loading on atomic structure and mechanical properties of Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ bulk metallic glass. **Materials Science And Engineering: A**, [S.L.], v. 753, p. 218-223, abr. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.058>.

SARAC, B.; SPIECKERMANN, F.; REZVAN, A.; GAMMER, C.; KRÄMER, L.; KIM, J.T.; KECKES, J.; PIPPAN, R.; ECKERT, J.. Annealing-assisted high-pressure torsion in Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ metallic glass. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 784, p. 1323-1333, maio 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.063>.

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: 15 mar 2021.

SURYANARAYANA, C.; INOUE, A.. **Bulk Metallic Glasses**. 2^a Ed. Boca Raton: CRC Press, 2018.

UTIARAHMAN, Arfan; ALKAIM, Ayad F.; ALJEBOREE, Aseel M.; VENEDIKTOVNA, Smirnova Zhanna; TAKHIROVNA, Cherney Olga; ALEXANDER, Markov; ABILMAZHINOV, Yermek; ZHU, Yu. Role of elastostatic loading and cyclic cryogenic treatment on relaxation behavior of Ce-based amorphous alloy. **Materials Today Communications**, [S.L.], p. 1-5, nov. 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101843>.

XIE, Chunxiao et al. Plastic deformation behavior of a novel Fe-based metallic glass under different mechanical testing techniques. **Journal Of Non-crystalline Solids**, [s.l.], v. 499, p.58-61, nov. 2018. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.013>. Acesso em: 02 fev. 2021.

ZHANG, M.; WANG, Y. M.; LI, F. X.; JIANG, S. Q.; LI, M. Z.; LIU, L.. Mechanical Relaxation-to-Rejuvenation Transition in a Zr-based Bulk Metallic Glass. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 1-12, 4 abr. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-00768-7>.