

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

CAROLINA SOARES

Caracterização microestrutural das juntas soldadas por resistência em ligas  
metálicas amorfas a base de Zr

São Carlos

2020



CAROLINA SOARES

Caracterização microestrutural das juntas soldadas por resistência em ligas metálicas amorfas a base de Zr

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

São Carlos

2020

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

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

S676c Soares, Carolina  
Caracterização microestrutural das juntas soldadas por resistência em ligas metálicas amorfas a base de Zr / Carolina Soares; orientador Marcelo Falcão de Oliveira. São Carlos, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2020.

1. Vidros metálicos maciços. 2. Soldagem de topo por resistência. 3. Vitreloy-105. 4. Sequência de cristalização. I. Título.

## FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: **CAROLINA SOARES**

Título da dissertação: "Caracterização microestrutural das juntas soldadas por resistência em ligas metálicas amorfas a base de Zr"

Data da defesa: 14/02/2020

### **Comissão Julgadora**

### **Resultado**

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**  
**(Orientador)**  
(Escola de Engenharia de São Carlos – EESC/USP)

Aprovado

Prof. Dr. **Francisco Gil Coury**  
(Universidade Federal de São Carlos – UFSCar)

APROVADO

Prof. Dr. **Maurício Angeloni**  
(Faculdade de Tecnologia de São Paulo – Fatec)

APROVADO

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

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**



## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu companheiro Raul que me apoiou e incentivou em todas os momentos.

Ao meu orientador, Dr. Marcelo Falcão de Oliveira pela orientação e por acreditar no meu potencial.

Aos meus amigos Guilherme e Katherine por tornar os dias de trabalho mais fáciés.

Aos meus companheiros de laboratório Écio, Felipe, Camila, Luiz e Renan pelas conversas, dicas e trocas.

Ao Dr. Michael J. Kaufman pela orientação e oportunidade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) , processos nº 2017/10052-9 e 2018/12960-2 pelo financiamento dessa pesquisa, que tornou possível a produção dessa dissertação.





## RESUMO

SOARES, C. **Caracterização microestrutural das juntas soldadas por resistência em ligas metálicas amorfas a base de Zr.** 2020. 82 pg. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Algumas ligas metálicas quando solidificadas a taxas de resfriamento críticas apresentam estrutura amorfa, ao contrário dos metais tradicionais, cuja estrutura é cristalina. As primeiras ligas metálicas amorfas desenvolvidas possuíam espessura micrométrica, uma vez que necessitavam de taxas de resfriamento superiores a  $10^5$  K/s. Com o avanço das pesquisas, foram desenvolvidas ligas com maior tendência a formação vítrea e assim puderam ser produzidos os vidros metálicos maciços (VMM), cujas espessuras amorfas são superiores a 1 mm. Atualmente, esses materiais tem aplicações estruturais, eletrônicas, médicas e nas indústrias aeroespacial e de defesa. Entretanto, ainda existem limitações para seu uso, uma delas é sua baixa soldabilidade. Em geral, na soldagem dos VMM a resistência mecânica da junta é prejudicada pela formação de cristais decorrente do aporte térmico. Dessa forma, para a expansão da aplicação dos VMM, a liga comercial Vitreloy® 105 foi escolhida como foco do estudo da influência dos parâmetros de soldagem na microestrutura de suas juntas soldadas. A soldagem foi realizada em uma máquina de soldagem de topo por resistência, também comercial. Como técnicas de caracterização microestrutural foram utilizadas a difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão aliadas à técnica de dispersão de energia por raios-X. Sendo que foram identificados quatro tipos de microestruturas de acordo com a densidade de corrente aplicada na soldagem, indicando a sequência de cristalização da junta. Na cristalização a primeira fase a ser formada é uma fase tetragonal polimórfica com a matriz, em seguida uma fase de Laves do tipo C14, composta por todos elementos da liga é formada. Com o aumento do aporte térmico a junta se torna totalmente cristalina e além das fases já citadas também se forma uma fase de Laves do tipo C16 e uma fase não identificada. As juntas também tiveram sua união metalúrgica avaliada por meio de ensaios de flexão, seguidos pela análise das superfícies de fratura. A união foi completa apenas nos casos em que houve fusão das juntas, entretanto, nesses casos a junta se tornou bastante frágil e totalmente cristalina. Nos casos em que a cristalização foi apenas parcial não houve expulsão efetiva da camada oxidada da interface, assim, a união foi impedida em uma grande área. Também foi possível observar pela superfície de fratura que ocorreu má distribuição da temperatura na soldagem. Portanto, como pontos críticos para a melhoria da união metalúrgica tem-se o aumento da pressão de recalque e a distribuição uniforme de temperatura ao longo da junta.

Palavras-chave: Vidros metálicos maciços. Soldagem de topo por resistência. Vitreloy-105. Sequência de cristalização



## ABSTRACT

SOARES, C. **Microstructural characterization of resistance welded joints in amorphous Zr-based alloys**. 2020. 82 pg. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Some metal alloys when solidified at critical cooling rates have an amorphous structure, unlike traditional metals whose structure is crystalline. The first amorphous metal alloys developed had micrometer thickness, as they required cooling rates higher than  $10^5$  K/s. With the advancement of the research, alloys with greater tendency to glass formation were developed and thus the bulk metallic glasses (BMG), whose amorphous thickness is greater than 1 mm, could be produced. These materials currently have structural, electronic, medical, and aerospace and defense applications. However, there are still limitations to its use, one of them being its low weldability. In BMG welding, the mechanical strength of the joint is impaired by the formation of crystals due to the thermal input. Thus, for the expansion of the application of VMM, the commercial alloy Vitreloy® 105 was chosen as the focus of the study of the influence of welding parameters on the microstructure of their welded joints. The welding was done on a commercial butt resistance welding machine. The microstructural characterization techniques used were X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy. Four types of microstructures were identified according to the current density applied in welding, indicating the joint crystallization sequence. In crystallization the first phase to be formed is a tetragonal phase polymorphic with the matrix, then a C14-type Laves phase composed of all alloying elements is formed. With the increase of the thermal input the joint becomes totally crystalline and besides the already mentioned phases also forms a C16 Laves phase and an unidentified phase. The joints also had their metallurgical bonding evaluated by bending tests followed by their fractographic analysis. The union was complete only in cases where joints were melted, however, in these cases the joint became quite brittle and completely crystalline. In cases where the crystallization was only partial there was no effective expulsion of the oxidized interface layer, thus, the union was prevented in a large area. It was also possible to observe from the fracture surface that bad heat distribution occurred during welding. Therefore, as critical points for the improvement of the metallurgical union are the increase of the pressure of compression, during the welding, and uniform distribution of temperature along the joint.

Keywords: Bulk metallic glasses. Resistance upset butt welding. Vitreloy-105. Crystallization sequence



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
2.1 Vidros Metálicos Maciços .....	17
2.2 Vitreloy® 105 .....	19
2.3 Soldagem de Vidros Metálicos .....	21
2.4.1 Variáveis do Processo de Soldagem por resistência .....	24
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	30
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	31
4.1 Amostras .....	32
4.2 Análises prévias à soldagem .....	33
4.3 Processo de Soldagem .....	34
4.3.1 Equipamento .....	34
4.3.2 Condições experimentais fixas .....	36
4.3.3 Parâmetros de soldagem .....	37
4.4 Caracterização microestrutural das juntas .....	39
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	39
4.4.2 Difração de Raios-X sincrotron .....	39
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	40
4.5 Fratura e análise da superfície de fratura .....	42
4.6 Teor de oxigênio .....	42
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	44
5.1 Soldagem com 45 MPa .....	44
5.1.1 Análise Microestrutural .....	46
5.1.2 Teor de oxigênio .....	52
5.1.3 Identificação das fases .....	52
5.1.3 União metalúrgica e efeito da cristalização .....	62
5.2 Soldagem com 90 MPa .....	69
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	73
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	74
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	75



## 1 INTRODUÇÃO

Ligas metálicas, em geral, apresentam estrutura cristalina, ou seja, ordenação espacial periódica dos átomos a longo alcance. Entretanto, para algumas ligas metálicas, é possível evitar a cristalização, promovendo a formação de estruturas amorfas que apresentam apenas ordem local de seus átomos.<sup>1-4</sup> Embora metais amorfos possam ser produzidos por meio de várias técnicas, como deposição de vapor, são considerados vidros metálicos apenas os materiais formados a partir do resfriamento contínuo de ligas metálicas fundidas.<sup>5</sup>

O primeiro vidro metálico foi produzido em 1960 a partir da liga  $Au_{75}Si_{25}$ . Porém eram necessárias taxas de resfriamento da ordem de  $10^5$ - $10^6$  K/s para evitar sua cristalização, o que limitava sua espessura máxima a micrometros.<sup>6,7</sup> Essa limitação começou a ser superada a partir de 1974 com o desenvolvimento dos “*bulk metallic glasses*” (BMGs) ou vidros metálicos maciços (VMMs).<sup>8-10</sup> Sendo considerada uma nova classe de vidros metálicos multicomponentes que possuíam taxas de resfriamento críticas inferiores a  $10^3$  K/s e assim podiam ser produzidos com espessuras superiores a 1 mm.<sup>5,10,11</sup>

Propriedades como elevadas resistência mecânica específica, tenacidade, resistência ao desgaste, à corrosão, à oxidação e elevado módulo de restituição, tornam os VMMs materiais interessantes para aplicações estruturais nas indústrias aeroespacial e de defesa.<sup>5,9,11,12</sup> Entretanto, o uso de VMMs em aplicações estruturais ainda é limitado por sua baixa soldabilidade.<sup>13</sup> Uma vez que o aporte térmico pode induzir a cristalização na junta soldada ou na zona termicamente afetada e assim prejudicar a resistência mecânica do componente.<sup>14-16</sup>

Dentre os processos de soldagem, os mais estudados para essa classe de materiais são processos no estado líquido, como soldagem por feixe de elétrons ou laser.<sup>13,15-20</sup> Entretanto, nesses casos a taxa de resfriamento deve ser suficiente para que a região fundida solidifique mantendo uma estrutura amorfa, o que limita o tamanho da poça de fusão.<sup>13,21</sup> Além disso, a zona termicamente afetada também tem grande tendência a cristalização, em decorrência da permanência do sólido em temperaturas elevadas por tempo suficiente.<sup>22</sup>

Os processos no estado sólido, como *friction stir welding* (FSW) e alguns processos de soldagem por resistência, mostram-se como alternativas aos processos no estado líquido, uma vez que o aquecimento se dá em temperaturas inferiores à temperatura de início da cristalização.<sup>11,13,23-26</sup> Entretanto, mesmo nesses casos pode ocorrer cristalização se o material

permanecer em temperaturas elevadas por tempo suficiente. Sendo que para as ligas  $Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$  e  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ , que também são VMMs a base de Zr, o início da cristalização pode ocorrer em 0,14 s e 0,5 s respectivamente.<sup>18</sup>

Assim, a soldagem de topo por resistência é um processo indicado para a soldagem, uma vez que não ocorre a fusão do material e o aquecimento e resfriamento são rápidos. Esse processo já foi empregado com sucesso na soldagem do VMM comercial Vitreloy®-105 (Vit-105).<sup>27</sup> Entretanto, a manutenção da microestrutura completamente amorfa só foi possível quando utilizada energia de aproximadamente 3770 J.<sup>27</sup>

Neste contexto, a identificação das fases cristalinas formadas na devitrificação da Vit-105 induzida pela soldagem por resistência é um passo importante para ampliar a janela de processamento, uma vez que, dependendo das características dos cristais formados, uma pequena fração deles dispersos na matriz amorfa pode ser aceitável. Portanto, o estudo da influência de parâmetros de soldagem que controlam a temperatura durante o processamento, como corrente aplicada e tempo de aplicação dessa corrente, tem papel fundamental para compreender a formação da microestrutura e assim expandir a aplicação dos VMMs com uso de processos de soldagem.



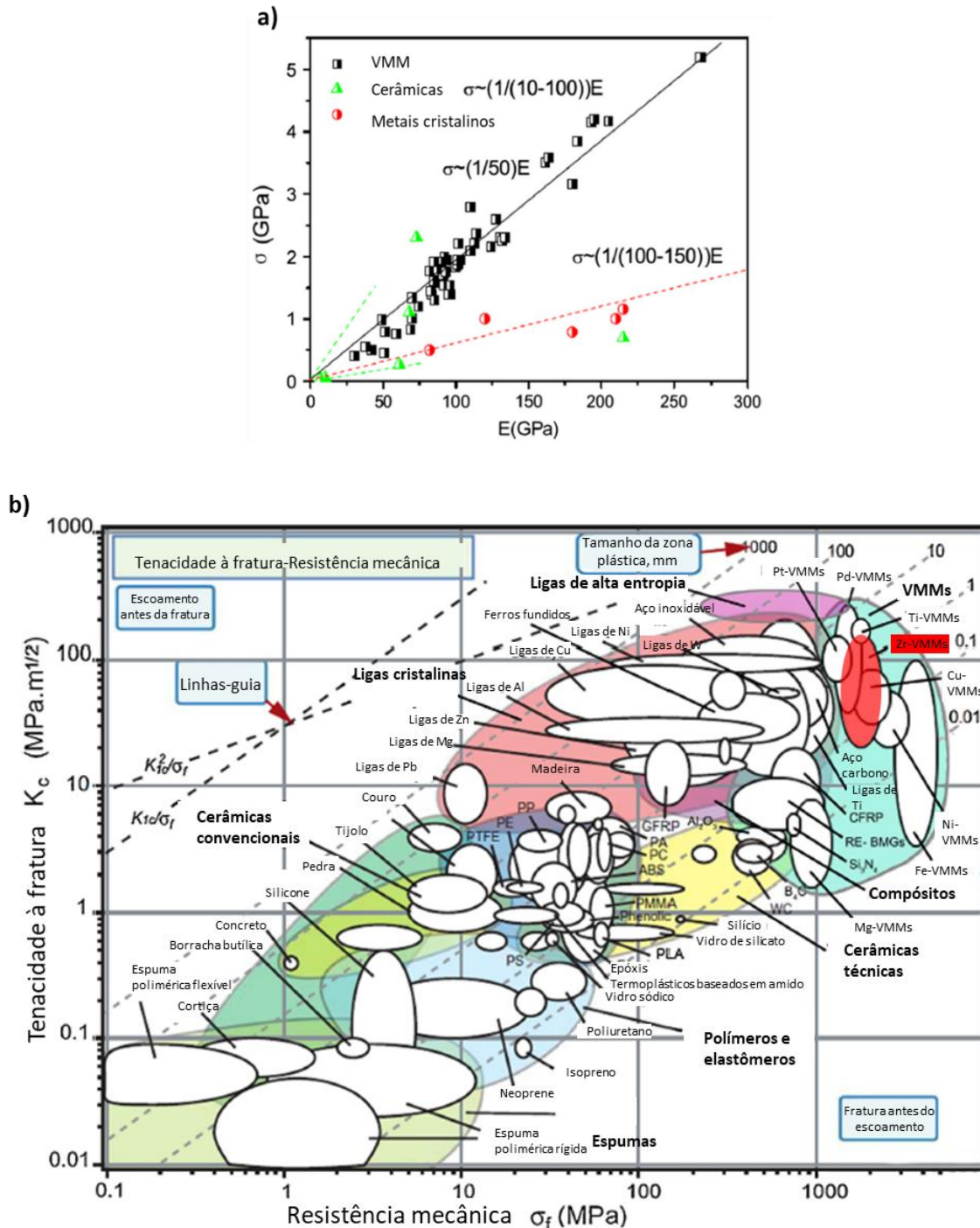
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Vidros Metálicos Maciços

Os vidros metálicos maciços (VMMs) são ligas metálicas formadas por três ou mais elementos cuja espessura amorfa possível de ser produzida por fundição é superior a 1 mm. Eles diferem das ligas amorfas produzidos por técnicas de solidificação rápida por permanecerem na condição de líquido super-resfriado (entre a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e do início da cristalização,  $T_x$ ) em uma grande faixa de temperaturas, que varia de 40 a 130 K dependendo da liga, por apreciáveis períodos de tempo.<sup>28</sup> Quanto maior esse intervalo, sob taxas de aquecimento típicas de técnicas de calorimetria, maior a estabilidade da liga na condição de líquido super-resfriado e maior sua resistência ao início da cristalização.<sup>5</sup> Entretanto, é importante ressaltar que as taxas de aquecimento e resfriamento impostas tem influência na nucleação de cristais, assim o intervalo de líquido super-resfriado depende também dessas taxas.

As primeiras ligas que possibilitaram a produção de VMMs foram aquelas baseadas em Pd. Além dessas ligas outros elementos também tornaram possível a produção de VMMs, dentre eles: La, Mg, Zr, Ti, Fe, Co, Ni, e Cu.<sup>9,29,30</sup> Esses materiais possuem combinações de propriedades mecânicas que os tornam excelentes candidatos a aplicações estruturais na indústria aeroespacial e de defesa.<sup>5,9,11,12</sup> A comparação entre as suas propriedades mecânicas com alguns materiais convencionais é apresentada na Figura 1. Sendo que sua resistência mecânica combinada a um baixo módulo de elasticidade é superior aos metais cristalinos, o que os torna materiais muito resilientes. Além disso, os VMMs podem apresentar alta tenacidade à fratura, combinada à elevada resistência mecânica como mostra Figura 1b).

Figura 1- a) Comparação entre a resistência mecânica e o módulo de elasticidade para vidros metálicos, alguns metais cristalinos e cerâmicas convencionais. b) Comparação entre resistência mecânica e tenacidade à fratura para diversas classes de materiais convencionais e também VMMs em destaque.



Fonte: Adaptado de a) Inoue e Takeuchi <sup>31</sup>, b) Liu e Zhang <sup>32</sup>

## 2.2 Vitreloy® 105

O primeiro vidro metálico maciço a ser comercializado foi o Vitreloy® 1 (Vit-1), desenvolvido em 1992, de composição  $Zr_{41,2}Be_{22,5}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}$  (% at.).<sup>33</sup> Entretanto, seu uso em aplicações estruturais foi limitado por sua baixa resistência à fadiga, o que foi superada com o desenvolvimento do Vitreloy® 105, uma liga também comercial, de composição  $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$  (% at.). Além de apresentar propriedades mecânicas similares à da Vit 1, a Vit-105 também apresenta outras vantagens como a ausência de elementos tóxicos (notadamente Be) e alta tendência à formação vítrea, com taxa crítica de resfriamento para a amorfização da ordem de 10 K/s, no caso de ligas com contaminação por oxigênio inferior a 250 ppm.<sup>34-36</sup> Além disso, seu intervalo de líquido super-resfriado, da ordem de 60 K, permite seu processamento termomecânico em uma condição de maior plasticidade sem que ocorra a cristalização.<sup>37</sup>

Para a Vit-105, assim como para outros VMMs a base de Zr, a presença de cristais embebidos na matriz amorfa pode fragilizar o material.<sup>38-43</sup> Essa cristalização pode ser resultado do próprio processo de fundição ou do aquecimento do material em temperaturas superiores a  $T_g$ , que assim estará em condições favoráveis para a formação de fases cristalinas de menor energia livre quando comparadas à fase amorfa. Outro fator que influencia na cristalização das ligas a base de Zr é o teor de oxigênio em solução. A contaminação por oxigênio pode ocorrer pela presença de óxidos nos elementos utilizados para a síntese da liga ou pela difusão do oxigênio atmosférico durante a fundição ou outro processo que envolva altas temperaturas, como a soldagem.<sup>44</sup>

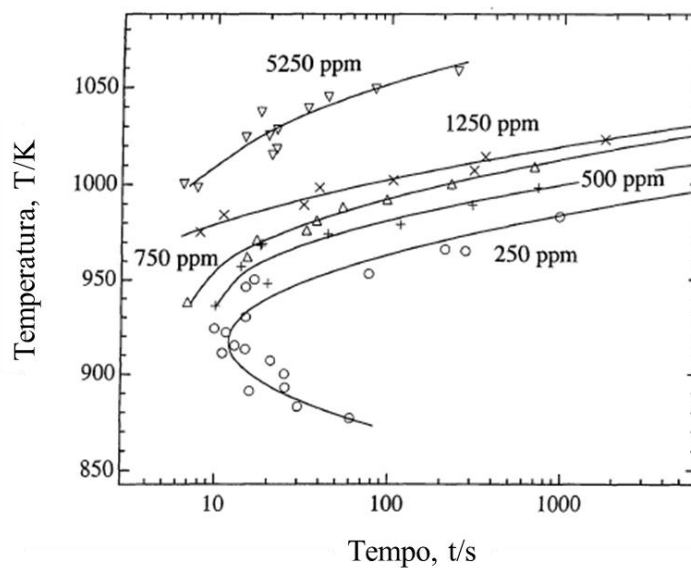
Para ligas dos sistemas Zr-Cu-Al e Zr-Cu-Al-Ni o aumento do teor de oxigênio pode diminuir a tendência à formação vítrea.<sup>45-51</sup> A estabilização de fases cristalinas pelo oxigênio pode ser explicada pela formação de *clusters* octaédricos de Zr e O na estrutura que podem atuar como sítios de nucleação para algumas fases cristalinas, como a *big-cube*, um óxido complexo de estrutura similar ao  $NiTi_2$ .<sup>52,53</sup> A formação de tais *clusters* ocorre na liga ainda no estado líquido e permanecem como unidades de ordem de curto alcance mesmo após a vitrificação.<sup>52</sup>

O teor de oxigênio dissolvido nas ligas a base de Zr, além de favorecer a formação de cristais durante a solidificação, também influencia no mecanismo de cristalização e, portanto, no tipo de fase formada. Para a liga Vit-105, teores de oxigênio próximos a 100 ppm podem

promover na solidificação a formação de quasicristais, já teores superiores a 300 ppm promovem a nucleação de fases como a *big-cube* que altera a composição da matriz e pode promover a nucleação de outras fases cristalinas.<sup>54-57</sup> Dentre elas destacam-se as fases tetragonais  $\text{CuZr}_2$ ,  $\text{NiZr}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{Zr}_3$  e  $\text{Al}_2\text{NiZr}_6$ .<sup>58-62</sup>

A cristalização induzida pelo aquecimento da Vit-105 também é afetada pelo teor de oxigênio. Seu aumento promove a cristalização em menores tempos, como apresentado na Figura 2, além de alterar o tipo de fase formada. Por exemplo, um aquecimento isotérmico a 493 K por 20 minutos com 450 ppm de oxigênio resulta na formação das fases  $\text{NiZr}_2$  tetragonal e *big-cube*. Aumentando o teor de oxigênio para 3500 ppm de oxigênio ocorre a formação da fase *big-cube* somente.<sup>35</sup>

Figura 2- Diagrama tempo-temperatura-transformação para a liga Vit105 contaminada com diferentes teores de oxigênio.



Fonte: Adaptado de Johnson e Rhim<sup>36</sup>

É evidente que o tipo de fase formada não depende apenas do teor de oxigênio, mas também da temperatura, do tempo de permanência do vidro em temperaturas elevadas, condições de aquecimento e resfriamento. Um resumo dos tipos de fase reportadas, de acordo com a temperatura, tipo de aquecimento e teor de oxigênio é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Fases formadas na devitrificação da liga Vit-105 em diferentes temperaturas e diferentes teores de oxigênio.

