

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

BRYAN KIN CARDOSO KUBAIASHI

**Produção e soldagem de vidros metálicos massivos à base de zircônio**

São Carlos  
2023



BRYAN KIN CARDOSO KUBAIASHI

**Produção e soldagem de vidros metálicos massivos à base de zircônio**

**Versão Corrigida**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira.

São Carlos

2023

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).

K95p Kin Cardoso Kubaiashi, Bryan  
Produção e soldagem de vidros metálicos massivos à base de zircônio / Bryan Kin Cardoso Kubaiashi; orientador Marcelo Falcão de Oliveira. São Carlos, 2023.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2023.

1. Metal amorfo. 2. Vidro metálico massivo (VMM). 3. Difração de raios X (DRX). 4. Microscopia óptica (MO). 5. Soldagem topo por resistência. 6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV). I. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

<b>Candidato / Student:</b> Bryan Kin Cardoso Kubaishi
<b>Título do TCC / Title:</b> Produção e soldagem de vidros metálicos maciços à base de Zircônio
<b>Data de defesa / Date:</b> 07/07/2023

<b>Comissão Julgadora / Examining committee</b>	<b>Resultado / Result</b>
Professor Marcelo Falcão de Oliveira (orientador)	Aprovado
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	
Doutor Eduardo Bellini Ferreira	Aprovado
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	
Doutor José Ricardo Tarpani	Aprovado
Instituição / Affiliation: EESC - SMM	

Presidente da Banca / Chair of the Examining Committee



Professor Marcelo Falcão de Oliveira



## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Rosana, meu pai, Jorge Akira e minha irmã, Gabriela, por sempre confiarem no meu potencial. À República Santo Grau, por serem companheiros de todas as horas. Dividir São Carlos com vocês foi uma experiência única e enriquecedora, sou eternamente grato. E, por fim, dedico à minha namorada e parceira, Bianca, por estar sempre presente e dizer que sempre posso mais.



## AGRADECIMENTOS

À Escola de Engenharia de São Carlos e aos Professores desta instituição, por todas as oportunidades, ensinamentos e experiências que proporcionaram durante a minha graduação.

Ao Professor Marcelo, que me orientou desde o início, por toda a dedicação, discussões e críticas, que me incentivaram no desenvolvimento deste trabalho.

À minha família que me apoiou e aconselhou em minhas decisões desde o início, independentemente de qualquer dificuldade.

Aos meus amigos e à minha namorada, por todas as comemorações, suporte e troca de conhecimento, que ajudaram a superar momentos difíceis e intensificar cada conquista.

À República Santo Grau, por todas as grandes amizades, experiências, acolhimento, risadas e situações inusitadas, durante os anos que residi em São Carlos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.



## EPÍGRAFE

*“Conhecimento é poder, é a ferramenta que nos torna imunes à opressão.”*

*Sabotage*

## RESUMO

KUBAIASHI, B. K. C. **Produção e soldagem de vidros metálicos massivos à base de zircônio**. 2023. 63 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Os metais amorfos são ligas metálicas que, ao contrário dos metais tradicionais, não possuem estrutura cristalina e, assim, não solidificam formando uma microestrutura composta por grãos. Como resultado da ausência desses grãos, esses materiais apresentam propriedades únicas, como: elevada resistência mecânica, tenacidade, resistência à corrosão e oxidação. Dentro da classe de metais amorfos destacam-se os vidros metálicos, que são metais amorfos formados a partir do resfriamento contínuo da liga fundida em taxas de resfriamento acima de um valor crítico e que, sob aquecimento, apresentam temperatura de transição vítrea. Tais materiais podem apresentar espessura amorfa da ordem de milímetros ou dezenas de milímetros, sendo então denominados vidros metálicos massivos (VMM). A liga Vitreloy-105 é um VMM à base de Zr comercializado para fins estruturais, entretanto seu uso é restrito uma vez que sua soldagem ainda é um desafio. Embora, em geral, processos de soldagem no estado líquido sejam utilizados, os processos de soldagem no estado sólido se mostram promissores para soldagem de VMMs, uma vez que são realizados em uma faixa de temperatura na qual o material apresenta elevada capacidade de deformação sem que ocorra o início da cristalização. Um desses processos é a soldagem de topo por resistência, na qual as principais variáveis que afetam o processo são a pressão de recalque, potência e tempo de soldagem. O controle destes é fundamental para a obtenção de juntas com união metalúrgica efetiva e sem cristais. Portanto, esse projeto tem como objetivo a produção de amostras da liga Vitreloy-105 e sua soldagem, definindo parâmetros como a pressão de recalque, tempo e potência de soldagem para a produção de juntas soldadas amorfas da liga. A caracterização microestrutural foi realizada utilizando as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

Palavras-chave: Metal amorfo. Vidro metálico massivo (VMM). Difração de raios X (DRX). Microscopia óptica (MO). Soldagem topo por resistência. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).



## ABSTRACT

KUBAIASHI, B. K. C. **Production and welding of solid Zr-based bulk metallic glasses.** 2023. 63 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Amorphous metals are metallic alloys that, unlike traditional metals, do not have a crystalline structure and therefore do not solidify to form a microstructure composed of grains. As a result of the absence of these grains, these materials exhibit unique properties such as high mechanical strength, toughness, corrosion resistance, and oxidation resistance. Within the class of amorphous metals, metallic glasses stand out, which are amorphous metals formed by continuous cooling of the molten alloy at cooling rates above a critical value and which, upon heating, exhibit a glass transition temperature. Such materials can have an amorphous thickness on the order of millimeters or tens of millimeters, and are then called bulk metallic glasses (BMGs). The Vitreloy-105 alloy is a commercially available Zr-based BMG used for structural purposes, although its use is restricted as its welding remains a challenge. Although, in general, liquid-state welding processes are used, solid-state welding processes show promise for welding BMGs, as they are carried out in a temperature range in which the material exhibits high deformation capacity without the onset of crystallization. One of these processes is resistance spot welding, in which the main parameters affecting the process are squeeze pressure, welding power, and welding time. The control of these parameters is essential for obtaining joints with effective metallurgical bonding and without crystals. Therefore, this project aims at producing samples of the Vitreloy-105 alloy and performing its welding, defining parameters such as squeeze pressure, time, and welding power for the production of amorphous welded joints of the alloy. Microstructural characterization was performed using optical microscopy, X-ray diffraction techniques and Scanning Electron Microscopy.

Keywords: Amorphous metal. Bulk metallic glass (BMG). X-ray diffraction. Optical microscopy. Resistance spot welding. Scanning Electron Microscopy



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Diagrama esquemático T-T-T para uma liga hipotética.....	25
Figura 2: Soldagem de topo por resistência. I - corrente de soldagem, setas escuras - pressão... 30	
Figura 3: Amostra I-60, após o processo de soldagem.....	37
Figura 4: Amostra I-75, após o processo de soldagem.....	37
Figura 5: Amostra I-120, após o processo de soldagem.....	38
Figura 6: Amostra I-90, após o processo de soldagem.....	38
Figura 7: Amostra I-30, após o processo de soldagem.....	38
Figura 8: Amostra I-45, após o processo de soldagem.....	39
Figura 9: Amostra I-20, após o processo de soldagem.....	39
Figura 10: Seção de fratura da amostra I-60.....	39
Figura 11: Seção da fratura da amostra I-90.....	40
Figura 12: Seção de fratura da amostra I-30.....	40
Figura 13: Seção da fratura da amostra I-45.....	40
Figura 14: Seção de fratura da amostra I-75.....	41
Figura 15: Seção de fratura da amostra I-20.....	41
Figura 16: Seção da fratura da amostra I-120.....	42
Figura 17: MEV da amostra I-20 mostrando a região da união metalúrgica.....	42
Figura 18: MEV da amostra I-120 mostrando a região de fratura com total união metalúrgica.. 43	
Figura 19: MEV da amostra I-120 indicando a cristalização.....	43
Figura 20: MEV amostra I-20 mostrando uma pequena região de união metalúrgica.....	44
Figura 21: MEV da amostra I-120 indicando por topografia a presença de cristais.....	44
Figura 22: Micrografia da amostra I-60 na qual podem ser observadas duas morfologias de cristais, uma com cristais menores e mais escuros e outra com cristais maiores e facetados...46	
Figura 23: Caracterização em MO da amostra I-120 na qual pode ser observado uma morfologia de cristal, com cristais facetados em tamanhos distintos em uma matriz amorfa .47	
Figura 24: Micrografia da amostra I-75 na qual pode ser observada pequenos cristais escuros.. 47	
Figura 25: Micrografia da amostra I-90: com a escala utilizada não foi possível identificar presença de fase cristalina.....	48
Figura 26: Micrografia da amostra I-30 na qual podem ser observados pequenos cristais.....	48
Figura 27: Micrografia da amostra I-20 na qual não há a presença de fase cristalina.....	49
Figura 28: Micrografia da amostra I-45 na qual não há a presença de fase cristalina.....	49
Figura 29: Difratoograma da amostra I-90 com picos estreitos indicando presença de fase	

crystalina.....	50
Figura 30: Difratoograma da amostra I-45 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.....	50
Figura 31: Difratoograma da amostra I-20 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.....	51
Figura 32: Difratoograma da amostra I-60 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.....	51
Figura 33: Difratoograma da amostra I-120 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.....	51
Figura 34: Difratoograma da amostra I-30 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.....	52
Figura 35: Difratoograma da amostra I-75 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.....	52
Figura 36: Amostra II-90, após o processo de soldagem.....	53
Figura 37: Amostra II-70, após o processo de soldagem.....	53
Figura 38: Amostra II-110, após o processo de soldagem.....	54
Figura 39: Amostra II-50, após o processo de soldagem.....	54
Figura 40: Amostra III-30, após o processo de soldagem.....	54
Figura 41: Amostra III-60, após o processo de soldagem.....	55
Figura 42: Amostra III-90, após o processo de soldagem.....	55



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de tempo de recalque, potência de soldagem e pressão de recalque aplicadas nas amostras.....	33
---	----



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	–	Alumínio
BMGs	–	Bulk Metallic Glasses
Cu	–	Cobre
DRX	–	Técnica auxiliar de difração de raios-X
Fe	–	Ferro
FSW	–	Friction Stir Welging
K	–	Graus Kelvin
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	–	Microscopia Óptica
Ni	–	Níquel
Pa	–	Pascal
Pd	–	Paládio
TFV	–	Tendência de formação vítrea
Tg	–	Temperaturas de Transição Vítrea
Ti	–	Titânio
Tx	–	Temperatura de Início de Cristalização
VMM	–	Vidro Metálico Massivo
Zr	–	Zircônio
ZTA	–	Zona termicamente afetada



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>24</b>
1.1 Objetivo.....	26
1.2 Justificativa.....	26
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>27</b>
2.1 Vidro Metálico Massivo (VMM).....	27
2.2 Soldagem de topo por resistência.....	29
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>31</b>
3.1 Produção de amostras.....	31
3.2 Soldagem de topo por resistência.....	32
3.3 Caracterização microestrutural.....	34
3.3.1 Microscopia óptica.....	35
<b>3.3.2 Difração de raios X.....</b>	<b>35</b>
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	36
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
4.1 Resultados e discussão.....	37
4.1.1 Amostras I.....	37
4.1.2 Amostras II-50 a III-90.....	53
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>58</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O processo de nucleação de cristais nos metais tem início no seu resfriamento, em temperaturas abaixo de sua temperatura de fusão. Para isso, os átomos se posicionam de modo a formar uma estrutura ordenada de longo alcance que se repete por todo espaço do material [1]. Entretanto, sob certas condições, é possível a obtenção de ligas amorfas, cujos átomos, ao invés de se agruparem ordenadamente, o fazem de modo aleatório apenas com ordem de curto e médio alcance [2]. Dentro dessa classe de materiais estão os vidros metálicos, que são metais amorfos que se formaram a partir do resfriamento contínuo de ligas metálicas e que apresentam temperatura de transição vítrea quando aquecidos [3].

