

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS MACIÇAS DA LIGA Fe-Co-B-Si-Nb COM
ESTRUTURA AMORFA PELA ROTA DE ATOMIZAÇÃO E EXTRUSÃO A
QUENTE**

Diego de Araujo Santana

São Carlos

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS MACIÇAS DA LIGA Fe-Co-B-Si-Nb COM
ESTRUTURA AMORFA PELA ROTA DE ATOMIZAÇÃO E EXTRUSÃO A
QUENTE

Diego de Araujo Santana

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
para obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Claudio Shyinti Kiminami

Coorientador: Dr. Piter Gargarella

Agência Financiadora: FAPESP

Processo: 2015/26705-6

São Carlos

2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, com todo amor.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal de Ouro Preto

– UFOP (2015)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

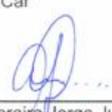
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Diego de Araujo Santana, realizada em 23/08/2018:



Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami
UFSCar



Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Junior
UFSCar



Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira
USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de mestrado processo nº: 2015/26705-6, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e pela Bolsa de Estágio de Pesquisa no Exterior (BEPE), processo nº: 2017/09343-9, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Ao projeto temático “Processamento e Caracterização de ligas metálicas amorfas, metaestáveis e nano-estruturadas”, processo nº: 2013/05987-8, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), no qual essa pesquisa estava inserida, por fornecer os recursos financeiros necessários para realização deste trabalho.

Ao Prof. Claudio Kiminami pela orientação, paciência, oportunidades e por não medir esforços para me ajudar sempre que solicitado. Ao Prof. Piter pela coorientação, incentivo e toda atenção e ensinamentos.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), processo nº: 400467/2014-3, que possibilitou que eu conhecesse o Prof. Michael Kaufman em uma das suas visitas ao Brasil e fosse convidado para o estágio na *Colorado School of Mines*.

Ao prof. Kaufman e a *Colorado School of Mines* por me receberem e disponibilizarem toda a infraestrutura necessária durante meu estágio no exterior.

Ao Chico pela grande amizade, solicitude e discussões técnicas. Ao Vitão e ao Yaofeng pelos momentos divertidos ao longo do meu período em Golden.

A todos os colegas do mezanino, da petro e do laboratório de solidificação pelas ajudas, conselhos e momentos de descontração.

Aos técnicos de laboratório Beto, Rolver, Walter Mariano e ao aluno de iniciação científica Giovanne pelo auxílio na parte experimental desse trabalho.

Ao LCE e seus integrantes pelos cafés e auxílio em microscopia e preparações de amostras.

Ao PPGCEM/DEMa/UFSCar pela excelência no ensino e infraestrutura disponibilizada.

À minha namorada, Mariana, pelo carinho, atenção e suporte.

À minha irmã pela amizade sincera.

Aos meus pais por todo amor, apoio e por não medirem esforços para que fosse possível eu fazer o mestrado.

RESUMO

As ligas metálicas vítreas são uma classe relativamente nova de materiais caracterizadas pela ausência de ordem estrutural de longo alcance e que, quando aquecidas, apresentam uma temperatura de transição vítrea (T_g) antes que a temperatura de início de cristalização (T_x) seja atingida. Dentro desse intervalo de temperaturas ($\Delta T_x = T_x - T_g$), essas ligas se comportam como líquido super-resfriado e sua viscosidade decresce cerca de 6 ordens de grandeza em comparação com aquele valor observado à temperatura ambiente. Essa característica abre possibilidades de consolidação de pós atomizados com estrutura amorfa em peças maciças quando o processamento é realizado dentro de ΔT_x . Nesse sentido, a presente dissertação de mestrado objetivou o estudo da fabricação de amostras maciças da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$ por processo de extrusão a quente de pós com estrutura amorfa. Duas atomizações a gás foram realizadas num equipamento de conformação por spray adaptado. Devido à disponibilidade de um lingote da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$ produzido a partir de elementos de pureza comercial, esse material foi utilizado como carga para a primeira atomização. Posteriormente, foi produzido um lingote a partir de elementos de alta pureza num forno de indução a vácuo e utilizado como matéria prima para a segunda atomização. As atomizações não foram capazes de produzir pós com estrutura 100% amorfa, mas geraram uma massa de partículas com granulometria e morfologia adequadas para os experimentos de consolidação. Os pós foram posteriormente extrudados dentro do intervalo de líquido super-resfriado, produzindo amostras com 7,5 mm de diâmetro. As partículas foram altamente deformadas, indicando tratar-se de deformação homogênea. Entretanto, trincas foram observadas nas amostras. A fração cristalina estimada nos corpos extrudados foi similar àquela observada nos pós.

Palavras chaves: Metais vítreos; Atomização; Extrusão a quente.

ABSTRACT

FABRICATION OF Fe-Co-B-Si-Nb BULK METALLIC GLASS VIA GAS ATOMIZATION AND HOT EXTRUSION

Metallic glasses alloys are a relatively new class of materials characterized by the absence of structural long-range order. During heating, these alloys exhibit a glass transition at a temperature (T_g) before reaching the crystallization temperature (T_x). Within this temperature interval ($\Delta T_x = T_x - T_g$), they behave as a supercooled-liquid and their viscosity decrease around 6 orders of magnitude compared to the value observed at room temperature. This feature opens up possibilities for consolidation of atomized powders with amorphous structure when it is carried out within ΔT_x . In this sense, the present work aimed to study the fabrication of bulk parts of $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ metallic glass by a combination of gas atomization and hot extrusion. Two gas atomizations were carried out by means of a modified spray forming equipment. Due to the availability of an ingot of the $\text{Fe}_{43.2}\text{Co}_{28.8}\text{B}_{19.2}\text{Si}_{4.8}\text{Nb}_4$ alloy produced from elements of commercial purity, this material was used for the first atomization. Subsequently, an ingot was produced using high purity elements in a vacuum induction furnace and it was used as feedstock for the second atomization. The atomizations were not able to produce powders with 100% amorphous structure, but produced powders with proper particle size and morphology to be used for consolidation experiments. The powders were deformed within their supercooled liquid interval, producing samples with a diameter of 7.5 mm. The particles were highly deformed, suggesting that they underwent a homogeneous deformation. However, cracks were observed in the samples. The crystalline fraction in the extruded bodies was similar to that observed in the powders.

Keywords: Metallic glasses; Atomization; Hot Extrusion.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1. Ligas Amorfas e Vítreas	5
3.2. Ligas Vítreas à Base de Ferro.....	11
3.3. Consolidação no Intervalo de Temperatura de Líquido Super-Resfriado..	14
3.4. O Processo de Extrusão	23
3.5. Extrusão a Quente de Pós Metálicos Vítreos.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. Materiais.....	44
4.2. Métodos	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1. Análise Química	67
5.2. Produção de Fitas pela Técnica de Melt Spinning	68
5.3. Atomização e Classificação Granulométrica	71
5.4. Caracterização dos Pós Atomizados	75

5.5. Caracterização das Amostras Prensadas.....	88
5.6. Caracterização das Amostras Extrudadas.....	95
6. CONCLUSÕES	113
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
APÊNDICE A.....	133

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1: Campos de aplicações dos metais vítreos e as suas características que os tornam de interesse para as respectivas áreas de aplicação. Adaptado da referência [24].	10
Tabela 3.2: Variação dos parâmetros térmicos (T_c , T_g e ΔT_x), T_{rg} e diâmetro máximo obtido para uma barra totalmente vítrea em função da composição das ligas. T_c indica a temperatura de Curie. Adaptada da referência [26].	12
Tabela 3.3: Compilação de dados de ligas vítreas, seus parâmetros térmicos e técnicas utilizadas para produzir consolidados com estrutura amorfa.	18
Tabela 3.4: Lubrificantes sugeridos para extrusão baseados na temperatura de processamento [95]......	28
Tabela 4.1: Composição química dos materiais empregados na elaboração da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$ por Cava [114].	44
Tabela 4.2: Detalhes a respeito dos materiais usados na preparação da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$	45
Tabela 4.3: Método/solução utilizado (a) para decapagem dos materiais empregados na elaboração da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$	46
Tabela 4.4: Parâmetros utilizados para produção das fitas pela técnica <i>melt-spinning</i>	48
Tabela 4.5: Parâmetros de atomização utilizados para o processamento da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$	49
Tabela 4.6: Parâmetros utilizados nos experimentos de prensagem uniaxial a quente, onde AP indica que os pós foram produzidos pela rota utilizando elementos de alta pureza.	53
Tabela 4.7: Parâmetros utilizados em cada experimento de extrusão, onde PC e AP indicam que os pós foram produzidos pelas rotas utilizando elementos de pureza comercial e de alta pureza, respectivamente.	59

Tabela 4.8: Parâmetros utilizados nos experimentos de microtomografia computadorizada.....	64
Tabela 5.1: Composição química dos lingotes PC e AP.	67
Tabela 5.2: Dimensões das fitas produzidas pelos lingotes PC e AP.	69
Tabela 5.3: Parâmetros térmicos das fitas produzidas a partir dos lingotes AP e PC e valores reportados na literatura.	71
Tabela 5.4: Massa obtidas em cada faixa de tamanho após peneiramento a seco dos pós das atomizações PC e AP	73
Tabela 5.5: Parâmetros térmicos dos pós atomizados a partir dos lingotes PC e AP.....	85
Tabela 5.6: Parâmetros térmicos das amostras prensadas a quente Comp 1 (P = 325 MPa), Comp 2 (P = 700 MPa), Comp 3 (P = 1000 MPa) e dos pós AP com granulometria de 53 a 75 μm para efeito de comparação.	95
Tabela 5.7: Pressões de extrusão das amostras Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2).	96
Tabela 5.8: Fração cristalina estimada dos pós e das amostras extrudadas.	101
Tabela 5.9: Parâmetros térmicos das amostras Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2).	107
Tabela 5.10: Informações das amostras Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2) obtidas pela técnica de microtomografia computadorizada.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1: Variação do volume específico em função da temperatura durante o resfriamento de metal comum e de uma liga amorfa [6].	6
Figura 3.2: Diferença na transição de fases entre ligas amorfas e ligas vítreas durante o aquecimento. Adaptada da referência [18].	8
Figura 3.3: Relação entre a taxa de resfriamento crítica (R_c), máxima espessura obtida (t_{max}) e temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) que resulte em amostras com estrutura totalmente amorfa. Adaptada da referência [22].	10
Figura 3.4: Dados referentes a espessura máxima (t_{max}) das ligas à base de ferro compiladas por Suryanarayana e Inoue dos anos 1998 até 2013 [10].	14
Figura 3.5: Mapas de deformação para a liga $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ em função da temperatura, tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. Adaptada da referência [35].	15
Figura 3.6: União de barras da liga $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ por um processo de conformação eletromecânica [38].	17
Figura 3.7: Ilustração do processo de extrusão (a) direta e (b) indireta. Adaptada da referência [90].	24
Figura 3.8: Variação da pressão em função do deslocamento da punção para os processos de extrusão direta e extrusão indireta. Adaptada da referência [90]	24
Figura 3.9: (a) Representação esquemática do semiângulo (α) de extrusão e (b) influência do semiângulo de extrusão na pressão de extrusão. Adaptada da referência [90].	27
Figura 3.10: Representação esquemática da extrusão para (a) pós soltos, (b) pós pré-compactados e (c) pós encapsulados. Adaptada da referência [94].	29
Figura 3.11: Representação esquemática da (a) pré-compactação de pós dentro da cápsula (b) desgaseificação a vácuo e (c) selagem do tarugo. Adaptada da referência [94]	30

Figura 3.12: Linhas de fluxo de extrusão para matrizes com diferentes semiângulos de extrusão (α). Adaptada da referência [94].	31
Figura 3.13: Força de extrusão em função do deslocamento do punção para extrusão de um tarugo fundido (curva B) e de pós (curvas A e C). Adaptada da referência [99].	31
Figura 3.14: Representação esquemática de uma cápsula comum (tipo A) e de uma cápsula contendo um núcleo (tipo B) proposta por Kawamura para extrusão das ligas $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ e $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{Mo}_2\text{B}_{12}\text{Si}_{12}$. Adaptada da referência [100]. ..	33
Figura 3.15: Ilustração esquemática da preparação e consolidação de pós amorfos pelo processo fechado. Adaptada da referência [101].	35
Figura 3.16: (a) Ilustração esquemática mostrando as mudanças nas características superficiais de pós da liga $\text{Al}_{90,5}\text{Ni}_7\text{Ce}_{1,5}\text{Ti}_1$ durante a desgaseificação e consolidação pelos processos fechado e aberto e (b) quantidade de oxigênio do lingote inicial e das amostras extrudadas pelos processos fechado e aberto. Adaptada da referência [103].	36
Figura 3.17: (a) Característica da estrutura obtida, assim como a densidade dos consolidados da liga $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ ($T_g = 652 \text{ K}$, $T_x = 757 \text{ K}$ e $T_d = 728 \text{ K}$) em função da temperatura de extrusão e da razão de extrusão utilizada e (b) variação da resistência à tração em função da razão de extrusão utilizada. Adaptada da referência [51].	39
Figura 3.18: Variação da resistência à tração em função da razão de extrusão para amostras consolidadas da liga $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ ($T_g = 652 \text{ K}$, $T_x = 757 \text{ K}$ e $T_d = 728 \text{ K}$) utilizando os sistemas aberto e fechado. Adaptada da referência [51].	39
Figura 3.19: Variação do conteúdo de oxigênio em função do raio dos pós da liga $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$. Adaptada da referência [47].	40
Figura 3.20: Variação da resistência à fratura em função da temperatura de consolidação para liga $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_3\text{Co}_2$. Adaptada da referência [110].	41

Figura 3.21: Amostras extrudadas da liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ utilizando uma matriz cônica com seção transversal com formato de engrenagem. Adaptada da referência [113].	42
Figura 4.1: Fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas.	43
Figura 4.2: Equipamento de conformação por spray presente no laboratório de fundição do DEMa/UFSCar e b) detalhes do sistema atomizador.	49
Figura 4.3: Prensa hidráulica Schwing Siwa presente no Laboratório de Cerâmicas do DEMa/UFSCar.	50
Figura 4.4: Sistema de prensagem/extrusão presente no DEMa/UFSCar.	52
Figura 4.5: Detalhes do sistema de compressão/extrusão presente no DEMa/UFSCar.	53
Figura 4.6: Sistema utilizado no DEMa/UFSCar para extrusão de ligas à base de alumínio.	54
Figura 4.7: Ilustração esquemática mostrando a posição dos termopares utilizados para medir a temperatura.	55
Figura 4.8: (a) Amostra extrudada e sua seção longitudinal após o primeiro experimento de extrusão, (b) imagem obtida por MEV da amostra apresentada em (a) e (c) difratograma dos pós extraídos da amostra apresentada em (a).	56
Figura 4.9: Curvas tempo versus temperatura construída a partir dos dados registrados durante o aquecimento de uma amostra utilizando o sistema de prensagem/extrusão desenvolvido durante este trabalho.	57
Figura 4.10: Capsulas de cobre utilizadas nos processos de consolidação dos pós (a) Modelo 1 e (b) Modelo 2.	59
Figura 4.11: Amostra preparada para envio para análise de difração de raios-x de alta resolução.	63
Figura 4.12: Ilustração exemplificando o formato das amostras utilizadas para os experimentos de microtomografia computadorizada.	65
Figura 5.1: Interior do forno de indução a vácuo após fabricação do lingote AP.	68

Figura 5.2: Fita produzida a partir do lingote AP pela técnica <i>melt-spinning</i>	69
Figura 5.3: (a) Difractogramas e (b) termogramas das fitas produzidas a partir dos lingotes AP e PC	70
Figura 5.4: Termograma dos lingotes PC e AP utilizados para produção dos pós vítreos da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$ por atomização a gás.....	72
Figura 5.5: (a) Camada espessa que estava aderida a câmara após a atomização e (b) <i>splats</i> com espessura de algumas centenas de micrones.....	73
Figura 5.6: Massa acumulada e curva de fração mássica em função do tamanho dos pós atomizados produzidos a partir dos lingotes (a) PC e (b) AP.....	74
Figura 5.7: Seção transversal dos pós atomizados produzidos a partir dos lingotes PC (coluna da esquerda) e AP (coluna da direita) após ataque químico com teepol a 70 °C. As faixas de tamanho (106 - 180, 53 - 75 e < 20 μm) são mostradas no canto superior direito das micrografias.	77
Figura 5.8: Imagens de MEV, no modo SE, dos pós produzidos a partir dos lingotes PC (coluna da esquerda) e AP (coluna da direita). As faixas de tamanho (106 - 180, 53 - 75 e < 20 μm) são mostradas no canto superior direito das imagens.....	79
Figura 5.9: Difractogramas dos pós produzidos a partir dos lingotes (a) PC e (b) AP. As diferentes faixas de tamanho analisadas estão indicadas na figura.	80
Figura 5.10: (a), (b) e (c) difractogramas dos pós nas faixas 20-32, 53-75 e 106-180 μm , respectivamente, e (d) difractograma dos pós com tamanho de 53-75 μm após tratamento térmico de 15 minutos a 570 °C.....	81
Figura 5.11: Difractograma dos pós com tamanho de 106 - 180 μm produzido pela rota AP com os picos indexados.	82
Figura 5.12: Termogramas dos pós produzidos a partir dos lingotes (a) PC e (b) AP. As diferentes faixas de tamanho analisadas estão indicadas na figura.	84
Figura 5.13: Termogramas dos pós de 32-75 μm dos lingotes PC e AP utilizando taxas de aquecimento de (a) 5 °C/min, (a) 10 °C /min, (a) 20 °C /min e (d) 40 °C /min.....	86

Figura 5.14: Regressão linear dos dados $\ln(\beta T_p^2) \times 1000RT_p$ e energia de ativação do primeiro evento de cristalização para os lingotes PC e AP.....	87
Figura 5.15: (a) Amostra Comp 1 (P = 325 MPa) após o processo de compressão uniaxial a quente e (b) após corte longitudinal.....	89
Figura 5.16: Imagem obtida por MEV no modo SE da amostra Comp1 (P = 325 MPa) após processo de compressão uniaxial a quente.....	89
Figura 5.17: Seções longitudinal e transversal da amostra Comp 2 (P = 700 MPa) após processo de prensagem a quente.....	90
Figura 5.18: Imagens obtidas por MEV da seção transversal da amostra Comp 2 (P = 700 MPa) nos modos (a) BSE e (b) SE.....	91
Figura 5.19: Imagem obtida por MEV, no modo BSE, da seção transversal da amostra Comp 3 (P = 1000 MPa).	92
Figura 5.20: Difratogramas das amostras Comp 1 (P = 325 MPa), Comp 2 (P = 700 MPa) e Comp 3 (P = 1000 MPa).....	94
Figura 5.21: Termogramas das amostras Comp 1 (P = 325 MPa), Comp 2 (P = 700 MPa) e Comp 3 (P = 1000 MPa).....	95
Figura 5.22: Amostras (a) Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), (b) Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), (c) Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e (d) Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2) após o processo de extrusão e de corte longitudinal.....	97
Figura 5.23: Imagens obtidas por microtomografia de uma amostra retirada da região de Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2) que estava em contato com a ponteira de cobre logo após a extrusão.	99
Figura 5.24: Micrografias das amostras Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2) antes de realizar o ataque químico.....	100
Figura 5.25: Micrografias das seções transversal (coluna da esquerda) e longitudinal (coluna da direita) das amostras Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de	

cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2) após ataque químico com teepol.....	102
Figura 5.26: Superfície de fratura da amostra Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2).....	104
Figura 5.27: Regiões não extrudada e extrudada da amostra Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2).	104
Figura 5.28: Difratograma das amostras Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2). PC e AP indicam que os pós utilizados para as extrusões foram produzidos a partir das rotas utilizando elementos de pureza comercial e de alta pureza, respectivamente.	105
Figura 5.29: Termogramas das amostras Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2). PC e AP indicam que os pós utilizados foram produzidos a partir das rotas utilizando elementos de pureza comercial e de alta pureza, respectivamente.	106
Figura 5.30: Distribuição de vazios dentro das amostras (a) Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), (b) Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, , modelo de cápsula = 1) e (c) Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2). As cores indicam o volume do defeito em micrometro cúbico, onde a cor azul representa volumes da ordem de 10^2 - 10^3 μm^3 e a cor vermelha volumes da ordem de 10^8 - 10^9 μm^3 . .	108
Figura 5.31: Histograma de diâmetro equivalente e esfericidade dos extrudados Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2).....	110
Figura 5.32: (a) e (b) Imagens de campo claro da região entre dois pós extrudados da região central da amostra Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2).....	111

Figura 5.33: Padrão de difração de área selecionada da camada cristalina mostrada na Figura 5.32.	112
--	-----

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_f	Área da seção transversal do tarugo após extrusão
ASTM	<i>American Standard for Testing of Materials</i>
A_o	Área inicial da seção transversal do tarugo
AP	Rota utilizando elementos de alta pureza
BMG	<i>Bulk Metallic Glasses</i>
BSE	<i>Back-Scattered Electron</i>
C_p	Calor específico a pressão constante
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DRX	Difratometria de Raios-X
E_a	Energia de ativação
ECAE	<i>Equal Channel Angular Extrusion</i>
EELS	<i>Electron Energy-Loss Spectroscopy</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
GFA	<i>Glass Forming Ability</i>
HP	<i>Hot Pressing</i>
HIP	<i>High Isostatic Pressing</i>
K	Constante de extrusão
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
P	Pressão do sistema
PC	Rota utilizando elementos de pureza comercial
P_e	Pressão de extrusão
POEM	<i>Pulsated Orifice Ejection Method</i>
R	Constante dos gases
RA	Redução em área da seção transversal do tarugo
R_c	Taxa de resfriamento crítica
R_e	Relação de extrusão ou razão de extrusão
T_c	Temperatura de Curie
T_d	Temperatura máxima para manutenção da ductilidade
T_e	Temperatura de extrusão

T_f	Temperatura de fusão/solidificação
TFA	Tendência de Formação de Estrutura Amorfa
T_g	Temperatura de transição vítrea
t_{max}	Espessura máxima com estrutura totalmente amorfa
T_{max}	Somatório de ΔT_e e T_e
T_p	Temperatura de pico
T_{rg}	Temperatura de transição vítrea reduzida
T_x	Temperatura de início de cristalização
SE	<i>Secondary Electron Detector</i>
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i>
V_e	Velocidade de Extrusão
\dot{T}	Taxa de aquecimento
\bar{Y}	Tensão de escoamento média
α	Semi-ângulo de extrusão
β	Taxa de aquecimento
γ	Deformação por cisalhamento
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
ΔT_e	Incremento da temperatura de extrusão
ΔT_x	Intervalo de líquido super-resfriado
$\dot{\epsilon}$	Taxa de deformação uniaxial
μ	Módulo de cisalhamento
η	Viscosidade
ρ	Densidade
σ	Tensão uniaxial
τ	Tensão de cisalhamento

1. INTRODUÇÃO

Materiais metálicos são tradicionalmente considerados cristalinos, isto é, seus átomos são arranjados de uma maneira regular e periódica ao longo de três dimensões.

Duvez *et al.*, em 1959, mostraram que era possível suprimir os fenômenos de nucleação e cristalização de uma liga Al-Si por meio de um resfriamento ultrarrápido (da ordem de 10^6 K/s) a partir do metal líquido. Desde essa descoberta, muitas outras ligas com capacidade de formar estrutura amorfa foram desenvolvidas. Essa nova classe de materiais tem atraído atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades dissimilares às das ligas metálicas convencionais. Por exemplo, fitas de ligas à base de ferro e à base de cobalto com estrutura amorfa, cujas propriedades magnéticas são superiores aos materiais convencionais, estão sendo aplicadas em núcleos de transformadores, cabeçotes de gravadores, sensores etc.

No final da década de 80, foram reportadas certas composições que, por meio de simples fundição em moldes metálicos (taxas de resfriamento da ordem de 10^1 - 10^2 K/s), resultavam em objetos da ordem de alguns milímetros com estrutura 100% amorfa. Peças das referidas dimensões permitiram a ampliação do uso desses materiais com estrutura não-cristalina, por exemplo, explorando suas excelentes propriedades mecânicas e de corrosão, em micro engrenagens e molas.

A grande diferença entre as ligas com baixa Tendência de Formação de Estrutura Amorfa (TFA), que exigem taxas de resfriamento da ordem de 10^6 K/s, e alta TFA, que exigem taxas de resfriamento da ordem de 10^1 - 10^2 K/s, está no processo de cristalização. Durante o aquecimento de ligas com baixa TFA não é possível identificar uma temperatura de transição vítrea (T_g). As ligas com esse comportamento são denominadas de LIGAS AMORFAS. Em contrapartida, ligas com alta TFA apresentam T_g antes de atingir a temperatura de início da cristalização (T_x). Durante esse intervalo de temperatura ($\Delta T_x = T_x - T_g$), o material se comporta como um líquido super-resfriado e sua viscosidade

decrece drasticamente em cerca de seis ordens de grandeza. Ligas metálicas com esse comportamento são denominadas de LIGAS VÍTREAS.

Essa característica das ligas vítreas, de baixa viscosidade quando aquecidas no intervalo ΔT_x , abre possibilidades de consolidação de fitas coquilhadas ou pós atomizados com estrutura amorfa, de dimensões micrométricas ou milimétricas, em peças maciças, ou seja, com dimensões de vários milímetros ou mesmo centímetros.

As ligas vítreas à base de ferro, devido ao baixo custo quando comparadas àquelas não ferrosas, à possibilidade do uso de ferro ligas para sua fabricação, aliado ao fato de, normalmente, possuírem alta resistência mecânica e propriedades magnéticas superiores às das ligas convencionais, se tornam atrativas do ponto de vista industrial. Dentre elas, se destaca a composição $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$ por possuir uma ótima TFA e ser relativamente simples de ser produzida.

Nesse sentido, o presente projeto de dissertação visou contribuir para o desenvolvimento tecnológico dos metais vítreos por meio da fabricação de amostras maciças da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$ por extrusão a quente de pós atomizados a gás, sendo o processamento realizado dentro do intervalo de líquido super-resfriado da liga.