Temperatura (K)	Tipo de aquecimento	O (ppm)	Fases	Referência
673	isotérmico - 200 min	300	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Quasicristal.</li> <li>• CFC (não identificada com <math>a=4,01 \text{ \AA}</math>)</li> </ul>	55
693	isotérmico - 20 min	450	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NiZr<sub>2</sub> - tetragonal</li> </ul>	35
693	isotérmico - 20 min	>3500	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Big cube</i></li> </ul>	35
703	isotérmico - 10 min	706	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Big cube</i></li> <li>• NiZr<sub>2</sub> - tetragonal</li> <li>• CuZr<sub>2</sub> - tetragonal</li> <li>• Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub></li> </ul>	59
780	isotérmico - 90 min	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NiZr<sub>2</sub> - tetragonal</li> <li>• CuZr<sub>2</sub> - tetragonal</li> </ul>	63
783	contínuo - 0,33 K/s	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NiZr<sub>2</sub> - tetragonal</li> <li>• Ni(Zr,Ti) -hexagonal</li> </ul>	64
823	isotérmico - 10 min	800	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CuZr<sub>2</sub> - tetragonal</li> <li>• ZrAl</li> <li>• <i>Big cube</i></li> </ul>	60
893	contínuo - 0,33 K/s	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Big cube</i></li> <li>• NiZr - ortorrômbica</li> </ul>	64
923	isotérmico - 60 min	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NiZr<sub>2</sub> - tetragonal</li> <li>• CuZr<sub>2</sub> - tetragonal</li> <li>• Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub> -ortorrômbica</li> <li>• Al<sub>3</sub>Zr<sub>4</sub> - hexagonal</li> </ul>	64
973	contínuo - 0,167 K/s	<100	<ul style="list-style-type: none"> <li>• NiZr<sub>2</sub> - tetragonal</li> <li>• CuZr<sub>2</sub> - tetragonal</li> <li>• <i>Big cube</i></li> </ul>	65

### 2.3 Soldagem de Vidros Metálicos

Os processos de soldagem no estado líquido, como laser e feixe de elétrons, são os mais estudados e empregados para a soldagem de vidros metálicos a base de Zr, sendo empregados tanto na soldagem de materiais similares quanto dissimilares como VMMs e ligas metálicas de Al ou Cu.<sup>13,15-20,66,67</sup> Entretanto, para esses processos o tamanho da poça de fusão é limitado, pois o resfriamento deve ser rápido o suficiente para manter a estrutura amorfa na junta e na zona termicamente afetada após a solidificação.<sup>13,21</sup> Sendo que seu emprego é ainda mais limitado para sistemas com menor tendência à formação vítrea, como Zr-Al-Co, no qual a

manutenção da estrutura amorfa em uma soldagem a laser só foi observada quando a amostra estava em uma temperatura inicial de 0°C.<sup>68</sup>

Os processos de soldagem realizados no estado sólido mostram-se como alternativas, uma vez que a fusão é evitada e são utilizadas temperaturas inferiores à temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ).<sup>11,13,19,23-27,69-72</sup> Na soldagem de vidros metálicos destaca-se a soldagem por resistência e o processo de *friction stir welding* (FSW).<sup>19,21,70,73,74</sup> Sendo que em ambos a deformação plástica da interface é fundamental na soldagem, pois ela é a responsável pela ruptura da camada de óxidos que previne união, assim, ocorre o contato entre as camadas de metal não oxidado promovendo a união metalúrgica.<sup>19,70</sup>

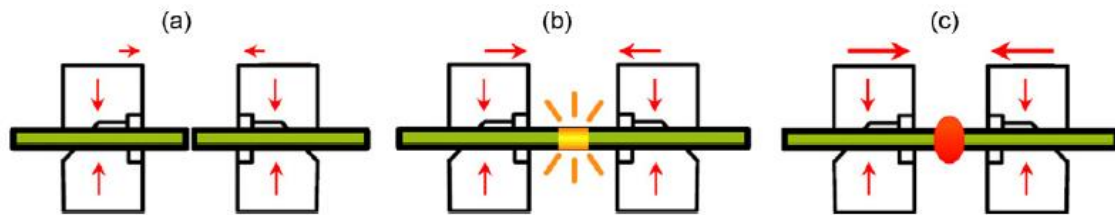
## 2.4 Soldagem de Topo por Resistência

A soldagem por resistência é um uma classe de processos de soldagem por pressão que utilizam a resistência elétrica dos metais para produzir um aumento local de temperatura.<sup>75</sup> A pressão atua promovendo o contato e a união dos materiais, enquanto o aquecimento facilita a deformação e a exposição de superfícies limpas a serem soldadas. Nesses processos não são utilizados metais de adição e o aquecimento pode ou não resultar na fusão local do material.<sup>76</sup>

Quando não há fusão no local a soldagem de topo é considerada um processo de união no estado sólido, com aplicação da pressão logo no início do processo, como representado na Figura 3 a).<sup>77-79</sup> Após a aplicação dessa pressão inicial ocorre a passagem de corrente elétrica, a região da junta é aquecida, como resultado do efeito *Joule*, e o metal se torna mais plástico e com menor resistência mecânica, permitindo sua deformação localizada na região de união. Como indicado pelas setas na Figura 3 b) e c), a pressão aplicada aumenta durante essa etapa de deformação e também após cessar a passagem de corrente, com a finalidade de garantir a formação da junta soldada.

Por ser realizada no estado sólido e em tempos curtos a soldagem de topo por resistência é um processo ideal para a soldagem de vidros metálicos, pois pode ser realizado na condição de líquido super-resfriado e assim evitar a cristalização. Além disso, não ocorrem alterações metalúrgicas e de composição química, comuns nos processos de soldagem por fusão. Outra vantagem desse processo é a mínima formação de defeitos volumétricos como poros.<sup>77</sup>

Figura 3 - Representação esquemática da soldagem de topo por resistência, as setas vermelhas indicam o sentido e módulo da força imposta nos estágios: a) inicial, aplica-se uma força nos mordentes e uma pequena força para o contato das faces a serem soldadas, produzindo uma pequena pressão entre elas b) aumenta-se a pressão de contato e inicia-se a passagem de corrente, com isso ocorre o aquecimento, deformação e soldagem das faces, c) aumenta-se a pressão de recalque, a corrente elétrica é cortada e a junta é formada.

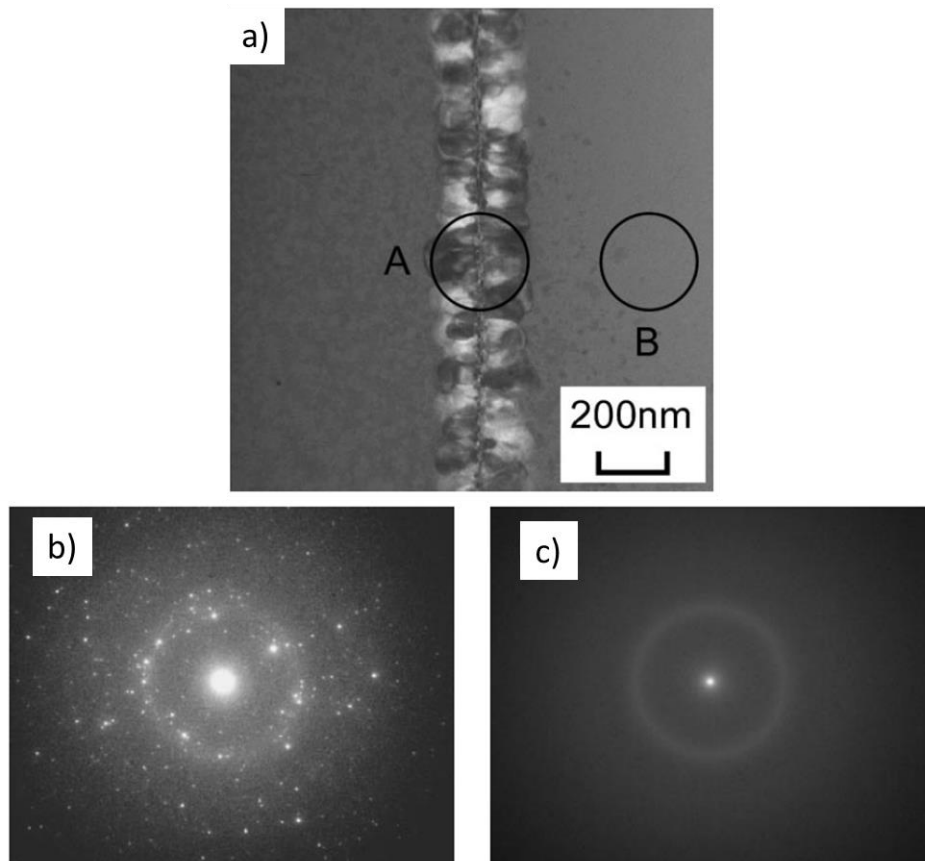


Fonte: Kerstens e Richardson<sup>80</sup>

No caso de VMMs esse método de soldagem se mostrou promissor e já foi utilizado com sucesso em ligas vítreas à base de Pd e Zr.<sup>25-27</sup> Em alguns casos, entretanto, esse processo não foi eficaz na manutenção da estrutura amorfa como, na soldagem de folhas de 50  $\mu\text{m}$  da liga  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ . Sendo, nesse caso, observado cristais de  $\text{Zr}_2\text{O}$  tetragonal,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiZr}_2$  e  $\text{Al}_5\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ , localizados apenas na interface da junta, como ilustra a Figura 4. A formação desses cristais pode ter sido resultado da estabilização de fases cristalinas pela presença de oxigênio.<sup>81</sup>

Para a liga Vit-105 a soldagem de topo por resistência foi empregada na soldagem de cilindros de 4 mm de diâmetro, sendo necessária uma energia de 3770 J na produção de uma junta completamente soldada e amorfa. Energias inferiores produziam microestrutura amorfa, entretanto, sem união completa, enquanto energias superiores produziam cristalização na junta e na zona termomecanicamente afetada.<sup>27</sup>

Figura 4 – a) Imagem de microscopia de transmissão de campo claro da seção transversal da interface soldada por resistência a 723 K por 20 s de um vidro metálico à base de Zr. b) Difração de área selecionada da região A, na qual pode-se observar um padrão de difração característico de fases cristalinas. c) Difração de área selecionada da região B, na qual observa-se um padrão de difração característico de materiais amorfos.



Fonte: Adaptado de Kuroda et al.<sup>81</sup>

#### *2.4.1 Variáveis do Processo de Soldagem por resistência*

As principais variáveis que afetam a qualidade da junta produzida pelo processo de soldagem de topo por resistência são: a corrente de soldagem, o tempo de aplicação de corrente e a pressão de recalque. A corrente e o tempo tem efeito conjunto no processo, sua combinação deve ser adequada para promover aquecimento suficiente para a união do material. No entanto, dentre essas duas variáveis a corrente é a de maior importância, uma vez que baixas correntes podem não levar à soldagem, mesmo que aplicadas em longos tempos.<sup>82</sup> Além disso, a



permanência do material em temperatura elevada tende a fragilizar o vidro metálico pela eliminação de volume livre.<sup>21</sup>

A pressão de recalque tem como função promover a deformação para quebrar camadas de óxidos superficiais entre outros contaminantes, e assim possibilitar o contato metal-metal das superfícies e necessário para alcançar uma união metalúrgica.<sup>83</sup>

A combinação dessas variáveis resulta no aquecimento das peças pelo efeito *Joule*, como mostra a equação 1. Na qual o calor gerado (Q) é uma função da corrente (i), tempo (t) e resistência total (R). Essa por sua vez, depende da pressão de recalque, já que é a combinação da resistência do material com as resistências de contato na interface das peças a serem soldadas e também entre os eletrodos e essas peças.<sup>84</sup>

$$Q = i^2 * R * t \quad (1)$$

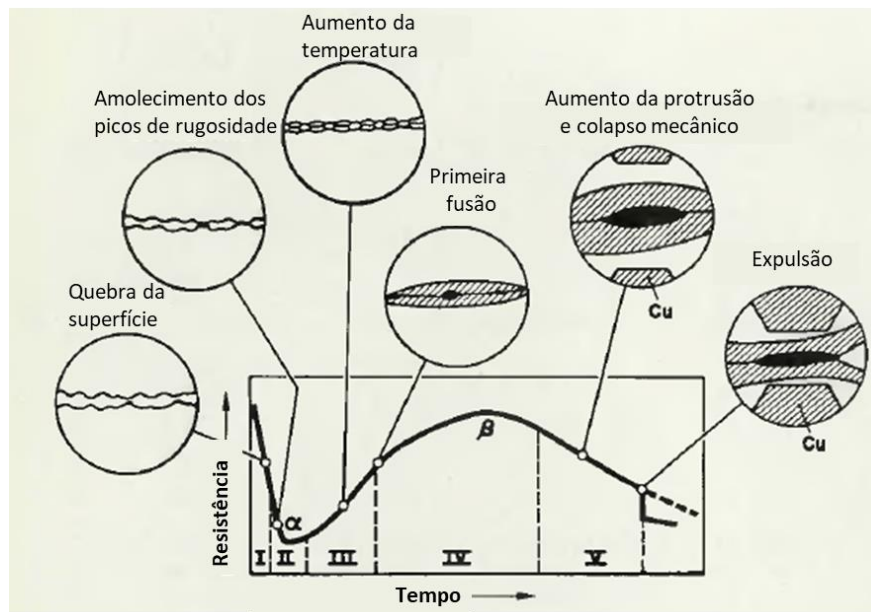
As resistências de contato são inversamente proporcionais às áreas de contato e assim são sensíveis às pressões aplicadas no processo de soldagem. Também dependem da temperatura pois a resistividade dos materiais é afetada por essa variável. Sendo que o aumento da pressão tende a aumentar área de contato e portanto diminuir tais resistências.<sup>84</sup> Já a resistência do material ( $R_b$ ) é função de sua resistividade que varia com a temperatura ( $\rho(T)$ ), comprimento (L) e área atravessada pelo fluxo de corrente (A), como apresentado na equação 2.

$$R_b = \rho(T) * \frac{L}{A} \quad (2)$$

Assim, a resistência total, também conhecida como resistência dinâmica, varia durante o processo de soldagem em decorrência da mudança de temperatura e pressão, tendo uma curva característica apresentada na Figura 5. Nessa curva observa-se cinco estágios do processo de soldagem por resistência, que podem ser sintetizados como a queda da resistência de contato pela quebra do filme de óxidos e aumento da área de contato metal-metal pela deformação e diminuição da rugosidade superficial. Seguido por um aumento da resistência como resultado do aumento da resistividade do material devido ao aumento da temperatura. O pico  $\beta$  da curva

é formado como competição entre a queda da resistência de contato pela fusão local dos picos de rugosidade e o aumento da resistência do material pelo aumento de temperatura. Por fim, a queda da resistência é consequência do aumento da protrusão formada na junta, já que isso causa um aumento da área para a passagem da corrente elétrica.<sup>85</sup>

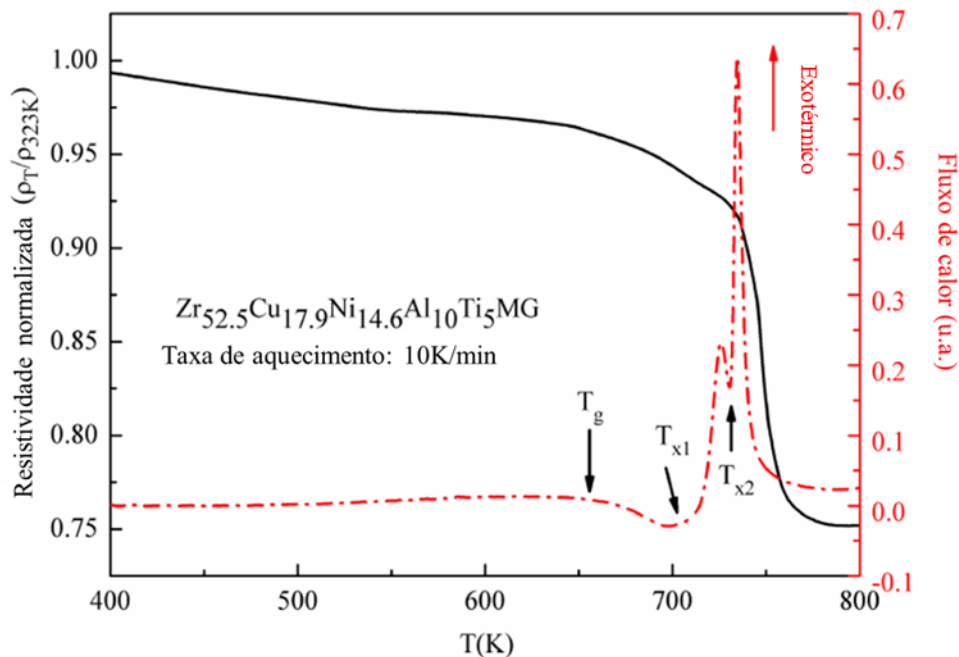
Figura 5 - Curva de resistência dinâmica teórica para a soldagem por resistência por ponto.



Fonte: Adaptado de Dickinson<sup>85</sup>

Os VMMs no entanto não apresentam variação da resistência dinâmica como proposto pela curva da Figura 5, uma vez que sua resistividade diminui com o aumento da temperatura em decorrência da cristalização.<sup>86,87</sup> Na Figura 6 a variação da resistividade em função da temperatura é ilustrada para a liga  $Zr_{52,5}Cu_{27}Al_{10}Ni_8Ti_{2,5}$ , nas condições amorfa, cristalina e semicristalina. Embora a cristalização total promova a inversão do comportamento, fazendo com que a resistividade aumente com o aumento da temperatura, a cristalização parcial não modifica a tendência de queda da resistividade com o aumento da temperatura.

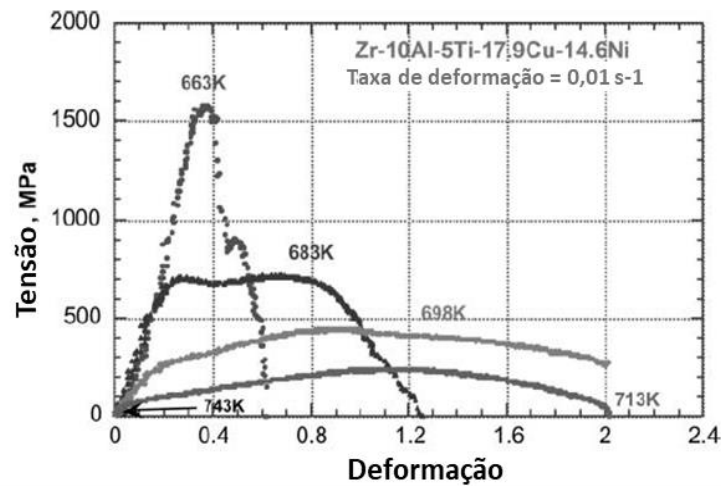
Figura 6 – Queda da resistividade elétrica normalizada, decorrente da cristalização, em função da temperatura para a liga Vitreloy-105. No mesmo gráfico é apresentada a curva de DSC.



Fonte: Adaptado de Zhang et al.<sup>87</sup>

A soldagem de topo por resistência, depende, portanto, da interação entre pressão de recalque, corrente de soldagem aplicada e tempo de passagem de corrente para produzir juntas completamente unidas. Essa interação é ainda mais importante no caso dos VMMs, nos quais deve-se manter a temperatura dentro do intervalo de líquido super-resfriado e abaixo de um tempo crítico para evitar a cristalização e facilitar a deformação viscosa. Pois, nessa faixa de temperatura o metal vítreo apresenta deformação homogênea, macroscópica e uniforme.<sup>73,88-90</sup> Esse tipo de deformação é resultado do equilíbrio dinâmico da criação de volume livre decorrente da aplicação de tensão e da eliminação desse volume livre causada pela reconfiguração local de átomos.<sup>88</sup> Na Figura 7 são apresentadas curvas tensão-deformação para a liga Vit-105 em diferentes temperaturas. Nessas curvas pode-se observar uma queda muito grande da tensão de escoamento com o aumento pequeno da temperatura, apenas 50°C.

Figura 7 – Curvas tensão-deformação da liga Vit-105 em uma taxa de deformação de  $10^{-2}$  s<sup>-1</sup> e temperaturas na faixa de líquido super-resfriado.

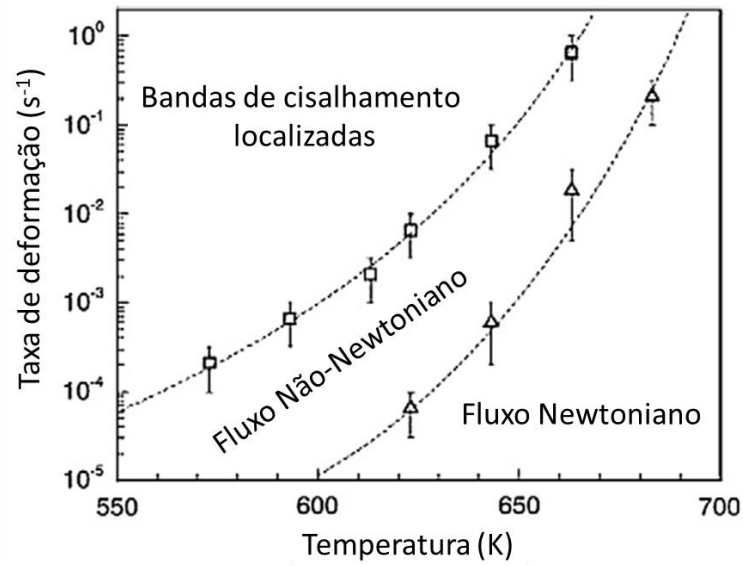


Fonte: Adaptado de Nieh et al.<sup>89</sup>

Embora o mecanismo de deformação por fluxo viscoso Newtoniano seja ideal para os processos de soldagem no estado sólido ele não é dependente apenas da temperatura. A taxa de deformação imposta também tem grande influência no comportamento reológico do líquido super-resfriado, como ilustra a Figura 8 para a liga Vit-1. Na qual, em temperaturas próximas à  $T_g$  (aproximadamente 623 K) o fluxo é Newtoniano para taxas de deformação baixas. Entretanto, em taxas de deformação altas, acima de  $10^{-3}$  s<sup>-1</sup>, o fluxo Newtoniano só ocorre em temperaturas acima de 650 K.<sup>91</sup> Sendo que em taxas ainda mais altas a deformação ocorre por bandas de cisalhamento localizadas, um mecanismo típico de deformação de vidros metálicos sólidos, e que gera deformação plástica bastante inferior à decorrente de fluxo viscoso Newtoniano.<sup>91,92</sup>

Por conta do efeito da taxa de cisalhamento no modo de deformação é importante considerar seu efeito durante a soldagem. Entretanto, ela não pode ser considerada uma variável do processo, uma vez que é dependente da deformação e do intervalo de tempo no qual essa deformação ocorre, ou seja, novamente ocorre dependência da pressão, tempo e corrente de soldagem. Assim, deve haver um equilíbrio entre tais variáveis que leve a uma deformação adequada em taxas não muito altas, porém em tempos curtos o suficiente para evitar a cristalização.

Figura 8 – Mapa do modo de deformação como função da taxa de deformação e temperatura para a liga Vit-1.



Fonte: Adaptado de Ravichandran, e Johnson <sup>92</sup>

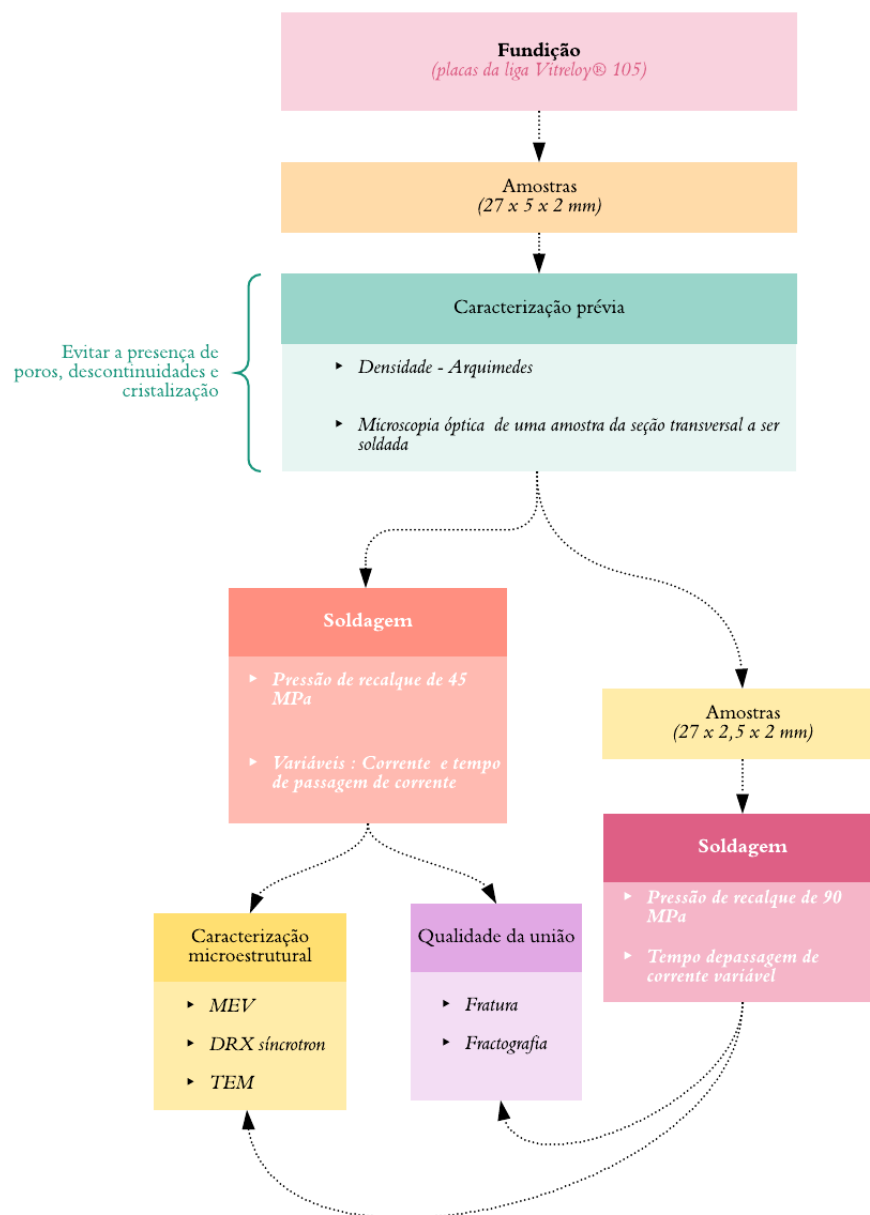
### **3 OBJETIVOS**

O presente trabalho teve como objetivo correlacionar parâmetros utilizados na soldagem de topo por resistência da liga comercial Vitreloy® 105 (Vit-105) com a microestrutura da junta soldada e sua integridade.