O desenvolvimento dos vidros metálicos por solidificação rápida iniciou-se na década de sessenta com a obtenção do primeiro metal amorfo a partir da liga  $Au_{75}Si_{25}$  [4]. Para isso, foram necessárias altas taxas de resfriamento, da ordem de  $10^5$ - $10^6$  K/s, para evitar a cristalização, o que possibilitou apenas a formação de fitas do material [4]. Na década de 70, por meio de resfriamento com água de ligas ternárias à base de Pd, produziu-se cilindros de vidro metálico com diâmetro de 1 a 3 mm e comprimento da ordem de centímetros [5].

No final da década de oitenta, um grupo de pesquisa japonês orientado pelo professor Akihisa Inoue, mudou completamente o desenvolvimento dos vidros metálicos por meio da introdução de ligas multicomponentes com taxas críticas de resfriamento próximas às taxas críticas de alguns vidros óxidos, de 1 a 100 K/s. Assim, tal fato deu origem aos Vidros Metálicos Massivos ou *Bulk Metallic Glasses* (BMGs), que podem ter como base diversos elementos, dentre eles o Zr [6].

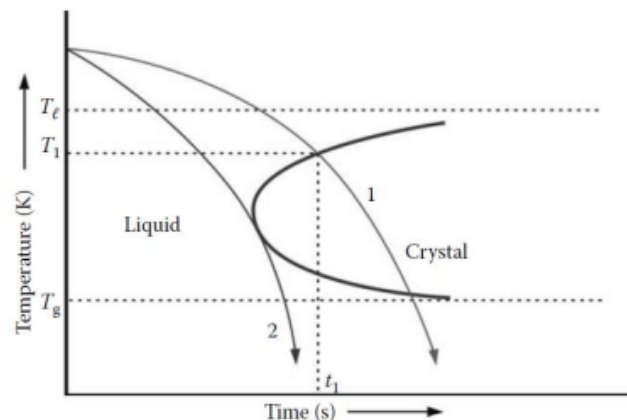
A descoberta dos VMMs foi um marco importante na ciência e engenharia de materiais, pois despertou o interesse de muitos pesquisadores nas últimas décadas devido às suas propriedades excepcionais. Alguns desses vidros metálicos massivos possuem um limite de resistência da ordem de 3000 MPa com boa resistência à corrosão, excelente tenacidade, resistência ao desgaste e boa conformabilidade [1]. Com isso, são utilizados em eletrônicos e indústrias de esportes, por exemplo. Entretanto, ainda existem limitações para seu uso e uma delas é sua baixa soldabilidade [1].

Ligas metálicas vítreas à base de Zr já são comercializadas e foram soldadas com sucesso através de processos de soldagem no estado líquido, como laser e feixe de elétrons

[7–13]. Entretanto, para esses processos o tamanho da poça de fusão é limitada, pois o resfriamento deve ser rápido o suficiente para manter a estrutura amorfa na junta e na zona termicamente afetada após a solidificação [13,14]. Assim, processos realizados na condição de líquido super-resfriado, entre as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e início de cristalização ( $T_x$ ), como *friction stir welding* (FSW) e alguns processos de soldagem por resistência, mostram-se como alternativas uma vez que a cristalização é evitada, pois são utilizadas temperaturas inferiores à  $T_x$  [11,13,15–23].

Uma forma de compreender esse conceito é por meio do diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) de uma liga hipotética mostrada na figura 1.

Figura 1: Diagrama esquemático T-T-T para uma liga hipotética.



Fonte: SURYANARAYANA; INOUE, 2011.

A curva em formato de "C" representa o diagrama de transformação de fase de uma liga durante seu processo de resfriamento. Neste contexto, a liga é aquecida acima da liquidus ( $T_l$ ), que é a temperatura em que a liga se torna completamente líquida.

Se a liga é resfriada com uma taxa de resfriamento representada pela curva 1, a solidificação inicia a uma temperatura  $T_1$  e um determinado tempo  $t_1$  [3]. Durante esse processo, a liga passará pela região de super-resfriamento, onde permanece líquida mesmo estando abaixo do ponto de fusão. Porém, ela eventualmente atingirá uma temperatura e tempo específicos em que a precipitação de uma fase sólida cristalina se inicia. Desta forma, o produto final será um sólido cristalino [3].

Por outro lado, se a taxa crítica de resfriamento da liga, representada pela curva 2 tangente à curva “C”, significa que a liga está sendo resfriada tão rapidamente que não tem tempo suficiente para iniciar a formação de cristais durante o processo de resfriamento. A solidificação completa ocorrerá apenas quando a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) for alcançada e o produto final será um material com uma estrutura amorfa [3].

### **1.1 Objetivo**

O projeto teve como objetivo a produção de chapas amorfas da liga Vitreloy<sup>®</sup> 105 (Vit-105) dopada com Fe e sua soldagem de topo por resistência mantendo a microestrutura amorfa.

### **1.2 Justificativa**

Os metais vítreos vêm sendo largamente estudados e apresentam uma ampla área de potenciais aplicações, devido às suas propriedades únicas [24]. Um dos principais problemas de aplicar os VMMS está nas suas dimensões limitadas decorrentes dos métodos de produção, como a fundição por sucção, que ainda necessita de taxas de resfriamento da ordem de  $10^3$  K/s para evitar a cristalização. Diante disso, um grande desafio é produzir amostras de grandes dimensões que ampliem a área de aplicações práticas desses materiais. Nesse contexto, a possibilidade de soldar peças maciças se mostra como uma alternativa para obtenção de peças de maior volume.

Um problema evidente, porém, na soldagem destes materiais é a devitrificação na zona termicamente afetada (ZTA), que acarreta a perda das propriedades desejadas e fragilização da junta soldada. Portanto, é muito importante que o aporte térmico e parâmetros do processo sejam controlados e estudados para evitar a cristalização indesejada [25].

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Vidro Metálico Massivo (VMM)

Os metais amorfos, ou metais vítreos, são ligas em que não há organização atômica ao longo alcance, ou seja, são diferentes das ligas metálicas convencionais que apresentam estrutura cristalina com ordenação espacial periódica de átomos [2]. No início da década de 60, foram obtidos, por um grupo do California Institute of Technology, durante o processo de solidificação da liga  $Au_{75}Si_{25}$ , com altas taxas de resfriamento da ordem de  $10^6$  K/s [4]. Essa alta taxa possibilitou apenas a produção de amostras com espessura e diâmetros micrométricos, que são pequenos o suficiente para que acontecesse alta extração de calor.

Somente 30 anos depois do surgimento dos metais vítreos, através da estabilização de um estado líquido super-resfriado, faixa de temperaturas entre a transição vítrea e a fusão do material, uma liga amorfa a base de Zr apresentou formação de fase amorfa a taxas de resfriamento da ordem de 10 K/s e em um diâmetro de 14 mm [29,30]. Nesse ponto surgem os primeiros vidros metálicos maciços (VMM), corpos metálicos com diâmetro de pelo menos 1 mm. A partir desta descoberta surgiu a liga comercial que foi utilizada no presente projeto, denominada Vitreloy 105 (Vit-105) com composição  $Zr_{65,7}Cu_{15,6}Ni_{11,7}Al_{13,7}Ti_{3,3}$  (% em peso) [31].

Com a evolução nos estudos e descobertas relacionadas aos vidros metálicos massivos foi possível explorar propriedades mecânicas excepcionais, como grande deformação elástica, superior ou igual à 2% e, alta resistência ao escoamento, maior ou igual à 2 GPa [26]. Todas essas características, combinadas com a ótima tenacidade à fratura e elevada resistência à corrosão, dão a essas ligas grande interesse econômico e importância tecnológica e industrial, devido ao uso em aplicações estruturais [1,6, 26, 31].

A análise e o estudo dos processos e mecanismos envolvidos na formação de uma estrutura amorfa são importantes e essenciais para a produção de ligas vítreas. A facilidade com que as ligas atingem o estado vítreo depende basicamente do tipo de ligação química existente, da estrutura com que os átomos podem se arranjar e da composição química [28]. Devido à não-direcionalidade apresentada pelas ligações metálicas, o rearranjo atômico em ligas metálicas se dá de forma muito rápida. Diante disso, são necessárias altas taxas de resfriamento para a formação de metais amorfos, pois durante o resfriamento parte ou todo o processo de cristalização é evitado mantendo a estrutura aleatória [28]. Normalmente,

quando um metal líquido é resfriado a certa temperatura, abaixo da liquidus ( $T_l$ ), para o caso de ligas, ocorre o processo de nucleação e crescimento de grãos. Assim, o metal solidifica apresentando estrutura cristalina. Entretanto, caso a taxa de resfriamento seja suficientemente alta para impedir que os átomos do metal formem núcleos ou que estes cresçam, e uma vez ultrapassada a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), este se solidifica retendo a estrutura desordenada, similar à do estado líquido, porém com estrutura atômica congelada.

A transição vítrea depende da taxa de resfriamento imposta, assim, não é uma propriedade intrínseca do material. A cristalização é uma transição de fase de primeira ordem e exibe uma mudança brusca na curva representativa de alguma das propriedades físicas extensivas como volume ( $V$ ), entalpia ( $H$ ) e entropia ( $S$ ). Em contraste, o estado de líquido super-resfriado é caracterizado por uma mudança contínua destas variáveis termodinâmicas com um leve desvio de suas derivadas durante a transição vítrea [6].

A nucleação de fases cristalinas reduz drasticamente a resistência mecânica das ligas, devido às heterogeneidades. Nesse sentido, o sucesso da soldagem de um VMM depende da ausência de cristalização na região da junta soldada. Um efeito indesejável, durante o processamento, relaciona-se à incorporação de oxigênio na liga. Este elemento é prejudicial para os VMM, porque a presença dele nas ligas diminui a tendência de formação vítrea (TFV), que é um parâmetro caracterizado por taxas de resfriamento críticas mais baixas, ou seja, representa a facilidade de evitar a cristalização em processos de fundição [6]. Além desta definição, acrescenta-se também a sua resistência à cristalização sob subsequente exposição à temperaturas acima de  $T_g$  e abaixo da Liquidus, ou seja, estabilidade térmica [27]. Mesmo com baixas concentrações de oxigênio, da ordem de ppm, influenciam fortemente a TFV, já que o oxigênio apresenta alta afinidade com o Zr e o Ti, induzindo a formação de cristais.