2. OBJETIVO

Produzir amostras maciças da liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ (%at.) por meio da extrusão de pós vítreos produzidos por atomização a gás.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Ligas Amorfas e Vítreas

Qualquer sólido no qual o arranjo regular de longo alcance dos átomos, isto é, sua periodicidade, estiver ausente, é considerado “não-cristalino” [1].

Devido à natureza flexível e não direcional das ligações metálicas, que permite rearranjos rápidos a altas temperaturas, materiais metálicos se cristalizam facilmente quando resfriados abaixo da temperatura de fusão (T_f) [2]. Embora sob condições especiais algumas ligas metálicas podem ser super-resfriadas até 250 K abaixo de T_f e permanecerem nessa temperatura indefinidamente sem que nenhuma transformação ocorra, na prática, super-resfriamentos de apenas 1 K são observados, visto que as paredes do molde ou partículas de impureza catalisam a nucleação do sólido [3].

Apesar de trabalhos indicarem que a produção dos primeiros metais amorfos ocorreu no final do século 19 [4], foi apenas a partir de 1959 que essa possibilidade foi confirmada. Pol Duwez *et al.*, por meio de uma técnica denominada *splat quenching*, conseguiram empregar taxas de resfriamento da ordem de 10^6 K/s sobre uma pequena gota da liga $Au_{75}Si_{25}$ (%at.), o que resultou em um *splat* com ausência de estrutura cristalina, confirmada por meio da técnica de difração de raios-x [5].

A obtenção de metais com estrutura amorfa pode ser explicada por meio de curvas de variação do volume específico em função da temperatura, conforme Figura 3.1. Durante o resfriamento de um metal comum, quando ocorre a sua solidificação, um aumento abrupto da densidade é observado, a qual atinge seu valor característico do estado sólido [1]. A situação é diferente para as ligas metálicas não cristalinas. Neste caso, mesmo após T_f , o volume específico do material diminui continuamente. Esse decréscimo no volume durante o resfriamento deve-se em parte à diminuição da amplitude das vibrações atômicas e em parte às mudanças na estrutura do líquido super-resfriado, que se torna mais compacto com a diminuição da temperatura. À medida que a viscosidade aumenta com a queda da temperatura, as mudanças estruturais ocorrem cada vez mais lentamente até um ponto que a viscosidade se torna tão

alta (cerca de 10^{12} Pa.s) que não são possíveis alterações adicionais na estrutura. Nesse ponto de transição uma mudança na inclinação ocorre na curva temperatura *versus* volume específico. Com a diminuição da temperatura a partir do referido ponto, o decréscimo do volume é devido quase inteiramente à diminuição da amplitude das vibrações atômicas [6].

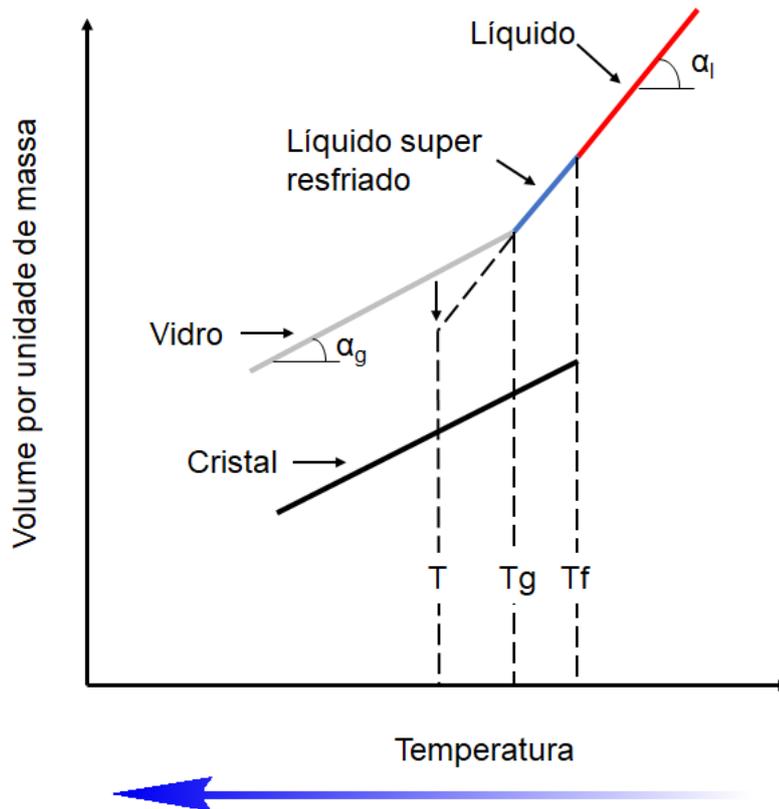


Figura 3.1: Variação do volume específico em função da temperatura durante o resfriamento de metal comum e de uma liga amorfa [6].

Desde a descoberta de Duwez *et al.* [5], uma grande quantidade de composições em diferentes sistemas foi utilizada para sintetizar ligas metálicas no estado amorfo. Embora algumas composições possuíssem taxas de resfriamento crítica (R_c) para formação de estrutura amorfa baixas (em torno de 10^2 K/s) [7–9], para maioria das ligas a R_c necessária era da ordem de 10^5 - 10^6 K/s [1]. Conseqüentemente, a espessura máxima do produto obtido era restrita pela transferência de calor através dele, de modo que essas taxas de resfriamento poderiam ser atingidas apenas quando alguma das dimensões do

material fosse de poucos micrones. Como resultado, as ligas amorfas eram produzidas na forma de pequenas fitas (tipicamente com 20 – 30 μm de espessura), *splats*, pós ou fios [10].

No final dos anos 80, Inoue e colaboradores da *Tohoku University*, Japão, descobriram certas ligas nas quais era possível a obtenção de estrutura amorfa com baixas taxas de resfriamento (10^1 - 10^2 K/s) [11–13]. Isso possibilitou a produção de amostras maciças com estrutura amorfa nos sistemas La-Al-(Ni, Cu) por um processo de fundição em molde de cobre em 1989 [14]. O sucesso destas ligas no sistema La-Al-Ni, seguido pela fabricação de barras vítreas no sistema Mg-Ln-LTM, com diâmetros de até 4 mm por injeção do metal fundido em moldes de cobre [15], e com diâmetros de cerca de 1 cm, por fundição sob pressão [16], levaram ao início da era das ligas vítreas de grande volume ou *Bulk Metallic Glass* (BMG) [17].

Vale ressaltar que existe uma importante diferença entre as ligas amorfas, grande parte delas descobertas nas décadas de 60 a 90, e as ligas vítreas, propostas por Inoue. Durante o aquecimento, **ligas amorfas** se cristalizam sem apresentar uma temperatura de transição vítrea. Por outro lado, o processo de cristalização nas **ligas vítreas** é iniciado em temperaturas acima de T_g , apresentando, portanto, uma região na qual esses materiais se comportam como líquido super-resfriado. Esse intervalo de temperatura de líquido super-resfriado (ΔT_x) é dado por $\Delta T_x = T_x - T_g$. A presença de altos valores de ΔT_x implica que o líquido super-resfriado apresenta uma grande resistência à cristalização ou, em outras palavras, uma alta estabilidade térmica [18]. A Figura 3.2 ilustra a transição de fases das ligas amorfas e vítreas quando aquecidas até temperaturas superiores a T_f .

Os termos não-cristalino, amorfo ou vítreo referem-se a arranjos atômicos aleatórios e, conseqüentemente, esses termos são usados sem distinção na literatura específica do tema levando a alguma confusão. Novamente, destaca-se que um metal vítreo é um sólido sem ordem estrutural de longo alcance que exibe uma transição vítrea. Este fato é uma das propriedades mais importantes que caracterizam qualquer vidro: a estrutura amorfa, caracterizada pela falta de periodicidade no arranjo atômico típico dos cristais, e a transição vítrea,

fenômeno reversível durante o qual o comportamento do sistema muda de semelhante a um líquido para semelhante a um sólido ou vice-versa. A partir da definição acima, segue que uma **liga vítrea** tem sempre uma estrutura amorfa e uma **liga amorfa** não exibe uma transição vítrea e, portanto, não é, teoricamente, um vidro [19].

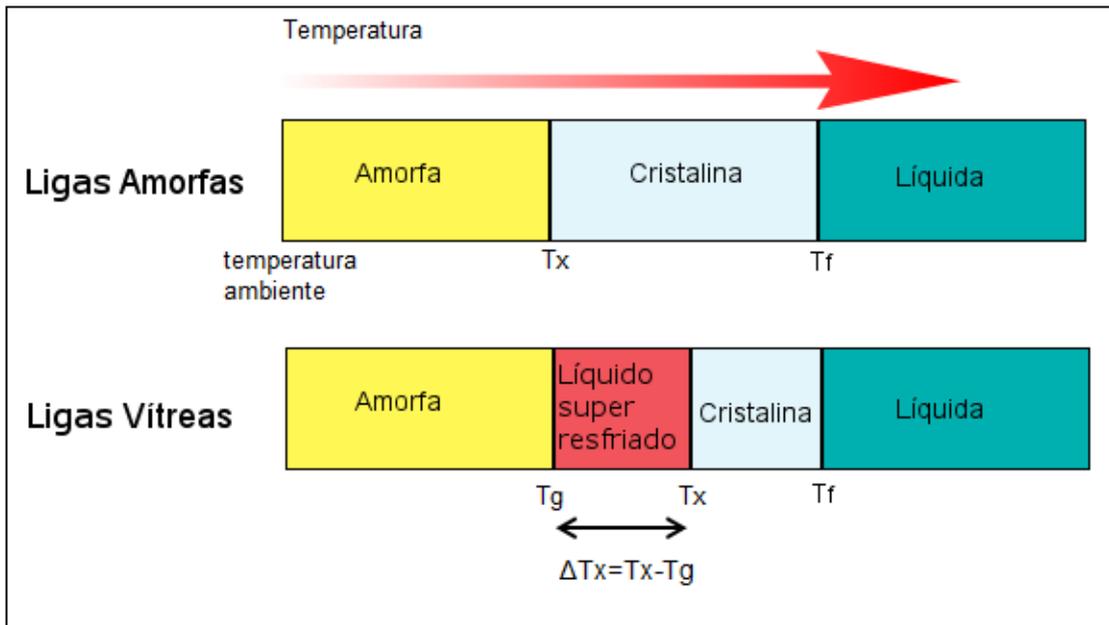


Figura 3.2: Diferença na transição de fases entre ligas amorfas e ligas vítreas durante o aquecimento. Adaptada da referência [18].

Baseado nos dados gerados na sintetização de BMGs até 1994, Inoue formulou três regras empíricas para prever a formação de vidros metálicos [10, 20], as quais são:

- A liga deve conter ao menos 3 elementos. A formação da estrutura amorfa se torna mais fácil com o aumento do número de elementos no sistema da liga;
- Uma significativa diferença no tamanho atômico deve existir entre os elementos que constituem a liga. É sugerido que a diferença de tamanho atômico seja superior a 12% entre os principais elementos da liga;
- Deve existir uma entalpia de ligação negativa entre os (principais) elementos que constituem o sistema.

Vários parâmetros foram propostos para indicar a Tendência de Formação de Estrutura Amorfa (TFA) ou, do inglês, *Glass Forming Ability* (GFA) de uma liga [1]. Dois dos parâmetros comumente usados na literatura são a taxa de resfriamento crítica (R_c) e a máxima espessura (t_{max}) que resulte em amostras com estrutura totalmente amorfa.

A produção de uma liga metálica com ausência de estrutura cristalina é mais provável de ocorrer quando o intervalo entre a temperatura *liquidus* (T_l) da liga e T_g é minimizado. Isto é indicado por um alto valor da temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) - $T_{rg} = T_g / T_l$. Desse modo, T_{rg} também é considerado um bom indicador da TFA do material. Análises quantitativas mostram que valores mais altos de T_{rg} estão associados a taxas de resfriamento críticas mais baixas. Visto que T_g parece ser ligeiramente dependente da composição, altos valores de T_{rg} são mais prováveis quando T_l está situada em valores mais baixos. Desse modo, a facilidade de amorfização de uma liga é particularmente boa em eutéticos profundos [21].

Fundamentando-se na teoria da nucleação, Turnbull indicou que valores de T_{rg} acima de 2/3 seriam necessários para que a nucleação homogênea de fases cristalinas fosse completamente suprimida [1].

A Figura 3.3 mostra a relação entre a taxa de resfriamento crítica, a máxima espessura obtida e a temperatura de transição vítrea reduzida que resulte em estrutura totalmente amorfa para ligas amorfas e vítreas [22].

Ligas vítreas, geralmente, possuem taxa de resfriamento crítica menor que 10^3 K/s, o que permite que materiais com espessura superior a 1 mm sejam fabricados. Entretanto, apesar das intensas pesquisas, a maior amostra obtida até o momento, com estrutura totalmente amorfa, por processos de solidificação a partir do estado líquido, é de 80 mm de diâmetro e 85 mm de altura para a liga $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$ [23].

Devido à ausência de um ordenamento de longo alcance, os vidros metálicos não apresentam os defeitos típicos de materiais cristalinos, como discordâncias, contornos de grãos, falha de empilhamento, etc. Consequentemente, muitas propriedades únicas são observadas nessas ligas, como alta resistência mecânica, excelentes propriedades magnéticas e superior

resistência à corrosão [1]. A Tabela 3.1 resume alguns campos de aplicações e as características correspondentes dos metais vítreos que os tornam materiais de grande interesse comercial [24].

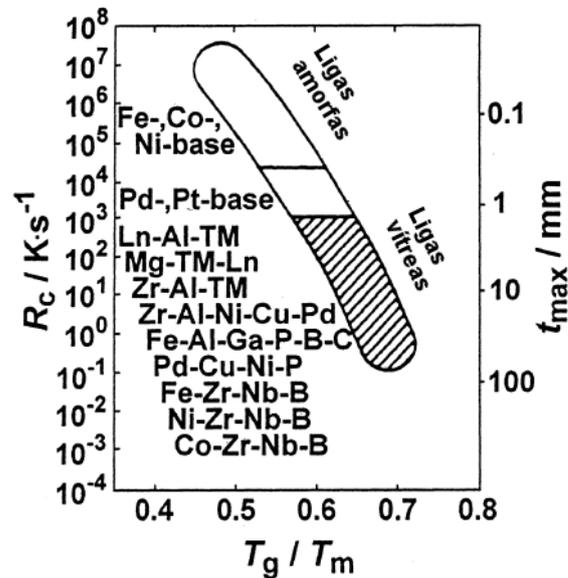


Figura 3.3: Relação entre a taxa de resfriamento crítica (R_c), máxima espessura obtida (t_{max}) e temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) que resulte em amostras com estrutura totalmente amorfa. Adaptada da referência [22].

Tabela 3.1: Campos de aplicações dos metais vítreos e as suas características que os tornam de interesse para as respectivas áreas de aplicação. Adaptado da referência [24].

Campos de Aplicações	Características
Materiais Estruturais	Elevada resistência mecânica, dureza e resistência à fratura
Sensores	Elevada magnetostricção e magnetoimpedância
Molas	Elevada resistência à fadiga
Materiais Esportivos	Elevada resistência mecânica e elasticidade
Revestimentos	Elevada resistência à abrasão e a corrosão
Materiais Magnéticos	Excelentes propriedades magnetos moles e elevada resistividade elétrica
Micro e nanotecnologia	Microconformação e nanoimprimabilidade
Materiais Biomédicos	Biocompatibilidade e alta resistência ao desgaste e a corrosão

3.2. Ligas Vítreas à Base de Ferro

A primeira liga vítrea de grande volume à base de ferro foi sintetizada em 1995 [25], no sistema Fe–Al–Ga–P–C–B, por fundição em molde de cobre, produzindo um cilindro com 1 mm de diâmetro. Desde então um grande número de ligas vítreas à base de Fe foram desenvolvidas [10].

As ligas vítreas à base de ferro, normalmente, possuem propriedades magnéticas mole superiores às das ligas convencionais, alta resistência mecânica, assim como significativa resistência a corrosão. Apesar dessas ligas vítreas apresentarem composições químicas relativamente complicadas e baixa TFA quando comparadas com as ligas vítreas não-ferrosas, o baixo custo dos elementos utilizados, assim como a possibilidade do uso industrial de ferro-ligas, as tornam muito atrativas do ponto de vista comercial [19].

Em geral, as ligas metálicas não cristalinas foram tradicionalmente classificadas, com base nos elementos utilizados, em dois tipos: metal - metal e metal - metaloide. Em princípio, esses materiais podem ser obtidos nos dois tipos. Porém, é interessante notar que todas as ligas vítreas à base de ferro sintetizadas até o momento são do tipo metal - metaloide. Os metaloides adicionados são, tipicamente, B, C, Si e P, com quantidade total de aproximadamente 20% at. [10].

Adições de Nb no sistema Fe-B-Si claramente mostraram uma melhora em sua TFA. Por exemplo, fitas com estrutura totalmente amorfa foram produzidas com a liga Fe₇₅B₁₅Si₁₀ (%at.), mas quando utilizado fundição em moldes de cobre não foi possível obter o mesmo resultado. Porém, com a adição de 4 %at. de Nb, a TFA da liga aumentou e cilindros de 1,5 mm de diâmetro totalmente vítreos puderam ser produzidos [1].

Posteriormente, essa investigação foi estendida para o sistema [(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ (%at.) [26]. Ao substituir o Fe por Co, Inoue *et al.* perceberam que era possível aumentar ainda mais a estabilidade térmica da liga. Utilizando fundição em molde de cobre, tentou-se produzir cilindros com estrutura totalmente amorfa aumentando gradualmente o diâmetro deles até 6 mm. O maior valor encontrado com essa característica foi de 5 mm para a liga

$[(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$. A Tabela 3.2 resume os resultados obtidos para as diferentes composições avaliadas.

Tabela 3.2: Variação dos parâmetros térmicos (T_c , T_g e ΔT_x), T_{rg} e diâmetro máximo obtido para uma barra totalmente vítrea em função da composição das ligas. T_c indica a temperatura de Curie. Adaptada da referência [26].

Liga	Parâmetros Térmicos				Diâmetro (mm)
	T_c (K)	T_g (K)	ΔT_x (K)	T_{rg}	
$(\text{Fe}_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05})_{96}\text{Nb}_4$	598	835	45	0,566	1,5
$[(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	610	832	45	0,570	2
$[(\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	642	830	50	0,580	2,5
$[(\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	668	828	50	0,586	3,5
$[(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	678	825	50	0,586	4
$[(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	692	820	50	0,587	5

Conforme reportado, a taxa de aquecimento utilizada para determinação dos parâmetros térmicos foi de 0,67 K/s, ou 40 K/min. Nota-se que ΔT_x é aproximadamente constante, 50 K, para quase toda a faixa de composição testada. O valor de T_g e T_x reportados para a liga da presente pesquisa, destacada em negrito na Tabela 3.2, são 825 K (552 °C) e 875 K (602 °C), respectivamente.

Utilizando cilindros de 2 mm de diâmetro, as propriedades mecânicas desse novo sistema foram avaliadas por teste de compressão. Valores de resistência à fratura acima de 4000 MPa foram observados para a maioria das composições, o que torna essa liga promissora para aplicações estruturais em áreas como a microengenharia [26].

Pós da liga $[(\text{Fe}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$ foram produzidos pelo processo de atomização por impulso [27]. Por meio da caracterização por microscopia óptica, determinou-se o diâmetro máximo de partícula que resultava em pós totalmente vítreos. Em seguida, aplicando um modelo matemático para resfriamento de uma gota, foi determinado que a taxa de resfriamento crítica da referida liga é de 5000 K/s. Em um outro estudo, pós de uma composição parecida, $[(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$, foram produzidos utilizando a técnica

Pulsated Orifice Ejection Method (POEM) [28]. Este método permite produzir pós esféricos com aproximadamente o mesmo tamanho e que foram submetidos a taxas de resfriamento similar. Usando um modelo de solidificação sob condições newtonianas de resfriamento foi estimado que R_c está no intervalo de 700 a 1100 K/s. Portanto, é esperado que a taxa de resfriamento crítica da liga do presente estudo seja da ordem de 10^2 - 10^3 K/s.

Mathur *et al.* [29] mostraram que 55% das gotas, num equipamento de conformação por spray, solidificam durante o voo com uma taxa de resfriamento da ordem de 10^4 K/s. Este valor foi obtido utilizando uma relação entre o espaçamento dendrítico secundário e o tempo de solidificação local. Um resultado semelhante foi reportado por Triveño *et al.* [30], os quais estimaram que a taxa de resfriamento atingida por pós de uma liga de alumínio A380 produzidos pelo equipamento de conformação por spray do DEMa/UFSCar é da ordem de 10^3 e 10^5 K/s para partículas com diâmetros de 225 e 16 μm , respectivamente.

C. Suryanarayana e Inoue [10] compilaram os dados de 295 ligas vítreas à base de Fe reportados de, aproximadamente, 1998 até o ano de 2013. A partir dos dados de espessura máxima obtida para cada composição foi possível construir o gráfico de pizza apresentado na Figura 3.4. Como pode ser observado, a espessura máxima obtida para maioria das ligas é inferior a 3 mm, o que demonstra que a liga da presente pesquisa possui uma excelente TFA entre as ligas à base de ferro.

Durante a solidificação de um metal, impurezas podem atuar como substrato e favorecer a nucleação heterogênea, bem como modificar a composição nominal da liga que se está trabalhando. Em razão disso, normalmente, elementos de alta pureza e uma atmosfera inerte são utilizados para produção de ligas vítreas. Alguns sistemas, por exemplo, à base de Zr, são muito sensíveis à presença de impurezas [31, 32]. Pequenas adições de oxigênio, da ordem de ppm, são prejudiciais para TFA daquelas ligas. Entretanto, vem sendo mostrado que oxigênio pode ser benéfico para TFA de ligas à base de Fe, pois aquele elemento pode desempenhar o papel de um metaloide quando dissolvido na estrutura [19, 33, 34].

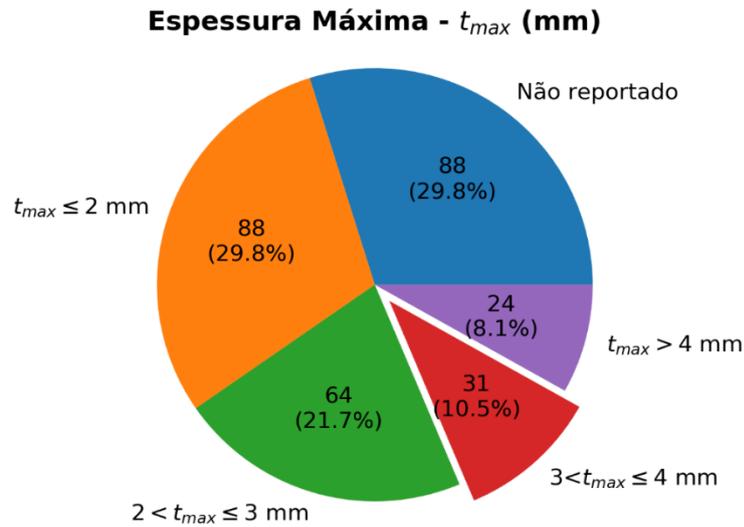


Figura 3.4: Dados referentes a espessura máxima (t_{max}) das ligas à base de ferro compiladas por Suryanarayana e Inoue dos anos 1998 até 2013 [10].

3.3. Consolidação no Intervalo de Temperatura de Líquido Super-Resfriado

A deformação das ligas vítreas é extremamente dependente da temperatura (T), da tensão de cisalhamento (τ) e da taxa de cisalhamento aplicada ($\dot{\gamma}$). O modo de deformação pode ser classificado em dois tipos: (1) não homogêneo e (2) homogêneo [18].

O primeiro modo é, normalmente, observado em baixas temperaturas. Ele é caracterizado pela concentração da maior parte da deformação em poucas bandas de cisalhamento de espessura nanométrica e pela fratura repentina do material, sem apreciável deformação plástica [1].

Por outro lado, a deformação é considerada como homogênea em altas temperaturas e baixas taxas de deformação. Nesse caso, o metal apresenta um comportamento viscoso no qual a deformação é distribuída continuamente entre os diferentes elementos de volume dentro do material, resultando em uma significativa plasticidade [1].

A influência de T , τ e $\dot{\gamma}$ pode ser visualizada por meio de mapas de deformação, conforme aquele criado para a liga $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ [35] e mostrado na Figura 3.5.

A conformação das ligas vítreas deve ocorrer no campo de deformação homogênea do material e idealmente acima de T_g , devido à diminuição da viscosidade e conseqüente redução da tensão necessária para deformá-lo. Entretanto, a temperatura de processamento não deve ser superior a T_x , para evitar o drástico aumento da força que deve ser aplicada à medida que a cristalização ocorre.