## 4 METODOLOGIA

Um fluxograma que resume os experimentos e técnicas utilizados nesse trabalho é apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma que resume os experimentos conduzidos segundo as abordagens utilizadas para soldagem



Fonte: Próprio autor

#### 4.1 Amostras

Para a soldagem foi escolhida a liga comercial Vitreloy® 105 (Vit-105), de composição  $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$  (% atômica). Essa liga foi escolhida pois além de ser comercial também apresenta uma grande janela de líquido super-resfriado, 66 K, sob condições usuais de ensaios calorimétricos. Uma grande janela de líquido super-resfriado é essencial para permitir a soldagem com um fluxo viscoso Newtoniano e sem a ocorrência exagerada de cristalização.

A produção de amostras amorfas se deu a partir do método de fundição por sucção em molde de cobre dentro de um forno a arco elétrico.<sup>93</sup> Para isso, os elementos que compõem a liga foram cortados nas quantidades necessárias segundo a estequiometria desejada. Todos eles apresentavam pureza igual ou superior à 99,99% atômico de acordo com seus certificados. Antes das fusões foram realizadas três etapas de limpeza da atmosfera da câmara de fusão, com intuito de evitar a contaminação do material pelo oxigênio adsorvido às paredes da mesma.

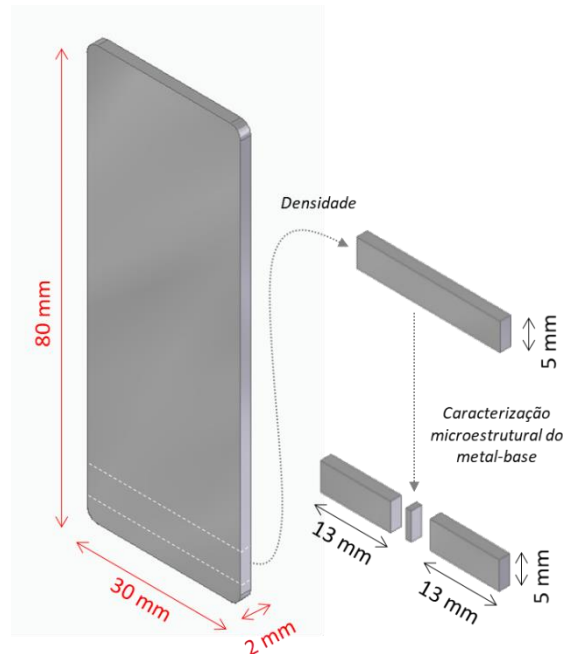
Essas etapas consistiram na eliminação do ar atmosférico do sistema por meio de vácuo, 0,6 Pa, seguido pelo preenchimento com argônio de pureza 99,999 %. Além disso, o fluxo de argônio passa por um *getter* comercial de estado sólido baseado em LiH que é capaz de reduzir os teores de oxigênio e vapor de água a menos de 10 ppb.<sup>94</sup> Esse *getter* também é capaz de reduzir drasticamente os teores de CO, CO<sub>2</sub>, da maioria dos compostos de enxofre, álcoois e fenóis.<sup>94</sup>

Para garantir homogeneidade composicional o botão da liga era virado e refundida 5 vezes. O coquilhamento foi realizado em molde de cobre arrefecido a água, foi realizado no mesmo equipamento e produzindo placas com as dimensões apresentadas na Figura 10. Tais placas foram seccionadas segundo as linhas tracejadas dessa mesma figura, em uma máquina de corte utilizando um disco diamantado, produzindo amostras com 5 mm de largura, 2 mm de espessura e 30 mm de comprimento. Em tais amostras foram feitas medidas de densidade, descritas na seção de análises prévias à soldagem.

Após as medidas de densidade cada uma das placas foi cortada ao meio, sendo retirada uma amostra dessa região para análise microestrutural do metal-base por microscopia óptica. Assim, cada amostra a ser soldada era composta por duas partes com dimensões: 5 mm de largura, 2 mm de espessura e 13 mm de comprimento, como mostra a Figura 10. Para garantir contato e mesmo acabamento superficial as faces a serem soldadas foram lixadas em lixas de carvão de silício com granulometria de 600 *mesh*.



Figura 10 – Dimensões da placa fundida e das amostras utilizadas em cada uma das abordagens. As linhas tracejadas indicam a direção dos cortes feitos para a produção das amostras.



Fonte: Próprio autor

Para uma segunda etapa do experimento foi necessário cortar as amostras de 5 mm de largura e 13 mm de comprimento longitudinalmente, produzindo amostras com 2,5 mm de largura. Essas amostras também tiveram as superfícies a serem unidas lixadas da mesma maneira acima descrita.

#### 4.2 Análises prévias à soldagem

A fim de garantir que as amostras a serem soldadas eram densas e amorfas foram realizadas medidas de densidade e microscopia óptica. De forma que foram realizadas 5 medidas de densidade ( $\rho$ ) para cada uma das amostras utilizando o método de Arquimedes. Sendo utilizadas apenas amostras com densidade entre  $6,6 \text{ g/cm}^3$  e  $6,8 \text{ g/cm}^3$ , sendo o primeiro desses valores aquele reportado para a liga.<sup>37</sup>

Para a caracterização do metal-base de cada uma das placas uma amostra de sua região central foi embutida a frio, em resina epóxi. Sendo posteriormente lixada com lixa de carbeto de silício de 200 a 2000 *mesh* e polida em feltro com suspensão aquosa de alumina de

granulometria 1  $\mu\text{m}$ . Em seguida, para revelar os possíveis cristais foi realizado um ataque com solução de 90% em volume de ácido nítrico e 10% de ácido fluorídrico com diluição de 25% em água destilada. Esse procedimento foi realizado para todas as placas de 5 mm de largura. Sendo que, para os casos nos quais cristais foram observados na matriz amorfa a respectiva amostra não foi utilizada na soldagem.

### 4.3 Processo de Soldagem

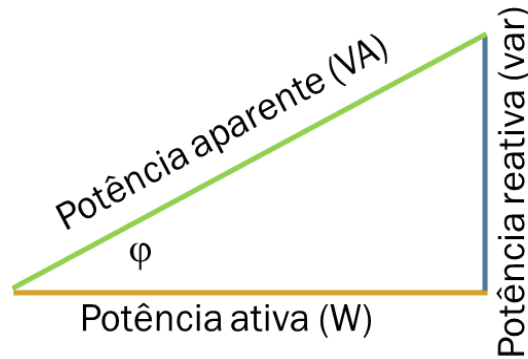
#### 4.3.1 Equipamento

Foi utilizada para a produção das juntas soldadas uma máquina comercial de solda de topo pneumática da marca Regência e modelo RTP-20, com força de recalque regulável até 450 N, potência aparente de 20 kVA e frequência de 60 Hz. Para esse equipamento, como é usual em máquinas de soldagem comerciais, o ajuste do tempo de soldagem é realizado em ciclos. Sendo que cada ciclo (n) corresponde ao inverso da frequência dos pulsos de corrente alternada (60 Hz), assim o tempo de passagem de corrente ( $t_c$ ) foi calculado pela equação 3.

$$t_c = n * \frac{1}{60} \quad (3)$$

A regulagem da potência de soldagem nesse equipamento não é direta, mas se baseia em um percentual de sua potência aparente. Na Figura 11 é apresentado o triângulo de potências, no qual a potência aparente ou total é a soma fasorial entre as potências ativa e reativa. Sendo a potência ativa a que é transformada em trabalho e a reativa a que não é convertida em trabalho útil, sendo responsável pelo armazenamento de energia ou devolvida ao gerador.

Figura 11 – Triângulo de potências no qual a potência ativa é a potência convertida em trabalho útil, a potência reativa é devolvida ao gerador ou armazena energia. A potência aparente é a soma fasorial dessas e  $\varphi$  é o ângulo de fase entre a corrente e tensão.



Fonte: Próprio autor

Portanto, não foi possível regular diretamente a corrente de soldagem, sendo essa medida realizada por meio de uma bobina de Rogowski acoplada ao condutor elétrico secundário, que é responsável pela aplicação da corrente de soldagem. Essa medida de corrente não é direta, uma vez que nessas bobinas é aferida a diferença de potencial em seus terminais, induzida por um campo magnético produzido pela passagem de corrente em um condutor. Para a conversão dessa diferença de potencial em corrente foi utilizada uma regra de três simples, já que para a bobina utilizada uma diferença de potencial de 5 V corresponde a 12 kA. Também foi feita a medida da tensão entre os condutores durante a soldagem. A leitura da corrente e da tensão na soldagem foi realizada em um osciloscópio MINIPA DSO-MVB de dois canais, com um dos canais acoplado à bobina e o outro canal acoplado aos eletrodos da máquina para medir a tensão aplicada.

Com a tensão e corrente em função do tempo foi possível calcular a potência ativa instantânea ( $P(t)$ ) aplicada segundo a equação 4. Essa potência tem relação com a energia de soldagem, como mostra a equação 5. Na qual a integral da potência instantânea em função do tempo resulta na energia de soldagem ( $E$ ). Essa integral foi calculada pela área sob a curva do gráfico de potência ativa em função do tempo para cada amostra. Com esse valor de energia e da área da seção transversal a ser soldada ( $A$ ) pôde-se utilizar a equação 6 para calcular a densidade de energia aplicada ( $\rho_E$ ).

$$P(t) = i \cdot U \quad (4)$$

$$E = \int_0^{t_c} P(t) dt \quad (5)$$

$$\rho_E = \frac{E}{A} \quad (6)$$

Também foram calculados, a partir dos dados de corrente e tensão, os valores eficazes dessas duas medidas por meio da equação 7. Na qual o valor a ser calculado é representado por  $X_{RMS}$ , os tempos de início e final por  $t_1$ ,  $t_2$  e a variação desse valor no tempo por  $f(t)$ .

$$X_{RMS} = \sqrt{\left( \frac{1}{t_2 - t_1} * \int_{t_1}^{t_2} [f(t)]^2 dt \right)} \quad (7)$$

A taxa de deformação das juntas soldadas ( $\dot{\epsilon}$ ) foi suposta constante e estimada pela equação 8, sendo que  $l_f$  e  $l_i$  são respectivamente os comprimentos final e inicial de cada amostra e  $t$  o tempo no qual a amostra era submetida à passagem de corrente.

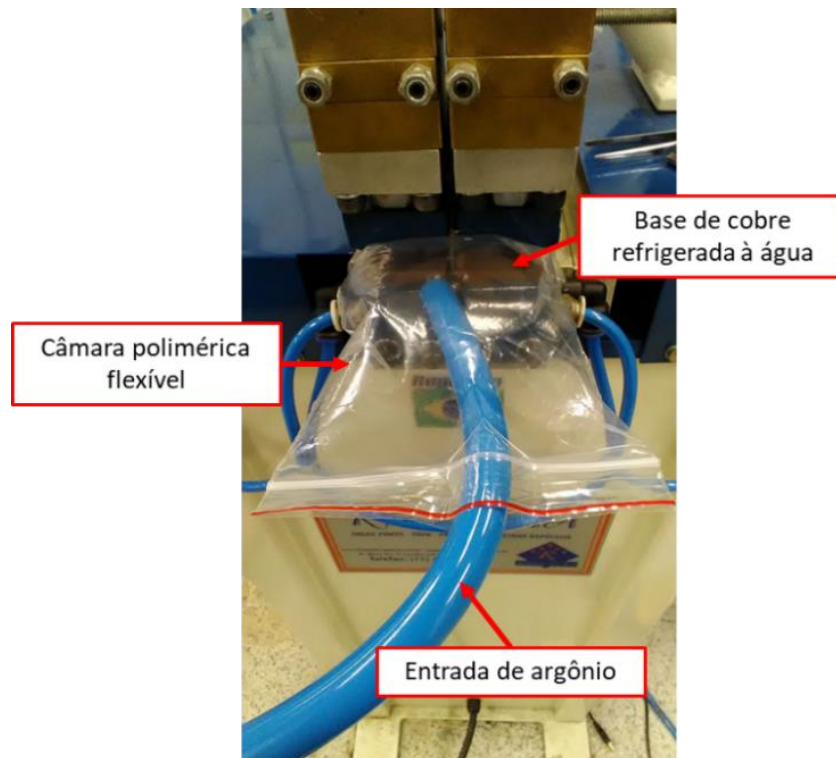
$$\dot{\epsilon} = \frac{\left( \frac{l_i - l_f}{l_i} \right)}{t} \quad (8)$$

#### 4.3.2 Condições experimentais fixas

Com a finalidade de minimizar a entrada de oxigênio os processos de soldagem foram realizados em uma câmara polimérica preenchida por argônio de pureza 99,999 %, como mostrado na Figura 12.

A força de recalque aplicada em todos os casos foi a máxima permitida pelo equipamento, 450 N.

Figura 12 – Montagem da câmara polimérica flexível na base da máquina de soldagem.



Fonte: Próprio autor

#### 4.3.3 Parâmetros de soldagem

Inicialmente foi utilizada uma pressão de recalque de 45 MPa, resultante da combinação da máxima força de recalque fornecida pelo equipamento e da área da seção transversal das amostras. Para analisar a influência da corrente de soldagem e do tempo foram variadas a potência aplicada e o tempo de aplicação da corrente. Os valores utilizados de cada uma dessas variáveis são apresentados na Tabela 2, sua escolha seguiu o processo ilustrado no fluxograma da Figura 13.

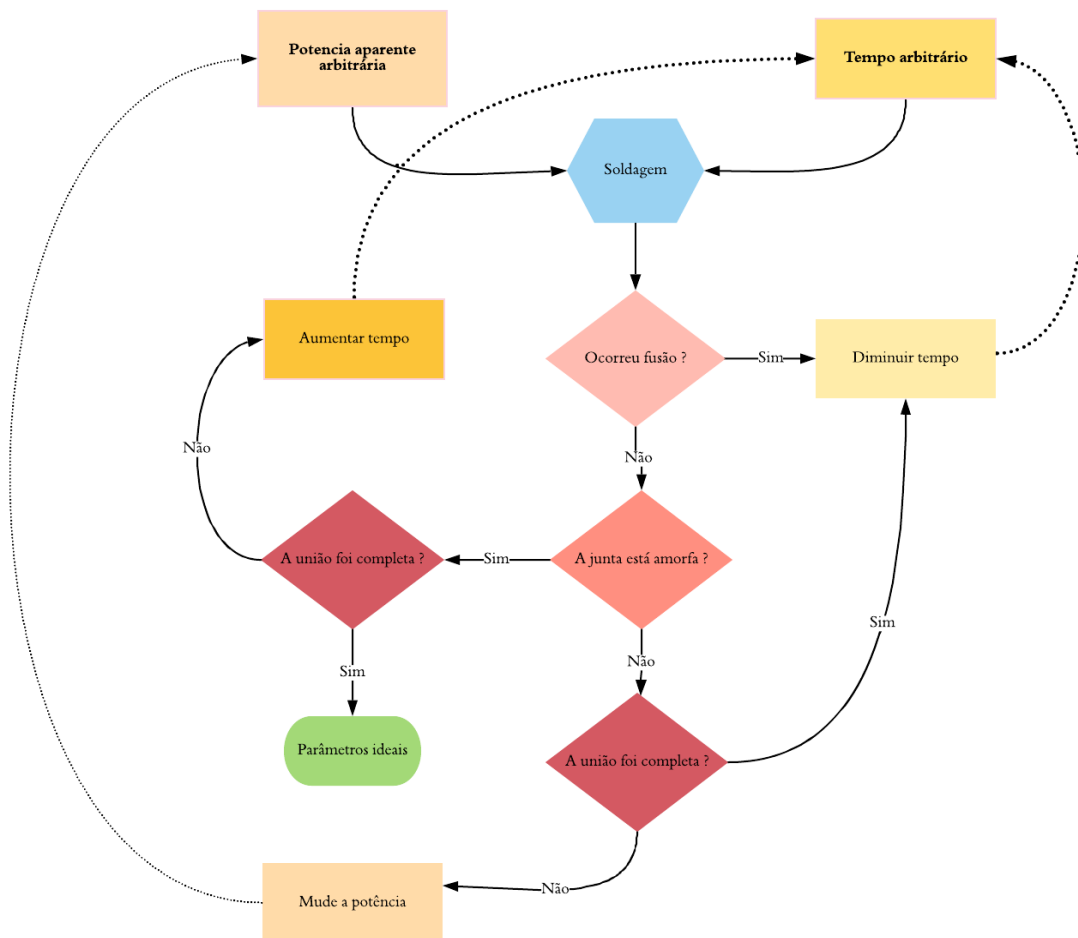
A escolha dos tempos se deu de forma que, para cada uma das potências um tempo foi escolhido arbitrariamente, a junta foi então analisada e com base em sua união e microestrutura um novo tempo e/ou potência foi escolhido, buscando a produção de juntas completamente unidas e manutenção da estrutura amorfa. Sendo que para os casos nos quais ocorreu a cristalização completa ou parcial esses cristais foram identificados.

Tabela 2 – Potência aparente e tempo de passagem de corrente utilizados na primeira abordagem de soldagem, com pressão de recalque de 45 MPa em equipamento de soldagem de topo por resistência comercial.

Percentual da potência aparente (%)	Tempo (ciclos)	Tempo (s)
15	150	2,50
15	375	6,25
20	60	1,00
20	65	1,08
30	40	0,67
30	45	0,75
40	25	0,42
40	30	0,50
85	5	0,08
85	10	0,17

Fonte: Próprio autor

Figura 13 – Fluxograma do processo de escolha dos parâmetros de processamento da soldagem em máquina comercial



Fonte: Próprio autor

Também foi utilizada pressão de recalque de 90 MPa, para isso a área da seção transversal da amostra foi reduzida pela metade pela redução da largura da amostra. Nesse caso, o percentual da potência aparente aplicado foi de 15 % e o tempo de 90 ciclos ou 1,5 s.

#### **4.4 Caracterização microestrutural das juntas**

##### *4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura*

Cada uma das juntas soldadas teve a sua superfície superior, ou seja, a que não estava em contato com a base da máquina, lixada com lixa de carbetto de silício de 120 a 2000 *mesh* e polidas. O polimento foi realizado com suspensão aquosa de alumina 1  $\mu\text{m}$  e por fim sílica coloidal sobre feltro.

Para todas as amostras foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com os sinais de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), com a finalidade de verificar a devitrificação das juntas. Além disso, com o intuito de identificar os elementos que compunham cada uma das fases foi utilizada a técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS).

##### *4.4.2 Difração de Raios-X sincrotron*

Difrações de raios-X com fonte sincrotron foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) a fim de identificar as fases cristalinas resultantes da soldagem. Para isso utilizou-se um feixe com energia de 7,8 keV o que resultou em um comprimento de onda de 1,237316 Å. Esse valor foi determinado pelo refinamento Rietveld de um difratograma de padrão de alumina, medido nessa mesma energia.

Para evitar efeitos decorrentes de possíveis orientações preferenciais os ensaios foram realizados com rotação da amostra. Além disso, o feixe foi colimado de modo a apresentar diâmetro aproximado de 3 mm sobre a amostra.

A indexação dos padrões foi realizada com o auxílio do *software X'Pert High Score Plus*, no qual foi utilizado um banco de dados cristalográficos próprio com todas as fases formadas pela combinação dos elementos que compunham a liga. Para isso, foram utilizadas as fichas cristalográficas disponibilizadas no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), totalizando 597 padrões.

#### 4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

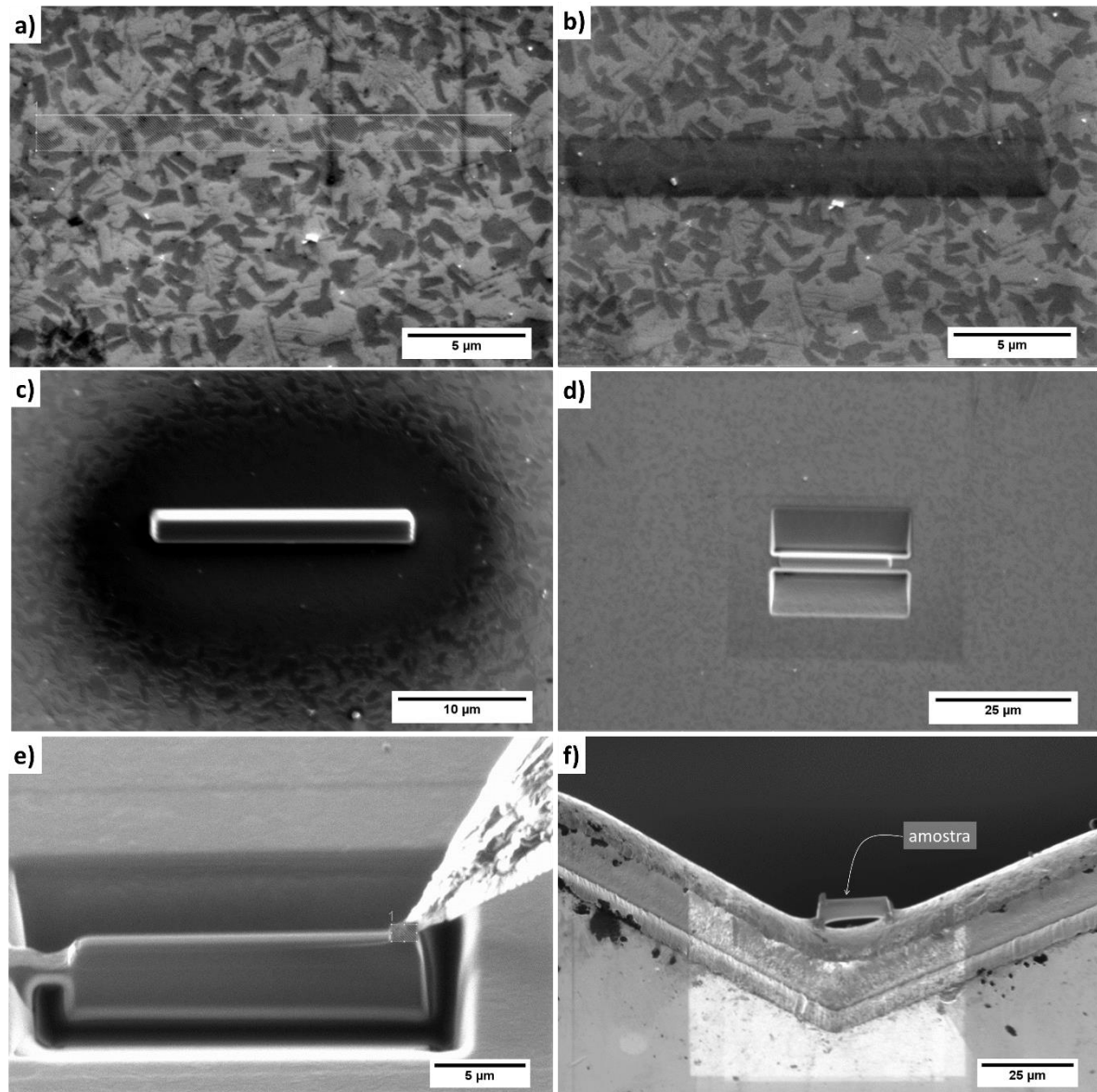
Uma vez que se formavam várias fases cristalinas distintas nas amostras produzindo uma grande quantidade de picos nos difratogramas, foi necessário o uso da microscopia eletrônica de transmissão na caracterização dessas fases. Assim, foi utilizada a técnica de difração de elétrons de área selecionada (SAED) em cada uma das fases e também foram feitas imagens de campo claro.