Vidros metálicos apresentam características distintas de metais cristalinos, por isso há um grande campo para sua aplicação. Devido à sua alta elasticidade, capaz de transferir alta energia mecânica, como uma mola, foi utilizado na confecção de tacos de golfe, por exemplo. Devido à sua resistência à abrasão e corrosão, podem ser utilizados como carcaças para equipamentos eletrônicos ou jóias, devido à sua alta durabilidade e resistência ao cisalhamento, micro engrenagens. Componentes de micromotores podem ser fabricados

com VMMs. Devido à sua alta dureza, tensão de escoamento e biocompatibilidade em relação a ligas metálicas cristalinas, existe potencial para serem utilizados em implantes biomédicos. Em outras palavras, apesar das dificuldades de processamento e dimensões limitadas, o campo de aplicação dos metais amorfos têm se expandido em diferentes frentes [32-34].

Os VMMs apresentam grande potencial tecnológico, por isso, o interesse em processos de soldagem torna possível sua união sem fragilizar a junta soldada. Em busca de uma junta soldada com mínima nucleação de cristais, enxerga-se a viabilidade de realizar essa união através da soldagem de topo por resistência, que ocorre no estado sólido, ou logo acima da transição vítrea, não causando grandes alterações metalúrgicas e microestruturais como em processos de soldagem onde há fusão. Além disso, o metal vítreo apresenta propriedades que facilitam o processo de soldagem por resistência, como maior resistividade elétrica e possibilidade de ser soldado em seu estado de líquido super-resfriado, acima da transição vítrea, numa condição viscosa que facilita o fluxo e união do metal na junta a ser soldada.

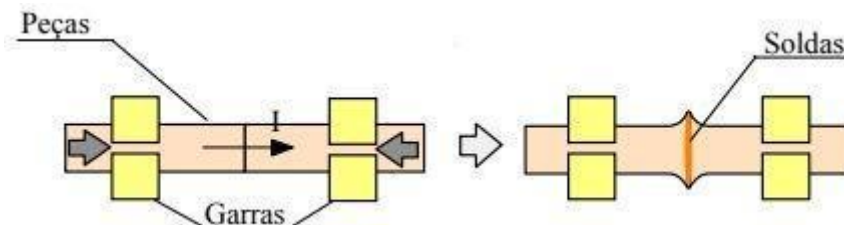
## **2.2 Soldagem de topo por resistência**

Com a finalidade de aumentar a gama de aplicações dos VMMs, estuda-se viabilizar seu processo de soldagem, já que o processo de união pode produzir uma junta fragilizada pela cristalização da região da solda ou da zona termicamente afetada [35]. A soldagem de topo por resistência é uma alternativa para a soldagem dos vidros metálicos, pois ocorre no estado de líquido super-resfriado e é dependente de algumas variáveis para que ocorra a união, como corrente, tempo e pressão aplicada, sem depender da precisão ou habilidade de um operador [36].

A soldagem por resistência é um processo de soldagem, no qual o calor necessário à formação da junta soldada é obtido pela resistência à passagem da corrente elétrica através das peças que estão sendo soldadas. O aquecimento da região da junta pela corrente elétrica diminui a resistência mecânica do material permitindo, por intermédio da aplicação de pressão, a deformação localizada e, assim, a soldagem por deformação da junta. Vale ressaltar que em alguns casos pode ocorrer fusão localizada na região da junta, alterando as características microestruturais.

Na soldagem de topo por resistência as peças são fixadas em mordentes que atuam como eletrodos, alinhadas topo a topo e as faces que serão unidas são pressionadas uma contra a outra, apenas para mantê-las em contato, conforme a figura 2. A seguir, a corrente de soldagem é ligada, passando dos mordentes para as peças. A região de contato entre as peças, onde a resistência elétrica é maior, é aquecida por efeito Joule, o que causa uma redução de sua resistência mecânica. Como resultado, esta região passa a ser deformada plasticamente por ação da força de compressão aplicada inicialmente, a qual pode ser aumentada quando a junta estiver adequadamente aquecida [37]. A deformação plástica leva à formação da solda e de uma protrusão para onde as impurezas da região tendem a migrar. Isto ocorre devido ao aumento da pressão somado com a temperatura de soldagem acima da transição vítrea, já que o material apresenta um comportamento viscoso que facilita a expulsão de impurezas na região soldada e uma união metalúrgica efetiva. Ao final do processo, a corrente é desligada, permitindo o resfriamento da solda [36].

Figura 2: Soldagem de topo por resistência. I - corrente de soldagem, setas escuras - pressão.



Fonte: MARQUES, P. V. Introdução aos Processos de Soldagem. *Belo Horizonte: UFMG–Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.*

Um contato uniforme entre as peças na região a ser soldada é fundamental para garantir uma união isenta de discontinuidades. Assim, este processo não é adequado para a união de peças com uma grande seção de contato ou com um formato complicado.

O fenômeno de escoamento nesse processo de soldagem é de extrema importância. E ocorre, já que os VMMs apresentam uma característica temperatura de transição vítrea, bem inferior à de fusão. Dessa forma, com a aplicação rápida de corrente elétrica, o material se torna viscoso na junta, permitindo a expulsão de impurezas da superfície pelo fluxo viscoso, induzido pela pressão de recalque, ocasionando, assim, contato metalúrgico efetivo.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Produção de amostras

A produção de amostras da liga Vit-105 (Zr 52,5%, Ti 5%, Cu 17,9%, Ni 14,6%, Al 10%, em porcentagem atômica) com microadição de 0,02% de Fe (at. %) foi realizada por meio da técnica de fundição por sucção e fusão a arco elétrico.

De início, foram cortados, por meio da utilização de uma serra e uma morsa de bancada, os elementos que compõem a liga, todos com pureza superior a 99,99%. Estes foram fundidos e coquilhados na forma de placas com dimensões de 80 mm de comprimento, 30 mm de largura e 2 mm de espessura. Para garantir o teor mássico exato de cada elemento na liga foi utilizada uma balança de alta precisão.

Antes de qualquer processo no forno são realizadas 3 etapas de evacuação e adição de argônio intercaladas, para que as fusões aconteçam em teores baixos de gases residuais da atmosfera, principalmente o oxigênio. Na primeira etapa foi utilizada uma pressão de  $1 \times 10^{-2}$  kPa, para a segunda um valor de  $8 \times 10^{-3}$  kPa e, por fim, na terceira um valor de  $6 \times 10^{-3}$  kPa.

O oxigênio é um fator determinante para a indução da cristalização e a presença de impurezas afeta a nucleação durante a fundição da liga, visto que as impurezas podem provocar a nucleação heterogênea de algumas fases. Para evitar e retirar estas impurezas as amostras fundidas são colocadas no equipamento de ultrassom, dentro de um béquer contendo acetona.

O argônio utilizado possui pureza nominal de 99,999% e passa por um purificador em estado sólido antes de preencher a câmara do forno. A última etapa de adição do gás foi realizada a fim de que a fusão ocorra à pressão positiva, portanto, foram utilizados 70 kPa de pressão de argônio, enquanto as duas primeiras de 30 kPa.

A base do forno é composta de cobre e um sistema de arrefecimento por água, o que possibilita fusões em altas temperaturas, bem como, atingir as taxas de resfriamento necessárias que possibilitam a amorfização do material.

O processo de produção das amostras é dividido em duas etapas, a homogeneização e o coquilhamento. Na primeira etapa, o arco elétrico é acionado para fundir e misturar os

elementos, o qual é repetido até 10 vezes para que haja uma efetiva homogeneização. Na segunda etapa o material sólido homogeneizado é posicionado sob a bacia de sucção, fundido por cerca de 20 segundos e posteriormente succionado para a cavidade do molde em coquilha. O gás inerte, além de proteger o material fundido, atua como pressão positiva auxiliando o preenchimento do molde, que ocorre devido a uma diferença de pressão entre a câmara e a coquilha.

O coquilhamento ocorre ao abrir a válvula entre a câmara do forno e uma pré-câmara submetida a vácuo, pois o argônio pressurizado empurra o metal líquido para preencher o molde de cobre, que é resfriado com a circulação de água.

### **3.2 Soldagem de topo por resistência**

Para a união das placas metálicas foi utilizada a soldagem de topo por resistência, por ser um processo simples, ocorre no estado de líquido super-resfriado e é comercialmente utilizado. Nele as peças são pressionadas uma contra a outra por meio de uma pré-pressão, para que os picos de rugosidade das faces se acomodem. Após esse contato inicial uma corrente elétrica passa pelas peças e gera calor na interface, por efeito *Joule*. O aquecimento em temperaturas acima da transição vítrea faz com que as peças se tornem plásticas, assim a aplicação de pressão de recalque é suficiente para deformar o material e formar a junta soldada.

Com a utilização de uma cortadeira obteve-se amostras com largura de 2,5 mm para a posterior etapa de processamento. Diante disso, para cada amostra obtida foi realizado um corte transversal, com o intuito de estudar e analisar a união metalúrgica, por meio da caracterização microestrutural. O corte das amostras na largura de 2,5 mm justifica-se na intenção de conseguir alcançar uma pressão alta suficiente para que a soldagem se torne possível. Esta constatação prova-se pela fórmula da pressão da razão entre força e área. Nesse contexto, quanto menor a área, maior a pressão.

Foram avaliadas três variáveis de soldagem: o tempo, a pressão e a potência, as quais são determinantes para a efetivação da união das placas, bem como para garantir que a junta permanecerá amorfa. Nesse sentido, a pressão de recalque, potência de soldagem e o tempo de passagem de corrente foram variados com a finalidade de encontrar as melhores

condições que proporcionem uma solda sem defeitos e sem cristalização, ou seja, os parâmetros ideais de processo.

Antes do processo em questão, realiza-se o lixamento das faces com lixa *mesh* 600 para que todas as amostras sejam submetidas às mesmas condições de soldagem e apresentem uma superfície plana para que ocorra uma maior área de contato entre estas faces.

As amostras denominadas Amostra I, Amostra II e Amostra III foram submetidas a uma pressão de recalque de 160 bar e condições de potência de soldagem e tempo de recalque, conforme a tabela 1.

Ressalta-se que a potência de soldagem máxima da máquina é de 100% e o tempo de passagem de corrente alternada a cada 60 ciclos corresponde a 1 segundo.

Tabela 1 - Condições de tempo de recalque, potência de soldagem e pressão de recalque aplicadas nas amostras

grupo	sigla	Tempo de Recalque (ciclos)	Potência de Soldagem (%)	Pressão de Recalque (bar)
Amostra I	I-20	20	20	160
	I-30	30	20	160
	I-45	45	20	160
	I-60	60	20	160
	I-75	75	20	160
	I-90	90	20	160
	I-120	120	20	160
Amostra II	II-50	50	50	160
	II-70	70	50	160
	II-90	90	50	160
	II-110	110	50	160
Amostra III	III-30	30	80	160
	III-60	60	80	160
	III-90	90	80	160

Fonte: próprio autor, 2019.

Por fim, foi realizada a fratura da região da junta manualmente, a fim de analisar as faces, e por seguinte, a realização da caracterização microestrutural.

### 3.3 Caracterização microestrutural

De início, foi realizado o embutimento das amostras, partindo-se da seguinte mistura para a obtenção da resina com os seguintes polímeros: 5,59 g de aradur e 9,81 g de araldite, ambos pesados por meio de uma balança. Em seguida, passou-se vaselina em uma superfície plana e limpa de vidro, com a finalidade de facilitar a retirada da amostra após a cura da resina e na superfície interior do molde, com o mesmo objetivo. A amostra foi posicionada de forma a deixar a superfície para a análise voltada para o vidro, e verteu-se a resina de forma lenta até que o molde estivesse completamente cheio. Assim, esperou-se a reação de polimerização da resina envolvendo a amostra.