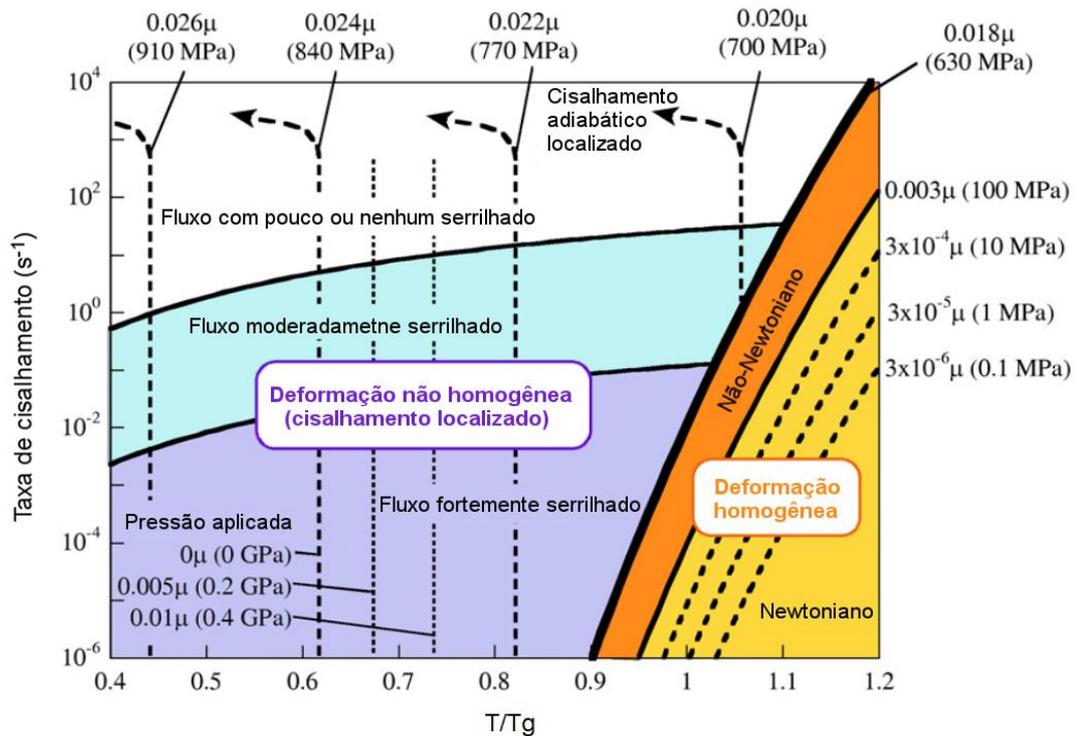


Figura 3.5: Mapas de deformação para a liga $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ em função da temperatura, tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. Adaptada da referência [35].

No modo de deformação homogêneo, as ligas vítreas podem seguir regimes Newtonianos ou não-Newtonianos. Para altas taxas de cisalhamento, nota-se um comportamento não-newtoniano, onde há a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Dessa forma, a relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento não será linear. Por outro lado, no comportamento Newtoniano, a viscosidade do material (η) permanece constante para uma dada temperatura, independentemente da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, e a tensão

necessária para cisalhar o material (τ) varia de maneira linear com $\dot{\gamma}$, sendo esse comportamento descrito pela Equação 3.1 [36].

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.1)$$

Um material, quando solicitado mecanicamente no regime elástico, apresenta uma resposta independente do tempo e representada pela Equação 3.2, onde μ é o módulo de cisalhamento do material e γ é a deformação por cisalhamento.

$$\tau = \mu \gamma \quad (3.2)$$

A partir das Equações 3.1 e 3.2, uma correspondência fenomenológica foi proposta para passar de uma solução elástica para uma solução viscosa, na qual as constantes elásticas nas equações elásticas são substituídas por um operador dependente do tempo [36]. Fundamentado nessa teoria, determinou-se que a viscosidade elongacional é três vezes maior que a viscosidade de cisalhamento e o comportamento do material sob esforço uniaxial pode ser representado pela Equação 3.3:

$$\sigma = 3\eta \dot{\epsilon} \quad (3.3)$$

onde σ é a tensão uniaxial e $\dot{\epsilon}$ é a taxa de deformação uniaxial aplicada. Desse modo, a Equação 3.3 permite estimar o valor de η das ligas vítreas por meio de ensaios de tração [37].

Yavari *et al.* [38] utilizaram as propriedades intrínsecas das ligas vítreas, a saber, elevada resistividade elétrica e o largo fluxo viscoso quando aquecidas no intervalo ΔT_x , para unir duas barras vítreas da liga $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ por um processo de conformação eletromecânica. As duas barras foram pressionadas uma contra a outra com uma pressão de 200 MPa e uma densidade de corrente de 10^4 A/cm^2 foi aplicada entre elas por meio de dois eletrodos de cobre. Essa corrente foi suficiente para aquecer os objetos rapidamente por efeito Joule até o intervalo de líquido super-resfriado e permitir que eles fossem deformados de modo homogêneo. A Figura 3.6 mostra as barras após o processo descrito.

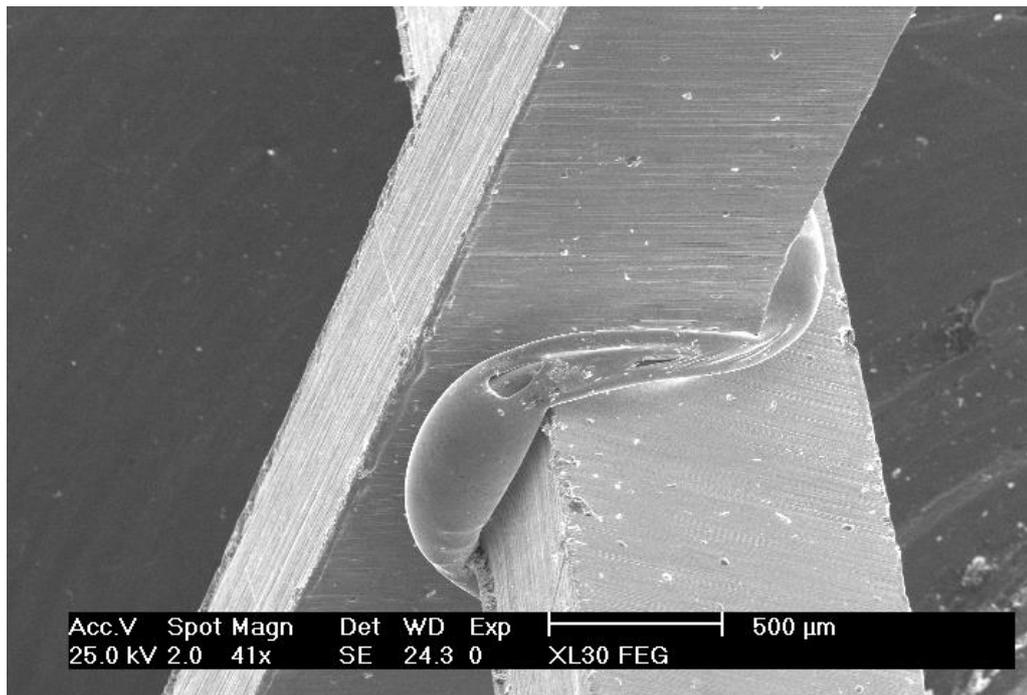


Figura 3.6: União de barras da liga Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ por um processo de conformação eletromecânica [38].

Desde a descoberta das ligas amorfas, diversas técnicas de consolidação de pós ou fitas vêm sendo estudadas com o intuito de obter peças maciças com estrutura não cristalina [39–42]. Com a descoberta das ligas vítreas, isso abriu espaço para que o processamento ocorresse na janela de líquido super-resfriado. A Tabela 3.3 apresenta algumas ligas vítreas, seus parâmetros térmicos e algumas das principais técnicas utilizadas até o momento para produzir consolidados com estrutura amorfa.

Tabela 3.3: Compilação de dados de ligas vítreas, seus parâmetros térmicos e técnicas utilizadas para produzir consolidados com estrutura amorfa.

No	Composição (% at.)	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT _x (°C)	Matéria prima (processo utilizado para produção)	Técnica de Consolidação	Referência
1	Cu ₄₆ Zr ₄₂ Al ₇ Y ₅	390	467	77	Fitas/Pós (Fitas+Mechanical Milling)	Extrusão	[43]
2	Cu ₅₄ Ni ₆ Zr ₂₂ Ti ₁₈	439	492	53	Pós (Atomização)	Extrusão	[44]
3	Fe ₆₇ Co _{9.5} Nd ₃ Dy _{0.5} B ₂₀	546	590	44	Pós (Fitas+Mechanical Milling)	Extrusão	[45]
4	Cu ₄₇ Ti ₃₄ Zr ₁₁ Ni ₈	415	470	55	Pós (Atomização)	Extrusão	[46]
5	Ni ₅₉ Zr ₂₀ Ti ₁₆ Si ₂ Sn ₃	542	605	63	Pós (Atomização)	Extrusão	[47]
6	Zr ₆₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₁₅	379	462	83	Pós (Atomização)	Extrusão	[48–51]
7	Cu ₃₆ Ti ₃₄ Zr ₂₂ Ni ₈	447	495	48	Pós (Mechanical Milling)	Extrusão	[52]
8	Co ₄₀ Fe ₂₂ Nb ₈ B ₃₀	618	699	81	Pós (Atomização)	HP	[53]
9	Mg ₄₅ Y ₁₅ Cu ₄₀	183	218	35	Pós (Mechanical Alloying)	HP	[54]

10	Zr ₅₀ Cu ₅₀	432	466	34	Pós Fitas+Mechanical Milling	HP	[55]
11	Ti ₆₀ Al ₁₅ Cu ₁₀ W ₁₀ Ni ₅	460	531	71	Pós Mechanical Alloying	HP	[56]
12	Al ₇₅ Ni ₁₀ Ti ₁₀ Zr ₅	458	508	50	Pós Mechanical Alloying	HP	[57]
13	Fe ₆₇ Co _{9.5} Nd ₃ Dy _{0.5} B ₂₀	536	584	48	Pós Fitas+Mechanical Milling	HP	[58]
14	Cu ₅₀ Zr ₄₀ Ti ₁₀	356	420	64	Pós (Atomização)	HP	[59]
15	Zr ₅₂ Al ₆ Ni ₈ Cu ₁₄ W ₂₀	512	579	67	Pós Mechanical Alloying	HP	[60]
16	Co ₄₀ Fe ₂₂ Ta ₈ B ₃₀	620	694	74	Pós Fitas+Mechanical Milling	HP	[61]
17	Fe ₇₂ Si _{9.6} B _{14.4} Nb ₄	555	590	35	Pós (Atomização)	HP	[62]
18	Cu ₅₄ Ni ₆ Zr ₂₂ Ti ₁₈	439	492	53	Pós (Atomização)	SPS	[63]
19	Ti ₅₀ Cu ₂₅ Ni ₂₀ Sn ₅	436	476	40	Pós Mechanical Alloying	SPS	[64]
20	[(Fe _{0.5} Co _{0.5}) _{0.75} Si _{0.05} B _{0.2}] ₉₆ Nb ₄	534	582	48	Pós (Atomização)	SPS	[65]
21	Fe ₆₅ Co ₁₀ Ga ₅ P ₁₂ C ₄ B ₄	450	-	-	Pós (Atomização)	SPS	[66]

22	$Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$	148	202	54	Pós Atomização e Mechanical Milling	SPS	[67]
23	$Fe_{67}Co_{9.5}Nd_3Dy_{0.5}B_{20}$	533	581	48	Pós Fitas+Mechanical Milling	SPS	[68]
24	$Fe_{70}Al_5Ga_2P_{9.65}C_{5.75}B_{4.6}Si_3$	-	-	60	Pós Fitas+Mechanical Milling	SPS	[69]
25	$Ti_{58}Cu_{22}Ni_{12}Al_8$	454	-	-	Pós Mechanical Alloying	SPS	[70]
26	$(Ti_{58}Cu_{22}Ni_{12}Al_8)_{70}W_{30}$	464	-	-	Pós Mechanical Alloying	SPS	[71]
27	$(Fe_{0.72}B_{0.24}Nb_{0.04})_{95.5}Y_{4.5}$	600	707	107	Pós (Atomização)	SPS	[72]
28	$Co_{65}Ti_{20}W_{15}$	513	605	92	Pós Mechanical Alloying	SPS	[73]
29	$Al_{86}Ni_8Y_6$	222	259	37	Pós Mechanical Alloying	SPS	[74]
30	$Ni_{52.5}Nb_{10}Zr_{15}Ti_{15}Pt_{7.5}$	548	631	83	Pós (Atomização)	SPS	[73]
31	$Ni_{69}Cr_7Fe_{2.5}Si_8B_{13.5}$	443	464	21	Fitas <i>Melt Spinning</i>	HIP	[74]
32	$Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_5$	-	631	-	Pós Mechanical Alloying/Fitas+Mechanical Milling	HIP	[75]

33	$\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$	439	492	53	Pós (Atomização)	Laminação	[76, 77]
34	$\text{Al}_{89}\text{Gd}_7\text{Ni}_3\text{Fe}_1$	285	307	22	-	ECAE	[78]
35	$\text{Zr}_{58.5}\text{Nb}_{2.8}\text{Cu}_{15.6}\text{Ni}_{12.8}\text{Al}_{10.3}$	398	460	62	Pós (Atomização)	ECAE	[79]
36	$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{32}\text{Zr}_{12}\text{Ni}_5\text{Si}_1$	154	207	53	Pós (Atomização)	ECAE	[80]
37	$\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_{22}\text{Al}_4\text{Sn}_6$	432	498	66	Pós (Mechanical Milling)	ECAE	[81]

Legenda:

HP: Prensagem a Quente (*Hot Pressing*)

SPS: Sinterização por Plasma Pulsado (*Spark Plasma Sintering*)

HIP: Prensagem Isostática (*High Isostatic Pressure*)

ECAE: Extrusão em Canal Angular (*Equal Channel Angular Extrusion*)

Ao utilizar o largo fluxo viscoso e difusividade atômica no estado de líquido super-resfriado das ligas vítreas é esperado que um sólido maciço seja produzido a partir de pós ou fitas amorfas por processos de consolidação. Entretanto, produzir consolidados com o mesmo limite de resistência das fitas obtidas por *melt spinning* ou cilindros produzidos por fundição em molde de cobre constitui um dos maiores desafios dos processos. Isso porque a densidade e o estado de ligação existente entre os pós ou fitas exercem forte influência naquela propriedade. Embora a obtenção de um material com alta densidade seja relativamente fácil, é difícil atingir um forte estado de ligação entre as partículas de pós ou fitas [50]. Este fato leva a hipótese de que a região entre os pós consolidados se desvia do estado amorfo, o que, conseqüentemente, pode comprometer a ligação entre as partículas.

Um dos principais motivos reportados na literatura para não obtenção de um consolidado com uma forte ligação entre as partículas é presença de uma camada de óxido na superfície dos pós [65, 82]. Portanto, a ruptura efetiva daquela camada, provavelmente, é a chave para a produção de consolidados com estrutura amorfa e com pós fortemente ligados [83].

A temperatura de início da cristalização das ligas com estrutura amorfa, normalmente, é dependente da taxa de aquecimento, do tempo de aquecimento e da temperatura na qual o material está submetido. Ao utilizar uma taxa de aquecimento (\dot{T}) de 40 K/min, a liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ (%at.) apresentou T_g , T_x e ΔT_x de 652, 757 e 105 K, respectivamente. Porém, ao utilizar uma taxa de aquecimento de 20 K/min, apesar de T_g ter se mantido similar, T_x foi de apenas 735 K, resultando em uma redução de ΔT_x para 83 K [18].

O efeito da pressão (P) sobre a temperatura de início de cristalização foi investigada utilizando a técnica *in situ* de difração de raios-x com radiação síncrotron [84–87]. Amostras foram submetidas a altas pressões e a altas temperaturas e os estudos apresentaram resultados distintos a depender da composição utilizada. Para as ligas $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ [84] e $Zr_{48}Nb_8Cu_{14}Ni_{12}Be_{18}$ [85] foi observado que T_x aumentou com o incremento da pressão. Em outra investigação [86], o valor de T_x da liga $Al_{89}La_6Ni_5$ inicialmente diminuiu com o aumento de P e, em seguida, aumentou para maiores valores de pressão. Jiang

et al. [87] observaram que para a liga $\text{Fe}_{72}\text{P}_{11}\text{C}_6\text{Al}_5\text{B}_4\text{Ga}_2$ T_x aumenta com o aumento de P no intervalo entre 0 e 2,4 GPa, enquanto um mínimo de T_x é detectado entre 2,4 e 3.9 GPa. Com um aumento adicional da pressão, T_x se torna independente de P .

3.4. O Processo de Extrusão

O processo de extrusão consiste, basicamente, na aplicação de uma pressão elevada sobre o material a ser extrudado, de modo que ele seja forçado a passar através do orifício de uma matriz [88]. Durante o processo, um estado de tensões compressivas é criado dentro do material, o que permite que largas deformações sejam alcançadas com um baixo risco de formação de trincas [89].

Existem dois tipos fundamentais de extrusão, os quais são denominados de extrusão direta e extrusão indireta. No primeiro caso, o tarugo é colocado dentro de um container e pressionado contra a matriz por meio de um bloco falso (*dummy block*), o qual é empurrado por um punção. Por outro lado, na extrusão indireta, emprega-se um punção vazado que pressiona a matriz contra o metal a ser extrudado e este sai da matriz em sentido oposto ao movimento do punção [88]. Os dois processos são apresentados na Figura 3.7: extrusão direta (a) e extrusão indireta (b).

Curvas típicas de pressão de extrusão versus deslocamento do punção são apresentadas na Figura 3.8. Inicialmente, a pressão aumenta linearmente com o deslocamento do punção à medida que o tarugo preenche o container. Isto é seguido por um acréscimo adicional na pressão até que seja atingido um valor máximo, a partir do qual o material começa a fluir através da matriz. Na sequência, no caso da extrusão direta, a pressão diminui conforme o punção se desloca, pois à medida que a área de contato entre o tarugo e o container diminui, o atrito decresce. Por outro lado, na extrusão indireta, a pressão se mantém aproximadamente constante a partir do momento que o material começa a fluir pela matriz, visto que não há movimento relativo entre o tarugo e o container. No final do processo, pode ocorrer uma elevação da pressão em ambos os casos, pois o material residual deve fluir radialmente na direção da abertura da matriz [90, 91].

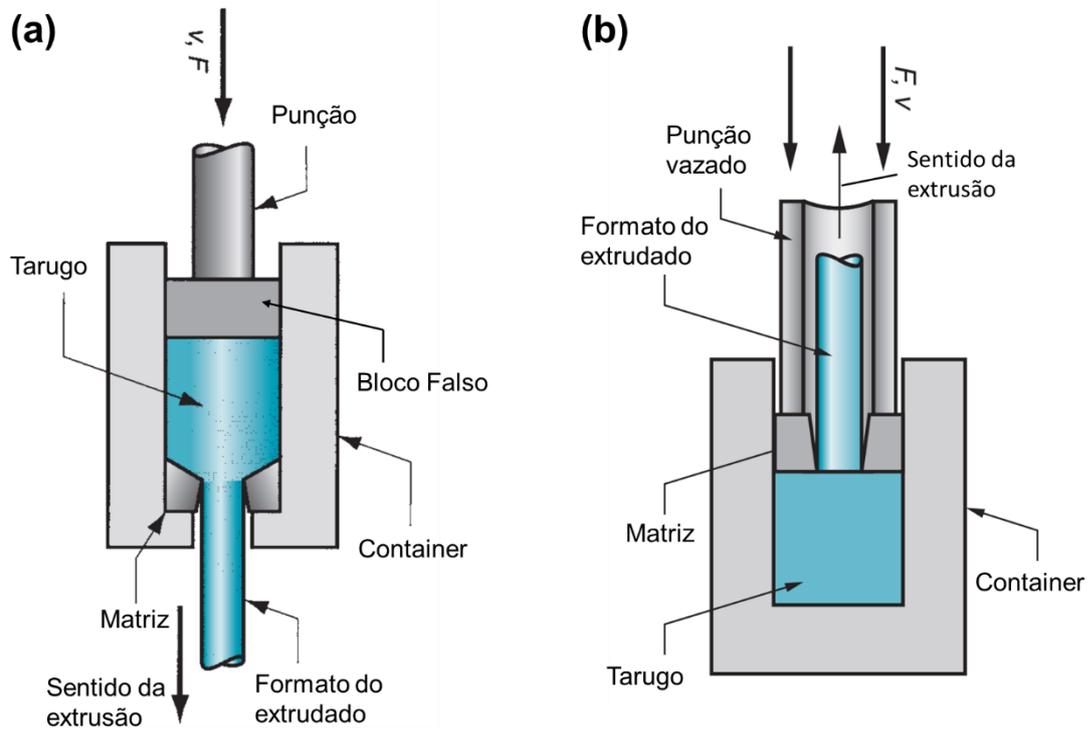


Figura 3.7: Ilustração do processo de extrusão (a) direta e (b) indireta. Adaptada da referência [90].

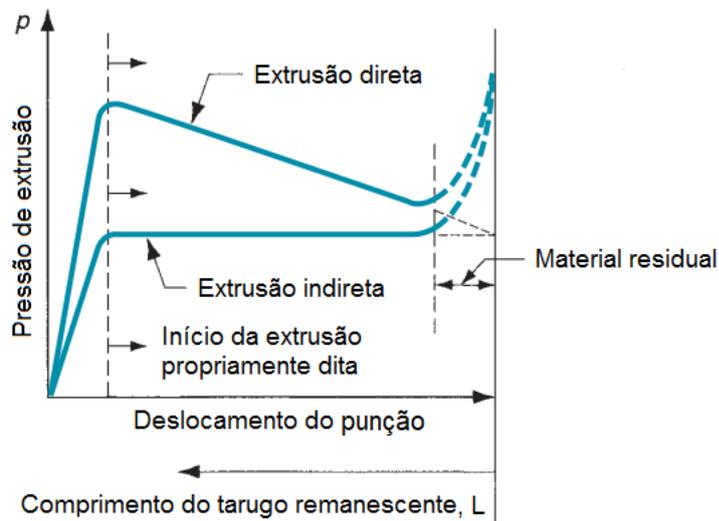


Figura 3.8: Variação da pressão em função do deslocamento da punção para os processos de extrusão direta e extrusão indireta. Adaptada da referência [90]

Como para maioria dos metais a resistência à deformação é menor em altas temperaturas, normalmente, a extrusão é realizada a quente. Entretanto, o trabalho em altas temperaturas apresenta alguns inconvenientes, por exemplo, a oxidação do tarugo e das ferramentas de extrusão, bem como a necessidade de se utilizar materiais especiais resistentes a elevadas temperaturas. Assim, para o processamento por extrusão a quente, utiliza-se a menor temperatura na qual o metal possua uma plasticidade adequada [92].

Além da temperatura, outros parâmetros do processo devem ser considerados, como a razão de extrusão, a velocidade de extrusão, a pressão de extrusão, o semiângulo da matriz e a lubrificação.

A razão de extrusão ou relação de extrusão (R_e), dada pela Equação 3.4, é definida como a razão entre a área inicial e a área final da seção transversal do tarugo que está sendo extrudado [88].

$$R_e = \frac{A_o}{A_f} \quad (3.4)$$

Outro parâmetro comumente usado é a porcentagem de redução em área, dada pela Equação 3.5, que é definida como a redução percentual de área da seção transversal do tarugo [92].

$$RA = \left(\frac{A_o - A_f}{A_o} \right) = 1 - \frac{1}{R_e} \quad (3.5)$$

A velocidade de deslocamento do punção ou velocidade de extrusão é definida como V_e .

A pressão de extrusão (P_e) é definida como a força necessária para executar a extrusão dividida pela área da seção reta do container [88]. Por meio de análises teóricas, a menor pressão necessária para extrudar um tarugo através de uma matriz pode ser calculada pela Equação 3.6 [93].

$$P_e = \bar{Y}(a + b \ln R_e + cL) \quad (3.6)$$

Onde \bar{Y} é a tensão de escoamento média do material, a está relacionada ao trabalho redundante, o termo $b \ln R_e$ está relacionado ao trabalho homogêneo

da deformação e o termo cL relaciona-se ao trabalho necessário para superar o atrito, sendo L o comprimento do tarugo.

Devido à dificuldade de se determinar a influência de cada um dos diferentes termos na Equação 3.6, a pressão de extrusão é frequentemente descrita pela Equação empírica 3.7, onde o coeficiente K é uma variável que engloba a tensão de escoamento, o atrito e a deformação heterogênea [91].

$$P_e = K \ln R_e \quad (3.7)$$

Maiores velocidades e razões de extrusão demandam pressões de extrusão mais elevadas, além de aumentar o aquecimento durante a deformação. Isto ocorre pois, na deformação plástica, parte da energia empregada é dissipada na forma de calor. Esse aquecimento pode trazer inconvenientes, tal como a fragilidade a quente. A velocidade de extrusão e a temperatura adequadas são geralmente determinadas experimentalmente [92].

Ao diminuir o semiângulo (α) da matriz de extrusão, representado na Figura 3.9 (a), aumenta-se a homogeneidade da deformação e a pressão de extrusão decresce. Porém, à medida que o ângulo da matriz é reduzido, o efeito do atrito aumenta e, a partir de um certo valor, começa a se tornar predominante, o que resulta num aumento da força necessária para executar a extrusão. Portanto, o semiângulo ótimo de extrusão será um compromisso entre o elevado atrito para pequenos ângulos e o alto trabalho redundante dos altos ângulos, conforme ilustrado na Figura 3.9 (b). O valor ótimo desse parâmetro é difícil de ser determinado, pois depende de outros fatores operacionais, como a temperatura e a lubrificação. Para maioria das operações de extrusão, o semiângulo ótimo fica em torno de 45° a 60° [90, 92, 94].

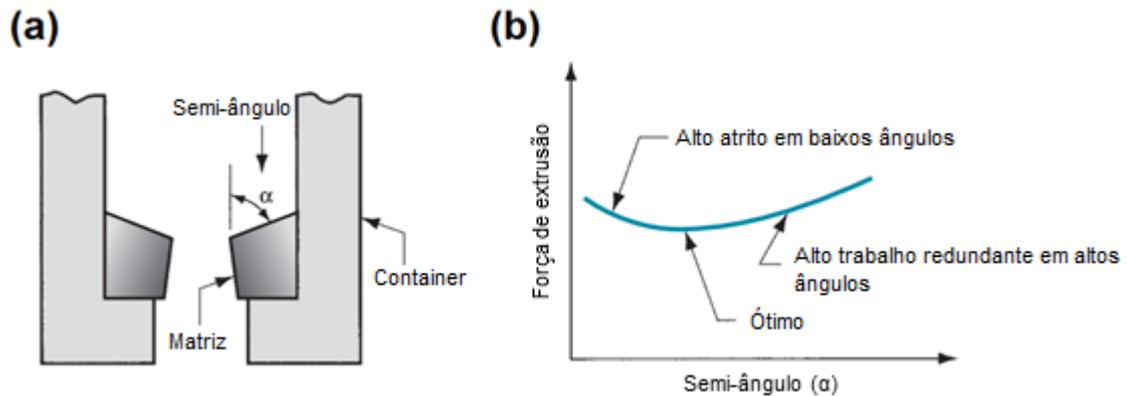


Figura 3.9: (a) Representação esquemática do semiângulo (α) de extrusão e (b) influência do semiângulo de extrusão na pressão de extrusão. Adaptada da referência [90].