A preparação das amostras foi feita por meio de feixe de íons focados (FIB), em decorrência da dificuldade de produzir amostras por meio de técnicas convencionais, como polimento eletrolítico ou polimento iônico. Além disso, após o afinamento inicial, não era possível estampar as amostras em decorrência de sua fragilidade.

Assim, para a extração de amostras de cada uma das fases cristalinas utilizou-se o método *in situ lift-out*. Nele, uma das regiões de interesse, mostrada na Figura 14 a), foi protegida do bombardeamento de íons de gálio por uma camada de platina depositada a priori pelo feixe de elétrons e em seguida pelo feixe de gálio, como mostra a Figura 14 b) e c) respectivamente. Então, as laterais da amostra e sua base foram cortadas de modo que essa ficasse presa apenas por um dos lados. Em seguida, um micro manipulador na forma de agulha foi então introduzido e unido à amostra por meio da deposição de platina. Com isso, foi possível cortar a última lateral que ainda mantinha a amostra presa. A mesma foi fixada em um suporte de cobre pela deposição de platina e a região que mantinha a amostra unida ao micro manipulador foi cortada pelo feixe de íons. Foram realizadas as etapas de diminuir a espessura da amostra utilizando o feixe de gálio e por fim limpeza da superfície, na qual o feixe teve sua tensão e corrente reduzidas, para a retirada de regiões danificadas. Todo esse processo pode ser observado na sequência de imagens apresentada na Figura 14.



Figura 14-a) Região de interesse da qual será retirada uma amostra representativa da microestrutura da junta soldada. b) Deposição de platina pelo feixe de elétrons para demarcar a região de interesse. c) Deposição de platina para evitar a implantação de átomos de gálio no material. d) Remoção de material das laterais na forma de trincheiras. e) Amostra após a remoção de material de suas laterais e base, presa no micromanipulador. f) Amostra já afinada e presa na grade de cobre.



Fonte: Próprio autor

Para cada uma das fases foram feitas pelo menos 3 difrações de área selecionada, cada um desses padrões foi analisado com o auxílio do *software JEMS*. A indexação se deu pela comparação das difrações com os padrões do mesmo banco de dados cristalográficos da difração de raios-X. Também foi utilizada a técnica de EDS por meio de microscopia eletrônica

de varredura por transmissão (STEM) para mapear os elementos que compunham cada uma das fases.

A extração das amostras e as análises se deram na *Colorado School of Mines* durante um estágio em pesquisa no exterior promovido com o apoio da FAPESP (BEPE) e sob a supervisão do Prof. Dr. Michael J. Kaufman.

#### **4.5 Fratura e análise da superfície de fratura**

Para alguns casos a fratura das juntas soldadas ocorreu pelo manuseio das amostras ou durante as etapas de preparação metalográfica. Para os casos nos quais isso não ocorreu, as amostras tiveram suas superfícies lixadas e polidas sendo fraturadas em um ensaio mecânico de flexão em três pontos com uma máquina universal de ensaios mecânicos, EMIC®. Foi utilizado um espaço entre os apoios de 22 mm e velocidade de ensaio de 1 mm/min.

A análise fractográfica foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sinais SE e BSE. Sendo que a combinação dos dois foi utilizada para avaliar a morfologia da fratura (contraste topográfico) enquanto o segundo foi utilizado para avaliar a influência das fases cristalinas na fratura e a presença de camadas de contaminantes que impediam a união (contraste químico).

#### **4.6 Teor de oxigênio**

Foram realizadas medidas do teor de oxigênio das juntas soldadas e do metal-base. Assim, após a fratura das juntas foram cortadas amostras de aproximadamente 0,1 g da zona termicamente afetada, totalizando 10 amostras. Essas amostras tiveram sua superfície removida mecanicamente por meio de lixamento para evitar medidas referentes à oxidação superficial. Em relação ao metal-base, foram cortadas 10 amostras de 0,1 g das placas utilizadas na soldagem. Em decorrência da grande afinidade do oxigênio com o zircônio foi necessário o uso de um fundente de níquel para facilitar o processo de extração do oxigênio com a diminuição da temperatura de fusão.

A técnica utilizada para a medida do teor de oxigênio foi a técnica de fusão a gás inerte em um equipamento LECO RO-400 e seguiu as normas ASTM E1019 e ASTM E1409.<sup>95,96</sup> Essa técnica consiste na fusão de uma amostra, disposta em um cadinho de grafite, pela passagem de corrente elétrica sob corrente de gás inerte. O oxigênio liberado na fusão se combina ao carbono do cadinho e forma monóxido de carbono (CO) que é carregado pela corrente de gás até um detector. O percentual de oxigênio é então calculado com base na massa da amostra e da quantidade de CO detectada. Como gás inerte foi utilizado hélio com pureza de 99,9999%, em peso.

A comparação entre os teores de oxigênio do metal-base e das juntas soldadas foi feita por análise de variância (ANOVA), que permite avaliar se a variação da média dos grupos, sendo eles metal-base e juntas soldadas, se deveu à variabilidade natural dentro do grupo ou ao efeito do processamento. Assim, se a variação entre os grupos for menor do que a variação aleatória então não há efeito significativo do processamento. A comparação entre essas variâncias foi feita por meio do valor da distribuição F. Sendo que, se o valor calculado fosse menor do que o valor tabelado para o nível de confiança escolhido, levando em conta os graus de liberdade associados, então não haveria diferença estatisticamente significativa decorrente do processamento.

As fórmulas para os cálculos dessas variabilidades e dos graus de liberdade associados a cada uma delas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Fórmulas para o cálculo dos graus de liberdade, variabilidade, variância e valor da estatística F.

	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Variabilidade</b>	<b>Variância</b>	<b>Valor de F</b>
<b>total</b>	$GLT = n_T - 1$	$SQT = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n_T}$		
<b>entre os grupos</b>	$GLG = k - 1$	$SQG = \frac{(\sum x_1)^2}{n_1} + \frac{(\sum x_2)^2}{n_2} + \dots + \frac{(\sum x_k)^2}{n_k} - \frac{(\sum x)^2}{n_T}$	$QMG = \frac{SQG}{GLG}$	$F = \frac{QMG}{QME}$
<b>dentro dos grupos</b>	$GLE = k(n-1)$	$SQE = SQT - SQG$	$QME = \frac{SQE}{GLE}$	

k = número de grupos,  $n_T$  = total de medidas,  $\sum x_k$  = somatória das medidas do grupo k,  $\sum x$  = soma de todas as medidas, n = número de medidas por grupo.

Fonte: Adaptado de Montgomery<sup>97</sup>

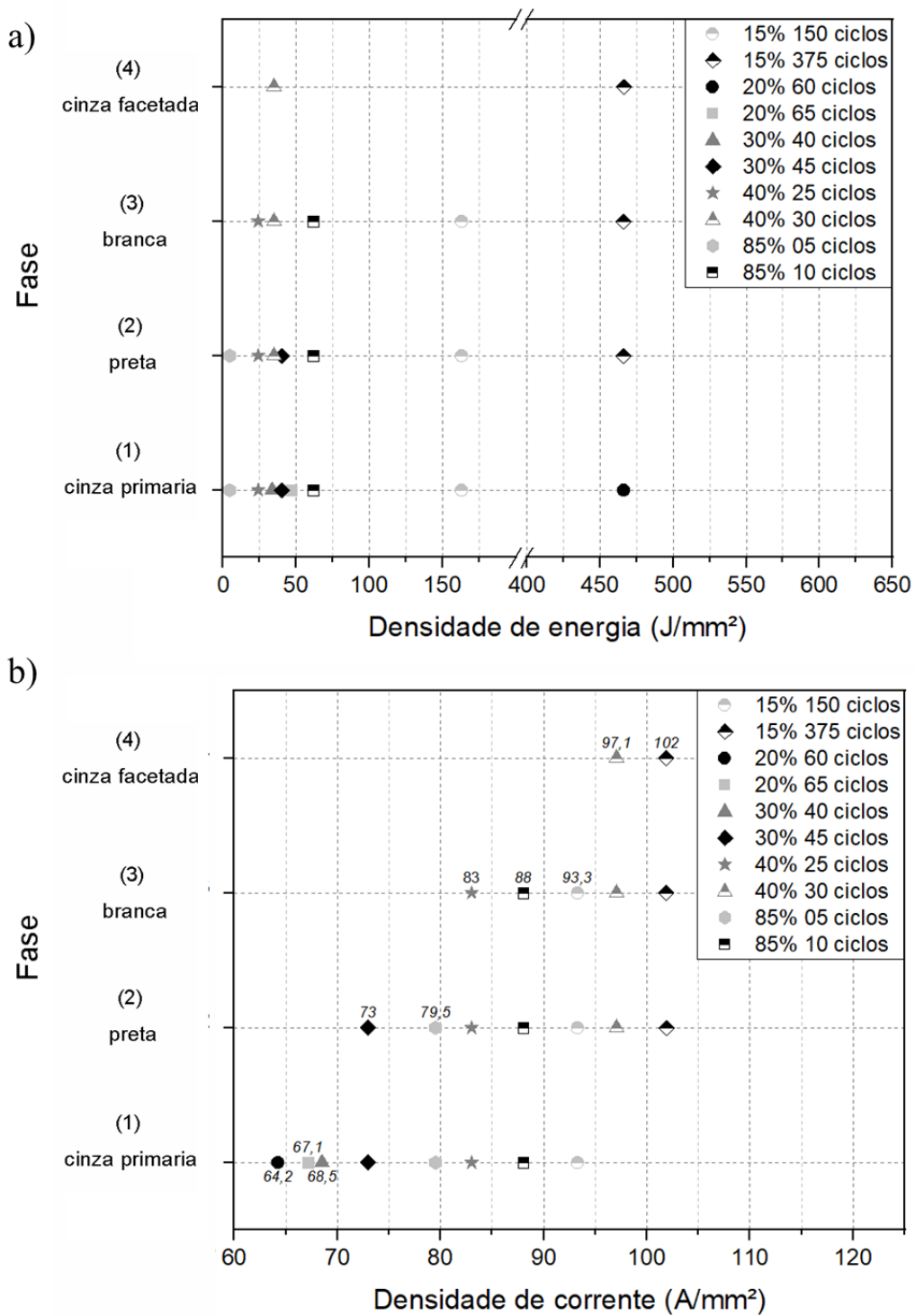
## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 Soldagem com 45 MPa**

Na Figura 15 são apresentadas as fases cristalinas presentes na região da interface de soldagem em função da densidade de energia e também da densidade de corrente eficaz aplicada. O nome das fases foi escolhido de maneira arbitrária, sendo a identificação dessas fases apresentada nas seções seguintes.

Embora a densidade de energia aplicada na soldagem não apresente relação com o tipo de fase formada, a densidade de corrente apresentou relação direta com a devitrificação da liga. Sendo que foi possível identificar faixas de valores para a formação de cada uma das fases observadas. Isso indica que a densidade de corrente tem efeito mais importante do que o tempo no aumento de temperatura e na microestrutura resultante da soldagem.

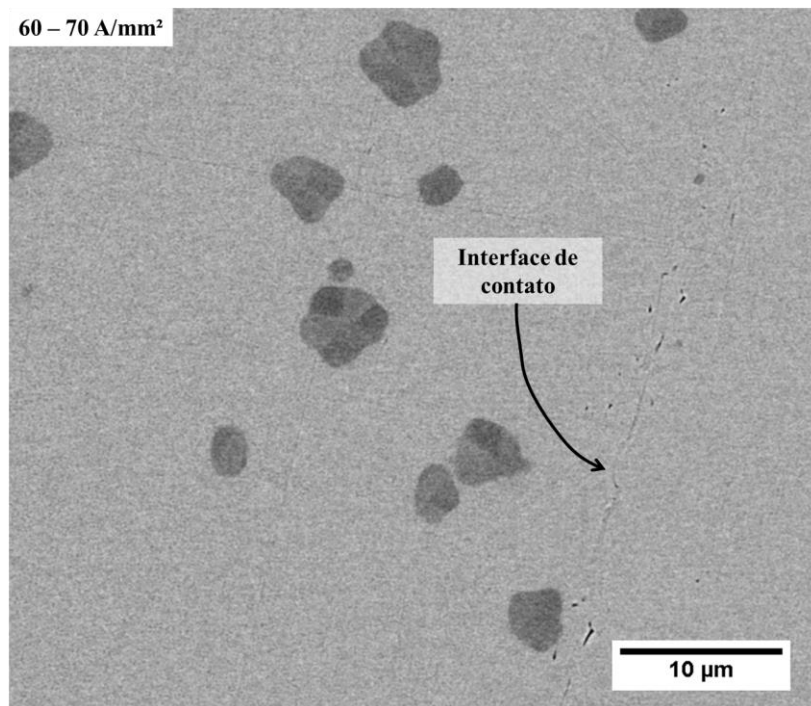
Figura 15- Fases cristalinas formadas na região da interface em função da densidade de energia ou corrente eficaz medida na soldagem. Nenhuma relação entre as fases e a densidade de energia foi estabelecida, já para a densidade de corrente há uma relação entre seu aumento e as fases presentes. A denominação das fases foi arbitrária.



### 5.1.1 Análise Microestrutural

Em todas as juntas soldadas ocorreu alguma devitrificação, entretanto em densidades de corrente entre 60 e 70 A/mm<sup>2</sup> a cristalização foi apenas parcial. Na Figura 16 um exemplo da microestrutura formada na região de interface para essa faixa de densidade de corrente. Nesta figura, em conjunto com a matriz amorfa é possível distinguir uma fase cristalina, aqui arbitrariamente denominada fase (1) ou fase cinza. A cristalização ocorreu apenas na região da interface, sendo que não foram encontrados cristais dessa fase após uma distância de 250 μm da interface. Embora a imagem seja de elétrons retroespalhados (BSE) o contraste nela observado não se deve totalmente à diferença na composição química, mas também ao tunelamento de elétrons, que é influenciado pela orientação cristalográfica dos grãos. O uso desse contraste foi necessário para que mesmo frações pequenas desses cristais pudessem ser identificadas.

Figura 16- Cristalização parcial da região próxima à interface da junta soldada com densidade de corrente de 67 A/mm<sup>2</sup> (20% e 65 ciclos).



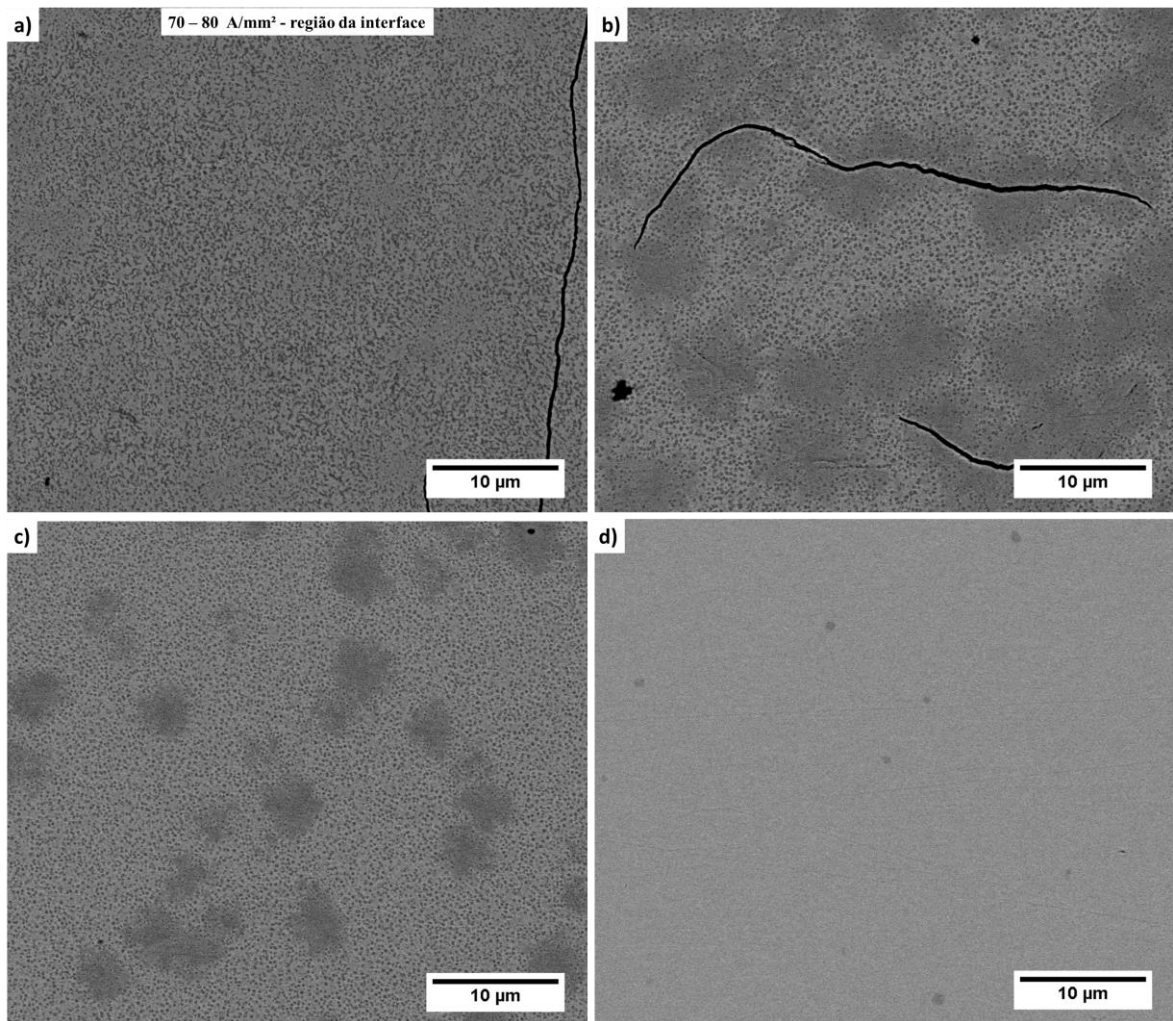
Fonte: Próprio autor

Na Figura 17 é apresentada a evolução da microestrutura típica das amostras soldadas na faixa de densidade de corrente de 70 a 80 A/mm<sup>2</sup>. Na região da interface, Figura 17 a), além da fase (1), anteriormente observada, formou-se também uma fase escura e arredondada denominada fase (2) ou fase preta. A formação dessa fase provavelmente se deve à maior temperatura atingida nessa faixa de corrente. Com o afastamento da interface e, portanto, diminuição da temperatura, como na Figura 17 b) e c) ambas as fases dão lugar à matriz amorfa. Por fim, apenas pequenos cristais da fase (1) restam dispersos na matriz amorfa, sendo o mesmo tipo de microestrutura observada nas juntas soldadas com densidade de corrente de 60 a 70 A/mm<sup>2</sup>. Essas fases desaparecem à uma distância de aproximadamente 1 mm da interface. Assim, pode-se afirmar que essa fase cinza é a primeira fase a nuclear, em temperaturas inferiores à fase preta.

Ainda por meio da Figura 17 é possível notar a fragilidade da fase (1) quando em grandes proporções, uma vez que a amostra apresenta uma grande quantidade de trincas que se formaram durante a preparação metalográfica.

A faixa de densidades de corrente de soldagem de 80 a 95 A/mm<sup>2</sup> produziu na região próxima à interface, além das fases (1) e (2), uma fase mais clara, denominada aqui de fase (3) ou fase branca. A Figura 18 a) mostra a microestrutura dessa região, já na Figura 18 b) e c) podem ser vistas as microestruturas de regiões cada vez mais distantes da interface, semelhantes às observadas na Figura 17. Assim como nos casos anteriores a fração de cristais foi diminuindo com o afastamento da interface até que restasse apenas à fase amorfa. Um detalhe de uma das áreas que apresenta as três fases é mostrado na Figura 18 d). Por estar presente apenas na região da interface é provável que a fase (3) se forme apenas em temperaturas maiores, enquanto as fases (1) e (2) sejam formadas em uma ampla faixa de temperaturas e assim puderam ser encontradas em uma maior extensão da zona termicamente afetada.

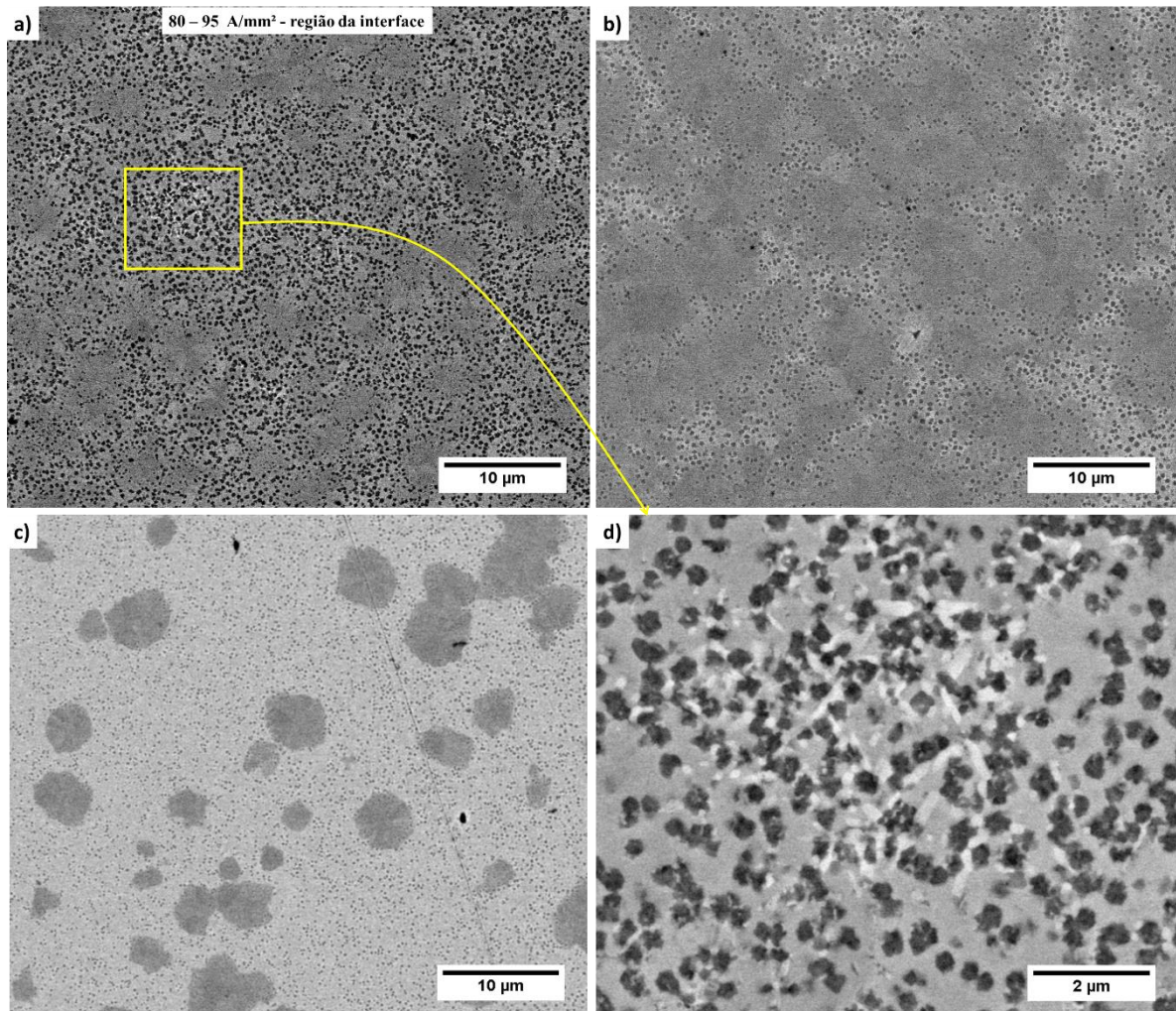
Figura 17 – Microestrutura da junta soldada com 73 A /mm<sup>2</sup> (30% 45 ciclos). a) Região próxima à interface soldada, completamente cristalina, apresentando duas fases, (1) e (2). b) Região a aproximadamente 500 μm da interface, na qual a cristalização é parcial, ainda com a presença das fases anteriores. c) Microestrutura a aproximadamente 900 μm da região da interface na qual a fração de cristais é ainda menor. d) Microestrutura da região final da zona termicamente afetada, na qual apenas alguns cristais da fase (1) estão dispersos na matriz amorfa.



Fonte: Próprio autor



Figura 18 – Microestrutura da junta soldada com 93 A/mm<sup>2</sup> (15% 150 ciclos). a) Região próxima à interface na qual estão presentes três fases cristalinas, sendo duas delas as mesmas anteriormente observadas (1) e (2), em conjunto com uma fase clara, fase (3). b) Evolução da microestrutura para uma região a aproximadamente 300 μm da interface, na qual estão presentes as fases (1) e (2) em conjunto com o amorfo. c) Distância de aproximadamente 1,3 mm em relação à interface na qual a cristalização foi apenas parcial com as fases (1) e (2) dispersas no amorfo. d) Detalhe da imagem a) evidenciando a fase (3).