Partindo da amostra, já embutida em resina, foram utilizadas lixas e água, com várias granulometrias, com variação de 80 a 1200 mesh. Tal processo teve como intuito reduzir as imperfeições e deformações da superfície da amostra a ser analisada, de forma a preparar para o processo de polimento.

A mudança de uma lixa para outra com granulometria menor se dava quando a primeira eliminava todos os riscos da lixa anterior, deixando apenas os riscos causados na sua orientação de lixamento. Ao fim de uso de cada lixa a amostra era lavada em água corrente, até que, ao realizar o último lixamento, com a lixa de menor granulometria (1200 mesh), as amostras foram lavadas em água corrente, e depois limpas em algodão embebido em etanol e postas para secar, não mais realizando contato manual direto com a região a ser estudada.

O polimento foi realizado com o auxílio de óxido de cromo e, em seguida, com alumina de 1 $\mu$ m sobre um pano sintético. Para verificar a eficiência do polimento foi utilizado o microscópio na intenção de analisar se havia riscos e sujeiras provenientes como, por exemplo, de fios de algodão. O objetivo do processo de polimento é obter uma superfície espelhada na amostra.

Para a caracterização microestrutural das juntas soldadas, foram utilizadas a técnica de microscopia óptica (MO), além da técnica auxiliar de difração de raios X (DRX).

### 3.3.1 Microscopia óptica

A técnica de microscopia óptica foi realizada após o polimento das amostras e um ataque químico para revelar as estruturas cristalinas da superfície polida. Assim, para a posterior análise de imagem foi necessário utilizar uma solução que revelasse os cristais, para dessa forma aumentar o contraste com a matriz amorfa que não sofre alteração com a ação do agente químico. Para a liga do projeto foi utilizado um reagente Kroll modificado de composição em volume 10%HF e 90%HNO<sub>3</sub> (25ml), diluído em 75 ml de água destilada, deixando a superfície da amostra imersa na solução por 3 a 5 segundos, sendo limpa com algodão em água corrente, aplicado-se álcool isopropílico e secagem com um soprador de ar quente.

As imagens das micrografias foram obtidas usando-se um microscópio óptico da marca Zeiss, modelo Axio Lab.A1 equipado com uma câmera AxioCam ERc 5s, acoplado a um computador, no qual foi possível registrar fotomicrografias com diferentes níveis de aumento de diferentes regiões da amostra, a fim de evidenciar ou não a presença de estruturas cristalinas ou amorfas. O microscópio é comandado pelo software AXioVision versão Axio Vs40V4.8.2.0, mesmo software utilizado para as análises de imagem.

Só foi realizado o ensaio de microscopia ótica nas amostras em que houve a união efetiva, ou seja, não foram realizadas para amostras que passaram para um estado completamente viscoso e, para aqueles cujo DRX indicava alguma evidência de formação de estruturas cristalinas.

### 3.3.2 Difração de raios X

A difração de raios X é uma importante técnica para a caracterização das amostras. No vigente projeto não será necessário a identificação de fases, em caso de presença de cristais, já que o objetivo é garantir apenas que a microestrutura mantenha-se amorfa. Além disso, só foi empregada a técnica em amostras que não sofreram fusão, bem como, realizado na superfície das amostras, já que é a região em que apresenta maior probabilidade de apresentar cristalização. Nesse sentido, a presença desta determina a inconsistência dos parâmetros utilizados e, conseqüentemente, sua empregabilidade.

No processo foi utilizado papel alumínio para cobrir o porta amostra, com a

finalidade de não ter a interferência do material nos resultados dos difratogramas. Nas imagens obtidas apresentam picos característicos do alumínio empregado que foram especificados nos difratogramas das amostras.

Em um difratograma de raios X, a presença de cristais é identificada por picos estreitos e de alta intensidade (picos de Bragg). O que pode indicar a presença de estrutura amorfa é evidenciado quando no difratograma aparecem pico de menor intensidade com uma base mais larga, denominadas de halo amorfo.

O equipamento de difração de raios X utilizado para as medidas de DRX foi um D8 ADVANCE, da fabricante Bruker, presente no laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, São Carlos-SP.

### **3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura**

Esta técnica tem como finalidade avaliar a qualidade relacionada à união das juntas soldadas, com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por meio de um microscópio FEI F-50. Para tal função foram feitas imagens da superfície de fratura utilizando elétrons secundários, para análise topográfica, e elétrons retroespalhados para avaliar o contraste químico, desta forma, detectar uma possível cristalização.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Resultados e discussão

#### 4.1.1 Amostras I

Após o processo de soldagem, verificou-se por inspeção visual, que as amostras I não apresentaram fusão, mas somente fluxo viscoso. As amostras I-60 e I-75 apresentaram uma elevada deformação indicando uma possível união efetiva, conforme as figuras 3 e 4. Ao contrário do que verifica-se na figura 5, para a amostra I-120, com uma baixa deformação em comparação com as anteriores.

Figura 3: Amostra I-60, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 4: Amostra I-75, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 5: Amostra I-120, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Como visto nas figuras 6 a 9, as amostras I-90, I-30, I-45 e I-20, apresentaram uma deformação baixa ou quase nula, o que é um indício de uma união incompleta.

Figura 6: Amostra I-90, após o processo de soldagem.



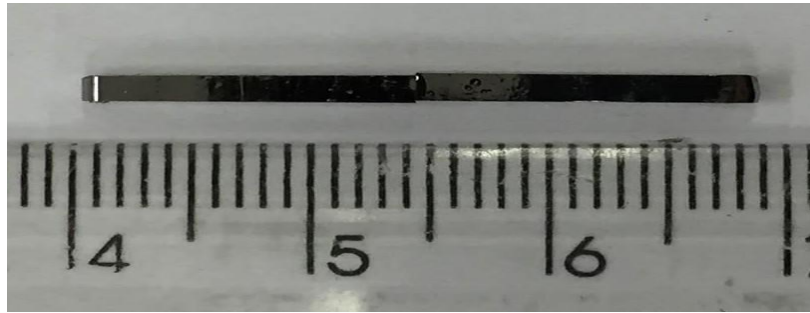
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 7: Amostra I-30, após o processo de soldagem.



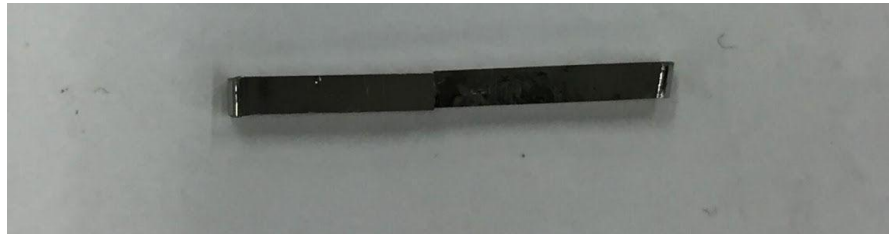
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 8: Amostra I-45, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 9: Amostra I-20, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio autor, 2019.

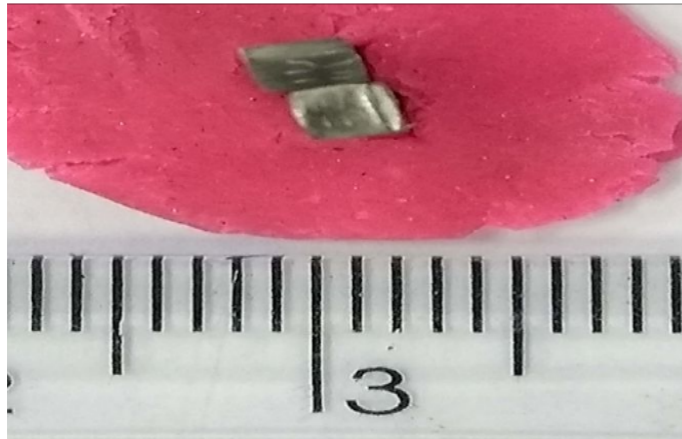
Após o processo de soldagem foi realizado a fratura manualmente da região da junta, a fim de analisar a qualidade da união entre as faces. Nesse sentido, a facilidade em romper a junta somada com as poucas linhas de contato, indicam que a união metalúrgica foi incompleta em todas as amostras, como mostram as figuras 10 a 15. Em relação à fratura para a análise da união metalúrgica, as regiões correspondentes às linhas de contato são aquelas com coloração mais clara e de aparência rugosa. Ao contrário das regiões lisas que não apresentaram união durante o processo de soldagem.

Figura 10: Seção de fratura da amostra I-60.



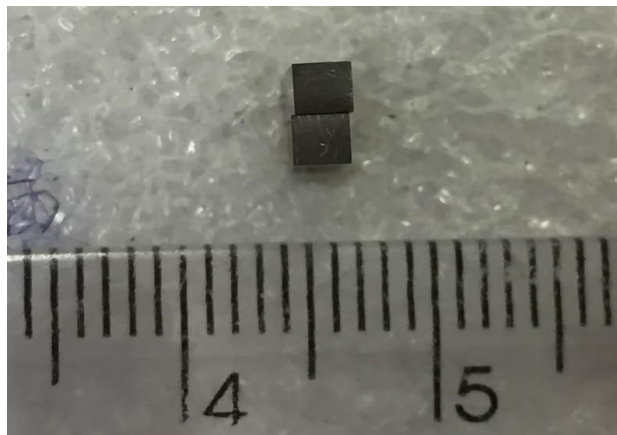
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 11: Seção da fratura da amostra I-90.



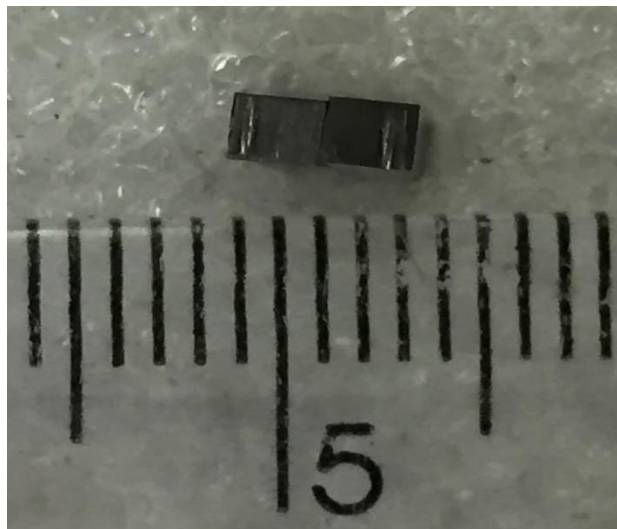
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 12: Seção de fratura da amostra I-30.



Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 13: Seção da fratura da amostra I-45.