A taxa de deformação no processo de extrusão é variável ao longo da distância radial do tarugo e sua determinação é extremamente complexa. Devido à essa dificuldade, define-se uma taxa de deformação média, a qual é dada pela Equação 3.8 [92], onde D e d são os diâmetros inicial e final do tarugo, respectivamente.

$$\dot{\epsilon} = \frac{6 \tan \alpha V_e D^2 \ln R_e}{(D^3 - d^3)} \quad (3.8)$$

Um lubrificante efetivo para a extrusão deve ter uma resistência ao cisalhamento baixa, ser estável (não degradável) e possuir elevado ponto de fusão de modo a evitar sua decomposição em temperaturas elevadas [92]. O lubrificante deve ser, portanto, selecionado em função da temperatura de trabalho [95]. A Tabela 3.4 resume alguns dos lubrificantes comumente utilizados na extrusão.

A extrusão de pós metálicos é um tipo especial de extrusão de metais. Essa é uma rota interessante para metais que são dificilmente processados por fundição [94, 96].

Tabela 3.4: Lubrificantes sugeridos para extrusão baseados na temperatura de processamento [95].

Lubrificantes para Extrusão	
Baixas Temperaturas ($T < 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Altas Temperaturas ($T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Graxas; grafite; MoS_2 ; mica; talco, bentonita; betume; etc.	Vidros (processo <i>Ugine-Sejournet</i>) e pós de rochas à base de feldspato

Durante esse processo, as partículas são deformadas plasticamente na direção de extrusão e a área superficial delas aumenta. Óxidos e outros filmes na superfície dos pós se quebram e formam novas superfícies reativas que são ligadas por soldagem sob pressão (*pressure welding*) [89]. Apesar da densificação dos pós ser praticamente completada antes do início do fluxo do material através da matriz, as partículas permanecem fracamente ligadas. Entretanto, ao atravessar a matriz de extrusão e ser submetido a um nível adequado de cisalhamento e compressão, um forte estado de ligação entre as partículas é alcançado, permitindo fabricar peças com resistência mecânica similar àquelas produzidas por processos convencionais [91].

Existem três formas principais de ser efetuada a extrusão de pós-metálicos. A primeira, consiste em colocar os pós diretamente sobre a matriz, conforme representada na Figura 3.10 (a). No segundo método, Figura 3.10 (b), o pó é previamente compactado, formando um aglomerado à verde e, na sequência, é extrudado. Na última forma, apresentada na Figura 3.10 (c), é empregada uma cápsula de proteção que, além de promover o isolamento do pó com a atmosfera, atua como lubrificante durante a extrusão [94].

Na prática, uma contrapressão ou resistência a extrusão deve ser fornecida inicialmente para auxiliar a densificação dos pós antes do material começar a ser extrudado. Para tanto, um bloco ou uma ponteira (sólido com formato cônico) deve ser colocado à frente do tarugo. A extrusão de aglomerados a verde sem utilizar esse procedimento pode resultar em trincas superficiais grosseiras [91, 97].

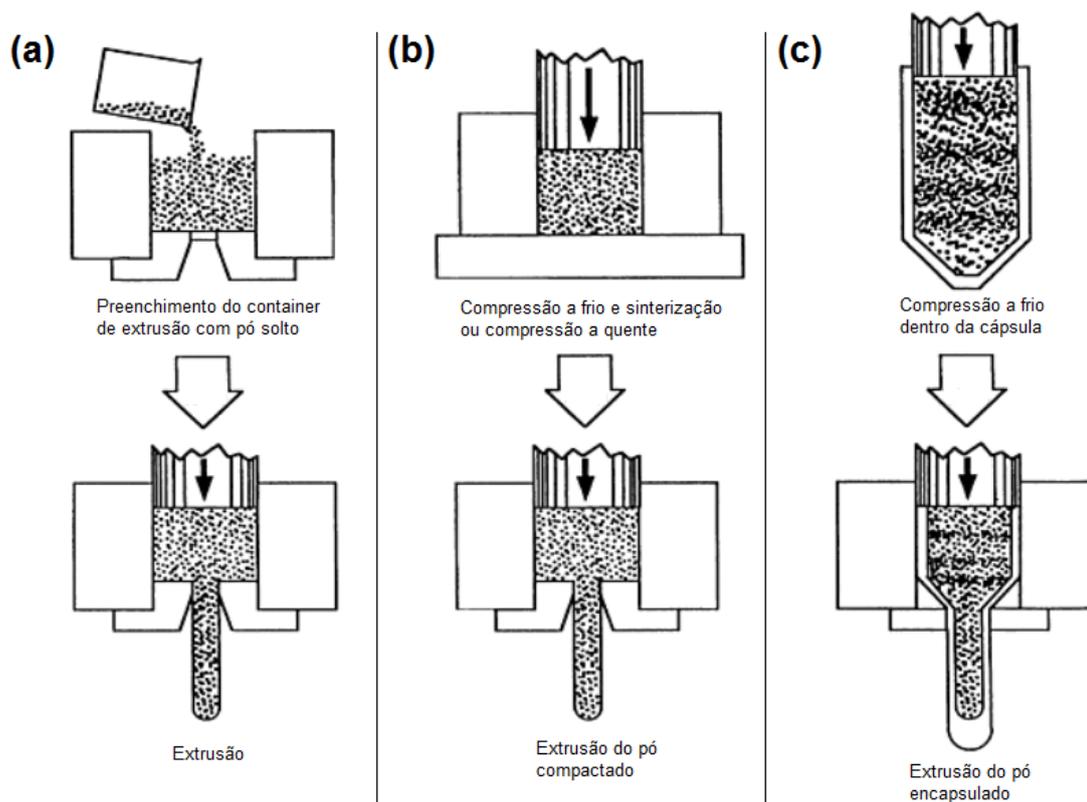


Figura 3.10: Representação esquemática da extrusão para (a) pós soltos, (b) pós pré-compactados e (c) pós encapsulados. Adaptada da referência [94].

Quando empregada aquela última forma de extrusão, normalmente, o pó metálico é previamente compactado dentro da cápsula, Figura 3.11 (a), desgaseificado a vácuo, se possível em temperaturas elevadas para eliminar a umidade e espécies gasosas adsorvidas na superfície das partículas, Figura 3.11 (b), e selado, Figura 3.11 (c), antes de iniciar a extrusão. Quando a pureza deve ser mantida, a evacuação e vedação é um passo essencial [94].

Alguns fatores devem ser analisados antes da escolha do material da cápsula, por exemplo, a temperatura de extrusão, a reatividade com o material a ser processado, assim como o custo referente ao material e ao processamento para confecção desse invólucro.

Para uma desgaseificação efetiva é necessário que os poros do aglomerado a verde estejam interconectados e, portanto, a densidade do compactado a frio é um importante parâmetro a ser considerado. Uma densidade teórica de 75% geralmente satisfaz essa condição [98].

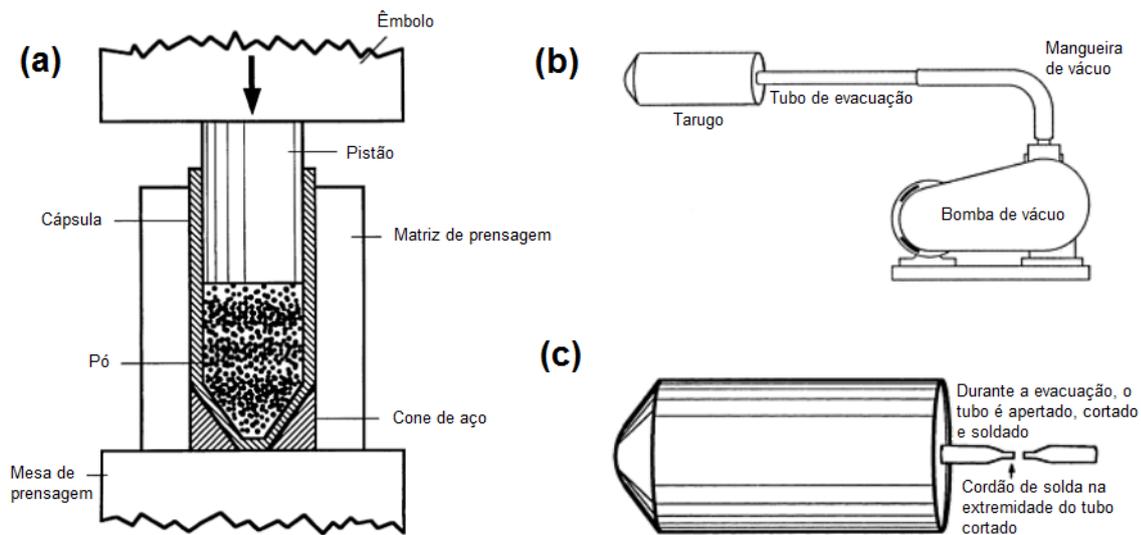


Figura 3.11: Representação esquemática da (a) pré-compactação de pós dentro da cápsula (b) desgaseificação a vácuo e (c) selagem do tarugo. Adaptada da referência [94]

A grande desvantagem dessa técnica é que o material da cápsula irá permanecer na superfície do produto extrudado e poderá ser de difícil remoção, seja por usinagem ou decapagem. Ademais, se a resistência mecânica do pó e do material de encapsulamento forem muito diferentes ou se a espessura da cápsula for muito fina, existe o risco de formação de dobras durante a extrusão [94].

Para extrusão de pós, uma consideração importante é a natureza do fluxo do material através da matriz [94]. Conforme mostrado na Figura 3.12, ao utilizar matrizes com face plana ($\alpha = 90^\circ$), uma zona morta se forma no canto inferior do container, logo antes do canal de extrusão, e o metal escoava internamente para formar o seu próprio ângulo de extrusão. À medida que o semiângulo diminui, o fluxo se torna mais homogêneo, resultando em linhas de fluxo menos pronunciadas. Matrizes cônicas são utilizados para a extrusão de pó para evitar a formação de uma zona morta, assim como a turbulência e o alto cisalhamento associados as matrizes retas.

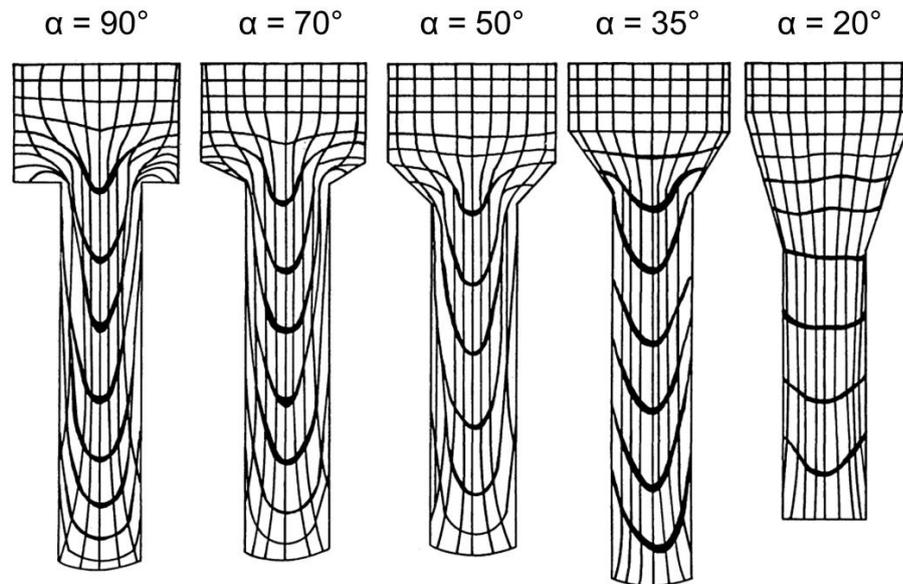


Figura 3.12: Linhas de fluxo de extrusão para matrizes com diferentes semiângulos de extrusão (α). Adaptada da referência [94].

Curvas de pressão *versus* deslocamento do punção para extrusão de um tarugo fundido (B) e de pós de mesma composição química (A e C), previamente compactados a frio, são apresentadas na Figura 3.13. Enquanto a pressão aumenta linearmente à medida que o tarugo fundido preenche o container, um comportamento não linear e mais gradual é observado na extrusão de pós [99].

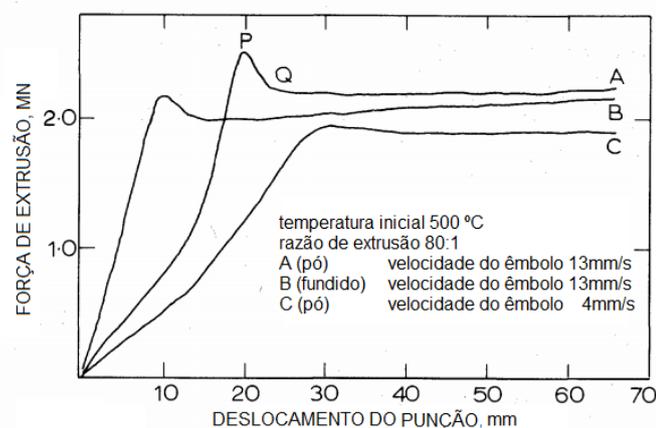


Figura 3.13: Força de extrusão em função do deslocamento do punção para extrusão de um tarugo fundido (curva B) e de pós (curvas A e C). Adaptada da referência [99].

3.5. Extrusão a Quente de Pós Metálicos Vítreos

A extrusão a quente como método de consolidação de metais amorfos foi proposta em 1980 [39]. Neste trabalho, ao se investigar técnicas de prensagem a quente e extrusão a quente, foi verificado que um estado de ligação satisfatório entre fitas amorfas produzidas por *melt spinning* não ocorre sem a presença de uma componente de tensão cisalhante. Nesse sentido, melhores resultados foram obtidos para aqueles materiais produzidos por extrusão a quente.

Ao tentar extrudar pós da liga vítrea $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ produzidos por moagem de alta energia, Medeiros [52] observou que o encapsulamento dos pós é um requisito essencial para diminuição do atrito entre a matriz e as partículas e consequente extrusão do material.

Kawamura *et al.* [39] usaram uma matriz com semiângulo de 90° para extrudar pós das ligas $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ e $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{Mo}_2\text{B}_{12}\text{Si}_{12}$ e notaram que a ligação entre as partículas no consolidado era maior na parte periférica do que na região central. Os autores concluíram que isso era decorrente da maior deformação cisalhante experimentada na primeira região durante o processo de consolidação. Assim sendo, um método de extrusão a quente no qual envolve inserir um núcleo dentro da cápsula contendo o pó amorfo foi proposto. Essa nova técnica se mostrou eficiente para obter, além de um produto com estrutura amorfa e com forte ligação entre as partículas, um material com densidade relativa de 99.9% comparada com aquela da fita produzida por *melt spinning*. A Figura 3.14 apresenta os dois tipos de cápsulas utilizadas nesse trabalho: cápsula comum (A) e cápsula contendo um núcleo (B).

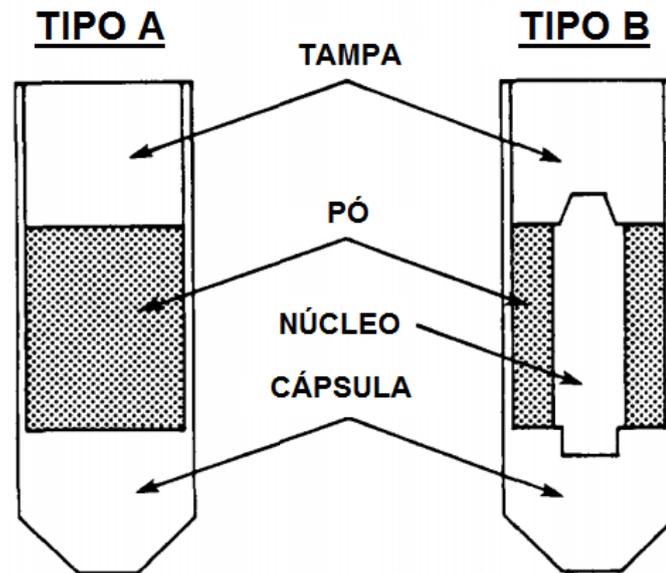


Figura 3.14: Representação esquemática de uma cápsula comum (tipo A) e de uma cápsula contendo um núcleo (tipo B) proposta por Kawamura para extrusão das ligas $Fe_{78}B_{13}Si_9$ e $Co_{69}Fe_4Ni_1Mo_2B_{12}Si_{12}$. Adaptada da referência [100].

Como mencionado no subcapítulo 3.3 (Consolidação no Intervalo de Líquido Super-Resfriado), pesquisadores reportaram que as propriedades mecânicas dos consolidados se deterioraram na presença de filmes de óxidos existentes na superfície das partículas. Com isso, um sistema fechado foi desenvolvido a fim de suprimir a formação da camada de óxido na superfície dos pós. Nesse sistema, os pós são produzidos por um atomizador a gás e coletados no interior de uma *glove box*. Dentro desse espaço, os pós são peneirados, encapsulados, pré-compactados, uma tampa contendo um tubo de exaustão é soldada a cápsula e uma válvula é acoplada a esse tubo. Na sequência, o tarugo é retirado da *glove box*, conectado a uma bomba de vácuo e, então, desgaseificado por um determinado intervalo de tempo a uma temperatura adequada para liga em trabalho. Terminado esse processo, o tubo de exaustão é apertado, selado por soldagem por pontos e a extrusão é realizada logo em seguida. Utilizando esse sistema foi possível reduzir para 1/5 (um quinto) a quantidade de oxigênio presente nos consolidados com relação àqueles obtidos pelo processo aberto, no qual ocorre o contato dos pós com oxigênio ambiente durante a etapa de preparação do tarugo, e produzir amostras com uma maior

resistência mecânica [101]. A Figura 3.15 apresenta as etapas do sistema fechado.

Pesquisadores de um outro grupo, ao extrudar pós vítreos da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$, observaram a presença de grãos nanocristalinos na interface entre partículas. Inicialmente, foi pensado que essa camada cristalina fosse proveniente de algum óxido. Entretanto, essa ideia foi descartada após uma análise detalhada da região de fronteira entre as partículas usando a técnica de *Electron Energy-Loss Spectroscopy* (EELS), a qual é altamente sensível a elementos leves, incluindo o oxigênio. Como este elemento não aparentou estar associado com a fase cristalina observada, os pesquisadores concluíram que a cristalização foi termicamente induzida. Isto é, o calor gerado pelo atrito entre duas partículas, deslizando uma sobre a outra, causou o aumento local de temperatura, o qual foi suficiente para iniciar a cristalização de uma fase rica em Zr [102].

Mudanças nas características superficiais dos pós da $\text{Al}_{90,5}\text{Ni}_7\text{Ce}_{1,5}\text{Ti}_1$, durante a etapa de desgaseificação e extrusão, usando os processos fechado e aberto, são apresentadas na Figura 3.16 (a) [103]. Ao produzir consolidados utilizando o sistema fechado, o uso de temperaturas elevadas na etapa de desgaseificação revelou-se indiferente na redução da quantidade de oxigênio. Porém, para amostras obtidas pelo processo aberto, a desgaseificação a quente se mostrou indispensável para remover a umidade adsorvida na superfície dos pós, como pode ser observado na Figura 3.16 (b).

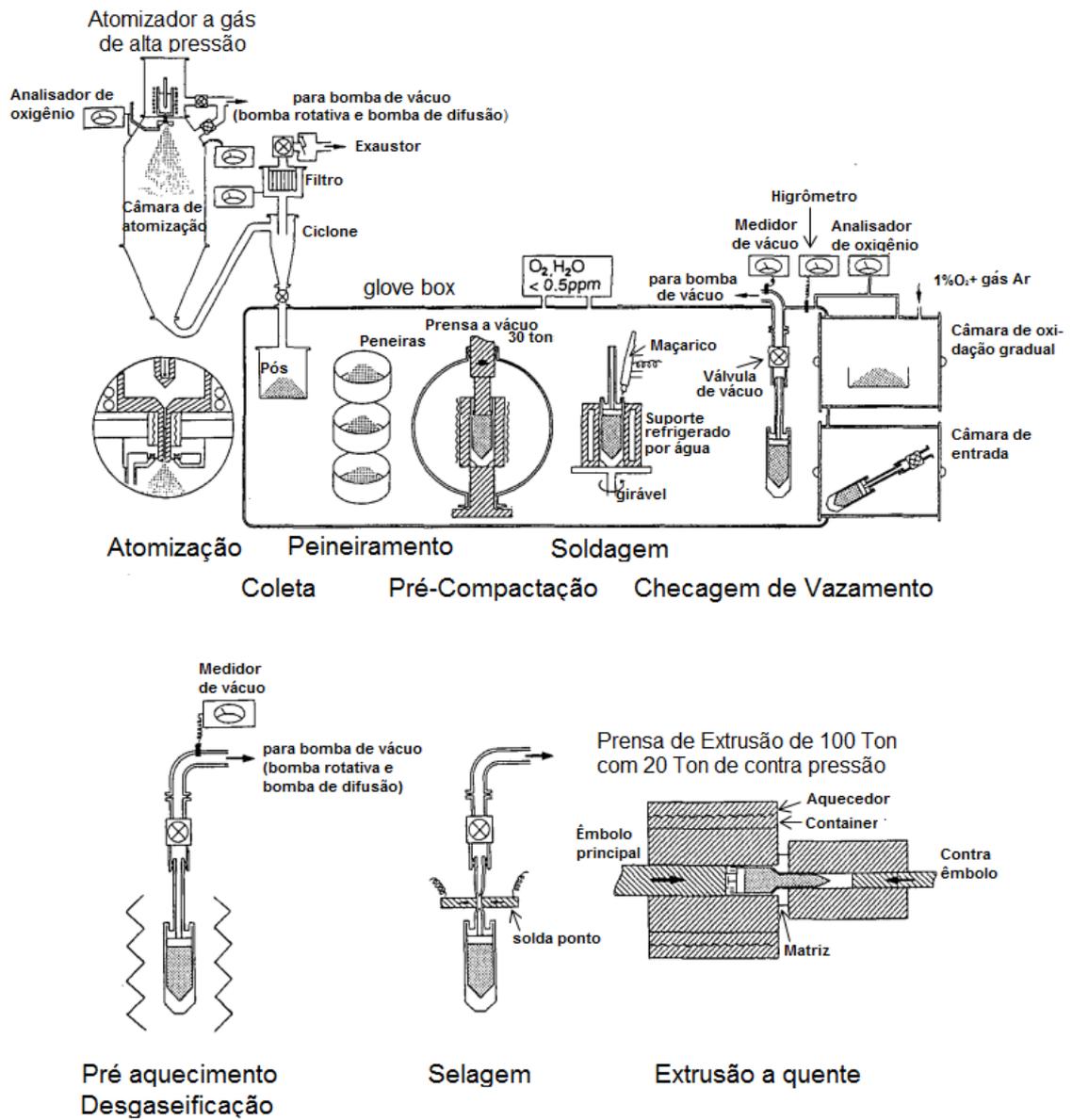


Figura 3.15: Ilustração esquemática da preparação e consolidação de pós amorfos pelo processo fechado. Adaptada da referência [101].

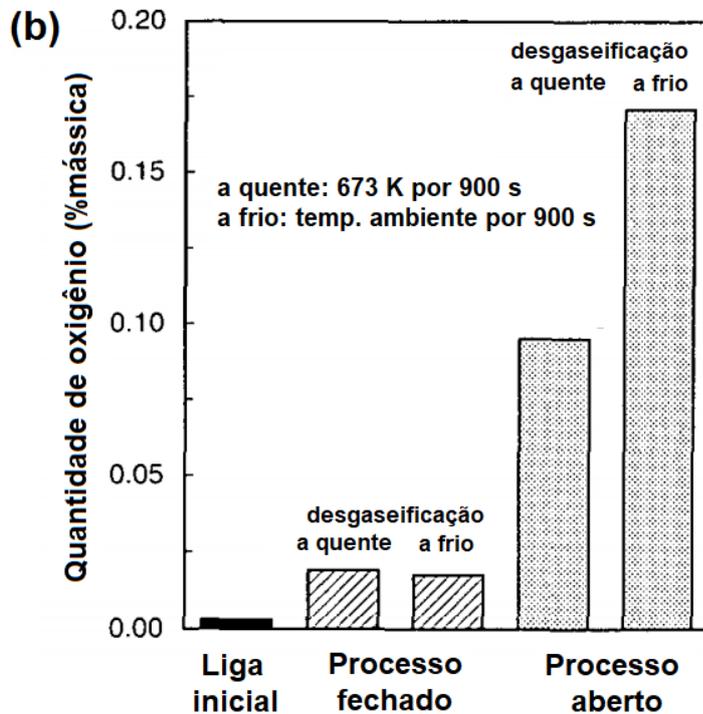
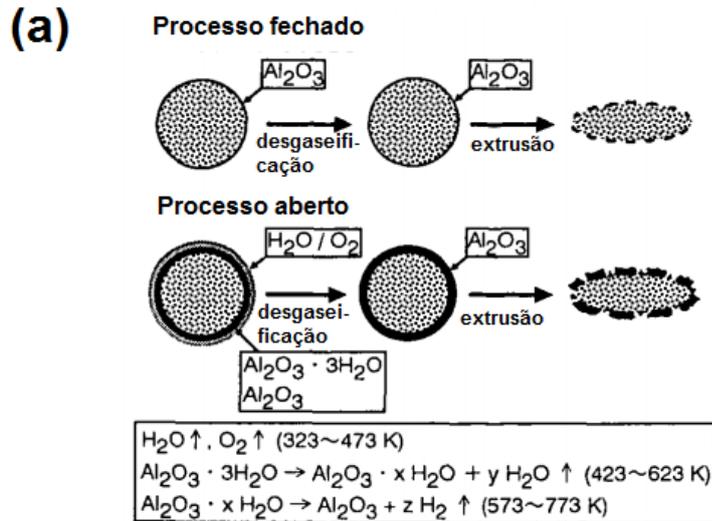


Figura 3.16: (a) Ilustração esquemática mostrando as mudanças nas características superficiais de pós da liga $\text{Al}_{90,5}\text{Ni}_7\text{Ce}_{1,5}\text{Ti}_1$ durante a desgaseificação e consolidação pelos processos fechado e aberto e (b) quantidade de oxigênio do lingote inicial e das amostras extrudadas pelos processos fechado e aberto. Adaptada da referência [103].