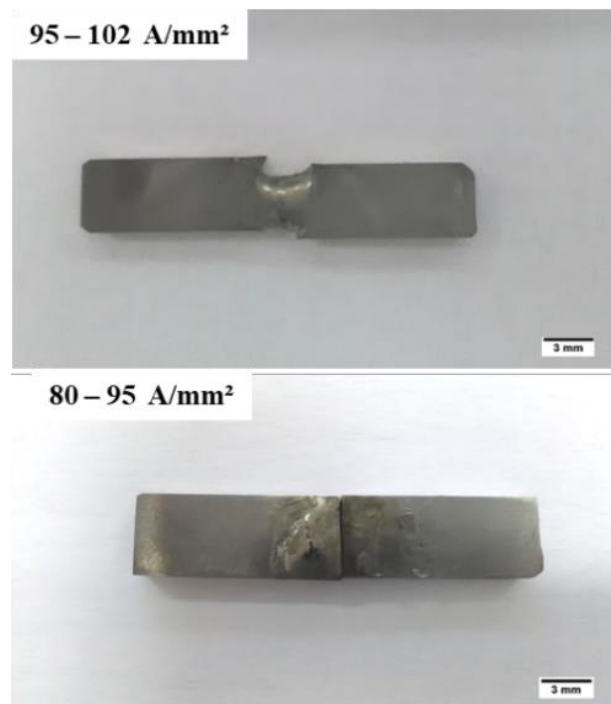


Fonte: Próprio autor

A última faixa de densidades de corrente de soldagem compreende valores entre 95 e 102 A/mm<sup>2</sup>. A morfologia das juntas soldadas nessas condições permite supor que a temperatura atingida na interface foi próxima à temperatura de fusão da liga, uma vez que grande parte da junta perdeu sua forma. A Figura 19 compara uma dessas amostras à uma junta soldada com densidade de corrente entre 80 e 95 A/mm<sup>2</sup>. É importante ressaltar que apenas na

faixa de 95 a 102 A/mm<sup>2</sup> a união das amostras foi completa. Nos outros casos a união foi desprezível, de modo que quando sua ruptura não se deu logo após o processamento, como ocorreu para a junta apresentada na Figura 19, ela pôde ser realizada manualmente. Além disso, em nenhum dos casos ocorreu expulsão de material da interface, formando uma protrusão característica desse tipo de soldagem. A análise detalhada da união metalúrgica das juntas é apresentada nas próximas seções.

Figura 19 – Comparação entre as deformações das juntas soldadas com 102 A/mm<sup>2</sup> e 88 A/mm<sup>2</sup>. Na qual a junta soldada com maior densidade de corrente perdeu seu formato por atingir temperaturas próximas à fusão. Já a junta soldada com menor densidade de corrente fraturou e não teve expulsão de material aparente na região de interface.

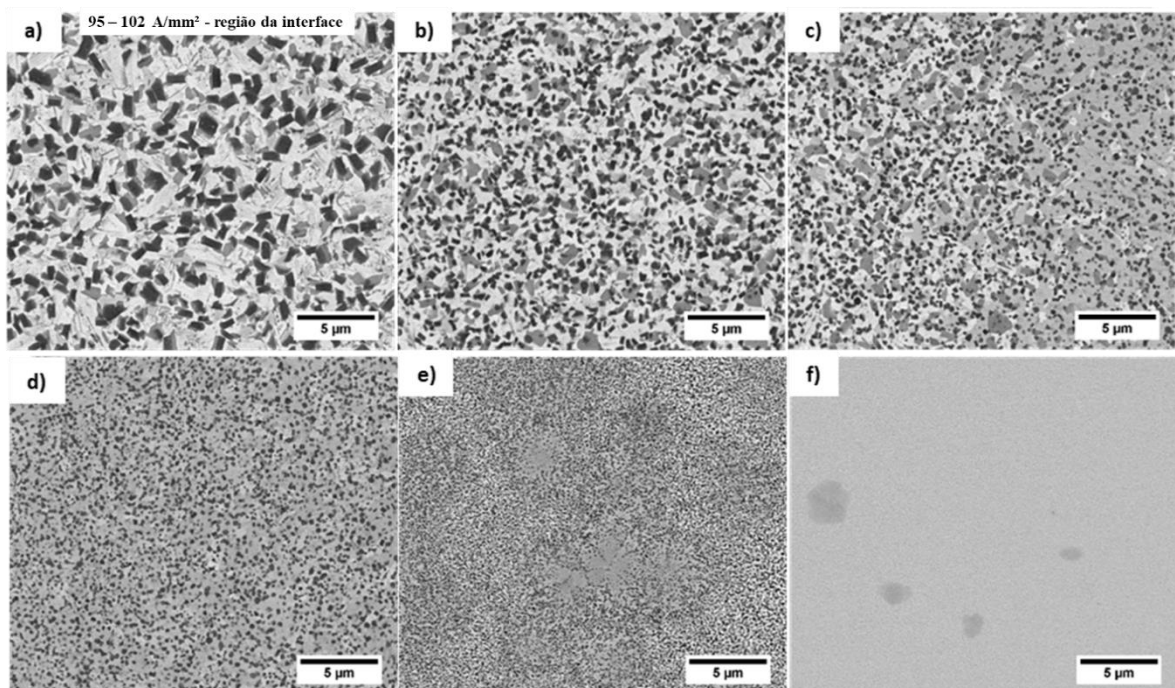


Fonte: Próprio autor

A microestrutura da região da interface de uma das juntas soldadas com densidade de corrente entre 95 e 102 A/mm<sup>2</sup> é apresentada na Figura 20 a), na qual a fase predominante é a fase (3), em conjunto com mais duas fases. A fase mais escura que se encontra nessa região é a fase (2), presente em outras densidades menores de corrente. Nos outros casos essa fase tem morfologia mais arredondada, entretanto aqui ela é maior e tem morfologia facetada. Com o afastamento da interface, e queda da temperatura, seu crescimento não é favorecido e ela se

torna cada vez mais fina e arredondada. Nessa mesma região também aparece uma fase de coloração cinza e morfologia faceta, denominada fase (4). Com o afastamento da interface essa fase desaparece e dá lugar à fase (1), que passa a predominar formando microestruturas similares às das juntas soldadas com menores densidades de corrente e desaparece nas regiões mais afastadas da interface. É importante ressaltar que a fase (4), facetada, e a fase (1) não são iguais, sendo que a facetada tem peso atômico médio menor do que a primária, por ser mais escura quando analisada por BSE.

Figura 20 – Microestrutura da junta soldada com  $97,1 \text{ A/mm}^2$  (40% 30ciclos). a) Região próxima à interface na qual estão presentes as fases (2), (3) e uma fase cinza facetada denominada fase (4). b) Com o afastamento da interface a fase (2) se torna mais refinada. c) Região a aproximadamente  $800 \mu\text{m}$  interface na qual as fases (3) e (4) dão lugar à fase (1). d) Microestrutura de uma região a  $1\text{mm}$  da interface, similar à microestrutura da região próxima à interface das juntas soldadas entre  $70$  e  $80 \text{ A/mm}^2$ . e) Fases cristalinas (1) e (2) em conjunto com uma pequena quantidade de amorfo. f) Região final da zona termicamente afetada, aproximadamente  $2\text{mm}$  em relação à interface, na qual restaram apenas alguns cristais da fase (1) dispersos no amorfo.



Fonte: Próprio autor

A sequência de cristalização será discutida posteriormente em conjunto com a identificação das fases.

### 5.1.2 Teor de oxigênio

As medidas de teor de oxigênio no metal-base e nas juntas soldadas indicaram que, com nível de confiança de 99%, não houve diferença significativa no teor desse elemento decorrente do processo de soldagem. Uma vez que, o valor da distribuição F calculado foi menor do que o valor tabelado. Os valores das médias, intervalo de confiança, valor de F medido e tabelado são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Médias dos grupos e valor da distribuição F calculada e tabelada.

<b>Grupo</b>	<b>Média (ppm)</b>	<b>Intervalo de confiança (ppm)</b>	<b>Valor F calculado</b>	<b>Valor F tabelado</b> GLG =1, GLE = 18
<b>Metal-base</b>	159,2	44	0,6	8,29
<b>Junta soldada</b>	173,83	49		

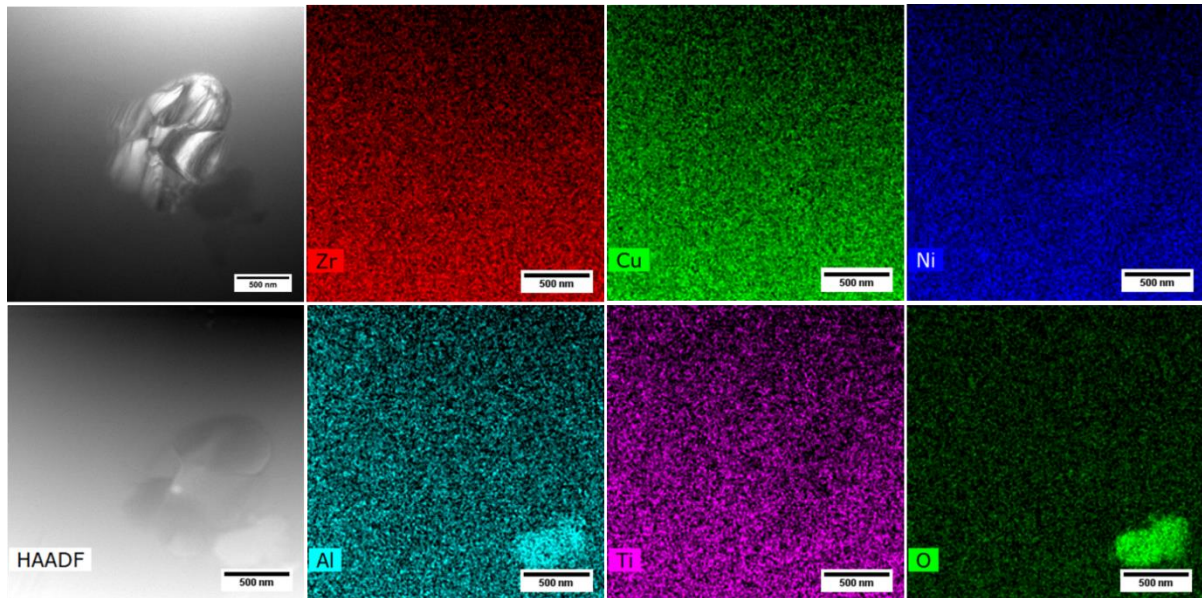
Fonte: Próprio autor

Assim, é possível afirmar que a mudança microestrutural não se deve à contaminação do vidro metálico com oxigênio oriundo do processo de soldagem. Além disso, após a soldagem o teor médio desse elemento se manteve baixo com relação ao que a literatura indica como sendo satisfatório para a formação de fase amorfa nessa liga durante a fundição.<sup>62,98</sup>

### 5.1.3 Identificação das fases

Na Figura 21 são apresentadas uma imagem de campo claro e uma imagem em campo escuro de alto ângulo anular (HAADF) da fase (1), em conjunto com o mapeamento dos elementos que a compõem. Nessas imagens também aparece um contaminante, uma partícula de óxido rico em alumínio como indica o mapeamento de EDS, que foi usada para evidenciar a diferença de contraste químico com a matriz quando existe uma diferença significativa na composição química.

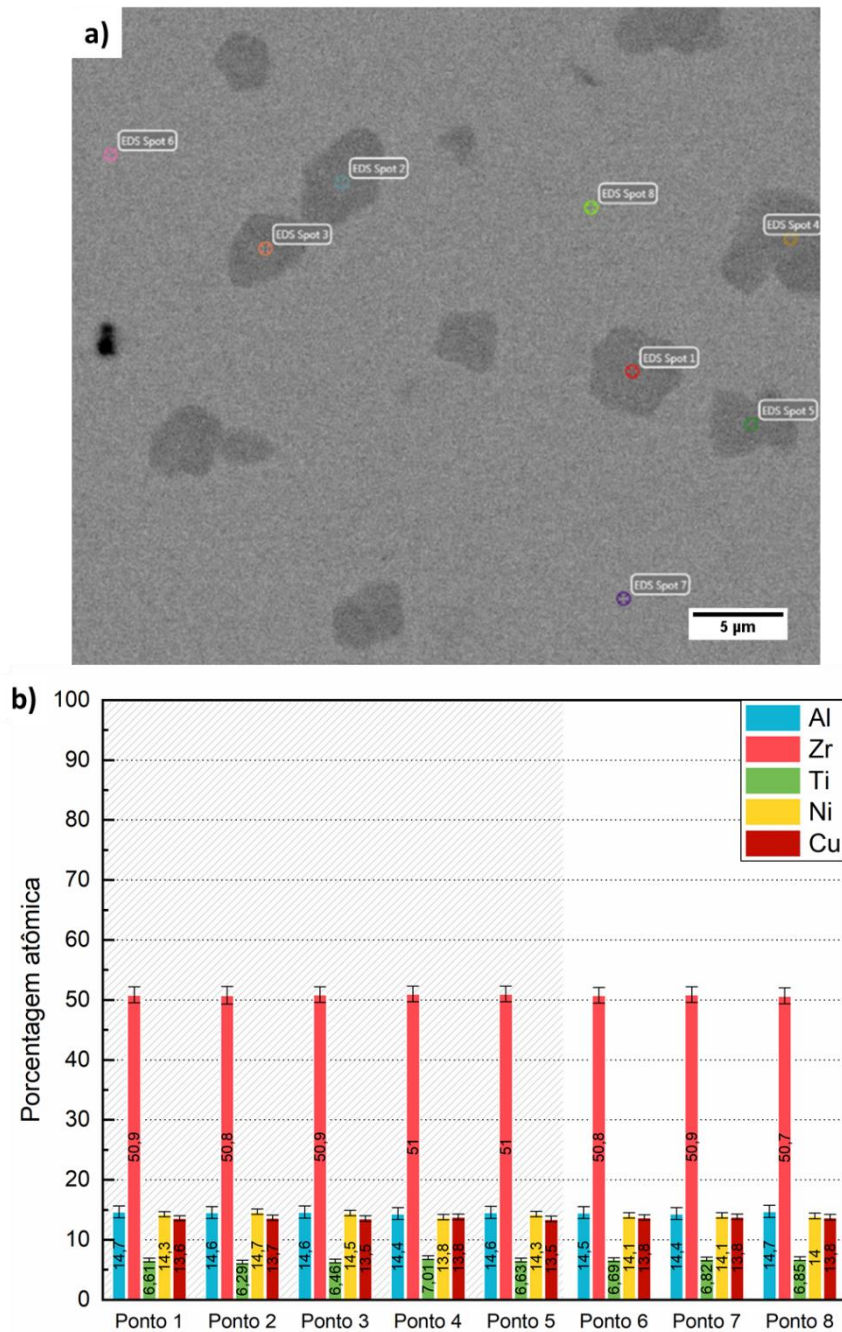
Figura 21 – Campo claro e imagem de HAADF de um cristal da fase (1) na matriz amorfa, em conjunto com mapeamento por EDS dos elementos Zr, Cu, Ni, Al, Ti e O. Não há diferença na composição da matriz e do cristal. Sendo nítida a presença de uma partícula contaminante de óxido de Al, usada aqui para mostrar um claro contraste químico com a matriz.



Fonte: Próprio autor

O mapeamento de EDS mostra que nenhum dos elementos aparece em maior concentração na matriz ou no cristal. A composição desta fase medida por EDS no MEV em diferentes cristais e em diferentes posições da matriz, indicados na Figura 22 a) é apresentada na Figura 22 b). Os valores observados nos cristais e na matriz são iguais, dentro da variabilidade da técnica (barras de erro verticais), indicando, portanto, que a fase (1) é polimórfica em relação à fase amorfa. A diferença entre a composição medida e a nominal da liga se deve à não utilização de um padrão interno com os elementos da liga para a calibração do EDS, mas o que importa aqui é a composição química relativa entre as fases medida sob as mesmas condições.

Figura 22- a) Pontos da matriz e dos cristais da fase (1) nos quais foram feitas medidas de EDS. b) Comparação da composição medida para a matriz e para a fase (1), sendo esses valores iguais em todos os pontos, dentro da variabilidade da técnica (barras verticais).

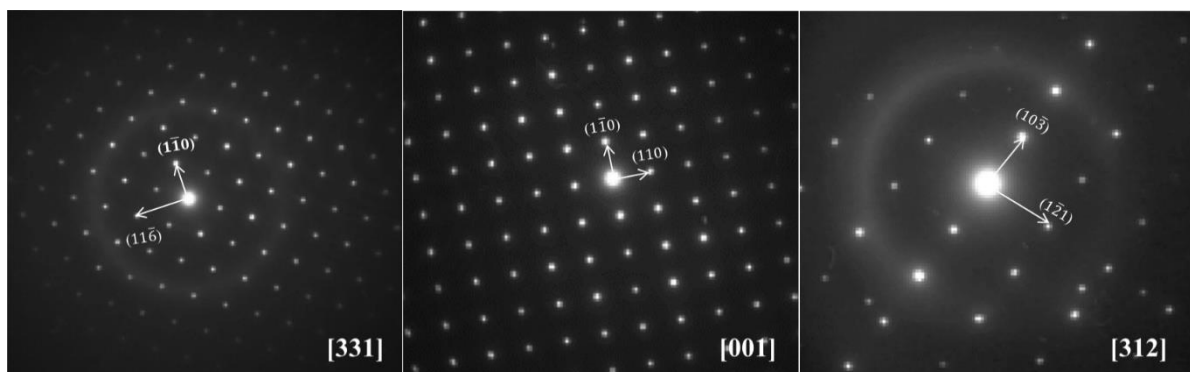


Fonte: Próprio autor

Na Figura 23 são apresentados três padrões de difração de elétrons por área selecionada (SAED) para um cristal da fase (1), polimórfica. Essa fase não pôde ser identificada utilizando os bancos de dados disponíveis, como o ICSD. Entretanto, segundo as difrações e os ângulos

de inclinação da amostra durante a análise concluiu-se que essa fase é tetragonal com parâmetros de rede de aproximadamente  $a = 1 \text{ nm}$  e  $c = 2,8 \text{ nm}$ . Uma fase tetragonal com parâmetros de rede semelhantes foi reportada para a liga  $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ .<sup>99</sup> A descrição completa da fase incluindo as posições atômicas ocupadas ainda não foi reportada. Uma fase também polimórfica e com a mesma morfologia foi reportada para a liga Vit-105, no entanto não foram feitas análises relativas à sua estrutura cristalina.<sup>100</sup>

Figura 23 – Padrões de SAED para a fase (1), nos eixos de zona [331], [001] e [312].

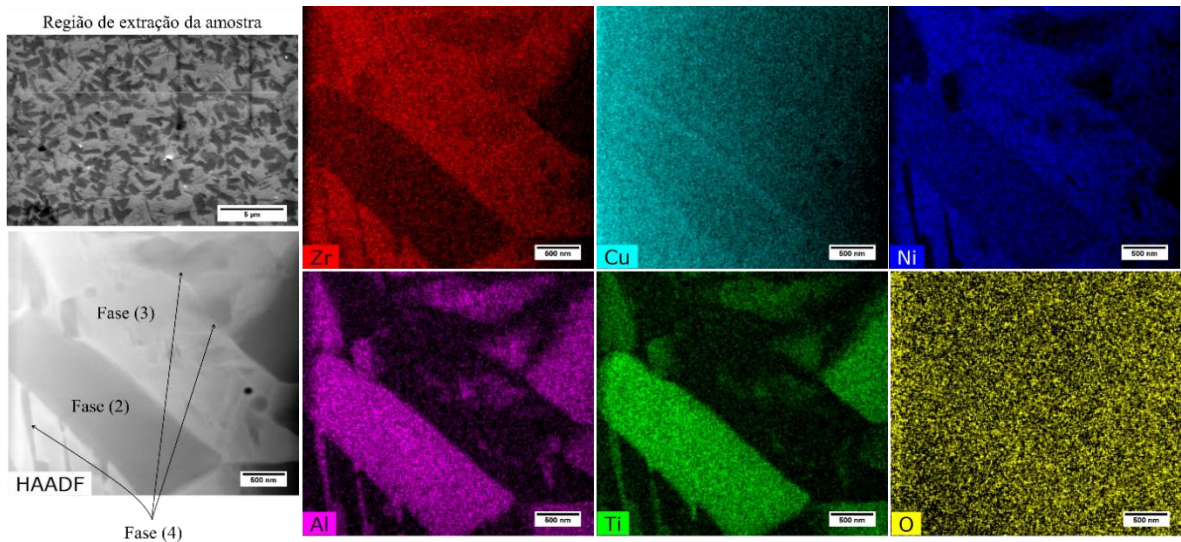


Fonte: Próprio autor

O mapa de composições das fases (2), (3) e (4) é apresentado na Figura 24, assim como a microestrutura da região da qual foi retirada a amostra. A fase (2) apresentou maior concentração de Al e Ti em relação às outras fases, possuindo também Ni, Cu e Zr. Já a fase (3), que era a matriz na qual as outras fases estavam dispersas, tem maior concentração de Zr, Cu e Ni. A fase (4), que aparecia como pequenas ripas era rica em Al, Ti e Zr, porém praticamente não apresentava Ni em sua composição.

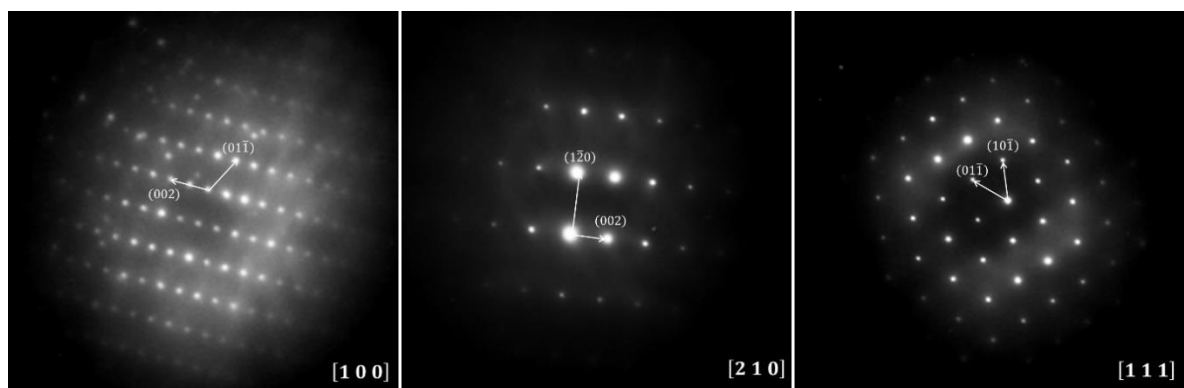
A Figura 25 mostra 3 padrões de SAED em diferentes eixos de zona para a fase (2). A descrição dessa fase é apresentada na Tabela 5 em conjunto com os elementos que a compõem, sendo essa composição aproximada pois foi medida por EDS no MEV sem padrão interno de calibração. Além da maior concentração de Al e Ti, como já indicado no mapeamento da Figura 24, também é possível notar uma grande quantidade de Zr compondo essa fase. Isso não foi evidenciado no mapeamento pois tal elemento aparecia em concentrações maiores nas fases (3) e (4).

Figura 24 – Mapeamento de EDS via STEM das fases (2), (3) e (4) em conjunto com imagem de HAADF e região da qual a amostra foi extraída. Nenhuma das fases apresenta maior teor de oxigênio.



Fonte: Próprio autor

Figura 25 - Padrões de SAED para a fase (2), nos eixos de zona [100], [210] e [111].



Fonte: Próprio autor

Tabela 5 – Descrição da fase (2), com seu grupo espacial, tipo de estrutura cristalina, parâmetros de rede calculados por meio das difrações e composição medida por EDS no MEV.

