SOLDAGEM AO AR DE LIGAS VÍTREAS BASEADAS EM Cu E Zr

W. Batalha^{1*}, P. Gargarella¹, C.S. Kiminami¹ ¹ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, Rod. Washington Luiz, km 235, CEP.: 13.565-905, São Carlos/SP, Brasil *wbatalha@dema.ufscar.br

RESUMO

Ligas vítreas têm sido estudadas visando a exploração de suas propriedades mecânicas excepcionais. O processamento dessas ligas exige taxas elevadas de resfriamento, limitando a dimensão das amostras. Assim, unir (soldar) amostras sem a perda da estrutura amorfa é uma alternativa. O grupo do DEMa desenvolveu uma técnica baseada no aquecimento por efeito Joule. Através da aplicação de pressão e corrente, atingindo temperaturas na faixa do intervalo de líquido superesfriado (entre a temperatura de cristalização e transição vítrea), o metal vítreo tem sua viscosidade reduzida e ocorre a ligação entre as peças. O objetivo deste trabalho foi soldar amostras de geometria cilíndrica de 2 e 3 mm de diâmetro por 4 mm de comprimento de composições Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ e (Cu₄₇Zr₄₅Al₈)₉₈Y₂. O processo foi feito com auxílio de dois eletrodos de cobre e sob fluxo de argônio. As amostras soldadas foram analisadas por microscopia, calorimetria diferencial de varredura e difração de raios X. Os resultados obtidos mostraram ser possível esse tipo de processo de solda, não sendo identificada formação de fases cristalinas na região da solda e sem defeitos como trincas e porosidade.

Palavras-chave: Ligas vítreas, soldagem, efeito Joule.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os metais vítreos vêm sendo amplamente estudados devido à vasta gama de aplicações potenciais desta classe de materiais possibilitadas por suas propriedades únicas [1]. Esses metais, diferentemente dos seus correspondentes cristalinos, não apresentam deformação plástica facilitada pela presença de defeitos típicos da estrutura cristalina como movimento de linhas de discordância, falhas de empilhamento, etc. A deformação desses materiais ocorre através da formação de bandas de cisalhamento [2]. Embora isso promova um aumento da resistência mecânica a valores próximos ao limite teórico, a ductilidade desses materiais é bastante limitada, o que restringe seu potencial uso em aplicações estruturais [2]. Contudo, esforços vêm sendo realizados a fim de aumentar sua plasticidade.

Um grande problema de se aplicar os metais vítreos está nas altas taxas de resfriamento necessárias para que a estrutura amorfa se forme durante resfriamento, evitando a formação das fases cristalinas. Apenas peças de dimensões de milímetros ou centímetros (conhecidos como *bulk metallic glasses*, em inglês) foram obtidas até o momento [3-6]. Dessa forma, um grande desafio é produzir amostras de grande volume que aumentem a gama de aplicações práticas desses materiais.

Nesse contexto, a possibilidade de unir (soldar) peças maciças se mostra como uma alternativa para obtenção de peças de maior volume. Esse processo pode ser feito no equipamento esquematizado na figura 1 abaixo.



Figura 1 – Esquema de funcionamento do equipamento de soldagem por processo eletromecânico. No caso (a) para chapinhas sobrepostas na intenção de fazer a solda na forma de cruz e no (b), cilindros sobrepostos.

Através do uso desse equipamento, a soldagem dos *bulks* ocorre no intervalo de temperatura entre Tg (temperatura de transição vítrea) e Tx (temperatura de cristalização), chamado de intervalo de líquido superesfriado Δ Tx, pois neste estado a liga encontra-se num estado de mais baixa viscosidade. O intervalo Δ Tx é uma faixa de temperatura na qual a liga apresenta um comportamento plástico, podendo ser moldada com a aplicação da pressão feita pelo peso do equipamento sem que ocorra a cristalização [8].