A densidade das amostras extrudadas é fortemente depende da pressão de extrusão, sendo esta dominada, principalmente, pela razão de extrusão,

conforme Equação 3.7. Altos valores de R_e acarreta em altos valores de P_e , o que favorece uma alta densificação das amostra [48].

Valores de razão de extrusão relativamente altos também são responsáveis por produzir uma extensiva deformação cisalhante, o que promove a quebra e distribuição dos filmes óxidos superficiais, resultando em um progresso no poder de ligação entre as partículas [104]. Destaca-se que as propriedades mecânicas e a espessura do filme óxido também podem influenciar nesse processo [51].

O aumento na temperatura do tarugo (ΔT_e) durante a extrusão, o qual é proveniente do calor gerado pela deformação, pode ser estimado pela relação empírica apresentada na Equação 3.9 [48, 104].

$$\Delta T_e = \frac{1,1 \times 10^4 V_e^{0.64} P_e}{\rho C_p} \quad (3.9)$$

onde, V_e , P_e , ρ e C_p são a velocidade do êmbolo, a pressão durante a extrusão, a densidade e o calor específico da liga, respectivamente. Destaca-se que as unidades utilizadas nessa relação são, na devida ordem, mm/s, GPa, g/cm³ e J/mol.K. Por exemplo, Biswas *et al.* [45] utilizando uma velocidade do punção de 0.2 mm/s e uma pressão de extrusão de 0,895 GPa para a liga Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀, cuja densidade e calor específico são 7.3 g/cm³ e 15 J/mol.K, respectivamente, estimaram que o incremento da temperatura durante a extrusão foi de aproximadamente 32 K.

Isso posto, a temperatura máxima durante a extrusão (T_{max}) será o somatório de ΔT_e e T_e . Conseqüentemente, para produzir consolidados com estrutura amorfa, o valor de T_{max} deve ser mantido abaixo da temperatura de cristalização da liga. Entretanto, temperaturas elevadas resultam em um aumento na difusividade atômica, o que favorece uma forte ligação entre as partículas [104]. Isso indica a importância de se utilizar condições ótimas de extrusão por meio do controle dos parâmetros R_e , V_e e T_e .

Consolidados da liga Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ foram produzidos utilizando o sistema fechado mencionado no início desta seção [50, 51]. Na sequência, a estrutura e a resistência mecânica das amostras foram avaliadas com relação

às condições de consolidação. Conforme apresentado na Figura 3.17 (a), a fase amorfa foi mantida para temperaturas de extrusão abaixo de 693 K, assim como para $T_e = 693$ K e $R_e \leq 4$ (T_g e T_x da liga é 652 e 757 K, respectivamente). Um aumento adicional tanto em R_e quanto em T_e resultou na coexistência de fases cristalina e amorfa, o que pode ter sido provocado pelo calor gerado pela deformação. Além disso, uma densidade relativa acima de 99,2% foi atingida para todas as amostras consolidadas nas condições onde a estrutura amorfa foi mantida. Por outro lado, a resistência à tração aumentou com o aumento de T_e e R_e , conforme Figura 3.17 (b), atingindo valores superiores ao de uma fita produzida por *melt spinning*. Destaca-se que $R_e = 1$ refere-se à condição de prensagem a quente. Na Figura 3.17 (a), também é apontado o valor da temperatura máxima para manutenção da ductilidade do material ($T_d = 728$ K) - flexão de 180° da fita após um período de recozimento de 60 s [48]. Acima dessa temperatura o material apresenta um comportamento frágil, sendo considerada, portanto, o limite superior de temperatura para realização do trabalho a quente [105].

Ainda nesse mesmo trabalho, novos consolidados foram produzidos pelo sistema aberto. Na Figura 3.18, é possível observar que para $T_e = 693$ K e $R_e = 4$, um consolidado com a mesma resistência à tração daquele produzido pelo sistema fechado foi obtido. Entretanto, uma diferença significativa naquela propriedade é notada para valores de $R_e < 4$ [50, 51]. Essa discrepância é explicada pelo fato de a espessura do filme de óxido na superfície das partículas obtidas pelo processo fechado ser menor, o que facilita que eles sejam quebrados mais facilmente para um mesmo nível de deformação cisalhante. Porém, para $R_e = 4$, a deformação cisalhante durante a extrusão é suficiente alta para quebrar até mesmo a camada de óxido espessa dos pós produzidos pelo sistema aberto.

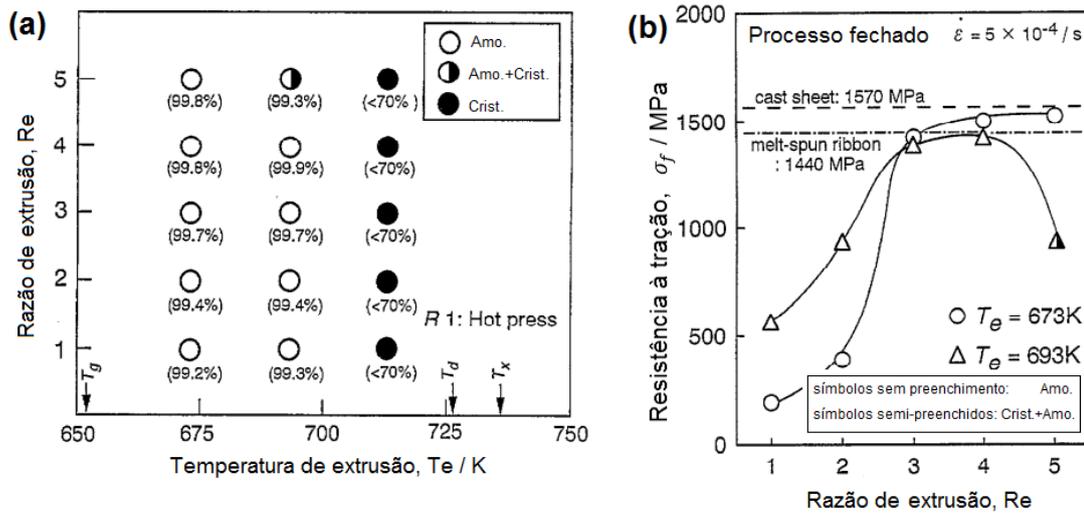


Figura 3.17: (a) Característica da estrutura obtida, assim como a densidade dos consolidados da liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ ($T_g = 652$ K, $T_x = 757$ K e $T_d = 728$ K) em função da temperatura de extrusão e da razão de extrusão utilizada e (b) variação da resistência à tração em função da razão de extrusão utilizada. Adaptada da referência [51].

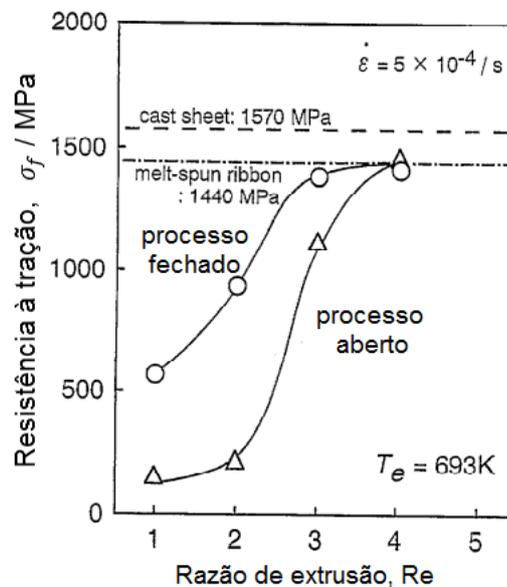


Figura 3.18: Variação da resistência à tração em função da razão de extrusão para amostras consolidadas da liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ ($T_g = 652$ K, $T_x = 757$ K e $T_d = 728$ K) utilizando os sistemas aberto e fechado. Adaptada da referência [51].

Com o objetivo de investigar o efeito do tamanho das partículas na extrusão a quente, pós da liga $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$, produzidos por atomização a gás, foram divididos nas seguintes faixas granulométricas: 33 – 45 μm , 46 – 63 μm , 64 – 90 μm e 91 – 150 μm . Foram realizadas extrusões usando essas diferentes faixas e ao analisar os corpos extrudados, nenhuma evidência de cristalização nem qualquer efeito aparente do tamanho do pó sobre a estabilidade da fase amorfa foi percebida. Entretanto, a densidade relativa, assim como a resistência à compressão aumentaram com o aumento do tamanho pó utilizado [44].

Sordelet *et al.* [46] verificaram que o nível de oxigênio em partículas mais finas são maiores do que naquelas grosseiras, o mesmo foi observado por Lee *et al.* [47] em pós da liga $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$, conforme apresentado na Figura 3.19. Os autores concluíram que o oxigênio está presente como uma camada superficial, conseqüentemente, um aumento na razão área superficial por unidade de volume irá aumentar o nível de oxigênio total.

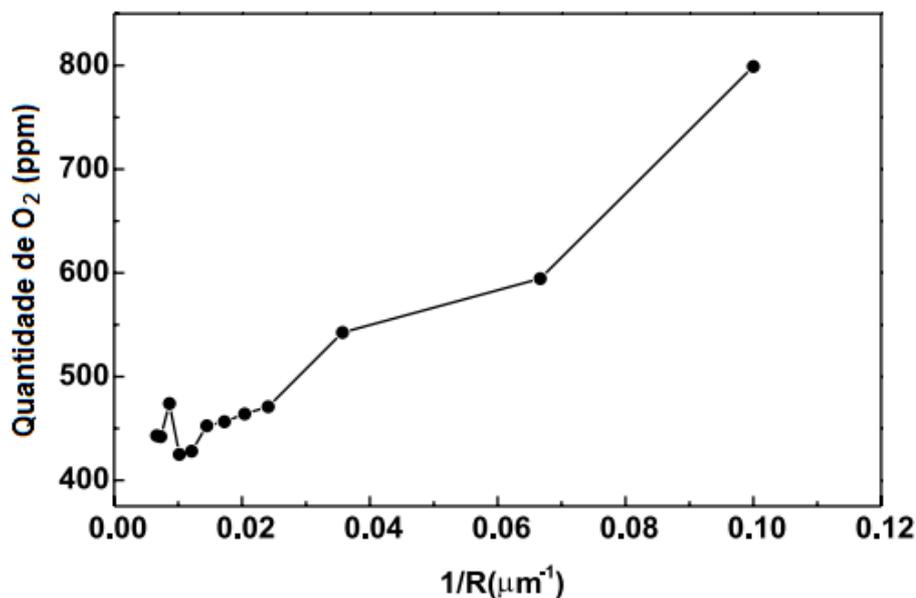


Figura 3.19: Variação do conteúdo de oxigênio em função do raio dos pós da liga $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$. Adaptada da referência [47].

Além da produção de consolidados totalmente vítreos, o processo de extrusão de pós vem sendo utilizado para produzir materiais compósitos de grande volume envolvendo nano-quasi-cristais dispersos em uma matriz vítrea

[106, 107], visto que esta estrutura pode causar um significativo aumento na resistência à tração sem detrimento da ductilidade [108, 109].

Na Figura 3.20, é possível observar a influência da precipitação de nanocristais na resistência à fratura (σ_f) sob compressão de consolidados da liga $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$ [110]. Para menores temperaturas de trabalho, onde a microestrutura permaneceu totalmente amorfa, a resistência à fratura foi de 1050 MPa. Quando nanocristais fcc-Al foram precipitados, o valor dessa propriedade se elevou ligeiramente para 1130 MPa, seguido de um decréscimo ao aumentar a quantidade de partículas precipitadas. Entretanto, σ_f voltou a crescer com a precipitação adicional de partículas Al_3Y e $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{11}\text{Y}_{15}\text{Co}_4$ na matriz amorfa, atingindo um valor de 1400 MPa. A cristalização completa dos pós consolidados a 693 K resultou em um incremento ainda maior na resistência a fratura, atingindo um valor máximo de 1420 MPa.

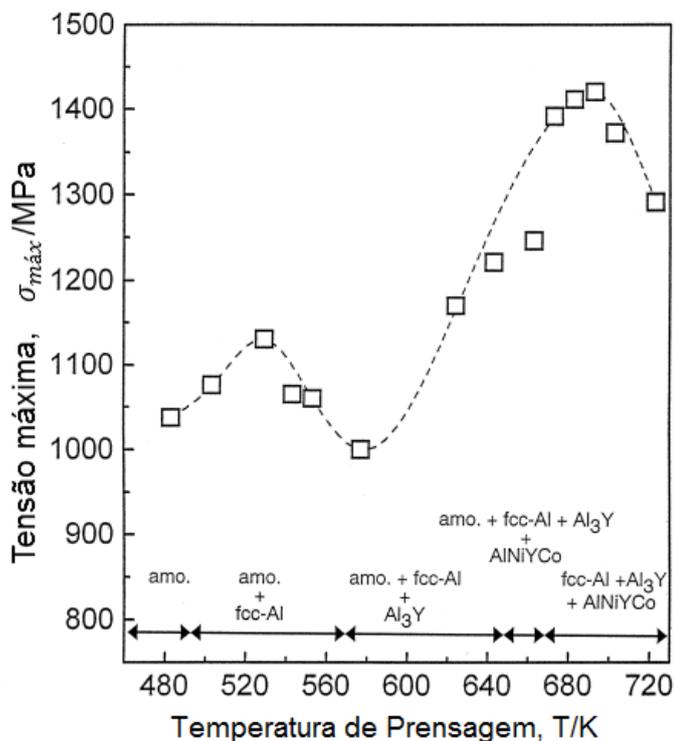


Figura 3.20: Variação da resistência à fratura em função da temperatura de consolidação para liga $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_8\text{Co}_2$. Adaptada da referência [110].

Rodrigues *et al.* [111], utilizando pós da liga $\text{Al}_{90}\text{Fe}_7\text{Nb}_3$ obtidos a partir de moagem de alta energia, realizou experimentos de extrusão a quente em

temperaturas acima de T_x que resultaram em consolidados com uma microestrutura contendo uma combinação de partículas intermetálicas muito finas e submétricas, assim como fase Al de equilíbrio. Essa microestrutura refinada deu origem a um material com limite de resistência à compressão de 740 MPa, o qual é comparável aos das melhores ligas endurecidas de alumínio.

Ao longo dos últimos anos um grande número de ligas vítreas vem sendo processada por extrusão, como citado ao longo do texto, tendo como material inicial, principalmente, pós obtidos por atomização ou moagem de alta energia. Porém, outra rota, na qual envolve a extrusão de tarugos maciços, previamente obtidos por fundição em molde de cobre, também vem sendo investigada [112, 113]. A extrusão de peças maciças permite que formas complexas sejam produzidas ao usar diferentes matrizes de extrusão, por exemplo, uma engrenagem da liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ [113], apresentada na Figura 3.21.

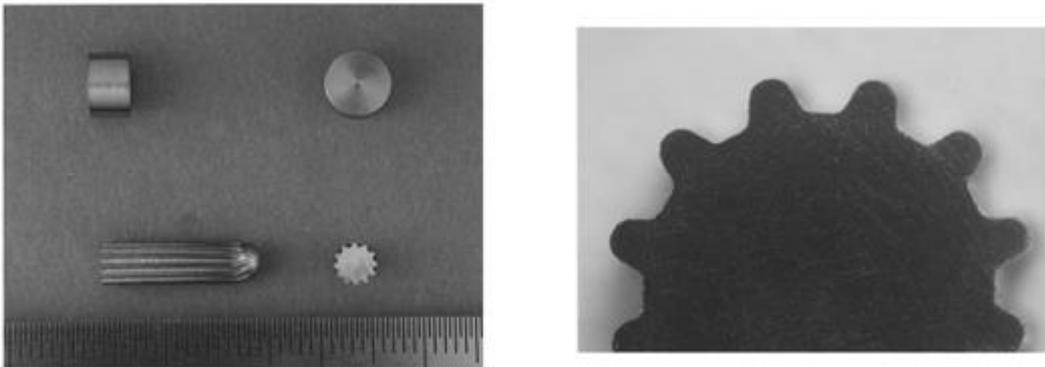


Figura 3.21: Amostras extrudadas da liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ utilizando uma matriz cônica com seção transversal com formato de engrenagem. Adaptada da referência [113].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Um fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas durante a presente dissertação é apresentado na Figura 4.1.

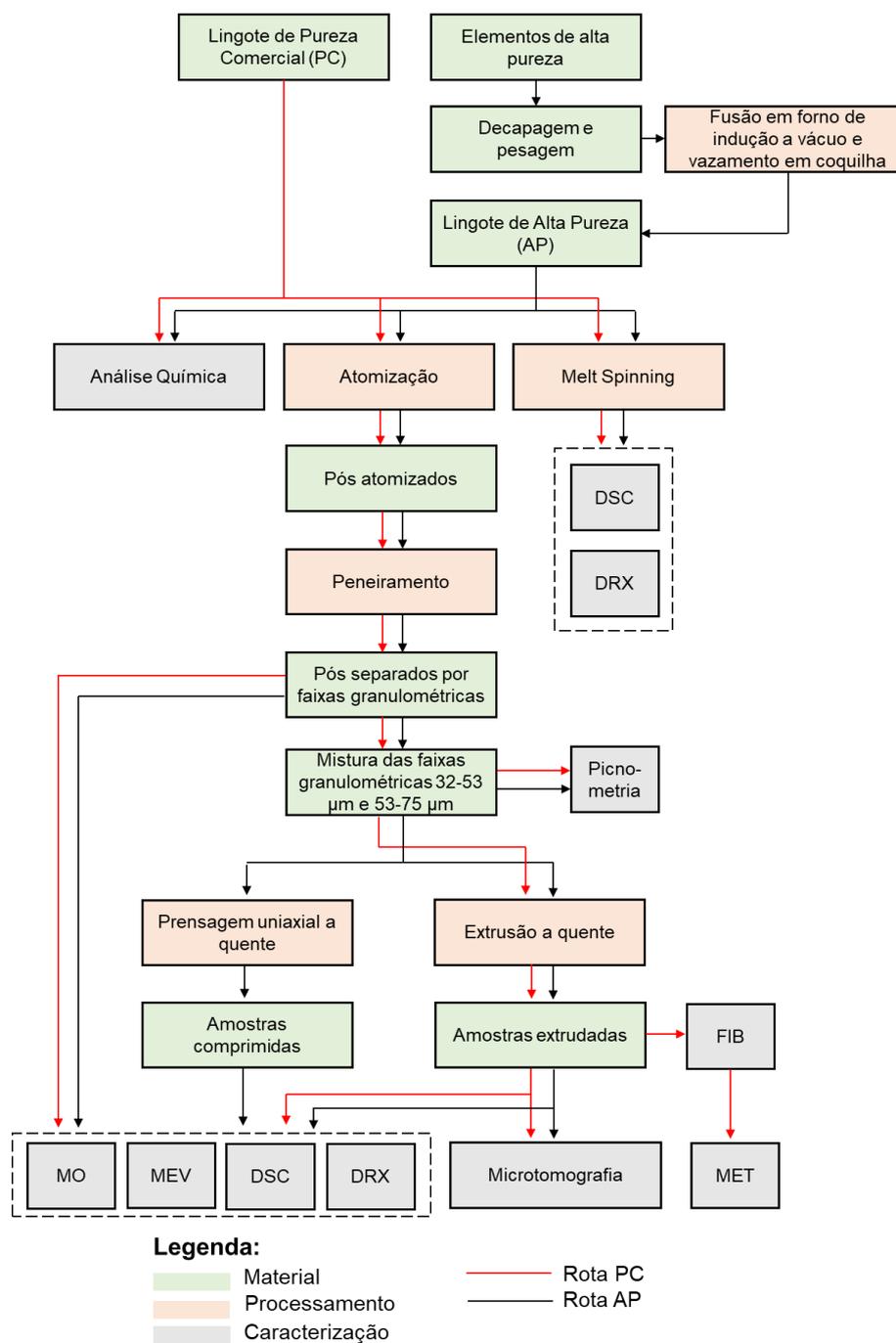


Figura 4.1: Fluxograma das atividades experimentais desenvolvidas.

4.1. Materiais

A liga escolhida para o presente trabalho de dissertação se apresenta com a composição $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$ (%at.). Esta fórmula é traduzida em composição nominal em peso como 50,0%Fe - 35,2%Co - 4,3%B - 2,8%Si - 7,7%Nb. Como mencionado no subcapítulo 3.2 (Ligas Vítreas à Base de Ferro), essa composição foi proposta em 2004 por Inoue *et al.* [26] e foi reportado que ela apresenta $T_g = 552$ °C e $T_x = 602$ °C.

Dois diferentes lingotes, preparados a partir de diferentes matérias primas, foram utilizados para produzir os pós por atomização a gás. Os detalhes de cada um deles são dados a seguir.

4.1.1. Lingote preparado a partir de elementos de pureza comercial

O primeiro lingote utilizado para produzir pós por atomização a gás foram pedaços de um depósito tubular com a mesma composição química da liga escolhida para o presente projeto e com massa total de 1962 g. Esse material foi doado pelo Dr. Régis Daniel Cava e foi produzido na Universidade de Bremen, Alemanha [114].

A Tabela 4.1 apresenta a composição química de cada uma das matérias primas utilizadas para elaboração da liga por Cava.

Tabela 4.1: Composição química dos materiais empregados na elaboração da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$ por Cava [114].

Material	Composição química (% em peso)								
	Fe	C	Al	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Outros
Ferro	99,63	0,0045	0,04	0,014	0,205	0,029	0,027	0,018	0,0291
	Co	Outros							
Cobalto	99,96	0,04							
	Fe	B	Si	C	Al	S	P		
Fe-20B	80,51	18,26	0,78	0,3	0,11	0,007	0,036		
	Si	Fe	Al	Ca	Outros				
Silício	98,8	0,42	0,36	0,31	0,11				
	Nb	C	Mn	Cr	Mo	Ni	O	S	Outros
Nióbio	99,88	0,037	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,002	0,012

Os pós produzidos a partir desse material, assim como todos os experimentos nos quais eles foram utilizados são denominados ao longo desse trabalho como pós de **pureza comercial** e abreviados como **PC**, visto que a matéria prima utilizada é considerada comercialmente pura.

4.1.2. Lingote produzido a partir de elementos de alta pureza

Uma segunda atomização foi realizada utilizando um lingote elaborado a partir de matérias primas de alta pureza. A Tabela 4.2 apresenta detalhes de cada um dos materiais utilizadas para elaboração da liga, a qual tinha uma massa objetivada de 2000 g.

Tabela 4.2: Detalhes a respeito dos materiais usados na preparação da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$.

Material			Composição (% em peso do metal base)
Metal base	Marca	Tipo	
Ferro	Alfa Aesar	Granules	99,98
Cobalto	Alfa Aesar	Pieces	99,9+
Boro	Alfa Aesar	Pieces	99,5
Silício	Alfa Aesar	Lump	99,9995
Nióbio	Alfa Aesar	Pieces	99,8

Foram utilizados aproximadamente 5% a mais da massa de boro do que aquela necessária para produção do lingote, visto que esse elemento é muito reativo e uma perda de massa era esperada durante o processo de produção da liga.

Os elementos empregados foram decapados, conforme indicado na Tabela 4.3, e fundidos em um forno de indução à vácuo com atmosfera protetora de argônio. Este equipamento, da fabricante GCA/Vaccum Industries, pertence ao Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar.

Após a fusão dos elementos, o metal líquido foi mantido a uma temperatura de 1300 °C por aproximadamente 10 minutos para assegurar a homogeneização composicional. Em seguida, o material foi vertido em coquilha

de ferro fundido revestida com tinta refratária de zirconita. Acidentalmente, parte do metal líquido foi vazado fora da coquilha, resultando numa perda de massa e um lingote final de 1755g. Desse modo, não foi possível calcular o rendimento mássico da fabricação do lingote.

Tabela 4.3: Método/solução utilizado (a) para decapagem dos materiais empregados na elaboração da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$.

Elemento	Método/Solução de decapagem
Ferro	lixado
Cobalto	HNO ₃
Boro	-
Silício	-
Nióbio	2H ₂ SO ₄ +2HNO ₃ +2HF+1H ₂ O

O pó produzido a partir desse material, assim como todos os experimentos nos quais eles foram utilizados são denominados ao longo desse trabalho como pós de **alta pureza** e abreviados como **AP**, visto que a matéria prima utilizada é considerada de elevada pureza.

4.2. Métodos

4.2.1. Análise química

Para verificar a composição das matérias primas utilizadas para as atomizações, isto é, dos lingotes PC e AP, análises químicas foram realizadas pelo Centro de Caracterização de Materiais (CCDM) na UFSCar. Foram feitas análises da composição geral da liga e da presença de impurezas, como carbono, enxofre, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio.

(i) Composição geral

A análise da composição geral foi realizada utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry* – ICP OES) utilizando um espectrômetro da marca Varian, modelo Vista.

(ii) Oxigênio, nitrogênio e hidrogênio

O oxigênio e o nitrogênio foram determinados por absorção de radiação no infravermelho em equipamento LECO ONH-836. O hidrogênio foi determinado no mesmo equipamento por diferença de termo condutividade.

(iii) Carbono e enxofre

O teor de carbono e enxofre foram medidos por método de combustão usando um analisador LECO USA CS 844.