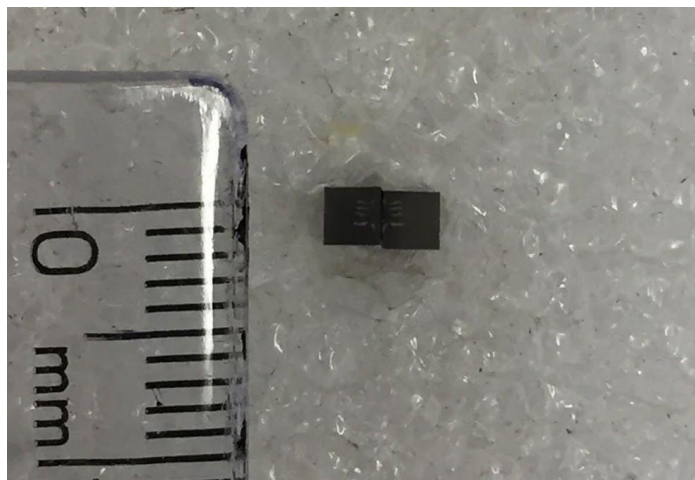
Fonte: Próprio Autor, 2019.

Figura 14: Seção de fratura da amostra I-75.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 15: Seção de fratura da amostra I-20.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Em todos os casos a união das juntas foi baixa, uma vez que essas puderam ser fraturadas manualmente. Assim, a soldagem de topo por resistência nessas condições não foi eficiente na produção de juntas soldadas. Entretanto, para a amostra I-120 pode-se observar maior área unida, como mostra a Figura 16, na qual há uma maior região rugosa.

Figura 16: Seção da fratura da amostra I-120.

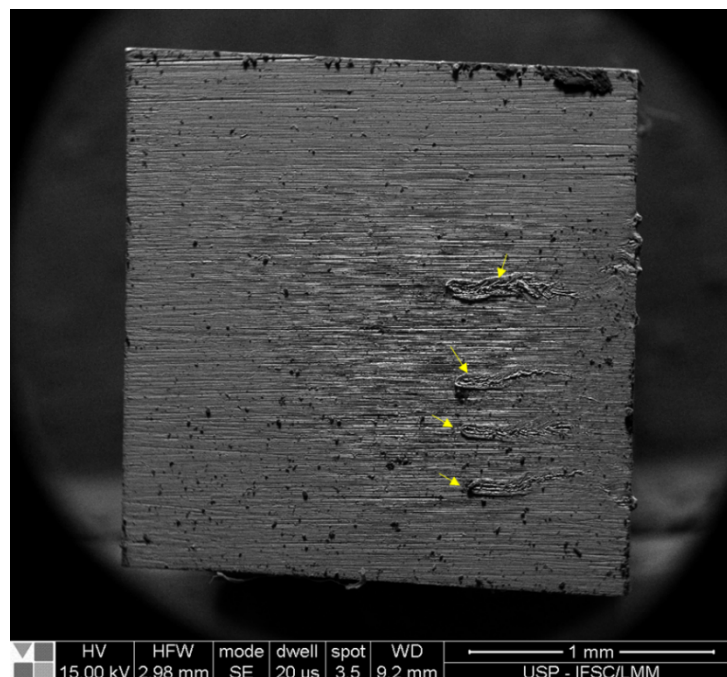


Fonte: Próprio Autor, 2019.

Para tornar mais didático a explicação destas linhas de contato foi realizado o MEV da amostra com a maior união metalúrgica (amostra I-120) e a amostra que apresentou uma fratura fácil (amostra I-20).

As linhas de aspecto rugoso que aparecem mais claras nas fraturas das amostras I podem ser vistas com mais detalhes na figura 17, indicadas por setas amarelas. No restante da superfície ainda podem ser observados riscos decorrentes do lixamento, indicando que não houve união.

Figura 17: MEV da amostra I-20 mostrando a região da união metalúrgica.



HV	HFW	mode	dwell	spot	WD	1 mm
15.00 kV	2.98 mm	SE	20 µs	3.5	9.2 mm	USP - IFSC/LMM

Fonte: Próprio autor, 2019.

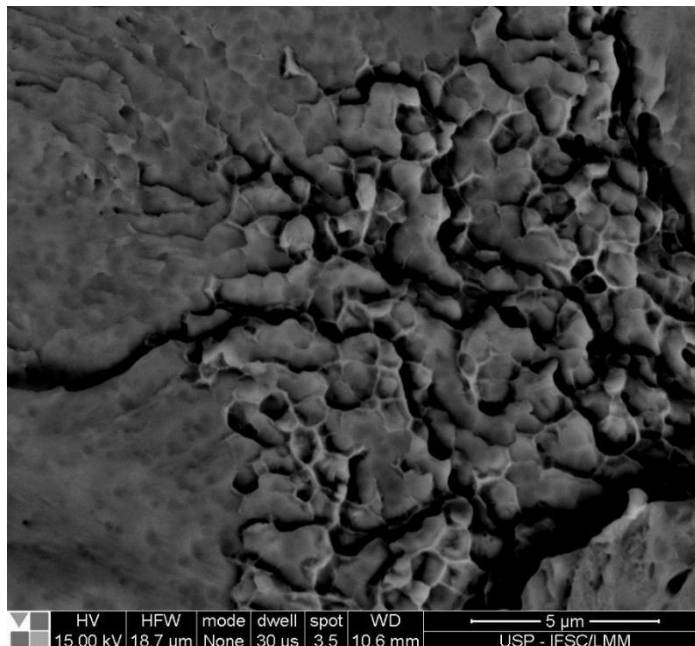
A análise da fratura da amostra I-120, figura 18, mostra que ela apresentou união completa, diante da deformação apresentada com início de fluxo viscoso, com um padrão de fratura característico de metais cristalinos. Além disso, na figura 19 podem ser observados cristais.

Figura 18: MEV da amostra I-120 mostrando a região de fratura com total união metalúrgica.



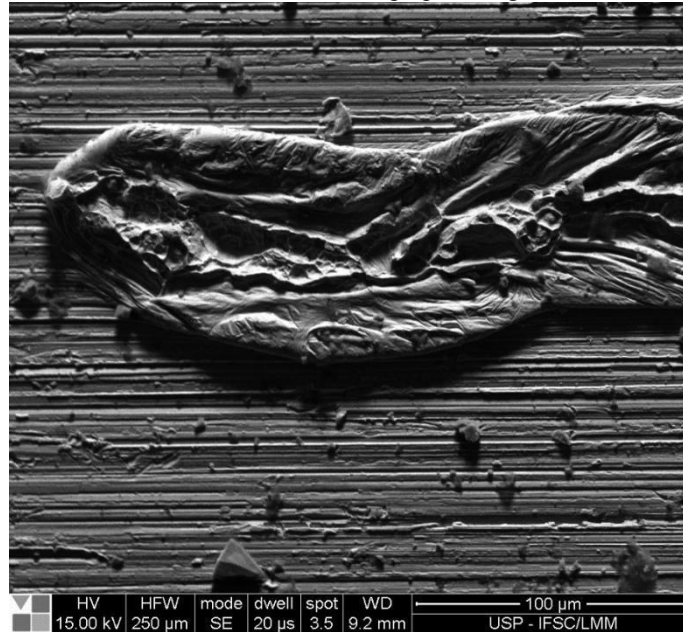
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 19: MEV da amostra I-120 indicando a cristalização.



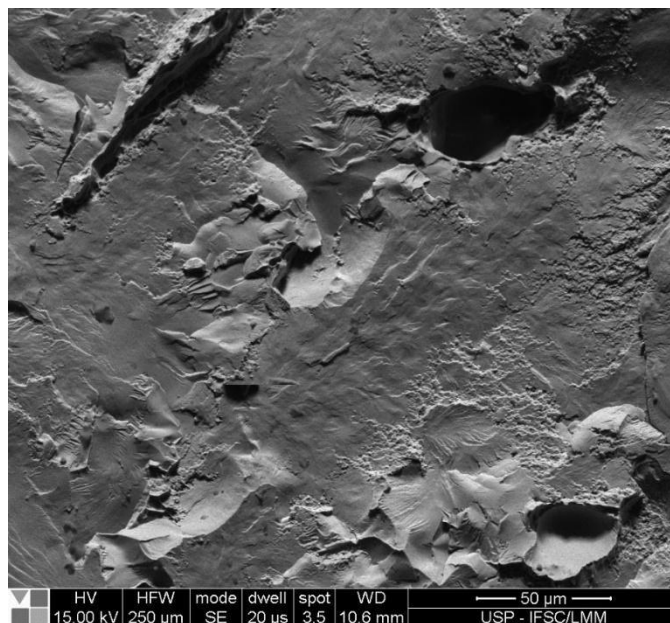
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 20: MEV amostra I-20 mostrando uma pequena região de união metalúrgica.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 21: MEV da amostra I-120 indicando por topografia a presença de cristais..



Fonte: Próprio autor, 2019.

Entretanto, a amostra I-120 não apresentou deformação tão evidente quanto as outras amostras soldadas na condição I. Isso pode ser resultado da cristalização da junta logo no

início do processo.

A ausência de união completa de todas as amostras pode ser explicada pela presença de impurezas e/ou uma fina camada de óxido, que não pode ser completamente eliminada mesmo com lixamento, uma vez que o Zr é altamente reativo e forma uma camada passiva de óxido de zircônio muito rapidamente quando em contato com o ar. Durante a soldagem, as faces da seção se encontram e espera-se que o fluxo viscoso escoe essas impurezas para as bordas e a união ocorra. Nesse sentido, o óxido é considerado um obstáculo, já que atrapalha a efetivação da união metalúrgica. Assim, um escoamento elevado com a formação da protrusão deveria ocasionar uma boa união metalúrgica, o que não se observou até o momento, ao menos com os volumes de protrusão formados nestes experimentos.

Durante o processamento das amostras, esperava-se que a amostra I-90 apresentasse uma alta deformação somada com alta união metalúrgica, devido aos resultados encontrados para as amostras I-60 e I-120. A primeira amostra (60 ciclos) indicou uma alta deformação somada com baixa união efetiva, ao contrário do que ocorreu com a amostra I-120, em que aconteceu o início de fluxo viscoso. Diante desses fatos, havia a hipótese de que quaisquer valores entre os tempos utilizados nas amostras citadas ocorreria uma alta deformação com união efetiva maior do que encontrado para a amostra de referência de 60 ciclos. No entanto, essa hipótese foi descartada, com base no resultado da amostra I-90 com uma união incompleta.