Trata-se, então, de um processo eletromecânico de soldagem, sendo as peças mantidas sobre pressão e corrente elétrica, que é conduzida pelos eletrodos em contato com uma das faces de cada peça a ser unida. O fato da resistividade dessas ligas selecionadas ser elevada é crucial, pois assim a zona entre as peças é rapidamente aquecida por meio do efeito Joule e, ao atingir uma temperatura dentro dessa faixa de Δ Tx, a viscosidade é reduzida e ocorre a ligação física entre as peças. O próprio aumento da área de contato entre as peças durante a soldagem

regula o processo, fazendo com que a corrente diminua, evitando atingir valores superiores ao da temperatura de cristalização [8],[9]. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo investigar o uso do método de soldagem por processo eletromecânico na união de amostras vítreas das ligas Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ e (Cu₄₇Zr₄₅Al₈)₉₈Y₂.

MATERIAIS E MÉTODOS

A etapa inicial consistiu na produção de lingotes das ligas Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ e (Cu₄₇Zr₄₅Al₈)₉₈Y₂ através de elementos de elevada pureza (Cu: 99,999%; Al: 99,999%; Zr: 99% e Y: 99,9%) que foram fundidos no forno a arco em atmosfera de argônio ultra puro. A partir do lingote, foram produzidas as amostras em forma cilíndrica por fundição por sucção em molde de Cu no equipamento *Discovery Plasma.* A figura 2 abaixo mostra uma das amostras que foi produzida por esse processo.



Figura 2 – Amostra cilíndrica de 3 mm de diâmetro por 50 mm de comprimento, da composição (Cu₄₇Zr₄₅Al₈)₉₈Y₂ antes da preparação para soldagem.

Os cilindros produzidos possuíam as dimensões de 2 mm de diâmetro por 50 mm de altura para a composição Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ e 3 mm de diâmetro por 50 mm de altura para a composição (Cu₄₇Zr₄₅Al₈)₉₈Y₂. As dimensões do molde a ser utilizado foram escolhidas com base na TFA da liga, previamente analisada [3,7]. As amostras então foram cortadas como no esquema mostrado na figura 3 abaixo.



Figura 3 – Esquema de corte das amostras cilíndricas. Em (a), amostra pronta já com as rebarbas retiradas. Em (b), cortes na região superior e inferior para análise. Em (c) corte para soldagem.

Como pode ser visto no esquema, são feitos três cortes em duas regiões da peça (Figura 3(b)), sendo que cada pedaço cortado servirá de amostra para uma análise (microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)). O restante da peça é cordado em vários pedaços de 4 mm de comprimento formando os pares a serem soldados (Figura 3(c)).

A soldagem das amostras metálicas foi realizada em um equipamento elaborado no DEMa/UFSCar. Esse equipamento consiste em duas placas metálicas, as quais estão conectados dois eletrodos de cobre e um sistema de geração de corrente elétrica ligado a esses eletrodos. A placa superior é móvel e pesa cerca de 2,6 kg. A fonte estabilizadora é da marca Tectrol, modelo TCY 20-100. A figura 4 abaixo nos dá uma visão geral do conjunto do equipamento. O processo de soldagem ocorre sobre fluxo de Argônio.



Figura 4 – Visão geral do equipamento de solda desenvolvido no DEMa.

A amostra a ser soldada deve ter suas faces bem paralelas e polidas. Elas são colocadas uma sobre a outra e pressionadas pela placa superior. Com a passagem de uma corrente em determinado tempo, que vai variar de acordo com a composição e dimensões da peça, a ligação efetiva entre elas deve ocorrer e a passagem de corrente deve ser interrompida. Os parâmetros usados para a amostra da liga Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ e (Cu₄₇Zr₄₅Al₈)₉₈Y₂ foram, respectivamente, aplicação de corrente de 40 A durante 20 s e de 60 A durante 30 s, ambas soldadas sob fluxo de argônio. Pares de amostras com dimensões de 4 mm de comprimento e 2 e 3 mm de diâmetro foram utilizados para as ligas Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ e (Cu₄₇Zr₄₅Al₈)₉₈Y₂, respectivamente.

Após o processo de solda, foi feito embutimento no sentido longitudinal do conjunto soldado e ocorreu lixamento até atingir a metade do seu diâmetro. Essa amostra foi preparada através de polimento em pasta de diamante para ser analisa em microscópio ótico de marca ZEISS, modelo AXIO e em microscópio eletrônico de varredura de marca Philips, modelo XL30. A análise de DRX foi feita no equipamento de difração da marca Siemens utilizando os seguintes parâmetros: 5-90°, com velocidade de 2°/min. Por fim, as análises de DSC foram feitas no equipamento DSC 200F3 Maia da Netzsch, variando a temperatura do ensaio de 30 a 590°C a uma taxa de 40K/min, utilizando um cadinho de alumínio sob fluxo de argônio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das amostras antes da soldagem

A figura 5 abaixo mostra os resultados de DRX para as amostras de 2 e 3 mm. Pode ser notada a curva como sendo típica de metais amorfos para as regiões superior e inferior das duas amostras.