4.2.2. Produção de fitas pela técnica de *Melt Spinning*

Amostras em formato de fitas, solidificadas com taxas de resfriamento da ordem de 10^6 K/s, foram fabricadas pela técnica de *melt-spinning* a partir dos lingotes AP e PC. As fitas foram produzidas com o objetivo de termos uma referência para comparação com os pós, isto é, um material produzido em atmosfera limpa, submetido a altas taxas de resfriamento e com a mesma composição dos pós atomizados.

O equipamento utilizado para tal processo, da fabricante Edmund Bühler, faz parte das instalações do Laboratório de Materiais Nanocristalinos (Labnano) do DEMa/UFSCar. Esse equipamento possui sistema de vácuo mecânico e turbo molecular, possibilidade de injeção de argônio, sistema de aquecimento indutivo e controle de temperatura por pirometria óptica.

Previamente a produção das fitas, os óxidos presentes na superfície das amostras foram removidos com lixa contendo partículas de carbeto de silício. Em cada experimento, em torno de 9 gramas do material foi colocado dentro de um cadinho de quartzo que continha um furo circular com aproximadamente 2 mm diâmetro e esse objeto foi posicionado no interior de uma bobina de indução. Após procedimentos padrões de evacuação da câmara e purgas de argônio, o metal foi fundido e ejetado a uma temperatura de aproximadamente 1300 °C contra uma roda de cobre, a qual girava com uma frequência de 60 Hz e se encontrava a uma distância de 0,5 mm da ponta de ejeção do cadinho.

Os parâmetros utilizados para produção das fitas foram os mesmos para os dois lingotes e são sumarizados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Parâmetros utilizados para produção das fitas pela técnica *melt-spinning*.

Pressão da câmara (mbar)	200
Pressão do cadinho (mbar)	400
Temperatura de vazamento (°C)	1300
Diâmetro do bocal (mm)	2,0
Distância de voo (mm)	0,5
Frequência de rotação da roda de cobre (Hz)	60
Velocidade tangencial da roda de cobre (m/s)	36,7

4.2.3. Atomização e classificação dos pós

Amostras em forma de pó foram produzidas por meio de atomização a gás no equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar. A câmara de atomização, apresentada na Figura 4.2 (a), é bipartida verticalmente, sendo uma metade fixa na estrutura e a outra metade móvel, possibilitando sua abertura para limpeza e retirada dos pós. Os materiais foram fundidos em um forno de indução disposto externamente à câmara e vertidos em um *tundish*, o qual estava pré-aquecido a 600 °C. O *tundish* permite a passagem do metal líquido para o interior da câmara através de um bocal de quartzo. O atomizador do equipamento, apresentado na Figura 4.2 (b) possui 10 furos de 2 mm que formam um ângulo de 20° com o fluxo de metal líquido, sendo capaz de gerar gotas que são impelidas com velocidades de até 150 m/s [115].

O gás utilizado durante a atomização foi o nitrogênio (N₂), com pressão de 1 MPa e bocal de atomização de 4 mm. Foi utilizada a máxima pressão de gás permitida pelo equipamento e não foi utilizado nenhum substrato.

A Tabela 4.5 sumariza os parâmetros utilizados nas duas atomizações realizadas.

O pó formado pela atomização do metal líquido foi coletado na câmara do equipamento. Como será discutido no subcapítulo 5.3 (Atomização e Classificação Granulométrica), a utilização de uma menor temperatura de

vazamento na atomização AP ocorreu com o objetivo de aumentar a quantidade de pós produzidos.

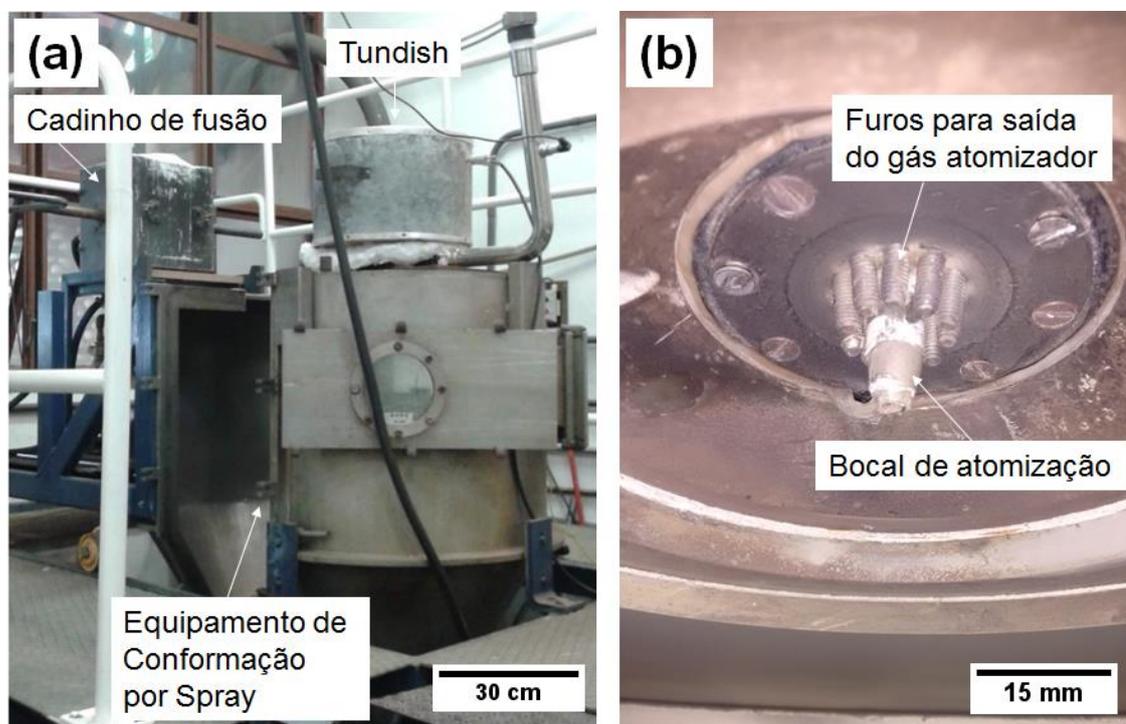


Figura 4.2: Equipamento de conformação por spray presente no laboratório de fundição do DEMa/UFSCar e b) detalhes do sistema atomizador.

Tabela 4.5: Parâmetros de atomização utilizados para o processamento da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$.

	Pureza Comercial	Alta Pureza
Gás atomizador	N ₂	N ₂
Pressão do gás (MPa)	1	1
Carga atomizada (g)	1962	1755
T_{fusão} (°C)	1242	1245
Temperatura de vazamento (°C)	1443	1298
Superaquecimento (°C)	201	53
Bocal de atomização (mm)	4	4

Com o intuito de avaliar o efeito do tamanho de partícula e, conseqüentemente, da taxa de resfriamento na estabilidade térmica da liga, os

pós foram separados em diferentes faixas granulométricas por meio de peneiramento a seco utilizando o equipamento HAVER EML Digital Plus.

As peneiras metálicas foram inicialmente limpas com um pincel e, em seguida, num equipamento ultrassom da marca Thornton, modelo T50, presente no LCE do DEMa/UFSCar. As faixas granulométricas adotadas foram: $< 20 \mu\text{m}$, $20 - 32 \mu\text{m}$, $32 - 53 \mu\text{m}$, $53 - 75 \mu\text{m}$, $75 - 106 \mu\text{m}$, $106 - 180 \mu\text{m}$ e $> 180 \mu\text{m}$. Após a separação granulométrica, o pó foi pesado para obter a massa referente aos diferentes intervalos de tamanho de partícula.

4.2.4. Prensagem a frio

Foram realizadas duas tentativas de pré-compactação a frio dos pós atomizados, ambas sem sucesso. Na primeira, foi utilizada uma prensa hidráulica Schwing Siwa presente no Laboratório de Cerâmicas do DEMa/UFSCar, conforme apresentado na Figura 4.3.



Figura 4.3: Prensa hidráulica Schwing Siwa presente no Laboratório de Cerâmicas do DEMa/UFSCar.

Foi aplicada a carga máxima recomendada para a prensa hidráulica (10 Toneladas), que traduzida para o diâmetro interno da matriz de compressão

(12,7 mm) corresponde a uma pressão de aproximadamente 700 MPa. Os pós continuaram soltos e uma nova tentativa de compactação a frio foi realizada utilizando o sistema de prensagem/extrusão detalhado na seção 4.2.5 (Prensagem uniaxial e extrusão a quente). Na nova tentativa, uma pressão de 1 GPa foi aplicada e os pós permaneceram também soltos.

4.2.5. Prensagem uniaxial e extrusão a quente

O sistema de prensagem/extrusão utilizado, disponível no laboratório do DEMa/UFSCar, é formado por uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL-60.000, e um conjunto composto por punção, matriz, container cônico bipartido e resistência. A referida máquina é equipada com célula de carga com capacidade de 60000 kgf e software próprio para controle da aplicação de carga e da taxa de avanço da travessa. As velocidades da travessa possíveis se encontram no intervalo de 0,01 a 100 mm/min.

O aquecimento, nos casos de processamento a quente, foi realizado por meio de uma resistência do tipo coleira de 3450 W, com limite de temperatura de 700 °C, auxiliado por um controlador de temperatura da marca Flyever, modelo FE50RP, e termopar do tipo K. A Figura 4.4 apresenta o sistema de prensagem/extrusão descrito anteriormente.

Um corte transversal do conjunto de prensagem/extrusão, onde é possível observar em detalhes suas partes é apresentado na Figura 4.5. Como pode ser notado, o sistema pode ser adequado facilmente para prensagem ou extrusão simplesmente alterando o componente inserido ao final do container. No caso da prensagem, um bloco maciço é inserido. Por outro lado, para a extrusão, uma matriz é adaptada ao sistema.

Conforme mencionado na seção 4.2.4 (Prensagem a frio), empregando o sistema descrito anteriormente, foram realizadas tentativas de pré compactação a frio dos pós utilizando pressões da ordem de 1 GPa, mas as partículas permaneceram soltas. Isso impossibilitou que os pós fossem densificados e desgaseificados antes dos processos de prensagem e extrusão a quente.

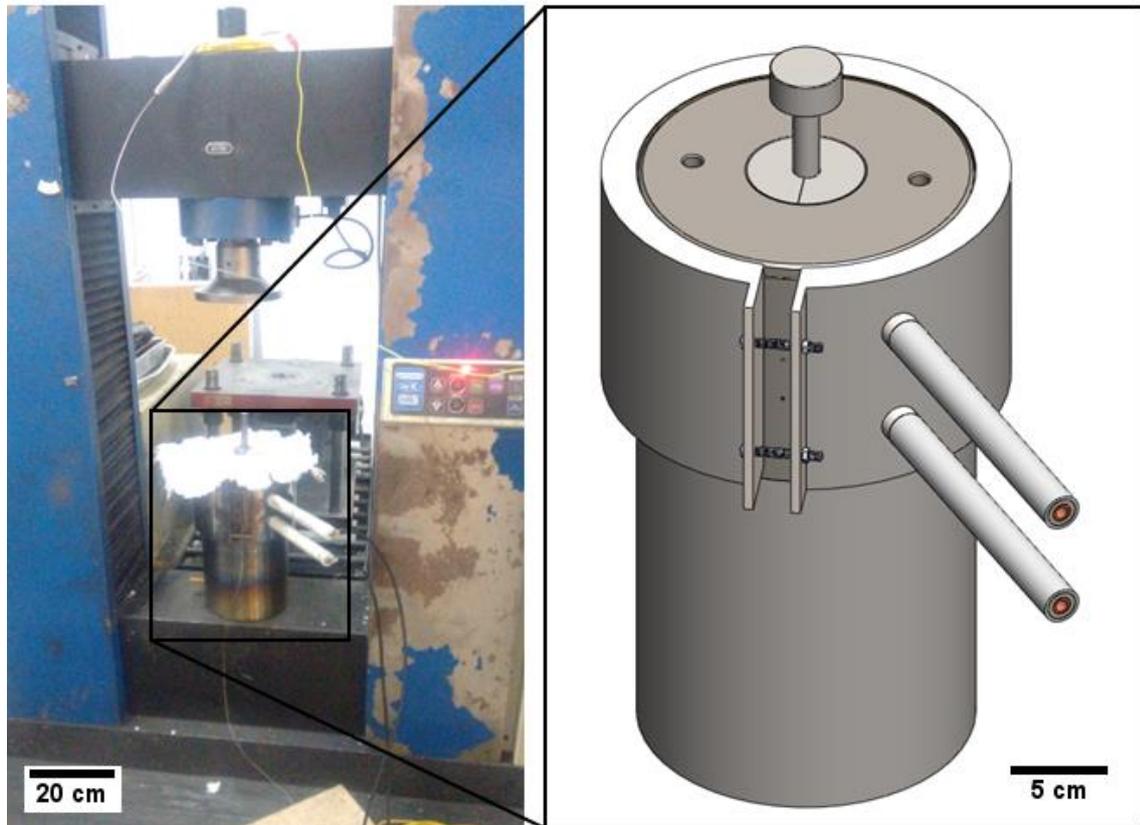


Figura 4.4: Sistema de prensagem/extrusão presente no DEMa/UFSCar.

Para efeito de comparação com as amostras extrudadas, foram realizados alguns ensaios de prensagem a quente. Os parâmetros utilizados em cada um dos experimentos são apresentados na Tabela 4.6.

O processamento por extrusão não foi uma tarefa fácil e merece que alguns detalhes sejam descritos aqui antes de ser apresentada a metodologia utilizada.

A primeira extrusão, foi realizada utilizando uma razão de extrusão de 2,5 e o conjunto apresentado nas Figura 4.6 (a) e (b). Esse sistema é comumente usado no grupo de pesquisa do DEMa/UFSCar para extrusão de ligas de alumínio [116, 117] e é formado por máscara, container, matrizes cônicas bipartidas, punção e um forno tubular vertical bipartido com potência de 3 kW.

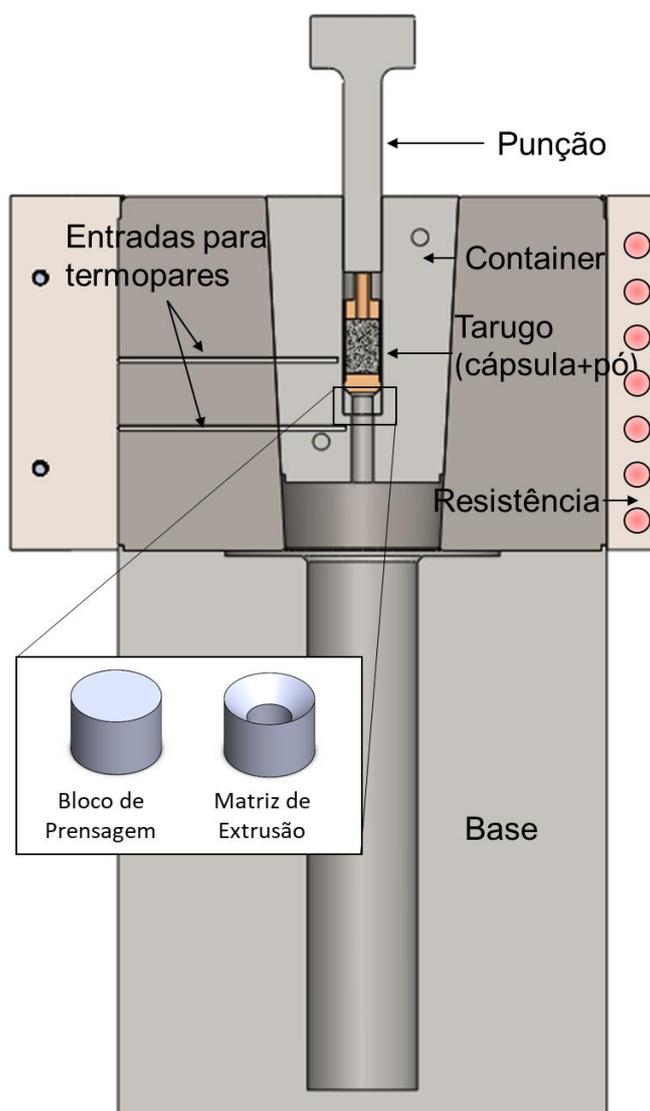


Figura 4.5: Detalhes do sistema de compressão/extrusão presente no DEMa/UFSCar.

Tabela 4.6: Parâmetros utilizados nos experimentos de prensagem uniaxial a quente, onde AP indica que os pós foram produzidos pela rota utilizando elementos de alta pureza.

Amostra	Pós utilizados		Temp. de prensagem (°C)	Pressão aplicada (MPa)	Tempo de prensagem (s)
	Tamanho (µm)	Rota de fabricação			
Comp 1	32-75	AP	565 (T_g+15)	325	300
Comp 2	32-75	AP	565 (T_g+15)	700	300
Comp 3	32-75	AP	565 (T_g+15)	1000	300

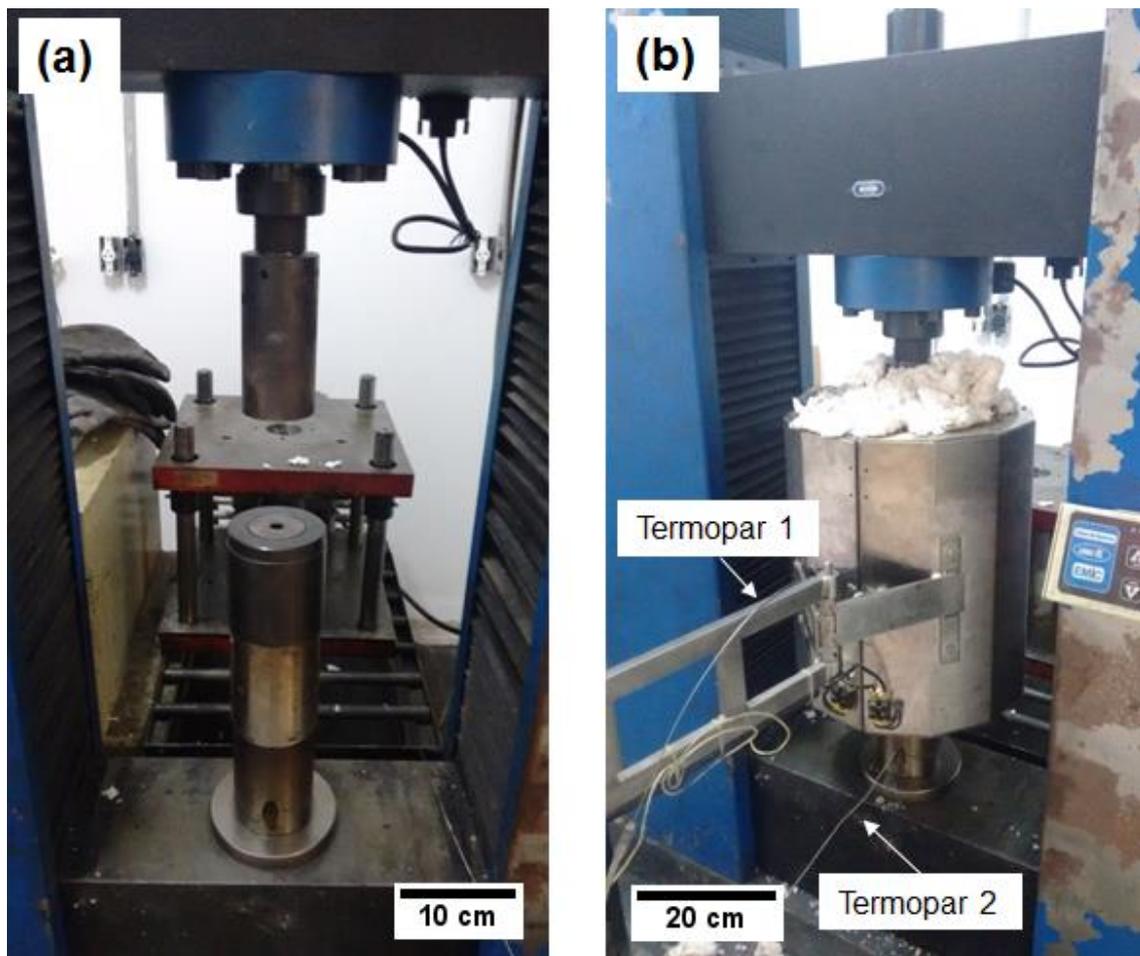


Figura 4.6: Sistema utilizado no DEMa/UFSCar para extrusão de ligas à base de alumínio.

A amostra é inserida dentro do container e todo o conjunto é aquecido até a temperatura de interesse. Para estimar a taxa de aquecimento da amostra, utilizando esse procedimento, a temperatura foi registrada em duas posições diferente do conjunto por um medidor de temperatura fabricado pela Extech, modelo SDL200, o qual é capaz de digitalizar leituras com taxa de aquisição de dados de 1 ponto por segundo. A posição dos termopares é mostrada esquematicamente na Figura 4.7.

A partir dos dados registrados foi possível determinar que a taxa de aquecimento utilizando esse sistema foi de aproximadamente $8,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $560\text{ }^{\circ}\text{C}$.

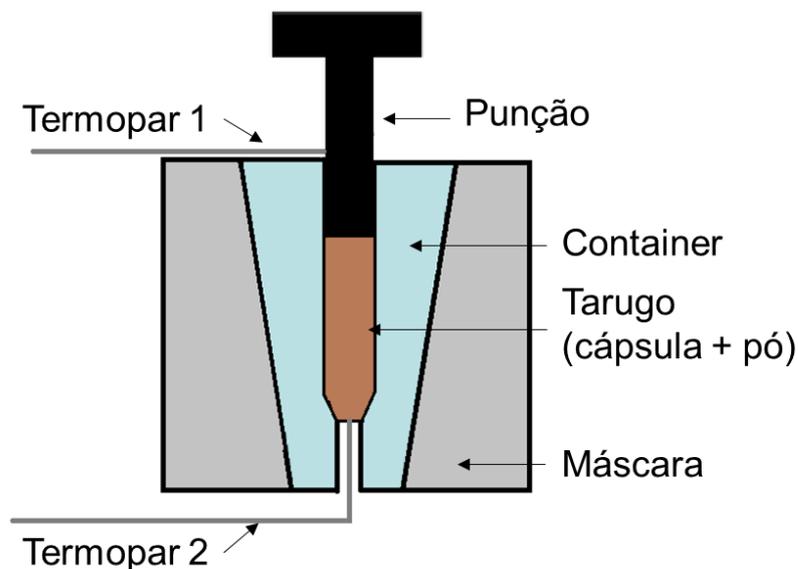


Figura 4.7: Ilustração esquemática mostrando a posição dos termopares utilizados para medir a temperatura.

A Figura 4.8 (a) apresenta a amostra após essa primeira tentativa de extrusão e sua seção longitudinal. Uma imagem obtida por MEV das partículas após a consolidação é apresentada na Figura 4.8 (b). Pós foram extraídos da amostra mostrada na Figura 4.8 (a) e utilizados para análise por DRX. O difratograma das partículas é apresentado na Figura 4.8 (c).

O fato de os pós não terem fluídos pelo canal de extrusão, aliado a análise de DRX, onde um pico de fase cristalina pode ser observado na região central do halo amorfo, sugere que os pós foram substancialmente cristalizados durante o processo de aquecimento, impedindo que a extrusão ocorresse.

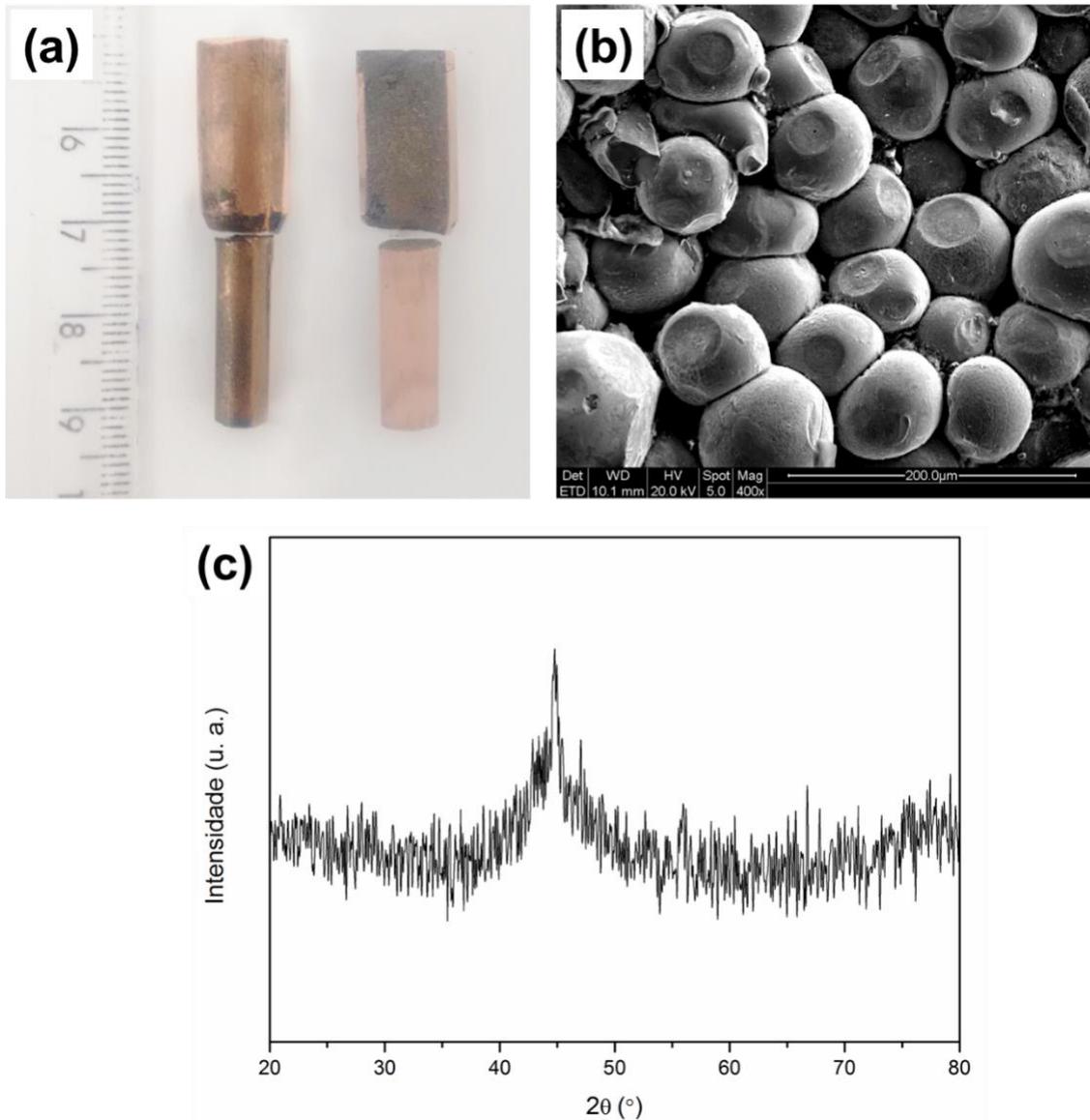


Figura 4.8: (a) Amostra extrudada e sua seção longitudinal após o primeiro experimento de extrusão, (b) imagem obtida por MEV da amostra apresentada em (a) e (c) difratograma dos pós extraídos da amostra apresentada em (a).