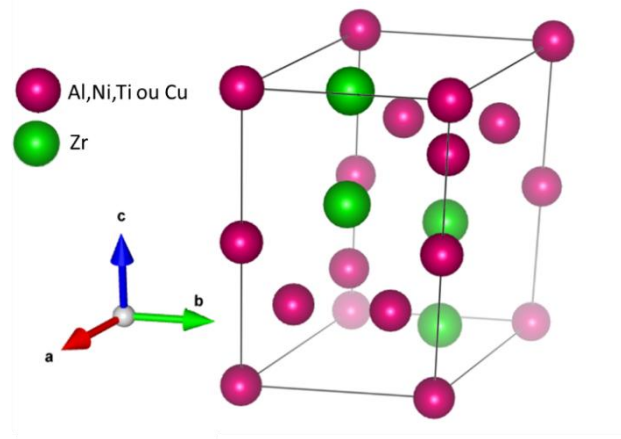
Grupo espacial	Tipo de estrutura	Parâmetros de rede (Å)	Composição (at.%)
P63/mmc (194)	Laves C14 - MgZn <sub>2</sub>	a = 5,30 c = 8,65	Zr = 35 Cu = 13 Ni = 13 Al = 25 Ti = 14

Fonte: Próprio autor



Essa fase foi identificada como uma fase de Laves C14, que possui estrutura cristalina hexagonal. Sua indexação pôde ser feita segundo as fichas cristalográficas ICSD-55594 e ICSD-656533 cujas fórmulas estruturais são respectivamente  $ZrAl_2$  e  $Zr(Ni,Ti)_2$ . Essas fases são isoestruturais e possuem parâmetros de rede  $a = 5,28 \text{ \AA}$  e  $c = 8,74 \text{ \AA}$  para a fase rica em Al e  $a = 5,21 \text{ \AA}$  e  $c = 8,48 \text{ \AA}$  para a fase composta por Ni e Ti.<sup>101,102</sup> Uma vez que o parâmetro de rede calculado para a fase (2) pelas difrações é intermediário aos das fichas, e que normalmente pode-se cometer um erro de até 10 % nessas medidas, não é possível afirmar qual das fórmulas estruturais melhor representa essa fase. Além disso, o EDS indica que ela apresenta em sua composição os cinco elementos que compõem a liga em quantidades consideráveis e que além do Ni,Ti e Al o Cu também pode ocupar as posições de *Wyckoff* 2a e 6h é provável que essa fase seja formada por uma solução sólida desses elementos nessas posições, enquanto o Zr ocupa a posição 4f, formando a célula unitária  $Zr(Al,Ti,Ni,Cu)_2$  mostrada na Figura 26.<sup>103</sup>

Figura 26 - Célula unitária hexagonal do tipo  $MgZn_2$  (C14) simulada para a fase (2), contendo Zr na posição *Wyckoff* 4f e Al, Ni, Ti ou Cu nas posições 2a e 6h.

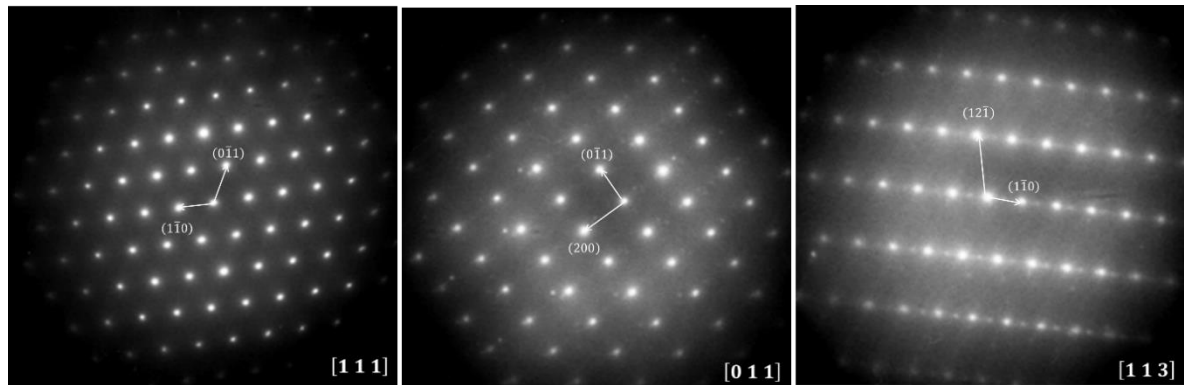


Fonte: Próprio autor

Os padrões de SAED para a fase (3) são apresentados na Figura 27. A descrição dessa fase e sua composição estimada pelo EDS (sem uso de padrão interno) são apresentadas na Tabela 6. Essa fase foi identificada como uma fase de Laves C16, cuja estrutura cristalina é tetragonal de corpo centrado. Assim como ocorreu para a fase do tipo C14, essa fase pôde ser indexada segundo mais de uma ficha cristalográfica, todas com fases isoestruturais porém

compostas por diferentes elementos. Sendo elas as fichas ICSD – 628608 e ICSD -105479 que possuem fórmula estrutural  $(\text{Cu,Ni})\text{Zr}_2$  e  $\text{NiZr}_2$ , respectivamente.<sup>104,105</sup>

Figura 27 - Padrões de SAED para a fase (3), nos eixos de zona  $[111]$ ,  $[011]$  e  $[113]$ .



Fonte: Próprio autor

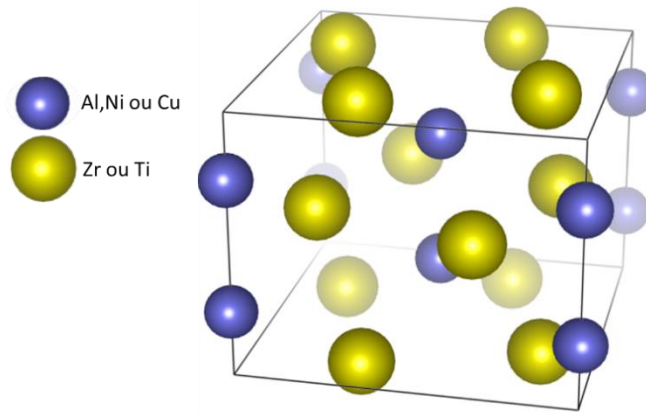
Tabela 6 - Descrição da fase (3), com seu grupo espacial, tipo de estrutura cristalina, parâmetros de rede calculados por meio das difrações e composição medida por EDS no MEV.

Fase	Grupo espacial	Tipo de estrutura	Parâmetro de rede (Å)	Composição (at. %)
(2)	I4/mcm (140)	Laves C16 - $\text{Al}_2\text{Cu}$	$a = 6,70$ $c = 5,44$	Zr = 58 Cu = 10 Ni = 17 Al = 10,5 Ti = 4,5

Fonte: Próprio autor

A fase C16 do tipo  $\text{NiZr}_2$  é comumente reportada na devitrificação da Vit-105.<sup>35,59,63-65</sup> Entretanto, novamente não é possível afirmar qual das fórmulas estruturais melhor representa essa fase, pois os parâmetros de rede calculados são intermediários. O EDS também indicou a presença dos cinco elementos que compõem a liga. Sendo assim é possível que essa fase tenha o Ni, Cu e Al ocupando as posições de *Wyckoff* 4a, enquanto o Zr e Ti ocupam as posições 8h, como ocorre na fase  $\text{NiZr}_2$ , o que é mostrado na Figura 28.<sup>106,107</sup>

Figura 28 - Célula unitária tetragonal do tipo  $Al_2Cu$  (C16) simulada para a fase (3), contendo Zr e Ti na posição Wyckoff 8h e Al, Ni ou Cu nas posições 4a.

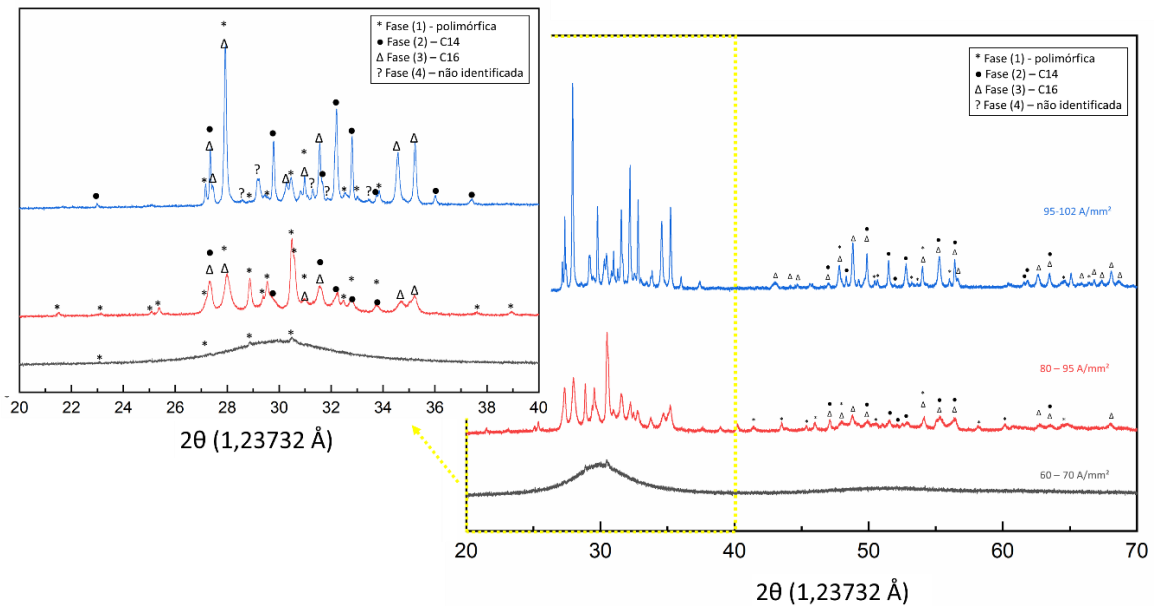


Fonte: Próprio autor

Para a fase (4) não foi possível fazer a identificação de sua estrutura cristalina. A difração de raios-X por radiação síncrotron, apresentada na Figura 29, corrobora a identificação das fases (1), (2) e (3). Sendo que na junta soldada, na faixa de 60 a 70 A/mm<sup>2</sup>, aparecem apenas picos referentes à fase polimórfica tetragonal além do espalhamento causado pelo amorfo. No difratograma da junta soldada para o intervalo de densidade de corrente de 80 a 95 A/mm<sup>2</sup> estão presentes a fase polimórfica tetragonal (1), a fase C14 (2) e a C16 (3). Essas mesmas fases aparecem no difratograma da junta soldada na faixa de 95 a 102 A/mm<sup>2</sup>, em conjunto com alguns picos desconhecidos que provavelmente pertencem à fase (4). Embora a microestrutura da região mais próxima à interface não apresente a fase polimórfica nessa faixa de densidade de corrente, essa fase já aparece nas regiões adjacentes em distâncias inferiores à 1 mm da interface. Uma vez que o diâmetro do feixe de raios-X utilizado foi de aproximadamente 3 mm, áreas que continham as quatro fases foram analisadas em conjunto.

A quantidade de picos não identificados não foi suficiente para a determinação do tipo da estrutura cristalina desconhecida utilizando os métodos disponíveis no *software X'Pert HighScore* e utilizado na interpretação dos difratogramas.

Figura 29 – Difratoograma de raios-X sincrotron para juntas soldadas com 67,5 A/mm<sup>2</sup>, 93,3 A/mm<sup>2</sup> e 97,1 A/mm<sup>2</sup>.

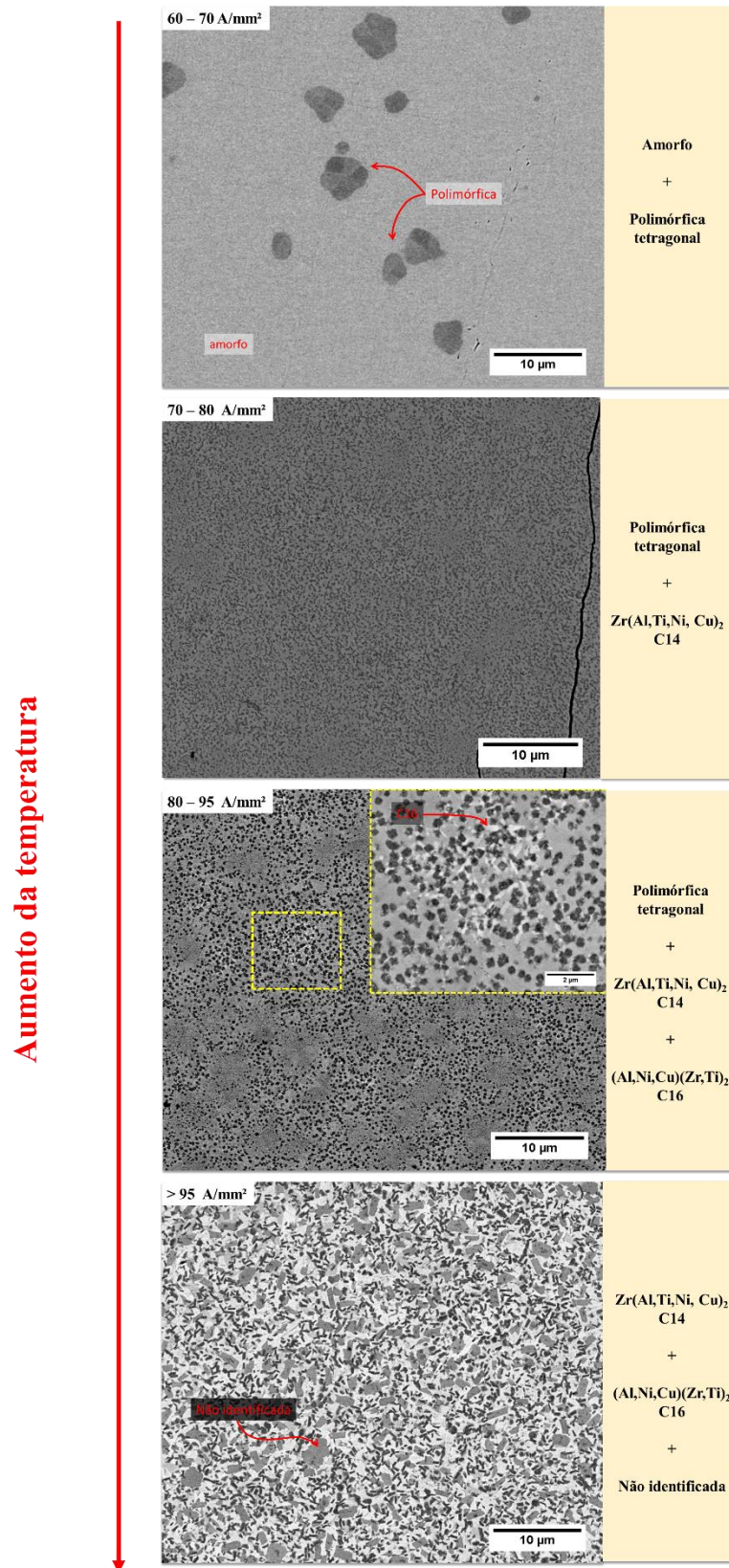


Fonte: Próprio autor

A sequência de cristalização de acordo com a corrente de soldagem e portanto, aporte térmico, é apresentada na Figura 30.

As fases cristalizadas pelo aporte térmico no processo de soldagem deste trabalho são fases diferentes daquelas normalmente reportadas na devitrificação da Vit-105 induzida por tratamento térmico ou formadas como resultado do processo de fundição em teores de oxigênio inferiores à 300 ppm (quase-cristais,  $\text{NiZr}_2$ ,  $\text{CuZr}_2$ , *big-cube*,  $\text{Al}_2\text{Zr}_3$ ).<sup>55,62,65</sup> O que pode ser resultado das condições de aquecimento e resfriamento impostas. Sendo que a taxa de aquecimento deve ser alta o suficiente para superar a  $T_g$  em fração de segundos, entretanto o resfriamento não é tão rápido, uma vez que nem toda a amostra fica em contato com a base de cobre arrefecida. Assim, a cristalização nesse caso se dá em condições bastante diferentes das condições observadas por tratamento térmico, geralmente com baixas taxas de aquecimento e resfriamento (por exemplo na técnica de DSC) e também muito diferentes das condições de formação da liga por resfriamento rápido a partir do líquido. Além disso, é importante ressaltar que o baixo teor de oxigênio pode ter evitado a formação do óxido não estequiométrico conhecido como *big-cube*, normalmente reportado na devitrificação dessa liga.<sup>35,54,55-64</sup>

Figura 30 – Sequência de cristalização resultante da soldagem da liga Vit-105 de acordo com a densidade de corrente utilizada.



Fonte: Próprio autor

Estudos referentes à cristalização decorrente dos processos de soldagem para a Vit-105 são raros, sendo que até o momento apenas três trabalhos foram reportados a respeito da soldagem similar dessa liga.<sup>27,106,108</sup> E nenhum deles considera o teor de oxigênio disperso no material, que pode levar à diferentes sequências de cristalização.<sup>36,62</sup> Em geral, quando a soldagem é o tema do trabalho o enfoque é nos parâmetros que levam à formação de uma microestrutura amorfa, sendo que os cristais muitas vezes não são identificados ou a identificação não é completa.<sup>27,109</sup> Como no caso da soldagem de topo por resistência para essa mesma liga, na qual embora a identificação tenha sido realizada por DRX essa não foi completa e identificou as fases  $\text{CuZr}_2$  e *big-cube*, para esse caso o teor de oxigênio não é mencionado, assim fases diferentes das aqui reportadas podem ser formadas.<sup>27</sup> O estudo mais recente contempla o processo de soldagem à laser e evidencia a dependência da microestrutura com a velocidade do laser, sendo que acima de 22,6 mm/ s formou-se um compósito in situ da fase amorfa com a fase B2, entretanto o teor de oxigênio não foi mencionado.<sup>108</sup>

Desse modo, esse trabalho é o primeiro estudo que propõe uma sequência de cristalização decorrente da soldagem por resistência para a liga Vit-105, considerando também o teor de oxigênio disperso na liga.

### 5.1.3 União metalúrgica e efeito da cristalização

Como mencionado anteriormente, na faixa de densidade de corrente entre 60 e 95 A/mm<sup>2</sup> a união metalúrgica ocorreu de maneira parcial. Na Figura 31, é apresentada a superfície de fratura da junta soldada com 88 A/mm<sup>2</sup>. Um primeiro indício da má qualidade da união foi a ausência de deformação da interface. Sendo essa deformação a responsável por garantir a expulsão efetiva da camada de óxidos entre os metais e outros contaminantes que prejudicam a união metalúrgica. Essa fratura ocorreu logo após a retirada da amostra do equipamento de soldagem.

Embora, na Figura 31, toda a superfície apresente certa contaminação, é possível observar na Figura 31 a) que apenas a região delimitada pela linha tracejada amarela apresenta aspecto rugoso, sendo essa a área na qual ocorreu união metalúrgica das partes e portanto fratura propriamente dita. A região indicada pela seta azul na Figura 31 a), é mostrada com mais detalhes na Figura 31 b). Pode-se observar padrões de fratura transgranular, característica de

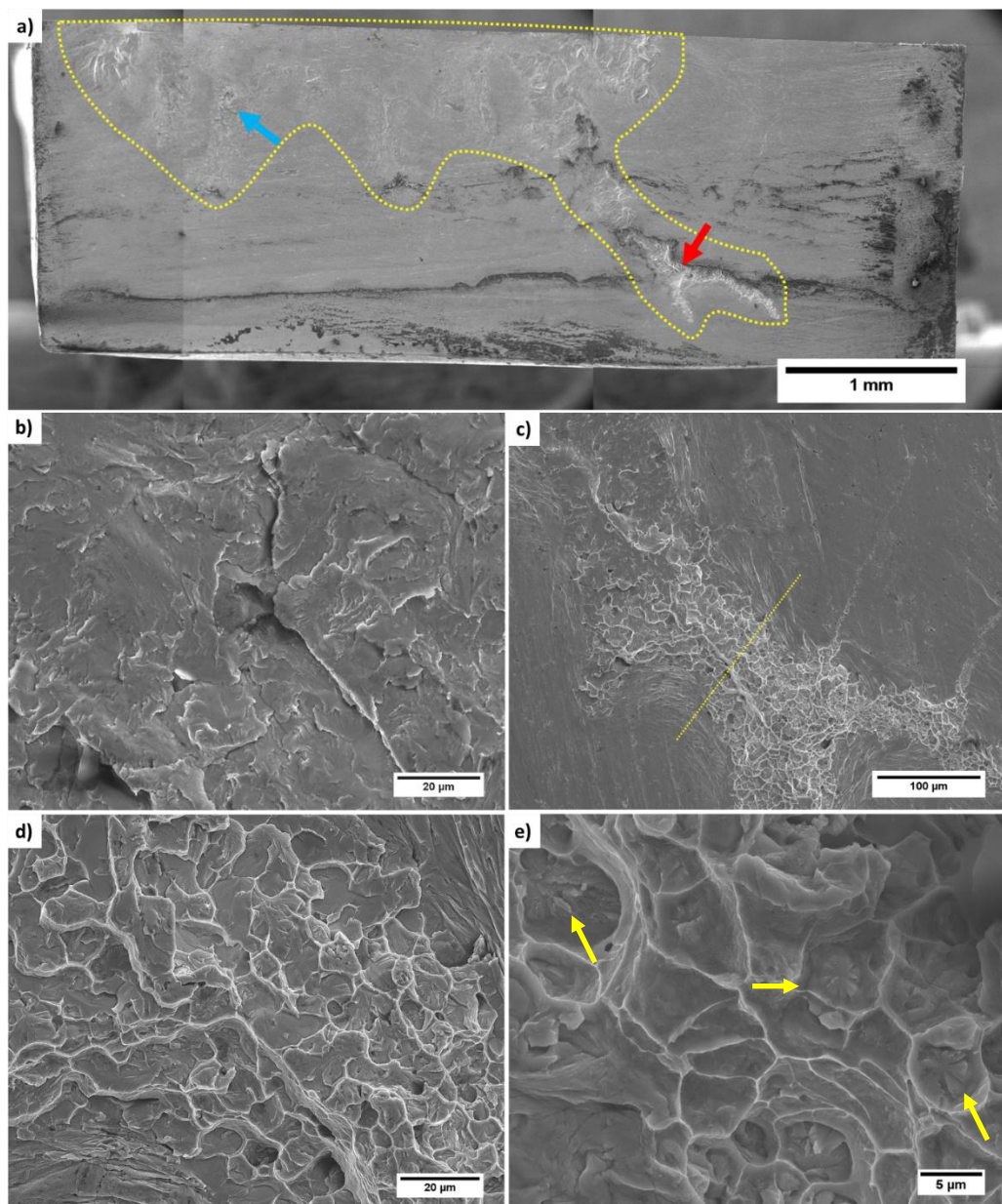
metais cristalinos frágeis. Essa observação condiz com a microestrutura totalmente cristalina formada nessa densidade de corrente. Entretanto, à medida que se desloca para partes inferiores da amostra, próximas à seta vermelha da Figura 31 a), ocorre uma mudança na morfologia da fratura. Isso pode ser observado na Figura 31 c), onde a linha amarela delimita essa mudança. A morfologia da fratura da segunda região é apresentada na Figura 31 d), onde podem ser observados *dimples*, que são característicos da fratura de metais amorfos. Entretanto, no interior de alguns desses *dimples* podem ser observados cristais com diâmetro de 3 a 5  $\mu\text{m}$  (setas amarelas) que sofreram fratura frágil, como mostra a Figura 31 e).

Portanto, com base na análise fractográfica é possível afirmar que o aquecimento não foi uniforme na espessura da junta. Sendo que as regiões próximas ao seu topo foram submetidas à maiores temperaturas levando à cristalização total. Essas regiões foram aquelas analisadas para determinação das microestruturas. Já regiões próximas à base da máquina não apresentaram devitrificação completa, com apenas alguns cristais dispersos na matriz amorfa.

A não uniformidade na distribuição da temperatura torna o processo inadequado, pois, é necessário que toda a interface atinja temperatura na faixa de líquido super-resfriado e se deforme uniformemente para expulsar as camadas de óxidos e contaminantes que impedem a união. Entretanto, se houver diferenças significativas de temperatura a deformação será prejudicada pelas regiões mais rígidas. É importante lembrar que a viscosidade da liga varia muito com pequenas mudanças de temperatura, como já ilustrado na Figura 7, onde se observa que a comportamento mecânico muda drasticamente com uma variação de apenas 50°C. Conclui-se, portanto, que a uniformidade da temperatura na interface de união é fundamental para que o processo ocorra de maneira satisfatória, como ilustram os resultados aqui apresentados.

Para amostras soldadas com densidade de corrente de 67, 83 e 102 A/  $\text{mm}^2$  não ocorreu fratura durante o manuseio, sendo possível fraturá-las em ensaios de flexão em três pontos. Na Figura 32 são comparados os valores da tensão de ruptura e deflexão máxima para o metal-base e para cada uma das amostras ensaiadas. A baixa resistência das juntas é evidenciada pelos seus valores de tensão de ruptura, que foram bastante inferiores ao metal-base, o mesmo ocorreu para a deflexão. Sendo esses efeitos devidos à má união e ao efeito dos cristais dispersos nessa região. Entretanto, não foi possível separar a contribuição desses dois efeitos.