Figura 5 - Difratograma de raios-X da região superior e inferior da amostra de 2mm (a) e 3mm (b) das composições $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Y_5$ e $(Cu_{47}Zr_{45}Al_8)_{98}Y_2$ respectivamente.

Após feita a análise de DRX, as duas regiões da amostra foram preparadas para o MEV de forma a detectar a presença de fases, óxidos e porosidades na estrutura. Os resultados para ambas amostras e regiões estão mostrados na figura 6 abaixo.





Figura 6 - Micrografias de MEV das regiões superior e inferior das amostras. (a) e (b) correspondem a amostra de 2 mm, sendo (a) superior e (b) inferior. (b) e (c) correspondem a amostra de 3 mm, sendo (b) superior e (c) inferior.

A partir da figura acima, é possível notar que nas regiões superior e inferior das duas amostras só foi possível detectar a presença de pequenos óxidos sobre a matriz totalmente amorfa. Não foi detectada a formação de fases cristalinas ao longo de toda a região analisada.

Por fim, foi feita a análise de DSC das amostras, detectando em ambos os casos os valores das temperaturas críticas. Para o cilindro de 3mm da composição $(Cu_{47}Zr_{45}Al_8)_{98}Y_2$ os valores foram, na média, Tg = 700K e Tx= 780 K. Já para o de 2 mm da composição $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Y_5$ os valores foram Tg 673 K e Tx = 719 K. O que dá, para ambos os casos, um elevado valor de temperatura de líquido superesfriado.

Caracterização das amostras soldadas

O cilindro de 3mm da composição (Cu₄₇Zr₄₅Al₈)₉₈Y₂ apresentou coloração preta na superfície da região da solda após ser retirada do equipamento e, aparentemente, por um teste manual, as duas amostras estavam bem unidas entre si. A figura 7 mostra a região da solda observada em MEV, na secção longitudinal da amostra. É possível notar que houve um deslocamento de uma amostra em relação a outra (Figura 7(a)), o que certamente ocorreu por algum desalinhamento durante o processo. Como pode ser visto nas figuras 7(b) a 7(d), não ocorreu uma soldagem perfeita das amostras. Na região central, a amostra soldou perfeitamente, não é possível ver separação entre as amostras (Figura 7(b)). Já nas extremidades, ocorre regiões onde a solda não ocorreu (Figura 7(c) e 7(d)), possivelmente devido a uma

pequena camada óxido ou fase que impediu a união por completo. Na imagem também podem ser vistos alguns pequenos óxidos sobre a matriz amorfa que já haviam sido formados no momento da solidificação.



(c)

(d)

Figura 7 – (a) Micrografia de MEV do cilindro de 3 mm soldado. Imagens obtidas utilizando o detector de elétrons secundário (SE). **(b)** Visão geral da região central da solda. **(c)** Região de transição da linha de solda. **(d)** Final da linha de solda.

Alguns pontos podem ser analisados para tentar justificar o porquê de a solda não ter sido efetiva ao longo de toda a região, são eles:

- O tempo de exposição à passagem de corrente pode não ter sido suficiente;
- A amostra poderia não estar com as faces totalmente paralelas, fazendo com que uma região de maior contato soldasse de forma mais efetiva do que as regiões mais afastadas;
- O fato da solda ser realizada ao ar livre, por mais que seja injetado um fluxo de argônio, também pode influenciar. Fazer a soldagem em vácuo

ou em atmosfera controlada poderia melhorar a qualidade da solda devido a diminuição da formação de óxidos superficiais;

 A densidade de corrente também exerce sua influência e deve-se chegar a um valor ideal para que o aquecimento não seja superior ao valor da temperatura de cristalização, Tx.