Como descrito na revisão bibliográfica [18], a taxa de aquecimento influencia diretamente nos parâmetros térmicos de um metal vítreo, sendo que quando submetidos a maiores taxas de aquecimento esses materiais tendem a apresentar um maior intervalo de líquido super-resfriado. Além disso, é sabido que o tempo permitido para uma liga vítrea permanecer na região super-resfriada antes do início da cristalização é limitado. Nesse sentido, o sistema de extrusão detalhado no início desta seção foi desenvolvido. As dimensões de cada um de

seus componentes são apresentadas no Apêndice A. Pelo fato do aquecimento desse novo sistema ser realizado utilizando uma resistência do tipo coleira, foi possível adotar a seguinte estratégia: o sistema de extrusão era aquecido até a temperatura de interesse e, em seguida, as cápsulas contendo os pós eram colocadas dentro do container. Para estimar a taxa de aquecimento utilizando esse procedimento um termopar foi colocado em contato direto com os pós logo após o tarugo ser inserido dentro do conjunto de extrusão. Os dados de temperatura e tempo foram registrados e foi possível construir o gráfico apresentado na Figura 4.9.

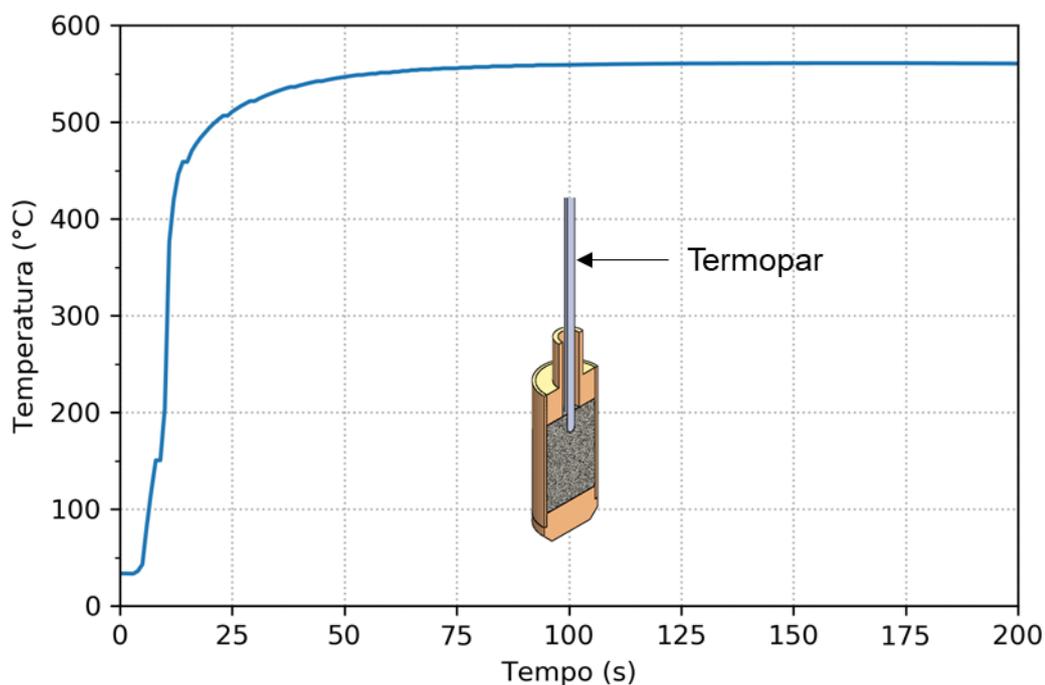


Figura 4.9: Curvas tempo versus temperatura construída a partir dos dados registrados durante o aquecimento de uma amostra utilizando o sistema de prensagem/extrusão desenvolvido durante este trabalho.

Como se pode observar, foram necessários aproximadamente 100 s para que os pós atingissem a temperatura de 565 °C, a qual era o valor configurado e observado no controlador de temperatura. O fato de a grande massa envolvida do conjunto de extrusão ter sua temperatura estabilizada antes da cápsula ser inserida dentro do orifício do container possibilitou que a temperatura de

processamento fosse determinada de maneira precisa. Desse modo, após a capsula ser colocada dentro do container, era esperado um tempo de 5 minutos para que a temperatura se tornasse homogênea dentro do tarugo e a extrusão fosse iniciada.

Utilizando a relação empírica dada pela Equação 3.8, foi possível estimar o aumento de temperatura durante o processo de extrusão (ΔT_e), proveniente do calor gerado pela deformação. Os experimentos preliminares permitiram observar que pressões em torno de 1,3 GPa seriam necessárias para realizar as extrusões. Considerando uma velocidade de extrusão de 0,5 mm/s (maior utilizada nos experimentos), a densidade da liga de 7,6 g/cm³ (obtida pela técnica de picnometria) e o calor específico da liga de 36 J/mol.K, sendo este obtido para uma liga com composição próxima da do presente trabalho [28], foi possível estimar que ΔT_e seria em torno de 34 °C.

Os pós foram colocados dentro de cápsulas de cobre com diâmetro externo de 13,9 mm e diâmetro interno de 11,0 mm antes dos experimentos de extrusão. O material da cápsula foi escolhido com base nos diversos trabalhos de extrusão de ligas vítreas que reportam o uso desse material [48, 102,118]. Como será explicado no capítulo 5 (Resultados e Discussão), 2 tipos de cápsulas de cobre foram utilizados. Esses objetos são apresentados nas Figura 4.10 (a) e (b). Como a intenção era realizar a desgaseificação dos pós antes do processo de consolidação, a segunda cápsula continha um tubo de exaustão.

Todas as extrusões foram realizadas utilizando um semiângulo de extrusão de 45° e uma relação de extrusão de 3,5, resultando, conseqüentemente, em amostras extrudadas com diâmetro de 7,5 mm. Valores de Re maiores não foram utilizados devido à alta pressão de extrusão necessária para realizar os experimentos, como será descrito no subcapítulo 5 (Caracterização das Amostras Extrudadas), aliado a limitação mecânica do ferramental. O grafite foi escolhido como lubrificante devido à sua estabilidade química nas temperaturas dos experimentos e elevada condutividade térmica. Após as extrusões, as amostras eram retiradas de dentro do container e resfriadas em água.

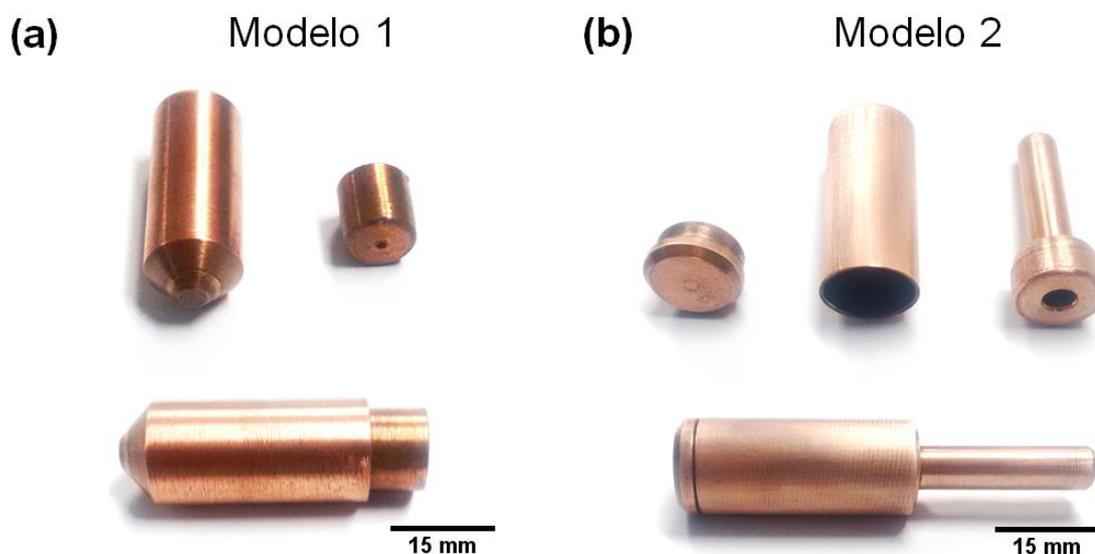


Figura 4.10: Capsulas de cobre utilizadas nos processos de consolidação dos pós (a) Modelo 1 e (b) Modelo 2.

A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros utilizados nas extrusões. A temperatura de extrusão (T_e) foi definida como sendo aquela equivalente a $T_g + 15$ °C dos respectivos pós utilizados em cada experimento. Conforme será descrito no subcapítulo 5.4 (Caracterização dos Pós Atomizados), os pós produzidos pela rota de pureza comercial tiveram sua temperatura de transição vítrea, aproximadamente, 5 °C inferior àqueles produzidos pela rota de alta pureza.

Tabela 4.7: Parâmetros utilizados em cada experimento de extrusão, onde PC e AP indicam que os pós foram produzidos pelas rotas utilizando elementos de pureza comercial e de alta pureza, respectivamente.

Amostra	Pós utilizados		T_e (°C)	V_e (mm/min)	Modelo de cápsula utilizado
	Tamanho (μm)	Rota de fabricação			
Ext 1	32-75	AP	565 (T_g+15)	5	1
Ext 2	32-75	AP	565 (T_g+15)	15	1
Ext 3	32-75	PC	560 (T_g+15)	30	1
Ext 4	32-75	PC	560 (T_g+15)	30	2

4.2.6. Microscopia óptica

A técnica de microscopia óptica foi utilizada para avaliação da microestrutura dos pós, para análise da deformação das partículas nas amostras consolidadas e para determinação da fração cristalina nos pós e nas amostras extrudadas. O microscópio Olympus BX41M - LED com câmera acoplada, presente no DEMa/UFSCar, foi usado para essa finalidade.

Os pós atomizados foram embutidos a frio em resina epóxi, lixados com lixas com partículas de carbeto de silício grana 1200 e polidos utilizando alumina em suspensão com granulometria média de 1 μm . Lixas com grana menor que 1200 causavam um acentuado destacamento das partículas da resina e por isso o procedimento descrito anteriormente foi utilizado. O mesmo procedimento de lixamento e polimento foi adotado para as amostras consolidadas.

O reativo teepol foi utilizado para revelação da presença de fases cristalinas e do contorno entre as partículas consolidadas. O reativo ataca as regiões cristalinas e os referidos contornos os tornando amarelados/escuros enquanto as regiões vítreas, não afetadas, permanecem brancas. O teepol consiste numa mistura de ácido pícrico (1,5 g), água destilada (100 ml) e detergente neutro (20 mL). O detergente é um agente tensoativo que acentua a molhabilidade da superfície da amostra, controlando o ataque químico e levando a um resultado mais uniforme [119]. As amostras foram imersas no reativo, o qual se encontrava a 70 °C, por aproximadamente 10 s.

A fração cristalina nos pós atomizados foi estimada usando o procedimento descrito na norma ASTM E1245 em 20 campos diferentes. Devido ao fato deles estarem embutidos em resina epóxi, primeiramente, a área correspondente ao polímero foi desconsiderada e, então, a fração cristalina foi determinada como sendo aquela obtida pela razão da área cristalina pela área total dos pós. Por outro lado, devido à dificuldade na segmentação correta das imagens nas amostras extrudadas, a fração cristalina foi estimada usando o procedimento descrito na norma ASTM E562. Foi utilizada um padrão regular de 99 pontos sobrepostos sobre um total de 30 campos diferentes das seções longitudinais e transversais dos corpos extrudados.

4.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização dos pós atomizados e dos corpos consolidados por MEV empregou os microscópios eletrônicos de varredura FEI, modelo Inspect S 50, e Phillips, modelo XL-30 FEG. Os dois equipamentos estão localizados no LCE do DEMa/UFSCar.

Para os pós atomizados, foi analisada a morfologia, isto é, o seu formato tridimensional. Para tanto, os pós foram espalhados em uma fita carbono e analisados dessa forma. A observação da seção transversal dos pós foi realizada preferencialmente por microscopia óptica, visto que esta técnica produzia um melhor contraste devido à natureza do ataque químico utilizado. Como descrito anteriormente, o reativo tornava as regiões cristalinas amareladas/escuras o que as tornavam facilmente distinguíveis da fase vítrea, a qual permanecia branca após o uso do reativo.

Para análise das amostras consolidadas, aquelas produzidas pelo processo de prensagem e extrusão foram analisadas, preferencialmente, por MEV e MO, respectivamente. Esta atitude foi tomada em razão do fraco empacotamento das partículas utilizando o primeiro processo e uma maior profundidade de foco do MEV, o que permitiu uma análise mais detalhada usando o microscópio eletrônico.

4.2.8. Difratometria de raios-x (DRX)

A análise por difração de raios-x foi realizada visando identificar a presença de fases cristalinas nos pós e nas amostras consolidadas. Os difratômetros da marca Siemens modelo D5005 e um Bruker D8 ADVANCE, ambos com radiação Cu-K α foram usados. Esses equipamentos pertencem ao LCE do DEMa/UFSCar. As amostras foram varridas num intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com um passo de $2^\circ/\text{min}$.

4.2.9. Difratometria de raios-x de alta resolução

A difração de raios-x utilizando radiação sincrotron permitem a detecção de fases cristalinas presentes mesmo em pequenas frações de volume e

garantem uma resolução muito melhor quando comparadas com a difração de raios-x comum.

A linha de luz 11BM da *Advanced Photon Source* (APS), presente no *Argonne National Laboratory* em Chicago/EUA, é uma estação experimental dedicada a medidas de difração de raios-x de alta resolução.

Durante o seu estágio na *Colorado School of Mines*/Golden/EUA, o mestrando propôs examinar 3 faixas de tamanho de partícula (20 - 32, 53 - 75 e 106 - 180 μm) de cada material atomizado em um esforço para identificar as fases cristalinas presentes nos pós atomizados. Além disso, um tratamento térmico de 15 minutos a 570 °C foi realizado em partículas com tamanho na faixa de 53-75 μm e também foram enviadas para análise. Essa temperatura e faixa granulométrica foram escolhidas para TT térmico pois a consolidação dos pós foi realizada, principalmente, utilizando essa faixa de tamanho de partícula e em temperaturas próximas a 570 °C. Não obstante, o processamento a quente dos pós, desde o momento que eles eram aquecidos até o momento que eles eram resfriados em água, durava cerca de 15 minutos.

Tubos capilares de aproximadamente 1 mm de diâmetro externo foram preenchidos até uma altura de 15 mm com os pós. A Figura 4.11 apresenta uma amostra preparada para envio para os experimentos de difração de raios-x de alta resolução. As amostras foram varridas num intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ usando um feixe sincrotron monocromático com comprimento de onda (λ) de 0.412703 Å.

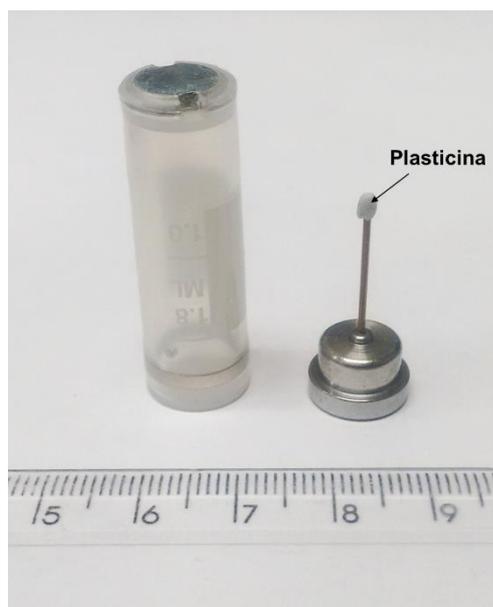


Figura 4.11: Amostra preparada para envio para análise de difração de raios-x de alta resolução.

4.2.10. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Um calorímetro diferencial de varredura controlado por computador, Netzsch DSC 404, presente no Laboratório de Análises Térmicas em Metais do DEMa/UFSCar, foi utilizado para determinar a temperatura de transição vítrea, a temperatura de início de cristalização e os pontos de fusão das amostras. Os parâmetros térmicos (T_g , T_x e T_f) foram determinadas como os *onsets* dos respectivos eventos utilizando o método das tangentes.

Para determinação da temperatura *liquidus* dos materiais a serem atomizados, amostras de cerca de 15 mg dos lingotes PC e AP foram investigadas até 1300 °C usando uma taxa de aquecimento de 20 K/min.

Para determinação da temperatura de transição vítrea, assim como da temperatura de cristalização dos pós atomizados e dos corpos consolidados, foi utilizado uma taxa de 40 K/min e as amostras foram varridas até 900 °C. Como as temperaturas características são parâmetros cinéticos, isto é, são afetadas pela taxa de aquecimento e na maioria dos dados reportados na literatura foi utilizada uma taxa de aquecimento de 40 K/min, este valor foi adotado para efeito de comparação dos resultados.

4.2.11. Medidas de densidade e fração de vazios

Os pós atomizados tiveram sua densidade avaliada por picnometria a gás hélio utilizando o equipamento do fabricante Micromeritics, modelo AccuPyc 1330, presente no laboratório de cerâmicas do DEMa/UFSCar.

O microscópio 3D de raios-x ZEISS Xradia 520 Versa, presente no Departamento de Engenharia Mecânica da *Colorado School of Mines*, foi utilizado para as análises de microtomografia computadorizada. Utilizando esta técnica foi possível determinar o tamanho aproximado e o formato dos defeitos volumétricos presentes nas amostras extrudadas.

Os parâmetros utilizados para as análises são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Parâmetros utilizados nos experimentos de microtomografia computadorizada.

Tensão da fonte de raios-x	160 V
Corrente da fonte de raios-x	62,5 μ A
Objetiva	0,4x

Um valor mínimo de 10% de transmissividade deve ocorrer quando os raios-x interagem com a amostra. Devido ao alto coeficiente de atenuação linear da maioria dos elementos da liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$, as amostras foram limitadas a uma espessura máxima de 4 mm e, portanto, cortadas conforme exemplificado na Figura 4.12.

Cerca de 1000 projeções ao longo de três direções ortogonais entre si foram obtidas para cada amostra analisada. Dragonfly pro, um software privado, foi utilizado para reconstrução, processamento e análise das imagens. Cada amostra gerou um arquivo de aproximadamente 10 Gb.

Como os poros e trincas absorvem menos energia dos raios-x do que os pós metálicos, esses defeitos são mais escuros na imagem tomográfica, enquanto os pós consolidados são mais claros.

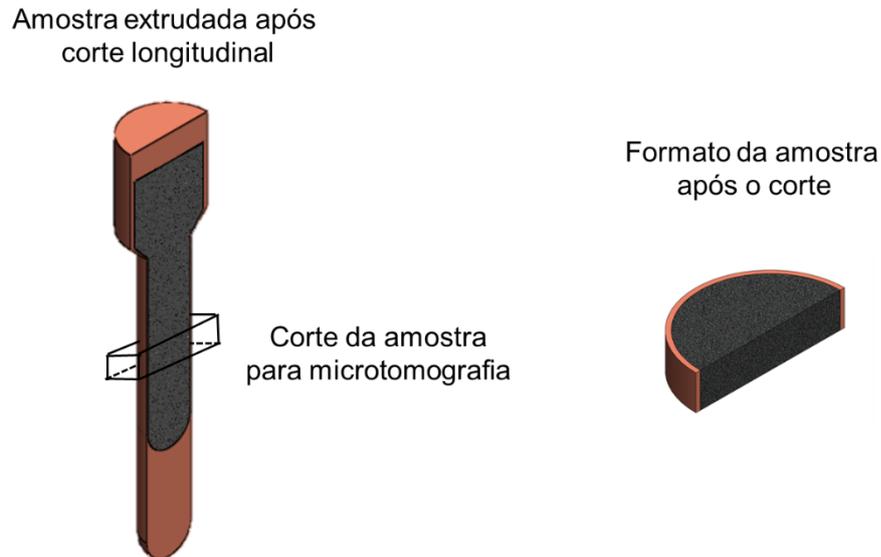


Figura 4.12: Ilustração exemplificando o formato das amostras utilizadas para os experimentos de microtomografia computadorizada.

Informações tridimensionais dos defeitos volumétricos como, por exemplo, seu volume e sua área superficial foram possíveis de serem determinadas após a segmentação das imagens. O tamanho aproximado dos referidos defeitos foi calculado por meio de um diâmetro esférico equivalente (ϕ_{eq}), Equação 4.1, que é o diâmetro de uma esfera cujo volume é igual ao volume do defeito (V_d).

$$\phi_{eq} = \sqrt[3]{\frac{6V_d}{\pi}} \quad (4.1)$$

Para entender o formato dos defeitos, cálculos de esfericidade foram realizados usando a Equação 4.2. Esfericidade é definida como a razão entre a área superficial de uma esfera, com o mesmo volume do defeito, pela área superficial do defeito (A_d). Um valor de esfericidade igual a 1 representa uma morfologia perfeitamente esférica.

$$\psi = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6V_d)^{\frac{2}{3}}}{A_d} \quad (4.2)$$

Para garantir que o ruído gerado durante as análises não fosse mal interpretado como poro ou trinca, os defeitos com volume inferior a um volume

de corte foram excluídos da análise. Esse limite inferior é calculado por meio da Equação 4.3:

$$V_{corte} = 3^3 \times voxel^3 \quad (4.3)$$

onde *voxel* é elemento de volume no espaço tridimensional, sendo análogo ao pixel em 2 dimensões. O tamanho desse parâmetro é determinado por uma série de fatores, por exemplo, a distância entre a amostra e a fonte de raios-x, a distância entre a amostra e o detector e o aumento óptico utilizado. Desse modo, cada análise possui um valor específico para aquela medida.

4.2.12. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A análise por MET empregou microscópio FEI Talos, modelo F200X, com voltagem de aceleração de 200 kV. Esse equipamento faz parte das instalações do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da *Colorado School of Mines* e foi utilizado durante o estágio do mestrando na referida instituição. O objetivo foi a análise da interface entre duas partículas extrudadas e a presença de nano cristais dispersos na matriz amorfa após a extrusão, o que não pôde ser confirmada por MEV.

Como será mostrado no capítulo 5 (Resultados e Discussão), a amostra Ext 4 apresentou melhores resultados e, portanto, as análises por MET foram focadas apenas nela.

As amostras dos corpos extrudados para MET foram preparadas através da técnica de corte por feixes de íons focalizados (*Focused Ion Beam - FIB*) em equipamento Helios NanoLab 600i, presente no referido departamento da universidade norte americana.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise Química

A Tabela 5.1 apresenta a composição química dos lingotes utilizados para as duas atomizações. O parâmetro Δ indica a diferença entre a composição nominal da liga e dos resultados obtidos pela análise química.

Tabela 5.1: Composição química dos lingotes PC e AP.

	Nominal (% at.)	Pureza Comercial (% at. normalizada)	Δ	Alta Pureza (% at. normalizada)	Δ
Fe	43,200	41,789	-1,411	42,116	-1,084
Co	28,800	29,655	0,855	30,214	1,414
B	19,200	18,704	-0,496	17,951	-1,249
Si	4,800	5,314	0,514	5,182	0,382
Nb	4,000	4,042	0,042	4,021	0,021
C	-	0,374	-	0,347	-
S	-	0,006	-	0,002	-
O	-	0,045	-	0,050	-
N	-	0,044	-	0,062	-
H	-	0,028	-	0,054	-

Ambas as ligas apresentaram a composição bem próxima daquela objetivada e não é possível observar uma diferença significativa de composição entre os lingotes PC e AP.

Com relação às impurezas, a quantidade total medida foi de 0,12544% para liga de pureza comercial e 0,12244% para liga de alta pureza. Portanto, a utilização de elementos de alta pureza não foi efetivo na redução do teor de elementos indesejáveis.

Apesar de se ter utilizado 5 % a mais da massa de boro do que aquela da composição nominal da liga, esse elemento ainda ficou um pouco abaixo do valor desejado. Esse fato pode ser associado a oxidação do boro durante a fusão da liga, conforme previsto antes da fabricação do lingote. Mesmo realizando vácuo na câmara de fusão, o oxigênio residual pode ter reagido com o referido elemento. A Figura 5.1 apresenta a parede interna da câmara do equipamento

de fusão após a fabricação da liga, onde é possível notar uma camada de pó branco, característico do óxido de boro.



Figura 5.1: Interior do forno de indução a vácuo após fabricação do lingote AP.

5.2. Produção de Fitas pela Técnica de *Melt Spinning*

As fitas produzidas pela técnica *melt spinning*, a partir dos dois diferentes lingotes, apresentaram vários metros de comprimento contínuo e um aspecto superficial brilhante, indicativo de estrutura amorfa. A Figura 5.2 apresenta a fita produzida a partir do lingote AP.

As dimensões médias das fitas são apresentadas na Tabela 5.2.



Figura 5.2: Fita produzida a partir do lingote AP pela técnica *melt-spinning*.