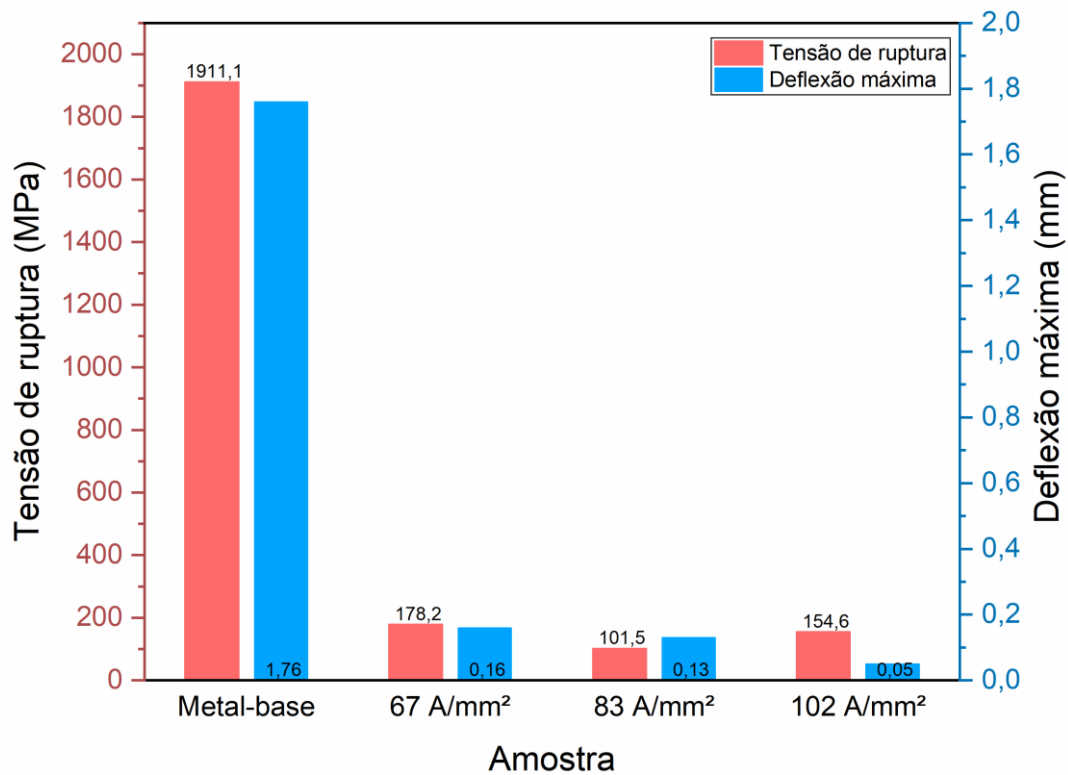
Figura 31 – Superfície de fratura da junta soldada com 88 A/mm<sup>2</sup>. a) Visão geral, com área fraturada delimitada pela linha pontilhada amarela. b) Detalhe da região indicada pela seta azul, com morfologia característica de fratura transgranular por clivagem. c) Detalhe da região próxima à seta vermelha mostrando a transição entre a fratura transgranular e os *dimples*. d) Maior ampliação da região de transição apresentada em c). e) Morfologia da fratura na região inferior da amostra, com a formação de *dimples* e presença de cristais da fase (3) no interior de alguns desses *dimples*.



Fonte: Próprio autor



Figura 32 – Comparação entre a resistência à flexão e deflexão máxima do metal-base e das juntas soldadas com 67 , 83 e 102 A/ mm<sup>2</sup>.



Fonte: Próprio autor

As superfícies de fratura das juntas são apresentadas na Figura 33. O percentual de área unida foi estimado de acordo com o percentual de área fraturada, sendo de 21% para a junta soldada com 67 A/mm<sup>2</sup> e 22% para a junta soldada com 83 A/mm<sup>2</sup>. A pequena diferença entre os percentuais de área unida não permite afirmar se haveria melhora ou não na união com o aumento da densidade de corrente, pois não há precisão suficiente na medida e nem corpos de prova suficientes para um levantamento estatístico confiável. Entretanto, foi possível verificar a fragilidade da junta completamente unida e cristalina, que foi soldada com 102 A/mm<sup>2</sup>. Nela, a deflexão foi de aproximadamente 2,8 % e a resistência à flexão de 8% em relação ao metal-base.

Na Figura 33 a.1) é apresentada uma parte da região fraturada com maior ampliação, que apresenta novamente padrão de fratura de *dimples*. Em torno dessa região pode-se observar a presença de material deformado que foi expulso das regiões adjacentes durante a soldagem. A fragilidade dos cristais da fase (1) é evidenciada na Figura 33 a.2), pelo trincamento de um desses cristais com a sollicitação mecânica e por sua fratura transgranular. Para a superfície de

fratura da junta soldada com 83 A/mm<sup>2</sup> é possível observar duas morfologias diferentes, mostradas na Figura 33 b.1) e b.2). Sendo que, como discutido anteriormente, como se observou na parte superior da Figura 31, correspondendo à região que não estava em contato com a base de cobre, ocorreu fratura transgranular por clivagem, característica de materiais cristalinos frágeis. O que indica que essa região estava totalmente cristalina. Já a região inferior, em contato com a base de cobre apresentou fratura semelhante à das amostras parcialmente cristalinas, Figura 33 a.1) e a.2).

Por fim, a junta soldada com 102 A/mm<sup>2</sup> apresentou fratura por clivagem em toda a sua extensão, como mostra a Figura 33 c.1) e c.2). Além disso, na Figura 33 c.2) é possível observar um poro no centro da amostra. Possivelmente isso se deve à contração que a liga sofreu durante sua solidificação, uma vez que há indícios claros de fusão em sua superfície durante a soldagem. Sua fusão induziu a cristalização completa, pois a taxa de resfriamento foi menor do que a taxa crítica necessária para manter a estrutura amorfa.

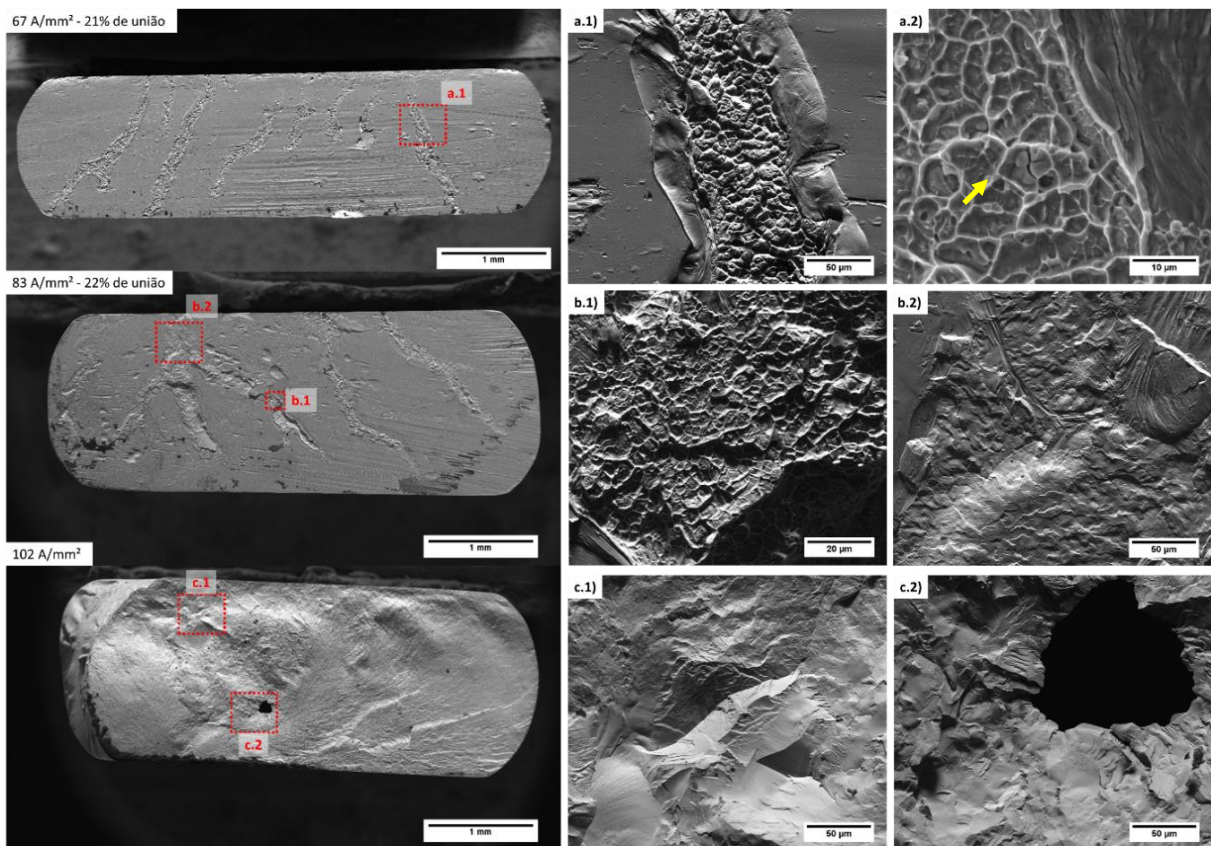
A mesma região da Figura 33 a.1) foi analisada por BSE e EDS, como apresentado na Figura 34. A região que concentrou material expulso pela deformação apresenta coloração mais escura, rica em oxigênio, também apresenta trincas que expõem material sem contaminação, indicando, portanto, que se trata de uma camada espessa de óxido. O EDS em linha da figura 34 deixa claro que esse filme mais escuro na superfície contém maior quantidade de oxigênio.

Essa camada de óxidos possivelmente se forma como resultado do oxigênio adsorvido nas superfícies a serem soldadas. Assim, o fluxo de argônio que esteve presente durante todo o processo de soldagem não é capaz de evitar a oxidação quando altas temperaturas são impostas, principalmente pela alta afinidade do Zr com o O. Embora a formação dessa camada oxidada seja prevista nesse tipo de soldagem, a deformação das superfícies formando uma protrusão deve ser suficiente para a quebra desse óxidos e proporcionar assim o contato metal-metal que leva à união.

Para as juntas soldadas com pressão de recalque de 45 MPa a expulsão de material da interface não foi efetiva. A baixa deformação dessa região pode ser resultado da interação de vários fatores, como, por exemplo, o seu aquecimento não uniforme e a alta taxa de deformação aplicada, sendo da ordem de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  para todos os casos. Para a liga Vit-105, taxas de deformação acima de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  já levam a um desvio do comportamento Newtoniano quando as temperaturas estão próximas à T<sub>g</sub>, prejudicando o fluxo viscoso e, conseqüentemente, a deformação do material.<sup>88</sup>

Figura 33 – Superfícies de fratura das juntas soldadas após ruptura por flexão. a.1) Detalhe da região unida da junta soldada com 67 A/mm<sup>2</sup>. a.2) Cristal da fase (3) fraturado de maneira transgranular dessa mesma superfície de fratura. b.1) e b.2) Detalhes das regiões indicadas na superfície de fratura da junta soldada com 83 A/mm<sup>2</sup>.

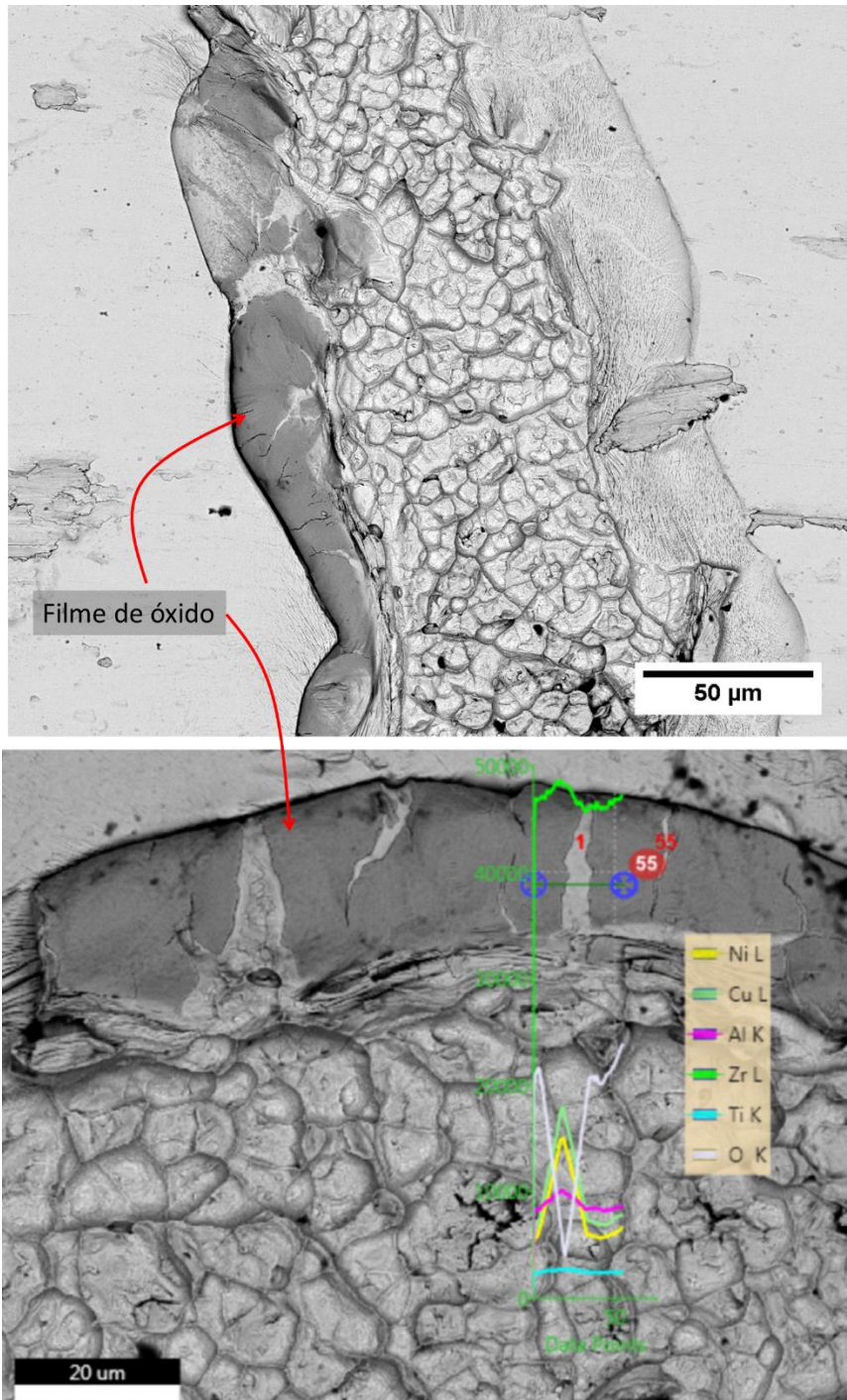
Sendo que no primeiro caso são observados dimples enquanto no segundo apenas a fratura transgranular é observada. c.1) e c.2) Fratura transgranular por clivagem da junta soldada com 102 A/mm<sup>2</sup> e poro formado pela contração de solidificação da liga, respectivamente.



Fonte: Próprio autor

Dessa forma, não ocorreu união metalúrgica completa, o que caracterizaria a soldagem, para as amostras que permaneceram na condição de líquido super-resfriado. Como forma de minimizar esse problema a largura das amostras foi reduzida à metade para que a pressão de recalque fosse aumentada, uma vez que já estava sendo utilizada a força máxima permitida pelo equipamento de soldagem.

Figura 34 – Camada de óxidos que foi expulsa da região soldada. O EDS em linha mostra que a concentração de oxigênio na camada é muito superior à região na qual o metal está exposto.



Fonte: Próprio autor

## 5.2 Soldagem com 90 MPa

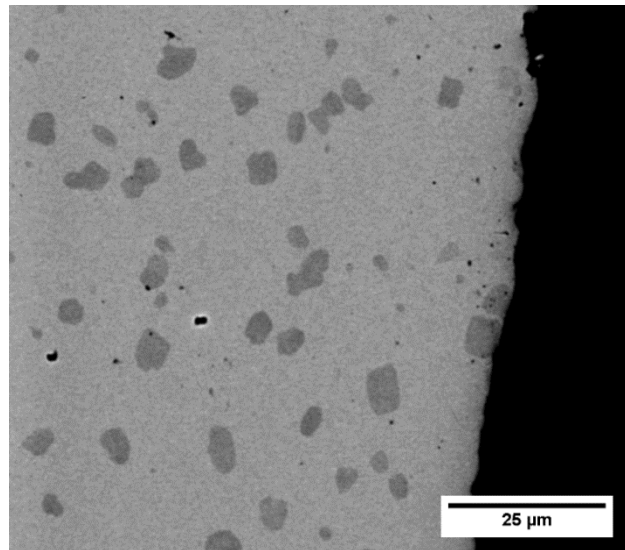
A soldagem com pressão de recalque de 90 MPa foi realizada com densidade de corrente de 69 A/mm<sup>2</sup>, para evitar a cristalização total da junta. Para esse caso ocorreu a formação de uma protrusão característica desse tipo de soldagem, apresentada na Figura 35, embora a taxa de deformação estimada também seja da ordem de 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Entretanto, a região em contato com a base arrefecida da máquina, não deformou. A microestrutura dessa junta é apresentada na Figura 36, na qual pode-se observar cristalização parcial com a formação de cristais da fase (1), polimórfica.

Figura 35 – Junta soldada com pressão de 90 MPa e densidade de corrente de 69 A/mm<sup>2</sup>, na qual ocorreu deformação característica do processo de soldagem de topo por resistência na região da interface. Embora, não tenha ocorrido deformação nas faces em contato com a base da máquina.



Fonte: Próprio autor

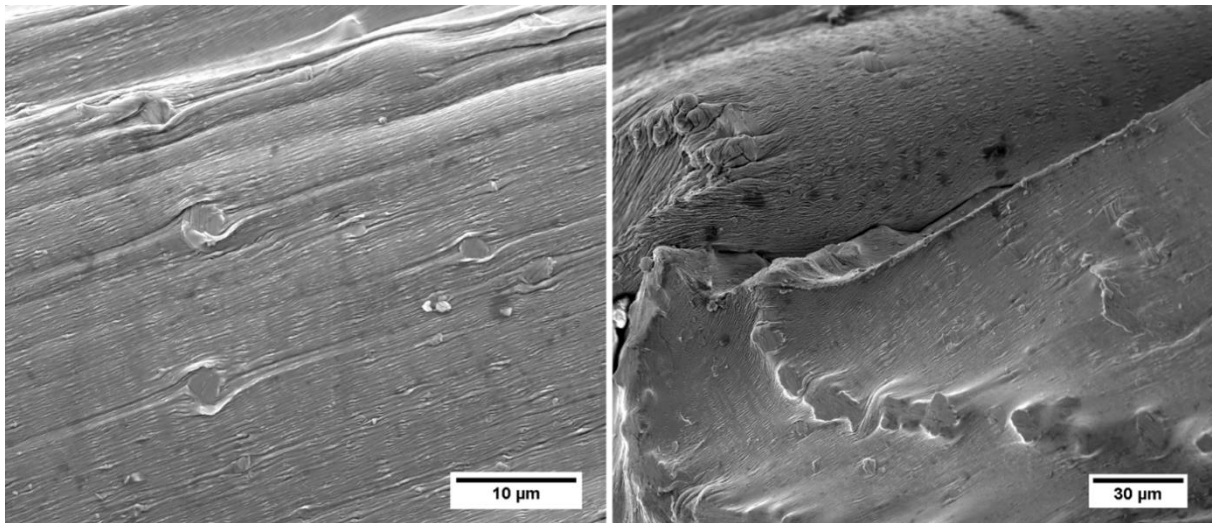
Figura 36 – Cristalização parcial da região da interface da junta soldada com 90 MPa e 69 A/mm<sup>2</sup>. A interface foi fraturada para a análise da qualidade da união.



Fonte: Próprio autor

A lateral deformada da amostra foi analisada e nela fica evidente o fluxo de material como mostrado na Figura 37. A cristalização parcial pode ter prejudicado o fluxo viscoso do material no estado de líquido super-resfriado e assim dificultado a deformação e conseqüentemente a expulsão de material da interface, prejudicando o processo de soldagem. Observa-se, claramente na Figura 37 a perturbação do fluxo viscoso (linhas paralelas) pela presença das partículas cristalinas.

Figura 37 - Superfície da junta soldada com 69 A/mm<sup>2</sup>, na qual os cristais da fase (3) perturbaram o fluxo viscoso do material durante o processo de soldagem.

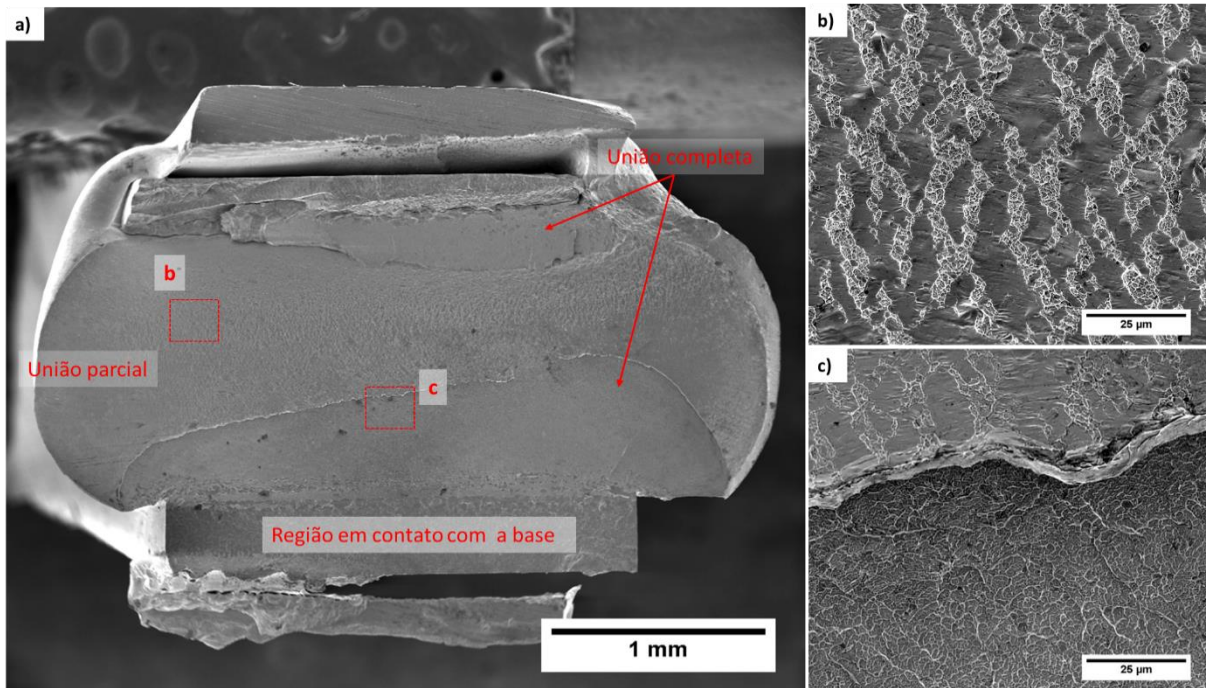


Fonte: Próprio autor

A superfície de fratura dessa junta é apresentada na Figura 38. Na qual podem ser identificadas duas regiões distintas em relação à união. A primeira delas ocupa toda a parte central da amostra e apresentou união apenas parcial, como mostra a Figura 38 b). Embora não tenha ocorrido união completa o percentual de área unida nessa amostra foi bastante superior ao das juntas soldadas com pressão de recalque de 45 MPa, cuja união se deu apenas em regiões dispersas na interface. Já na região superior e inferior a união foi completa, como mostra a Figura 38 c).

Assim, embora tenha ocorrido uma melhora na união, essa pressão de recalque também não foi suficiente para garantir união metalúrgica completa da amostra e, portanto, sua soldagem. Sendo que para o vidro metálico maciço, também a base de Zr, Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> somente quando aplicados 160 MPa por 20 minutos em amostras a 440 °C e essa camada foi totalmente rompida.<sup>110</sup>

Figura 38 – Superfície de fratura da junta solada com  $60 \text{ A/mm}^2$  e  $90 \text{ MPa}$  na qual não ocorreu união metalúrgica completa. b) Detalhe da região central na qual podem ser observadas regiões fraturadas, que foram unidas pela soldagem e regiões lisas nas quais não ocorreu união. c) Comparação entre as regiões central, parcialmente unida e a região de união completa, na qual é observado o padrão de fratura na forma de *dimples*.