Os cilindros de 2mm da liga Cu₄₆Zr₄₅Al₇Y₅ soldados podem ser visto na figura 8 (a). Pode-se notar a superfície bem escura ao redor da região soldada que pode estar relacionada com a oxidação da superfície. A resistência mecânica da solda foi testada manualmente, não ocorrendo rompimento, o que é mais um indício da efetividade da união. As figuras 8(b) a 8(d) mostram mais detalhes da região soldada. Pode-se notar que existe uma linha de solda na interface entre as duas amostras soldadas, indicando que a solda não foi perfeita.





Figura 8 – (a) Cilindro de 2mm após o processo de solda. (b) Vista da secção longitudinal da região da solda. Magnificações da região central (c) e periférica (d) da região da solda.

Para ambas as amostras não foi observado fases cristalinas na região soldada, indicando que a temperatura não excedeu a temperatura de cristalização das ligas. Também não foi verificado a presença de defeitos como trincas ou porosidade na região da solda.

CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que nenhuma das duas amostras estudadas soldou de forma adequada. Em ambas foi verificado região onde ainda é possível observar a interface que separa as duas amostras. Porém para a liga (Cu₄₇Zr₄₅Al₈)₉₈Y₂, a região central mostrou uma perfeita soldagem entre as duas amostras, embora ainda é possível verificar a separação das amostras na periferia da região soldada. Uma maior variação de parâmetros de solda deverá ainda ser testada com o intuito de melhorar a qualidade da solda realizada.

REFERÊNCIAS

[1] M. M. TREXLER, N. N. THADHANI, Mechanical properties of bulk metallic glasses, *Progress in Materials Science* 55 (2010) 759.

[2] L. C. R. ALIAGA, Seleção de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa, *Tese de doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos*, São Carlos, SP – Brasil, 2007.

[3] D. XU, G. DUAN, W. L. JOHNSON, Unusual Glass-Forming Ability of Bulk Amorphous Alloys Based on Ordinary Metal Copper, *Physical review letters* 92 (2004) 245504.

[4] A. INOUE, A. TAKEUCHI, Recent development and application products of bulk glassy alloys, *Acta Materialia* 59 (2011) 2243.

[5] Q. ZHENG, J. XU, E. MA, High glass-forming ability correlated with fragility of Mg– Cu(Ag)–Gd alloys, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 113519.

[6] Z. YUQIAO, N. NISHIYAMA, A. INOUE, Development of Ni-Pd-P-B Bulk Metallic Glasses with High Glass-Forming Ability, *Materials Transactions* 50 (2009) 1243.

[7] F.G.COURY, W.J.BOTTA, C.BOLFARINI, C.S.KIMINAMI, M.J. KAUFMAN. The role of yttrium and oxygen on the crystallization behavior of a Cu–Zr–AI metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 406 (2014) 79–87.

[8] YAVARI, A. R., DE OLIVEIRA, M. F., KIMINAMI, C. S., INOUE, a., & BOTTA F, W. J. (2004). Electromechanical shaping, assembly and engraving of bulk metallic glasses. Materials Science and Engineering A.

[9] UMETSU, R. Y., TU, R., & GOTO, T. (2012). Thermal and Electrical Transport Properties of Zr-Based Bulk Metallic Glassy Alloys with High Glass-Forming Ability. Materials Transactions, 53 (10), 1721–1725.

WELDING OF CuZr-BASED METALLIC GLASSES ON AIR

Metalic glass alloys have been studied aiming at its exeptional mechanical properties. This alloys processing's requires high cooling rates, which diminishes the sample's size. There by welding these samples without the loss of amorphous structure is a good alternative. The DEMa group has developed a technique based on Joule effect heating. By applying pressure and electric current, reaching temperatures of super cold liquids (the temperature between crystalizing and vitric transition), the vitric metal has it's viscosity reduced and sample binding occur. The objective of this paper was to weld samples of cylindrical geometry of 2 and 3 mm in diameter and 4 mm in length of the compositions Cu46Zr42Al7Y5 and (Cu47Zr45Al8)98Y2. The process was done using 2 copper electrodes under(over) argon flux. The samples were later analysed by microscopy, differential scanning calorimetry and X ray diffraction. The results showed that this kind of welding process is possible since crystal formation on the welding region did not occur and there were no faults like cracks or porosity.

Keywords: metallic glass, welding, Electromechanical resistance welding.