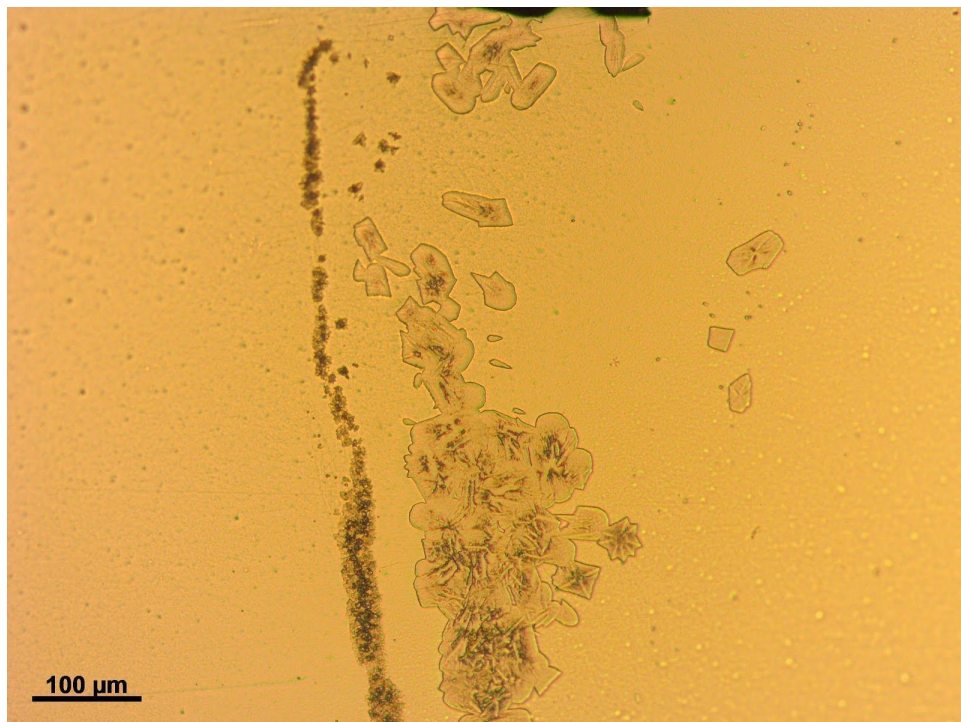
Para obter uma constatação realmente mais válida, foi realizado um teste com tempo de passagem de corrente de 75 ciclos (amostra I-F). Nesta amostra foi evidenciado praticamente o mesmo para a amostra I-60, com alta deformação, mas baixa união metalúrgica com a região lisa.

As amostras I-90, I-30, I-45 e I-20 apresentaram uma deformação isenta ou praticamente nula com uma união efetiva baixa. Dessa forma, pode-se concluir que processos com parâmetros próximos dos valores utilizados não resultarão em uma união metalúrgica esperada. Ressalta-se também que amostras submetidas ao tempo maiores de 120 ciclos podem apresentar, após o processo de soldagem, cristalização total de sua microestrutura.

Assim sendo, para ter uma constatação mais precisa em relação à presença de fase cristalina, foram realizadas análises microestruturais, por meio das técnicas de microscopia

óptica e difração de raios X. Pela técnica de microscopia óptica evidenciou-se a presença de fase cristalina para as amostras I-60, I-120, I-30 e I-75. Na primeira amostra, os cristais são mostrados na figura 22 e pelo menos duas morfologias de cristais podem ser identificadas indicando a presença de duas fases. Uma delas com cristais menores e escuros e a outra com cristais maiores e facetados.

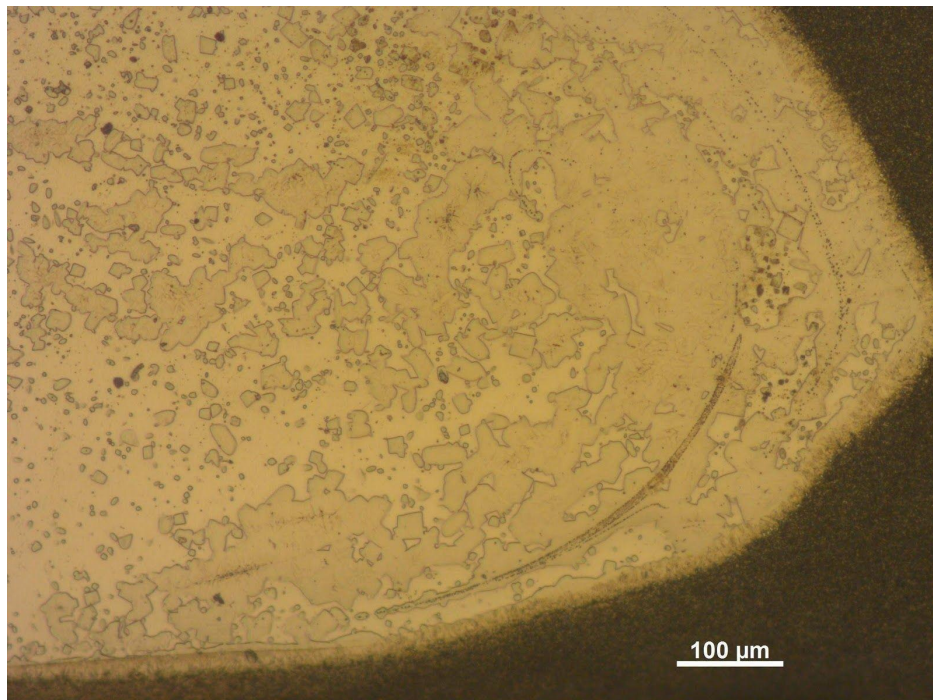
Figura 22: Micrografia da amostra I-60 na qual podem ser observadas duas morfologias de cristais, uma com cristais menores e mais escuros e outra com cristais maiores e facetados.



Fonte: Próprio autor, 2019.

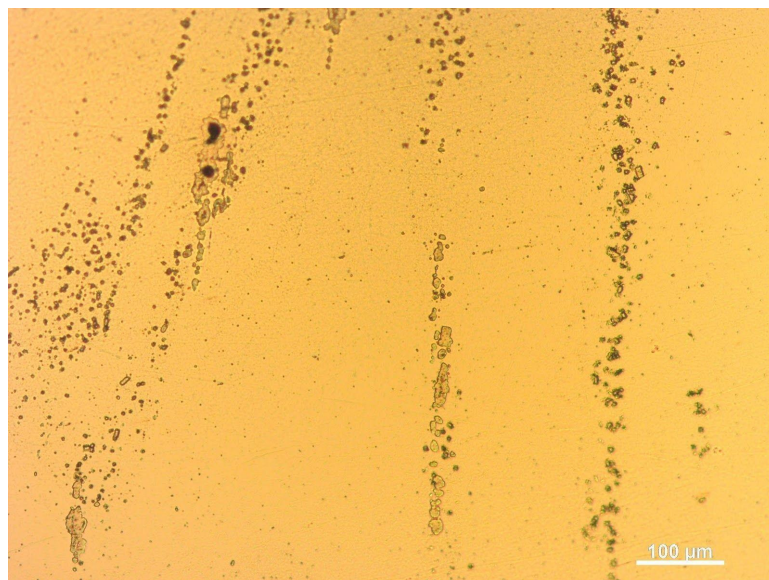
Na amostra I-120, a figura 23 mostra a presença de muitos cristais facetados com diversos tamanhos em uma matriz amorfa. Para amostra I-75 era esperado também elevada devitrificação, devido a um tempo entre 60 ciclos (amostra A) e 120 ciclos (amostra I-B), o que foi evidenciado na figura 24 com a presença de pequenos cristais escuros. No entanto, para esta técnica de caracterização, a amostra I-90 não foi possível identificar a presença de fase cristalina.

Figura 23: Caracterização em MO da amostra I-120 na qual pode ser observado uma morfologia de cristal, com cristais facetados em tamanhos distintos em uma matriz amorfa .



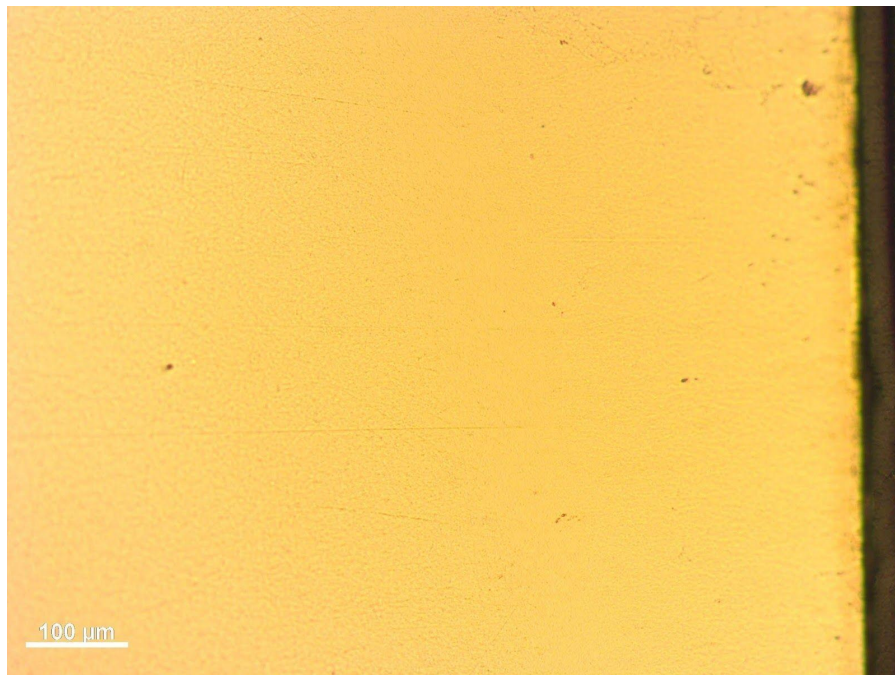
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 24: Micrografia da amostra I-75 na qual pode ser observada pequenos cristais escuros.



Fonte: Próprio autor, 2019.

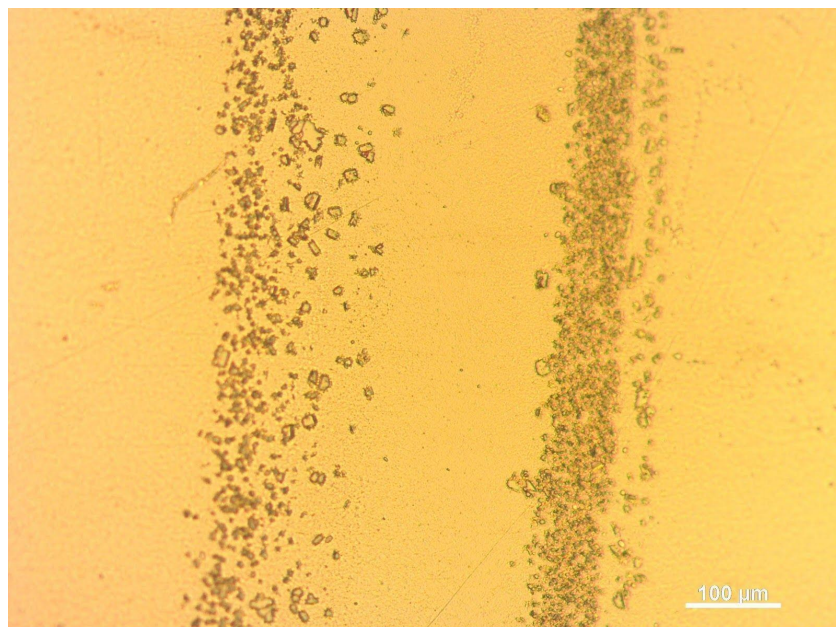
Figura 25: Micrografia da amostra I-90: com a escala utilizada não foi possível identificar presença de fase cristalina.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Para um tempo de passagem de corrente de 30 ciclos foi possível evidenciar a presença de pequenos cristais, concluindo a presença de fase cristalina na amostra I-30.