Fonte: Próprio autor

Assim, um ponto crítico para garantir união é o aumento da pressão aliado à uma distribuição uniforme de temperatura ao longo da junta a ser soldada como ficou evidente pela diferença de comportamento entre as regiões em contato com a base da máquina e a face mais distante.



## 6 CONCLUSÕES

A densidade de corrente utilizada no processo de soldagem por resistência teve influência no tipo de fase que cristalizou na liga Vit-105. Puderam ser identificadas quatro tipos de microestruturas de acordo com a faixas de densidade de corrente imposta, sendo que:

- A primeira microestrutura é composta pela matriz amorfa em conjunto com uma fase polimórfica tetragonal e ocorreu com densidades de corrente entre 60 e 70 A/mm<sup>2</sup>.
- O segundo tipo de microestrutura ocorreu para a faixa de densidade de corrente entre 70 e 80 A/mm<sup>2</sup> e apresentou, além da fase polimórfica tetragonal, uma fase C14.
- O terceiro tipo de microestrutura possui as duas fases anteriores e mais uma fase C16.
- A última faixa de densidades de corrente foi de 95 a 102 A/mm<sup>2</sup> e nessa faixa foram atingidas temperaturas próximas à de fusão, induzindo cristalização completa da microestrutura com a formação das fases C14, C16 e uma fase não identificada.

Em relação à união metalúrgica, para a pressão de 45 MPa a união completa ocorreu apenas para densidades de corrente entre 95 e 102 A/mm<sup>2</sup>. Entretanto, nesse caso, formou-se uma microestrutura completamente cristalina e frágil. Para as outras faixas de densidade de corrente a união foi apenas parcial, sendo prejudicada pela presença de uma camada de óxidos que preveniu o contato metal-metal. Não houve fluxo viscoso suficiente para quebrar esse filme e promover o contato metalúrgico adequado.

A melhora da união entre as amostras foi conseguida com o aumento da pressão de recalque que provocou maior escoamento viscoso. Isso possibilitou o aumento do percentual de área unida, entretanto ainda não promoveu união completa.

## **7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar a soldagem com maior pressão de recalque e com medida da temperatura na interface.
- Estudar o efeito da cristalização parcial no fluxo viscoso da liga e sua influência na deformação.
- Identificação cristalográfica completa da fase polimórfica.

## REFERÊNCIAS

- [1] ZALLEN, R. **The physics of amorphous solids**. John Wiley & Sons, 2008.
- [2] HIRATA, A. et al. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. **Nature materials**, v. 10, n. 1, p. 28, 2011.
- [3] MIRACLE, D. B.; SANDERS, W. S.; SENKOV, O. N. The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses. **Philosophical Magazine**, v. 83, n. 20, p. 2409-2428, 2003.
- [4] SHENG, H. W. et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. **Nature**, v. 439, n. 7075, p. 419, 2006.
- [5] SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk metallic glasses**. CRC press, 2017.
- [6] BUCKEL, W.; HILSCH, R. Einfluß der Kondensation bei tiefen Temperaturen auf den elektrischen Widerstand und die Supraleitung für verschiedene Metalle. **Zeitschrift für Physik**, v. 138, n. 2, p. 109-120, 1954.
- [7] JUN, W. K.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. O. L. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. **Nature**, v. 187, n. 4740, p. 869, 1960.
- [8] INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent progress in bulk glassy alloys. **Materials Transactions**, v. 43, n. 8, p. 1892-1906, 2002.
- [9] AXINTE, E. Metallic glasses from “alchemy” to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals. **Materials & Design**, v. 35, p. 518-556, 2012.
- [10] CHEN, H. S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. **Acta Metallurgica**, v. 22, n. 12, p. 1505-1511, 1974.
- [11] WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 44, n. 2-3, p. 45-89, 2004.
- [12] LÖFFLER, J. F. Bulk metallic glasses. **Intermetallics**, v. 11, n. 6, p. 529-540, 2003.
- [13] KAWAMURA, Y. Liquid phase and supercooled liquid phase welding of bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375, p. 112-119, 2004.
- [14] WANG, H. S. et al. The effects of initial welding temperature and welding parameters on the crystallization behaviors of laser spot welded Zr-based bulk metallic glass. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1-2, p. 547-552, 2011.
- [15] WANG, H. S. et al. Combination of a Nd: YAG laser and a liquid cooling device to (Zr<sub>53</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>9</sub>Al<sub>8</sub>)Si<sub>0.5</sub> bulk metallic glass welding. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 1, p. 338-341, 2010.

- [16] WANG, H. S.; CHEN, H. G; JANG, J. S. C. Microstructure evolution in Nd: YAG laser-welded (Zr<sub>53</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>9</sub>Al<sub>8</sub>) Si<sub>0.5</sub> bulk metallic glass alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 1, p. 224-228, 2010.
- [17] WANG, H. S. et al. A comparison of crystallization behaviors of laser spot welded Zr–Cu–Ag–Al and Zr–Cu–Ni–Al bulk metallic glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, n. 1, p. 215-219, 2013.
- [18] KAGAO, S.; KAWAMURA, Y.; OHNO, Y. Electron-beam welding of Zr-based bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375, p. 312-316, 2004.
- [19] KAWAMURA, Y.; SHOJI, T.; OHNO, Y. Welding technologies of bulk metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 317, n. 1-2, p. 152-157, 2003.
- [20] KAWAMURA, Y.; OHNO, Y. Metallurgical bonding of bulk metallic glasses. **Materials Transactions**, v. 42, n. 4, p. 717-719, 2001.
- [21] WANG, J. G. et al. Diffusion bonding of a Zr-based metallic glass in its supercooled liquid region. **Intermetallics**, v. 46, p. 236-242, 2014.
- [22] KIM, J.; KAWAMURA, Y. Electron beam welding of Zr-based BMG/Ni joints: Effect of beam irradiation position on mechanical and microstructural properties. **Journal of materials processing technology**, v. 207, n. 1-3, p. 112-117, 2008.
- [23] KAWAMURA, Y.; OHNO, Y. Superplastic bonding of bulk metallic glasses using friction. **Scripta Materialia**, v. 45, n. 3, p. 279-285, 2001.
- [24] FUJIWARA, K. et al. Weldability of Zr<sub>50</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub> bulk glassy alloy by small-scale resistance spot welding. **Materials Science and Engineering: A**, v. 498, n. 1-2, p. 302-307, 2008.
- [25] DE OLIVEIRA, M. F.; BOTTA FILHO, W. J.; YAVARI, A. R. Shaping, joining and engraving of bulk metallic glasses using an electromechanical process. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, 2001. p. 1-6.
- [26] YAVARI, A. R. et al. Electromechanical shaping, assembly and engraving of bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375, p. 227-234, 2004.
- [27] ANDREOLI, A. F. et al. Resistance upset welding of Zr-based bulk metallic glasses. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 255, p. 760-764, 2018.
- [28] INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent development and application products of bulk glassy alloys. **Acta Materialia**, v. 59, n. 6, p. 2243-2267, 2011.
- [29] TELFORD, M. The case for bulk metallic glass. **Materials today**, v. 7, n. 3, p. 36-43, 2004.
- [30] INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. Glass-forming ability of alloys. **Journal of non-crystalline solids**, v. 156, p. 473-480, 1993.
- [31] YUAN, C. C.; XI, X. K. On the correlation of Young's modulus and the fracture strength of metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 3, p. 033515, 2011.

- [32] LIU, Z. Q.; ZHANG, Z. F. Strengthening and toughening metallic glasses: The elastic perspectives and opportunities. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 16, p. 163505, 2014.
- [33] PEKER, A.; JOHNSON, W. L. A highly processable metallic glass: Zr<sub>41</sub>. 2Ti<sub>13</sub>. 8Cu<sub>12</sub>. 5Ni<sub>10</sub>. 0Be<sub>22</sub>. 5. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 17, p. 2342-2344, 1993.
- [34] NALEWAY, S. E. et al. A highly fatigue-resistant Zr-based bulk metallic glass. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 44, n. 13, p. 5688-5693, 2013.
- [35] KÜNDIG, A. A. et al. Early crystallization stages in a Zr–Cu–Ni–Al–Ti metallic glass. **Acta materialia**, v. 53, n. 7, p. 2091-2099, 2005.
- [36] JOHNSON, W.L.; RHIM, W.K. Effect of oxygen impurity on crystallization of an undercooled bulk glass forming Zr–Ti–Cu–Ni–Al alloy. **Materials Transactions, JIM**, v. 38, n. 5, p. 473-477, 1997.
- [37] MATERION. **Bulk metallic glass**. [S.l.], 2017. Disponível em: <<https://materion.com/-/media/files/pdfs/beryllium/materion-bulk-metallic-glass-data-sheet.pdf>>. Acesso em: 10 de Setembro de 2017.
- [38] SZÉKELY, F. et al. Effects of crystals on the mechanical properties of Zr<sub>52</sub>. 5Ti<sub>5</sub>Cu<sub>17</sub>. 9Ni<sub>14</sub>. 6Al<sub>10</sub> bulk metallic glasses. In: **Annales de Chimie Science des Matériaux**. No longer published by Elsevier, 2002. p. 125-130.
- [39] BIAN, Z.; HE, G.; CHEN, G. L. Investigation of shear bands under compressive testing for Zr-base bulk metallic glasses containing nanocrystals. **Scripta Materialia**, v. 46, n. 6, p. 407-412, 2002.
- [40] RITCHIE, R. O.; SCHROEDER, V.; GILBERT, C. J. Fracture, fatigue and environmentally-assisted failure of a Zr-based bulk amorphous metal. **Intermetallics**, v. 8, n. 5-6, p. 469-475, 2000.
- [41] WANG, G. Y. et al. Effects of partial crystallization on compression and fatigue behavior of Zr-based bulk metallic glasses. **Journal of materials research**, v. 22, n. 2, p. 493-500, 2007.
- [42] KUMAR, G. et al. Embrittlement of Zr-based bulk metallic glasses. **Acta Materialia**, v. 57, n. 12, p. 3572-3583, 2009.
- [43] SEKI, I.; KIMURA, H.; INOUE, A. Kinetic study of embrittlement of Ti- and Zr-based metallic glasses caused by annealing-induced structural relaxation. In: **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, 2009. p. 012003.
- [44] KÖSTER, U.; RÜDIGER, Andreas; MEINHARDT, J. Influence of oxygen on nanocrystallization of Zr-based metallic glasses. In: **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**. Trans Tech Publications, 1999. p. 9-16.
- [45] COURRY, F. G. et al. The role of yttrium and oxygen on the crystallization behavior of a Cu–Zr–Al metallic glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 406, p. 79-87, 2014.
- [46] MURTY, B. S. et al. Influence of oxygen on the crystallization behavior of Zr<sub>65</sub>Cu<sub>27</sub>. 5Al<sub>7</sub>. 5 and Zr<sub>66</sub>. 7Cu<sub>33</sub>. 3 metallic glasses. **Acta materialia**, v. 48, n. 15, p. 3985-3996, 2000.

- [47] ECKERT, J. et al. Crystallization behavior and phase formation in Zr–Al–Cu–Ni metallic glass containing oxygen. **Materials transactions, JIM**, v. 39, n. 6, p. 623-632, 1998.
- [48] COLE, K. M. et al. Role of niobium and oxygen concentration on glass forming ability and crystallization behavior of Zr-Ni-Al-Cu-Nb bulk metallic glasses with low copper concentration. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 445, p. 88-94, 2016.
- [49] GEBERT, A.; ECKERT, J.; SCHULTZ, L. Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled Zr<sub>65</sub>Al<sub>17</sub>.<sub>5</sub>Cu<sub>17</sub>.<sub>5</sub>Ni<sub>10</sub> metallic glass. **Acta materialia**, v. 46, n. 15, p. 5475-5482, 1998.
- [50] YAN, M. et al. Enhanced glass-forming ability of a Zr-based bulk metallic glass with yttrium doping. **Journal of non-crystalline solids**, v. 352, n. 28-29, p. 3109-3112, 2006.
- [51] DE OLIVEIRA, M. F. et al. Phases formed during crystallization of Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> metallic glass containing oxygen. **Journal of non-crystalline solids**, v. 304, n. 1-3, p. 51-55, 2002.
- [52] ALTOUNIAN, Z. et al. The influence of oxygen and other impurities on the crystallization of NiZr<sub>2</sub> and related metallic glasses. **Journal of applied physics**, v. 61, n. 1, p. 149-155, 1987.
- [53] VAILLANT, M. L. et al. Partial crystallization of as-quenched Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> bulk metallic glass induced by oxygen. **Scripta materialia**, v. 49, n. 12, p. 1139-1143, 2003.
- [54] PERRY, A. J. et al. Oxygen impurity sequestering in amorphous Zr–Al–Ni–Cu–Ti alloys by scandium addition. **Materials Science and Engineering: A**, v. 417, n. 1-2, p. 294-298, 2006.
- [55] PEKARSKAYA, E.; LÖFFLER, J. F.; JOHNSON, W. L. Microstructural studies of crystallization of a Zr-based bulk metallic glass. **Acta Materialia**, v. 51, n. 14, p. 4045-4057, 2003.
- [56] LIU, C. T.; CHISHOLM, M. F.; MILLER, M. K. Oxygen impurity and microalloying effect in a Zr-based bulk metallic glass alloy. **Intermetallics**, v. 10, n. 11-12, p. 1105-1112, 2002.
- [57] BARICCO, M. et al. “Big cube” phase formation in Zr-based metallic glasses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 304, p. 305-310, 2001.
- [58] MOTYKA, M. et al. Kinetics and thermodynamics of bulk glass formation in a Zr<sub>52</sub>.<sub>5</sub>Cu<sub>17</sub>.<sub>9</sub>Ni<sub>14</sub>.<sub>6</sub>Al<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub> alloy. **Materials Transactions**, v. 43, n. 8, p. 1907-1912, 2002.
- [59] HE, G.; BIAN, Z.; CHEN, G. L. Structures and properties of a Zr-based bulk glass alloy after annealing. **Materials Science and Engineering: A**, v. 270, n. 2, p. 291-298, 1999.
- [60] HE, G.; BIAN, Z.; CHEN, G. L. Investigation of phases on a Zr-based bulk glass alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 279, n. 1-2, p. 237-243, 2000.
- [61] WALL, J. J. et al. Synchrotron X-ray scattering investigations of oxygen-induced nucleation in a Zr-based glass-forming alloy. **Scripta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 293-295, 2009.

- [62] CAMPOS NETO, N.D. et al. Glass forming ability and continuous-cooling-transformation (CCT) diagrams of Vitreloy 105 as function of cooling rate and oxygen concentration. **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 119762, 2019.
- [63] GU, X. et al. Microstructure changes in Zr-based metallic glass induced by ion milling. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 39, n. 10, p. 1693-1696, 2010.
- [64] WANG, J. G. et al. Crystallization and nanoindentation behavior of a bulk Zr–Al–Ti–Cu–Ni amorphous alloy. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 3, p. 798-807, 2000.
- [65] GU, X.; XING, L. Q.; HUFNAGEL, T. C. Glass-forming ability and crystallization of bulk metallic glass (Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)<sub>52.5</sub> Cu<sub>17.9</sub> Ni<sub>14.6</sub> Al<sub>10</sub> Ti<sub>5</sub>. **Journal of non-crystalline solids**, v. 311, n. 1, p. 77-82, 2002.
- [66] YU, X. et al. Microstructures and microhardness of the welding joint between Zr<sub>44</sub>Ti<sub>11</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Be<sub>25</sub> bulk metallic glass and 1100 aluminum. **Materials Research Express**, v. 5, n. 1, p. 015203, 2018.
- [67] YU, X. et al. Microstructures in the joint of zirconium-based bulk metallic glass and copper. **Materials Research Express**, v. 6, n. 2, p. 026511, 2018.
- [68] WANG, H. S. et al. Microstructural evolution and properties of laser spot-welded ZrAlCoTa bulk metallic glass under various initial welding temperatures. **Intermetallics**, v. 108, p. 39-44, 2019.
- [69] WONG, C. H.; SHEK, C. H. Friction welding of Zr<sub>41</sub>Ti<sub>14</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22.5</sub> bulk metallic glass. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 5, p. 393-397, 2003.
- [70] WANG, D. et al. Friction stir welding of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> bulk metallic glass to Al–Zn–Mg–Cu alloy. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 2, p. 112-115, 2009.
- [71] SUN, Yufeng et al. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded joint of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> bulk metallic glass with pure copper. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 15, p. 3427-3432, 2010.
- [72] SHIN, H. S. et al. Joining of Zr-based bulk metallic glasses using the friction welding method. **Journal of alloys and compounds**, v. 434, p. 102-105, 2007.
- [73] SOMEKAWA, H.; INOUE, A.; HIGASHI, K. Superplastic and diffusion bonding behavior on Zr–Al–Ni–Cu metallic glass in supercooled liquid region. **Scripta materialia**, v. 50, n. 11, p. 1395-1399, 2004.
- [74] KUO, P.H. et al. Bulk-metallic glasses joining in a supercooled-liquid region. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 2-3, p. 532-536, 2010.
- [75] WEMAN, K. "Pressure welding methods," em **Welding Processes Handbook**, 2012, pp. 119–132.
- [76] KERSTENS, N. F. H.; RICHARSON, I. M.; MEULENBERG, R. A NEW ROAD TO UNDERSTANDING OF RESISTANCE UPSET BUTT WELDING. **TOTAL WELDING MANAGEMENT IN INDUSTRIAL APPLICATIONS**, p. 202, 2007.

- [77] KANNE JR, W. R. **Solid-state resistance upset welding: A process with unique advantages for advanced materials**. Westinghouse Savannah River Co., 1993.
- [78] KERSTENS, N. F. H. Investigation and control of factors influencing resistance upset butt welding. 2010.
- [79] SHARIFITABAR, M.; HALVAEE, A. Resistance upset butt welding of austenitic to martensitic stainless steels. **Materials & Design**, v. 31, n. 6, p. 3044-3050, 2010.
- [80] KERSTENS, N. F. H.; RICHARDSON, I. M. Heat distribution in resistance upset butt welding. **Journal of materials processing technology**, v. 209, n. 5, p. 2715-2722, 2009.
- [81] KURODA, T. et al. Microstructure of bonding interface for resistance welding of Zr-based metallic glass sheets. **Materials transactions**, p. 0905110763-0905110763, 2009.
- [82] ZHANG, H.; SENKARA, J. Resistance welding: fundamentals and applications, 2006. **Epub ahead of print**, 2006.
- [83] CHEN, W.; LIU, Z.; SCHROERS, J. Joining of bulk metallic glasses in air. **Acta Materialia**, v. 62, p. 49-57, 2014.
- [84] RESISTANCE WELDER MANUFACTURERS' ASSOCIATION ALLIANCE (RWMA). **RESISTANCE WELDING MANUAL**. 4<sup>a</sup> ed., 2003.
- [85] DICKINSON, D. W.; FRANKLIN, J. E.; STANYA, A. Characterization of spot welding behavior by dynamic electrical parameter monitoring. **Welding Journal**, v. 59, n. 6, p. 170, 1980.
- [86] NAGEL, S. R. Temperature dependence of the resistivity in metallic glasses. **Physical Review B**, v. 16, n. 4, p. 1694, 1977.
- [87] ZHANG, Xiao et al. Correlated Unique Variation of Electrical Resistivity to Crystallization Behavior of the Zr<sub>52</sub>.<sub>5</sub>Cu<sub>17</sub>.<sub>9</sub>Ni<sub>14</sub>.<sub>6</sub>Al<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub> Metallic Glass. **Metals**, v. 9, n. 12, p. 1298, 2019.
- [88] TREXLER, M. M.; THADHANI, N. N. Mechanical properties of bulk metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 55, n. 8, p. 759-839, 2010.
- [89] NIEH, T. G. et al. Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region. **Acta Materialia**, v. 49, n. 15, p. 2887-2896, 2001.
- [90] NIEH, T. G. et al. Superplastic behavior of a Zr-10Al-5Ti-17.9 Cu-14.6 Ni metallic glass in the supercooled liquid region. **Scripta materialia**, v. 40, n. 9, p. 1021-1027, 1999.
- [91] NIEH, T. G.; WADSWORTH, J. Homogeneous deformation of bulk metallic glasses. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 3, p. 387-392, 2006.
- [92] LU, J.; RAVICHANDRAN, G.; JOHNSON, W. L. Deformation behavior of the Zr<sub>41</sub>.<sub>2</sub>Ti<sub>13</sub>.<sub>8</sub>Cu<sub>12</sub>.<sub>5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22</sub>.<sub>5</sub> bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures. **Acta materialia**, v. 51, n. 12, p. 3429-3443, 2003.
- [93] PEREIRA, F. S. **Desenvolvimento de um processo para a produção de peças**



**metálicas vítreas**. 2009. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, University of São Paulo, São Carlos, 2009.

[94] MERCK. **Supelco OMITM Indicating Purifiers: An Essential Part of Gas Delivery**. Disponível em: [www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/reporter-eu/supelco-omi-indicating.html](http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/reporter-eu/supelco-omi-indicating.html). Acesso em: 4 dez. 2019.

[95] ASTM-E1019. **Standard test methods for determination of carbon, sulfur, nitrogen, and oxygen in steel, iron, nickel, and cobalt alloys by various combustion and fusion techniques**. Astm international, p. 1–24, 2018.

[96] ASTM-E1409 **Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by Inert Gas Fusion**. Astm international, pp. 1–7, 2017.

[97] MONTGOMERY, Douglas C. **Design and analysis of experiments**. John wiley & sons, 2012.

[98] JOHNSON, W.L.; RHIM, W.K. Effect of oxygen impurity on crystallization of an undercooled bulk glass forming Zr–Ti–Cu–Ni–Al alloy. **Materials Transactions, JIM**, v. 38, n. 5, p. 473-477, 1997.

[99] DE OLIVEIRA, M. F. et al. Phases formed during crystallization of Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> metallic glass containing oxygen. **Journal of non-crystalline solids**, v. 304, n. 1-3, p. 51-55, 2002.

[100] KOZIEŁ, T. et al. Effect of strain rate and crystalline inclusions on mechanical properties of bulk glassy and partially crystallized Zr<sub>52</sub>.<sub>5</sub>Cu<sub>17</sub>.<sub>9</sub>Ni<sub>14</sub>.<sub>6</sub>Al<sub>10</sub>Ti<sub>5</sub> alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 29, n. 5, p. 1036-1045, 2019.

[101] ISRAEL, A. et al. Neutron diffraction study of atomic bonding properties in the hydrogen-absorbing Zr (Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> system. **Journal of alloys and compounds**, v. 253, p. 265-267, 1997.

[102] WATERSTRAT, R. M. New ternary Laves phases. **Journal of alloys and compounds**, v. 179, n. 1-2, p. L33, 1992.

[103] ZHOU, C. et al. Thermodynamic assessment of the phase equilibria and prediction of glass-forming ability of the Al–Cu–Zr system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 461, p. 47-60, 2017.

[104] HAVINGA, E. E.; DAMSMA, H.; HOKKELING, P. Compounds and pseudo-binary alloys with the CuAl<sub>2</sub> (C16)-type structure I. Preparation and X-ray results. **Journal of the Less Common Metals**, v. 27, n. 2, p. 169-186, 1972.

[105] KIRKPATRICK, M. E.; BAILEY, D. M.; SMITH, J. F. The structures of NiZr<sub>2</sub>, NiZr and their hafnium analogs. **Acta Crystallographica**, v. 15, n. 3, p. 252-255, 1962.

[106] GUPTA, K. P. The Cu-Ni-Zr system (copper-nickel-zirconium). **Journal of phase equilibria**, v. 21, n. 6, p. 553-561, 2000.

[107] GUPTA, K. P. The Ni-Ti-Zr system (nickel-titanium-zirconium). **Journal of phase equilibria**, v. 20, n. 4, p. 441, 1999.

[108] MOUSAVIAN, R. T. et al. Development of BMG-B2 nanocomposite structure in HAZ during laser surface processing of ZrCuNiAlTi bulk metallic glasses. **Applied Surface Science**, p. 144535, 2019.

[109] SHEN, Yi.; LI, Y.; TSAI, H.L. Evolution of crystalline phase during laser processing of Zr-based metallic glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 481, p. 299-305, 2018.

[110] CHEN, H. et al. Characterization, removal and evaluation of oxide film in the diffusion bonding of Zr55Cu30Ni5Al10 bulk metallic glass. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 30, n. 7, p. 722-730, 2014.