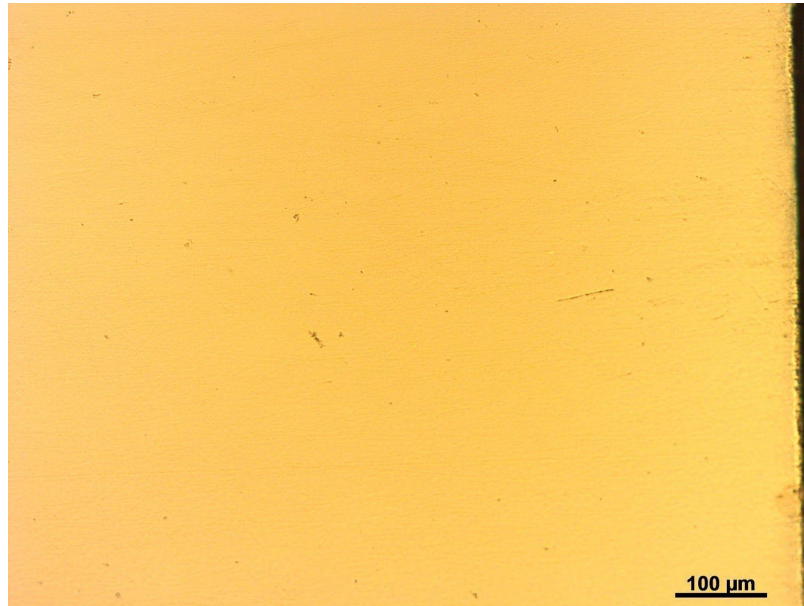
Figura 26: Micrografia da amostra I-30 na qual podem ser observados pequenos cristais.



Fonte: Próprio autor, 2019.

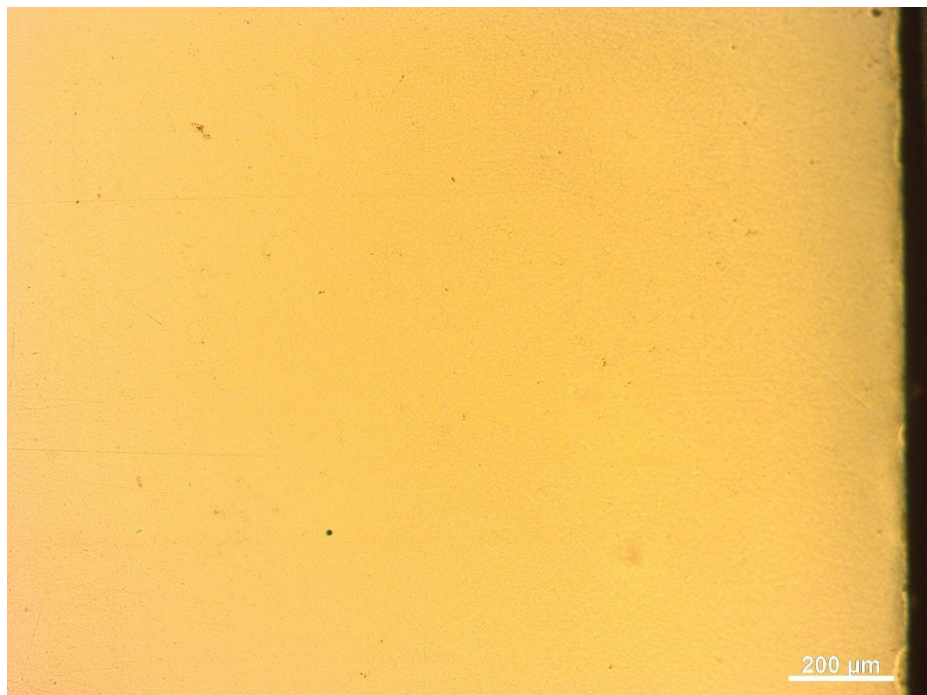
A caracterização em microscopia óptica nas amostras I-45 e I-20, não foram possíveis identificar a presença de cristais, como visto nas figuras 27 e 28.

Figura 27: Micrografia da amostra I-20 na qual não há a presença de fase cristalina.



Fonte: Próprio autor, 2019.

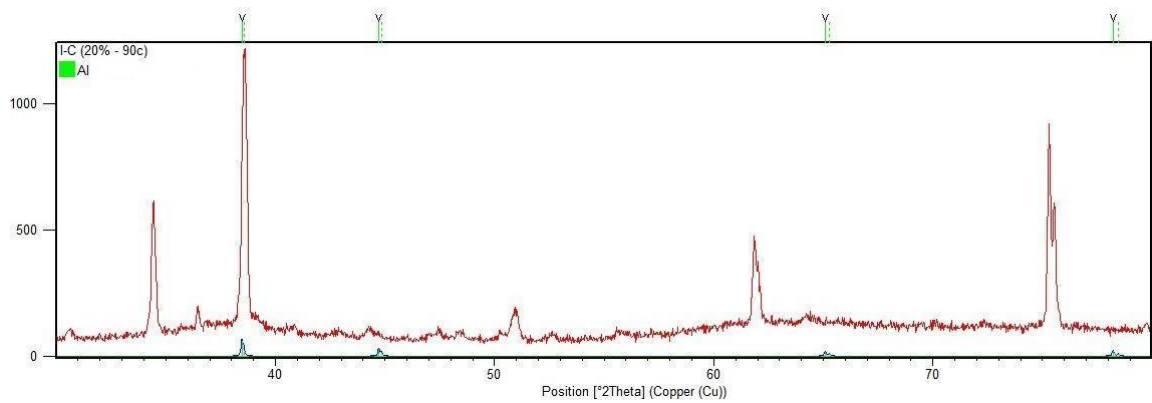
Figura 28: Micrografia da amostra I-45 na qual não há a presença de fase cristalina.



Fonte: Próprio autor, 2019.

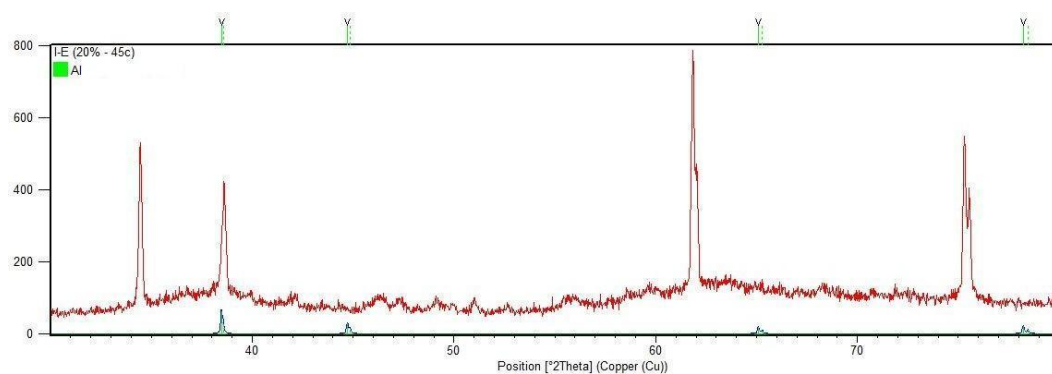
Como análise complementar à microscopia óptica utilizou-se a difração de raios X para caracterizar a microestrutura das juntas que não apresentaram cristalização, como mostram as figuras 29, 30 e 31. Alguns picos grandes e estreitos referentes ao porta amostra de alumínio podem ser observados, entretanto também existem outros picos estreitos que podem indicar a presença de cristais.

Figura 29: Difratoograma da amostra I-90 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.



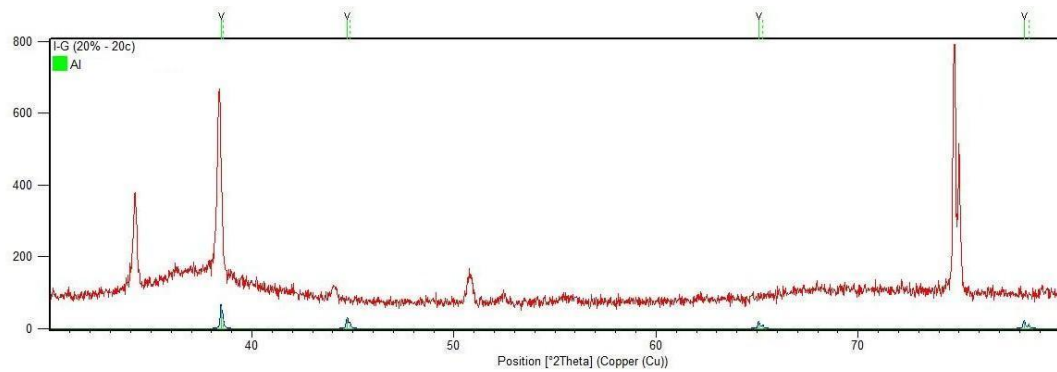
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 30: Difratoograma da amostra I-45 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.



Fonte: Próprio autor, 2019.

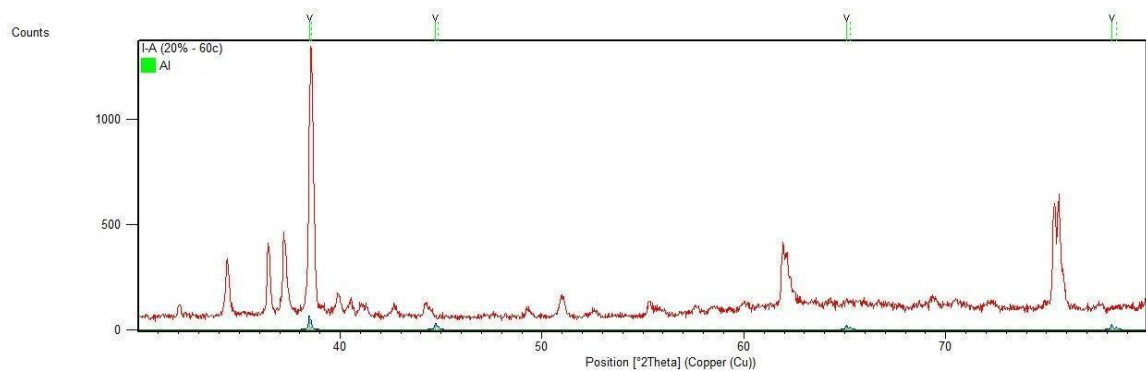
Figura 31: Difratoograma da amostra I-20 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.



Fonte: Próprio autor, 2019.

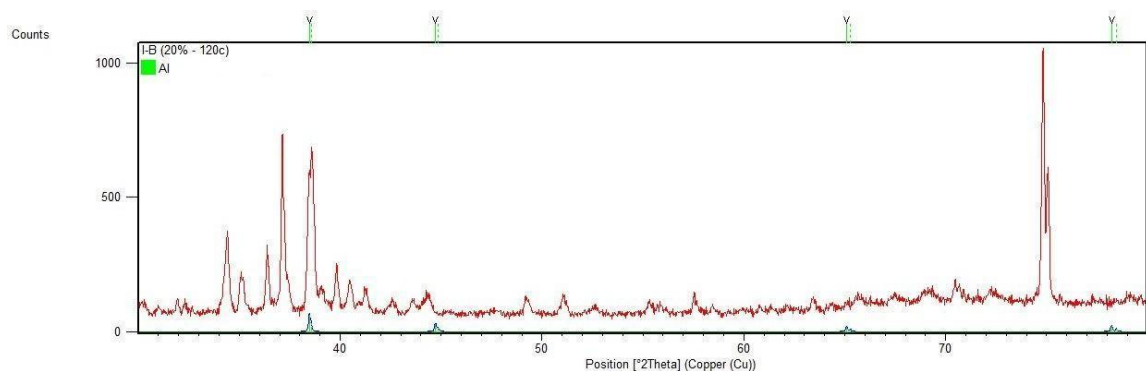
A fim de validar o que foi constatado para as amostras que apresentaram fase cristalina no MO, foi realizado o DRX conforme as figuras 32 a 35.

Figura 32: Difratoograma da amostra I-60 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.



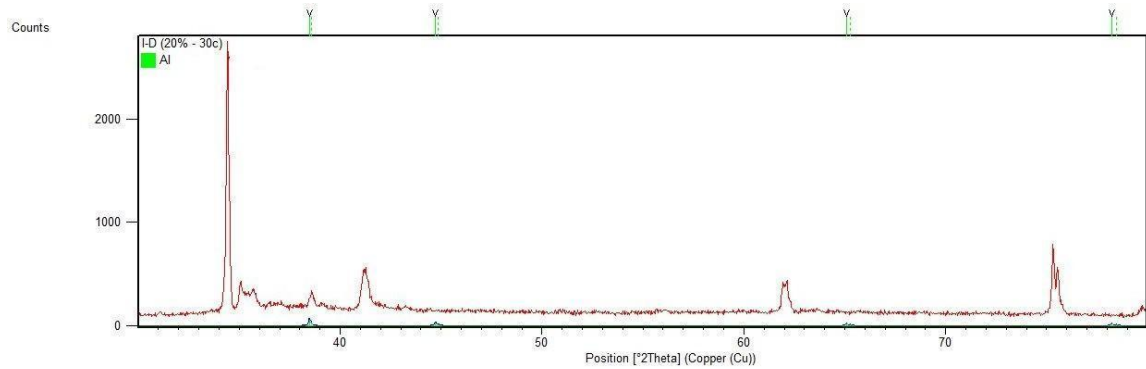
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 33: Difratoograma da amostra I-120 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.



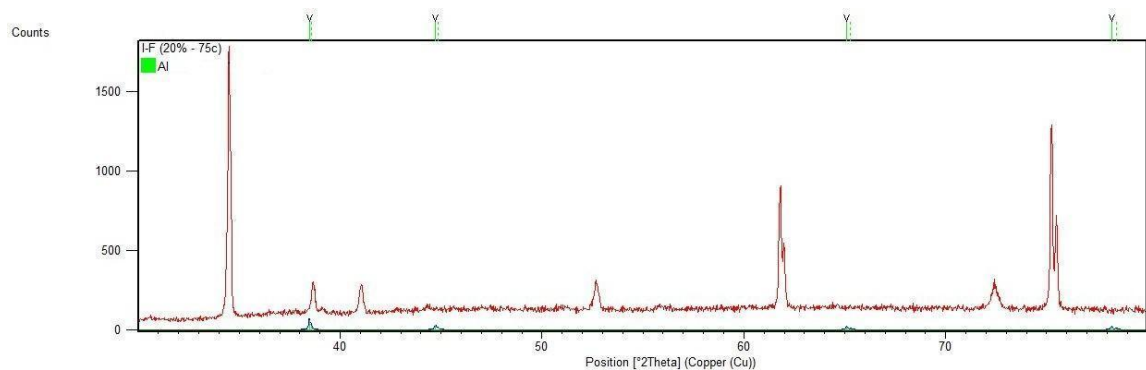
Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 34: Difratoograma da amostra I-30 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 35: Difratoograma da amostra I-75 com picos estreitos indicando presença de fase cristalina.



Fonte: Próprio autor, 2019.

As técnicas de análises microestruturais são interdependentes e com acréscimo de valores e informações um ao outro. Explica-se pela constatação referente às amostras I-90, I-45 e I-20, em que com o uso de um microscópio óptico analisou-se o fato que não foram possíveis a evidência de cristais, concluindo dessa forma que as amostras encontravam-se amorfas. No entanto, para obter a certeza da hipótese levantada realizou-se mais de uma análise, o DRX, em que nestas indicaram a quebra da hipótese levantada no MO, confirmando a presença de cristais.

#### 4.1.2 Amostras II-50 a III-90

As amostras II-50 a II-110 e III-30 a III-90, submetidas ao tempo de passagem de corrente determinado durante o processo de soldagem apresentaram fusão, como observado nas figuras 36 a 42. Assim sendo, infere-se que durante a soldagem a energia doada foi suficiente para que estas ultrapassassem a temperatura de fusão, e como consequência, de cristalização completa.

Portanto, não houve a necessidade de realizar o MO e DRX, já que certamente apresenta a presença de fase cristalina.

Figura 36: Amostra II-90, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 37: Amostra II-70, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 38: Amostra II-110, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 39: Amostra II-50, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 40: Amostra III-30, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 41: Amostra III-60, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Figura 42: Amostra III-90, após o processo de soldagem.



Fonte: Próprio Autor, 2019.

As amostras II-50 a II-110 e III-30 a III-90, não foram realizadas caracterização microestrutural, pois sabe-se que foi ultrapassado a temperatura de fusão. Nesse sentido, pode-se concluir que ultrapassou consequentemente à  $T_x$ , desta forma, apresentando fase cristalina na junta de solda. A região com maior temperatura tende a formar uma aglomeração de metal fundido em formato de gota, o que justifica a formação irregular e escoada da região solidificada.

## 5. CONCLUSÃO

Conforme a finalidade do projeto, esperava-se encontrar uma combinação de tempo e corrente que formassem uma junta completamente unida e mantivesse a microestrutura amorfa ou, quase amorfa, que poderiam ser utilizadas como base para o prosseguimento com futuras pesquisas. No entanto, todas as amostras apresentaram devitrificação completa ou parcial e em nenhum dos casos ocorreu união metalúrgica completa. Desta forma, sendo inviável a sua empregabilidade.

O nível de pressão fixo empregado demonstrou ser um fator crítico no processo de cristalização para as correntes analisadas. Ao observar as amostras, foi constatado que, em baixas correntes as uniões efetivas apresentaram-se baixas ou nulas. No entanto, com o aumento da corrente, notou-se uma melhoria significativa, tornando-as mais visíveis e bem definidas, porém com presença de cristais.

Com base nos achados, uma hipótese promissora é a necessidade de reduzir o nível de corrente utilizada e, ao mesmo tempo, aumentar a pressão empregada durante o processo. Esse possível ajuste nos parâmetros operacionais pode contribuir para aprimorar a união metalúrgica sem presença de cristais, possibilitando uma maior eficiência nas uniões.

É importante ressaltar que este estudo representa um passo inicial na compreensão do processo sob a influência de diferentes níveis de pressão, tempo e corrente. Portanto, abre caminho para futuras investigações e pesquisas mais aprofundadas nessa área.



## REFERÊNCIAS

- [1] CASTRO, Walman Benicio; LUCIANO, Benedito Antonio. Vidros Metálicos: uma nova classe de materiais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4, n. 2, p. 20-25, 2009.
- [2] CALLISTER, William. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. Quinta edição, LTC, p. 22-26, 1999.
- [3] SURYANARAYANA, Cury; INOUE, Akihisa. *Bulk metallic glasses*. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [4] Klement, W.; R.H. Willens; P. Duwez. Non-crystalline structure in solidi ed gold–silicon alloys. *Nature*, v. 187, n. 4740, p. 869-870, 1960.
- [5] CHEN, H.S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, v. 22, n. 12, p. 1505–1511, 1974.
- [6] DÉO, Leonardo Pratavieira. *Verificação da precisão de um critério para a seleção de composições formadoras de vidro em ligas metálicas do ternário Zr-Ni-Cu*, p.21. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [7] 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.
- [8] WANG, Huei-Sen; CHEN, Hou-Guang; JANG, Jason Shian-Ching. 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.
- [9] WANG, Huei-Sen 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.
- [10] KAGAO, Shinya; KAWAMURA, Yoshihito; OHNO, Yasuhide. Electron-beam welding of Zr-based bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering: A*, v. 375, p. 312-316, 2004.
- [11] 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.
- [12] KAWAMURA, Yoshihito; OHNO, Yasuhide. Metallurgical bonding of bulk metallic glasses. *Materials Transactions*, v. 42, n. 4, p. 717-719, 2001.

- [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, J. G. et al. Diffusion bonding of a Zr-based metallic glass in its supercooled liquid region. *Intermetallics*, v. 46, p. 236-242, 2014.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] SHIN, Hyung-Seop 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.
- [18] WONG, C. H.; SHEK, C. H. Friction welding of Zr<sub>41</sub>Ti<sub>14</sub>Cu<sub>12</sub>.<sub>5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22</sub>.<sub>5</sub> bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, v. 49, n. 5, p. 393-397, 2003.
- [19] WANG, Wei-Hua; DONG, Chuang; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 44, n. 2-3, p. 45-89, 2004.
- [20] KAWAMURA, Yoshihito; OHNO, Yasuhide. Superplastic bonding of bulk metallic glasses using friction. *Scripta Materialia*, v. 45, n. 3, p. 279-285, 2001.
- [21] FUJIWARA, Kana 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.
- [22] 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.
- [23] ANDREOLI, Angelo Fernandes et al. Resistance upset welding of Zr-based bulk metallic glasses. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 255, p. 760-764, 2018.
- [24] TREXLER, Morgana Martin; THADHANI, Naresh N. Mechanical properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science*, v. 55, n. 8, p. 759-839, 2010.
- [25] NISHIKAWA, Hiroshi et al. Solderability of bulk metallic glasses using lead-free solders. *Materials transactions*, v. 50, n. 6, p. 1326-1329, 2009.
- [26] MATTERN, N. Structure formation in liquid and amorphous metallic alloys. *Journal of non-crystalline solids*, v. 353, n. 18-21, p. 1723-1731, 2007.
- [27] NASCIMENTO, Marcio LF et al. Can glass stability parameters infer glass forming ability?. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, n. 40-42, p. 3296-3308, 2005.

- [28] KAWAZOE, Y. Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys. *LB: New Ser., Group III: Condensed*, v. 37, p. 1-295, 1997.
- [29] MILLER, Michael; LIAW, Peter (Ed.). *Bulk metallic glasses: an overview*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [30] PEKER, Atakan; JOHNSON, William L. A highly processable metallic glass: 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>.<sub>0</sub>Be<sub>22</sub>.<sub>5</sub>. *Applied Physics Letters*, v. 63, n. 17, p. 2342-2344, 1993.
- [31] MATERION. Bulk metallic glass. [S.l.], 2017. Disponível em: . Acesso em: 29 de Janeiro de 2019.
- [32] PLUMMER, John et al. Is metallic glass poised to come of age?. *Nature materials*, v. 14, n. 6, p. 553-555, 2015.
- [33] ASHBY, M. F.; GREER, A. L. Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia*, v. 54, n. 3, p. 321-326, 2006.
- [34] ISHIDA, Mamoru et al. Wear resistivity of super-precision microgear made of Ni-based metallic glass. *Materials Science and Engineering: A*, v. 449, p. 149-154, 2007.
- [35] WANG, Huei-Sen 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.
- [36] KERSTENS, N.F.H. Investigation and control of factors influencing resistance upset butt welding. *Materiaal Ingenieur*, Technische Universiteit Delft, Delft, 2009.
- [37] MARQUES, P. V. Introdução aos Processos de Soldagem. *Belo Horizonte: UFMG–Universidade Federal de Minas Gerais*, 2006