Tabela 5.2: Dimensões das fitas produzidas pelos lingotes PC e AP.

	Espessura (μm)	Largura (mm)
PC	$41,25 \pm 10,01$	$2,07 \pm 0,15$
AP	$45,00 \pm 7,96$	$2,12 \pm 0,09$

Os difratogramas e as curvas DSC das fitas são apresentados nas Figura 5.3 (a) e (b), respectivamente.

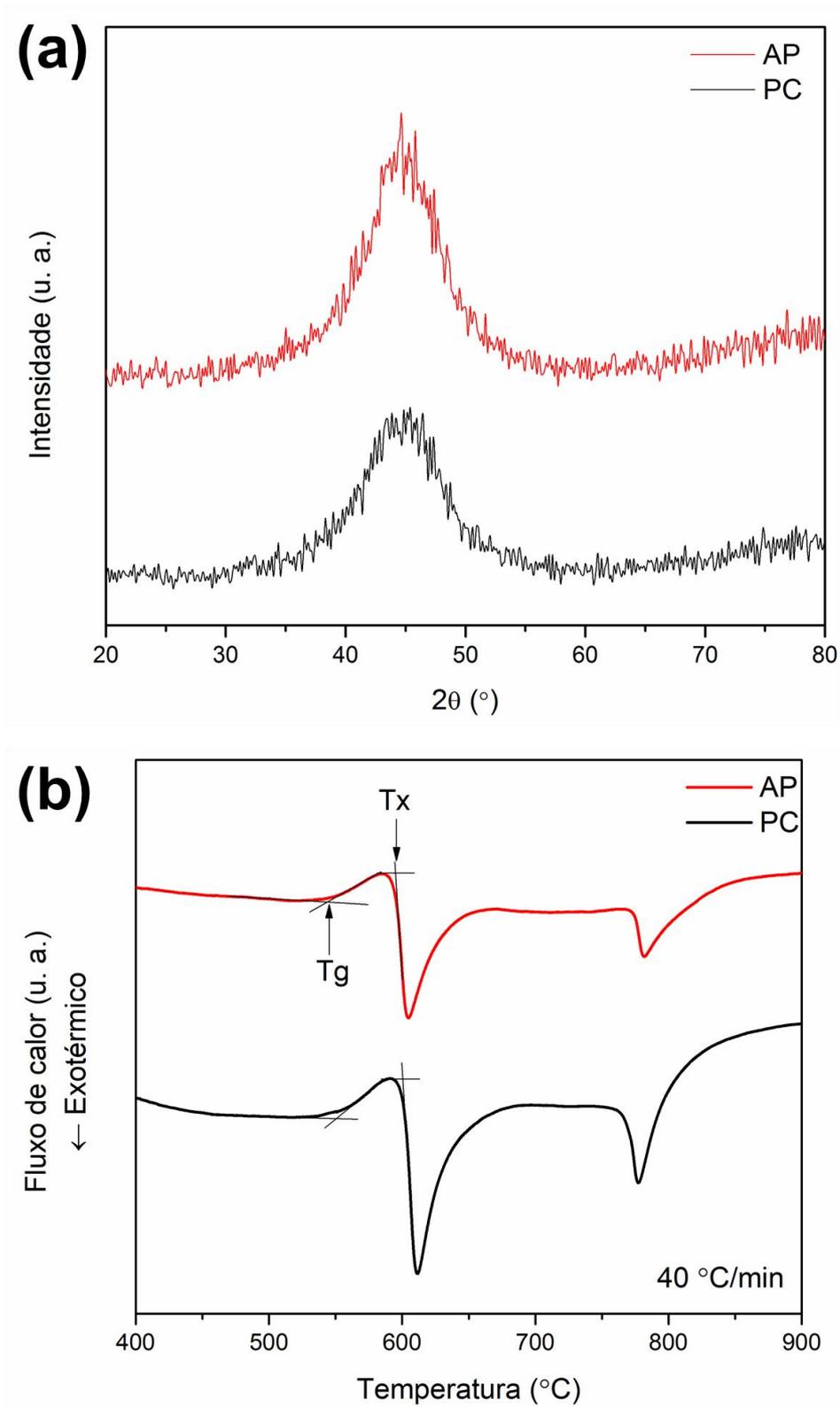


Figura 5.3: (a) Difractogramas e (b) termogramas das fitas produzidas a partir dos lingotes AP e PC

Um único halo em torno de 2θ igual a 44° e pequenos picos de fase cristalina não identificáveis podem ser observado nos difratogramas das fitas. As curvas de DSC apresentam claramente um evento endotérmico característico da transição vítrea, seguido de dois eventos exotérmicos, que podem ser atribuídos à cristalização. Os parâmetros térmicos extraídos das referidas curvas e aqueles reportados na literatura são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Parâmetros térmicos das fitas produzidas a partir dos lingotes AP e PC e valores reportados na literatura.

	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT_x (°C)
Fita PC	552	601	49
Fita AP	544	595	51
Literatura	552	602	50

Os valores obtidos estão próximos dos observados na literatura. Apesar do intervalo de líquido super-resfriado ser muito próximo para as duas fitas produzidas, o que é um indicativo de uma TFA similar, um deslocamento de aproximadamente 7°C é observado entre as temperaturas características.

5.3. Atomização e Classificação Granulométrica

Previamente a atomização, foi determinada a temperatura *liquidus* dos lingotes pela técnica DSC. As curvas de aquecimento são mostradas na Figura 5.4, onde é possível determinar a temperatura *liquidus* das ligas PC e AP como sendo 1242 e 1245°C , respectivamente. Picos de fusão diferentes são observados entre os dois termogramas, o que indica que as pequenas diferenças composicionais dos lingotes PC e AP influenciam no processo de transformação das diferentes fases cristalinas.

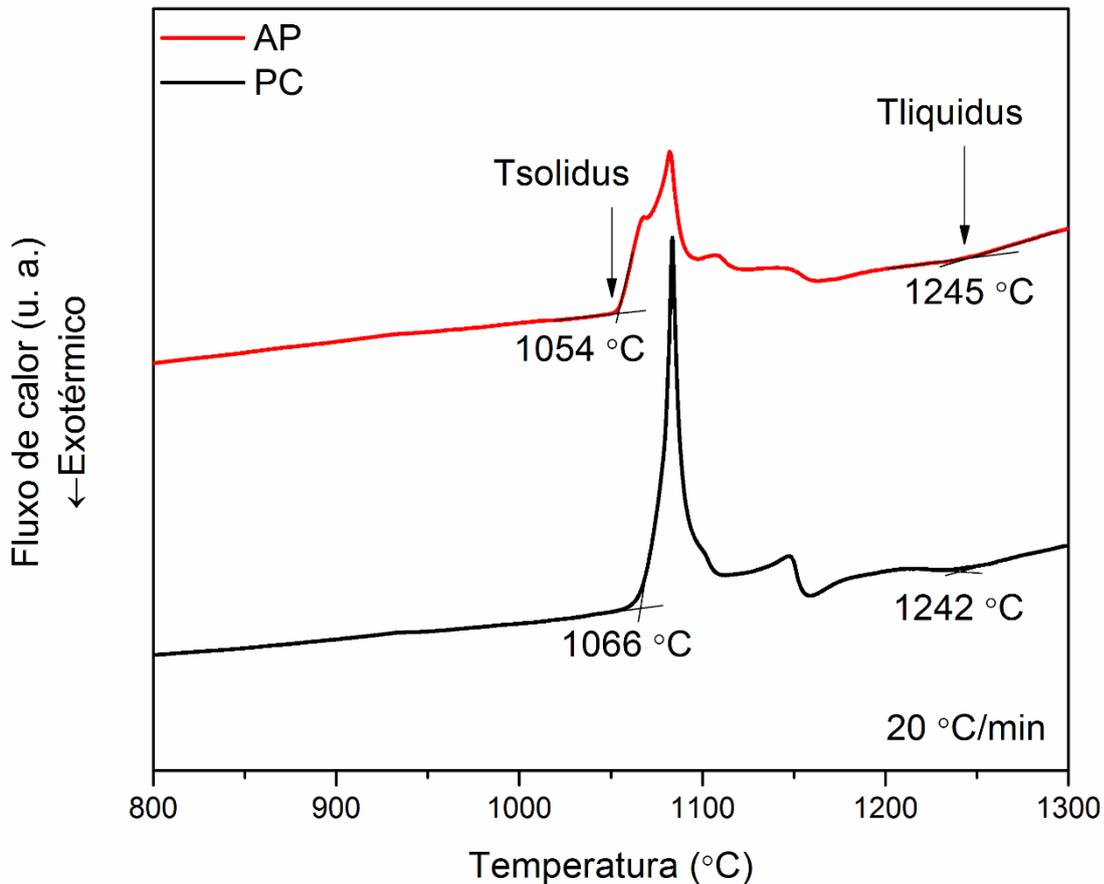


Figura 5.4: Termograma dos lingotes PC e AP utilizados para produção dos pós vítreos da liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ por atomização a gás.

A atomização da liga utilizando os lingotes PC e AP resultaram em pós de diâmetros variados, *splats* com espessura de algumas centenas de micrones e camadas espessas de material que permaneceram aderidas à parede da câmara do equipamento de conformação por spray. Essas camadas e os *splats* provenientes da primeira atomização são apresentados na Figura 5.5 (a) e (b), respectivamente.

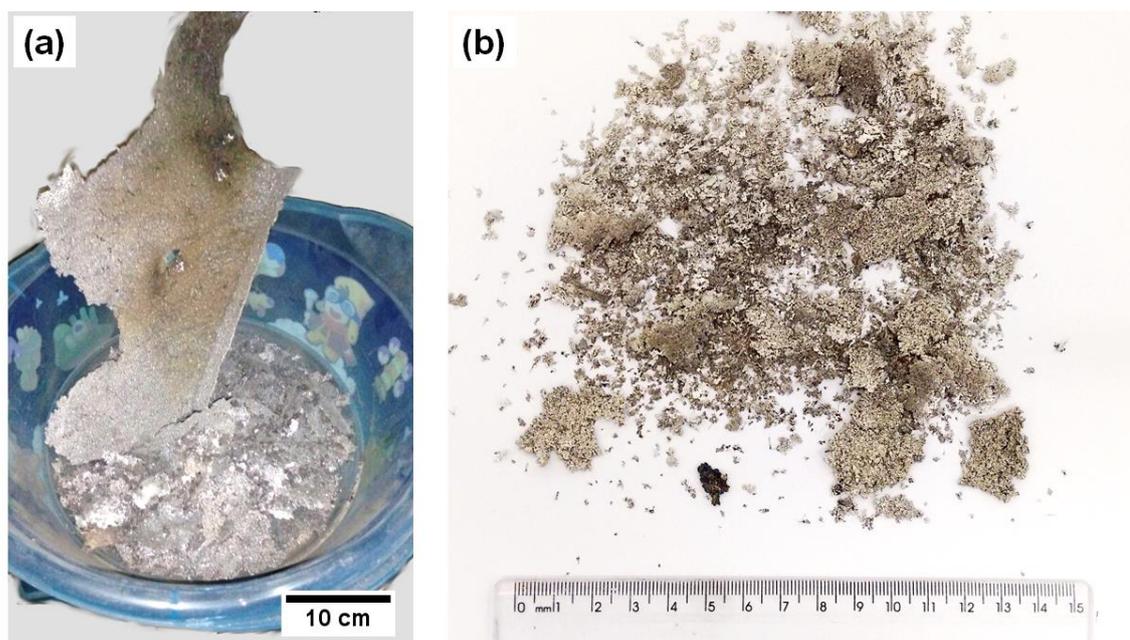


Figura 5.5: (a) Camada espessa que estava aderida a câmara após a atomização e (b) *splats* com espessura de algumas centenas de micrões.

A Tabela 5.4 apresenta as massas obtidas para cada faixa de tamanho de partícula após o peneiramento a seco. Partículas com tamanho maiores que 180 μm não foram consideradas, visto que elas tendem a apresentar morfologia irregular, o que as tornam inadequadas para os processos de consolidação [120]. Além disso, elas apresentam uma maior probabilidade de conter fases cristalinas, visto que foram submetidas a taxas de resfriamento menores.

Tabela 5.4: Massa obtidas em cada faixa de tamanho após peneiramento a seco dos pós das atomizações PC e AP

		Tamanho (μm)					
		d < 20	20 - 32	32 - 53	53 - 75	75 - 106	106 - 180
PC	Massa (g)	4,4	11,3	32,0	45,8	42,5	49,0
	Massa Acumulada (g)	4,4	15,7	47,7	93,5	136,0	185,1
	Fração Mássica (%)	2,4	8,5	25,8	50,5	73,5	100,0
AP	Massa (g)	8,4	9,9	38,7	76,5	86,8	97,1
	Massa Acumulada (g)	8,4	18,3	57,1	133,5	220,3	317,4
	Fração Mássica (%)	2,7	5,8	18,0	42,1	69,4	100,0

A Figura 5.6 apresenta a massa acumulada e a fração mássica referente a cada faixa de tamanho de partículas, considerando apenas os pós com tamanho inferior a 180 μm .

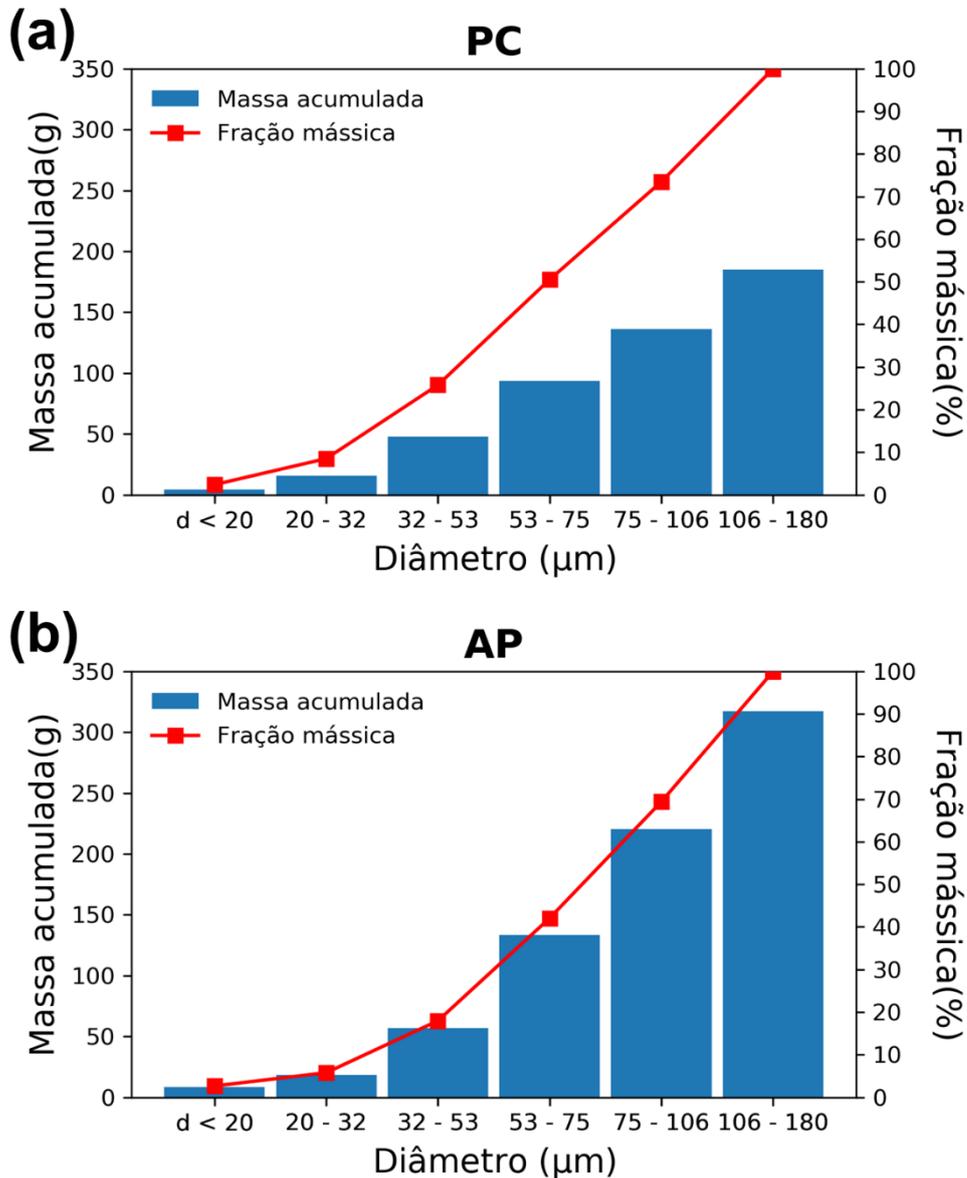


Figura 5.6: Massa acumulada e curva de fração mássica em função do tamanho dos pós atomizados produzidos a partir dos lingotes (a) PC e (b) AP.

A massa total de pós com diâmetro abaixo de 180 μm foi muito baixa para ambas as atomizações, resultando em um rendimento de 9,4% e 18,1% para as rotas PC e AP, respectivamente. Esse resultado era esperado, visto que o

equipamento de conformação por spray possui certas limitações, como distância máxima de voo pequena, tamanho mínimo do bocal grande e pressão máxima de atomização baixa, o que impossibilita um alto rendimento na produção de pós.

Entretanto, é importante notar que mesmo utilizando uma carga menor, a atomização da matéria prima de alta pureza produziu uma maior quantidade de pós com a granulometria desejada. Esse fato é explicado pela redução na temperatura de vazamento do metal líquido. Com o aumento do superaquecimento, tem-se o aumento do calor contido na gota líquida, o que leva a um decréscimo da quantidade de partículas já solidificadas antes de atingirem a região inferior ou as paredes da câmara do equipamento.

Para exemplificar a eficiência de um atomizador frente ao equipamento de conformação por spray adaptado, Koga [121] utilizando o novo atomizador adquirido pelo DEMA/UFSCar por meio do Projeto Temático “Processamento e Caracterização de ligas metálicas amorfas, metaestáveis e nano-estruturadas” (número do processo. 2013/05987-8) produziu 1860 g de pós da liga vítrea $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$, com granulometria inferior a 150 μm , partindo de uma carga inicial de 2470 g. Ou seja, um rendimento de 75% foi alcançado. Essa alta eficiência do atomizador advém, principalmente, da grande pressão de gás (3,5 MPa) capaz de ser imposta ao metal líquido.

Apesar do baixo rendimento das atomizações, um total de 502,5 gramas de pós com granulometria inferior a 180 μm foi produzido, sendo suficiente para desenvolver o trabalho proposto inicialmente.

5.4. Caracterização dos Pós Atomizados

Os pós atomizados foram caracterizados por MO, MEV, DSC e DRX. Adicionalmente, as partículas com tamanho entre 32 e 75 μm tiveram sua densidade avaliada. Os resultados obtidos por meio de cada técnica são detalhados a seguir.

5.4.1. Microestrutura

A Figura 5.7 apresenta micrografias da seção transversal dos pós após os procedimentos metalográficos descritos na seção 4.2.6 (Microscopia óptica).

Destaca-se que as imagens são referentes as seguintes faixas granulométricas: 106 - 180, 53 - 75 e < 20 μm . A coluna da esquerda e da direita representam os pós obtidos pelas rotas PC e AP, respectivamente.

Partículas totalmente amorfas e parcialmente ou totalmente cristalinas foram observadas em todas as faixas de tamanho analisadas. Conforme descrito na revisão bibliográfica [27, 30], a taxa de resfriamento crítica para amorfização da liga estudada é da ordem de 10^3 K/s e a taxa de resfriamento proporcionada pela atomização é superior a 10^3 K/s para partículas com diâmetro menor que 225 μm . Desse modo, é sugerido que uma amorfização total dos pós não pôde ser alcançada devido às impurezas presentes nas ligas. Conseqüentemente, é difícil obter pós totalmente vítreos, uma vez que as impurezas favorecem a formação de fases cristalinas pelo processo de nucleação heterogênea. Um fato que pode ser observado e corrobora essa explicação é a formação da maioria das fases cristalinas a partir da superfície dos pós como resultado da oxidação durante o resfriamento.

A fração cristalina estimada para os pós PC e AP, na faixa de tamanho de 32-75 μm , foram de $11.53 \pm 1.92\%$ e $12.45 \pm 1.67\%$, respectivamente.

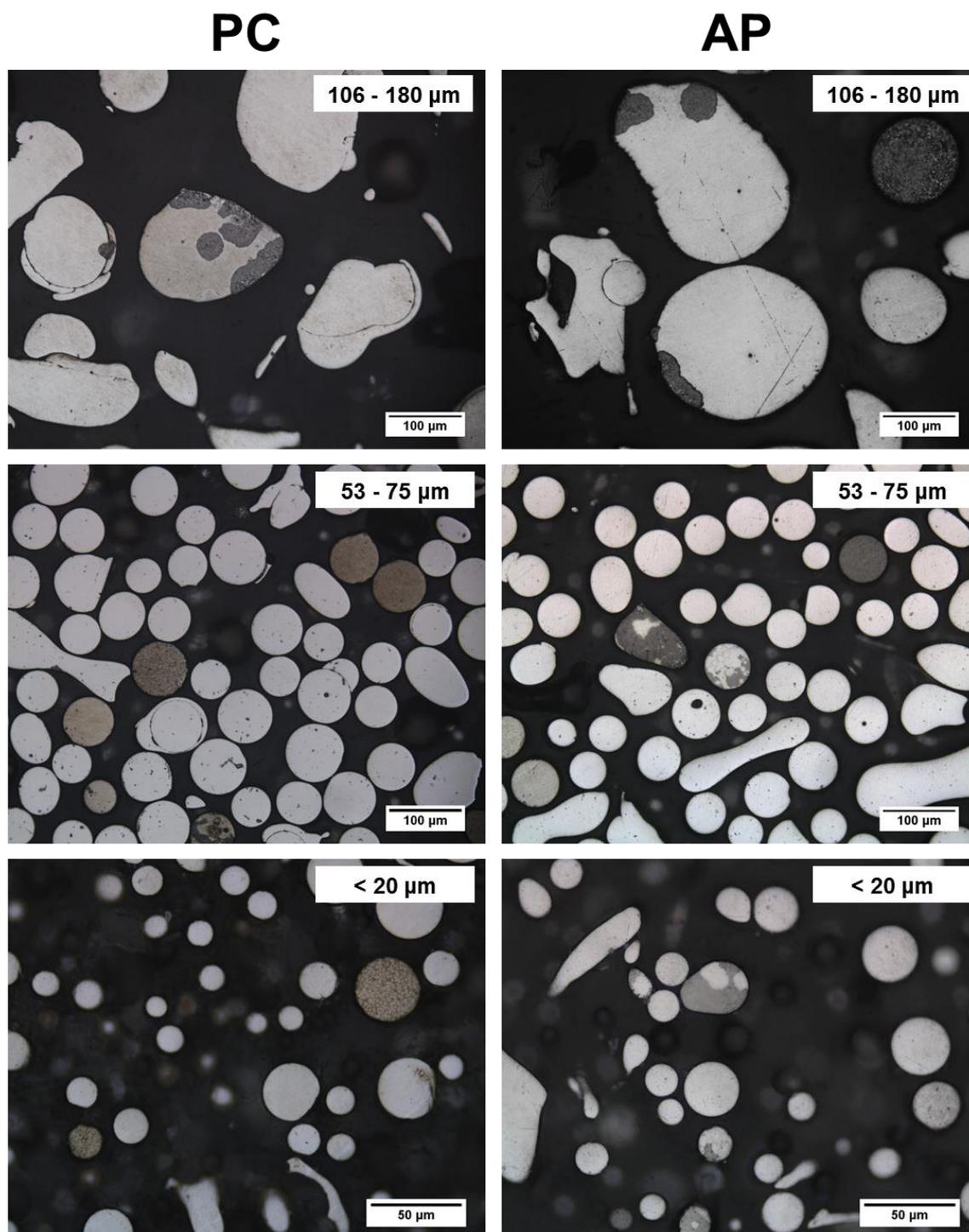


Figura 5.7: Seção transversal dos pós atomizados produzidos a partir dos lingotes PC (coluna da esquerda) e AP (coluna da direita) após ataque químico com teepol a 70 °C. As faixas de tamanho (106 - 180, 53 - 75 e < 20 μm) são mostradas no canto superior direito das micrografias.

5.4.2. Morfologia

A Figura 5.8 apresenta as imagens obtidas por MEV no modo SE, o qual fornece contraste topográfico, onde é possível avaliar a morfologia dos pós. As imagens são referentes às seguintes faixas granulométricas: 106-180 μm , 53-75 μm e <20 μm . A coluna da esquerda e da direita representam os pós obtidos pelas rotas PC e AP, respectivamente.

Pós com diferentes morfologias foram produzidos. Aqueles com tamanho inferior a 75 μm se apresentaram majoritariamente esféricos. Por outro lado, para as partículas com tamanho superior a 106 μm um formato de discos e outras morfologias irregulares foram predominantes.

O aumento no diâmetro de uma gota resulta numa diminuição de sua área específica, a qual é responsável pela troca de calor por convecção durante a atomização. Além disso, a gota apresentará menores velocidades durante o voo com o incremento do seu tamanho. Esses dois fatores ocasionam em taxas de resfriamento mais baixas à medida que se aumenta o tamanho da gota. Nesse sentido, é possível concluir que as gotas com tamanho superior a 75 μm tendem a atingir a região inferior ou as paredes da câmara do equipamento sem estarem totalmente solidificadas, ocasionando uma deformação delas com o impacto.

Outro fato que pode ser observado nos diversos tamanhos de partículas analisados é a presença de pós com superfície lisa, indicativa de estrutura amorfa, bem como de partículas com superfície rugosa, típica de segregação química, que é característica de fases cristalinas. Esse fato corrobora com a caracterização da seção transversal dos pós.

Considerando a morfologia esférica dos pós e a disponibilidade mássica, a faixa de tamanho de 32-75 μm foi a principal utilizada para os processos de consolidação.

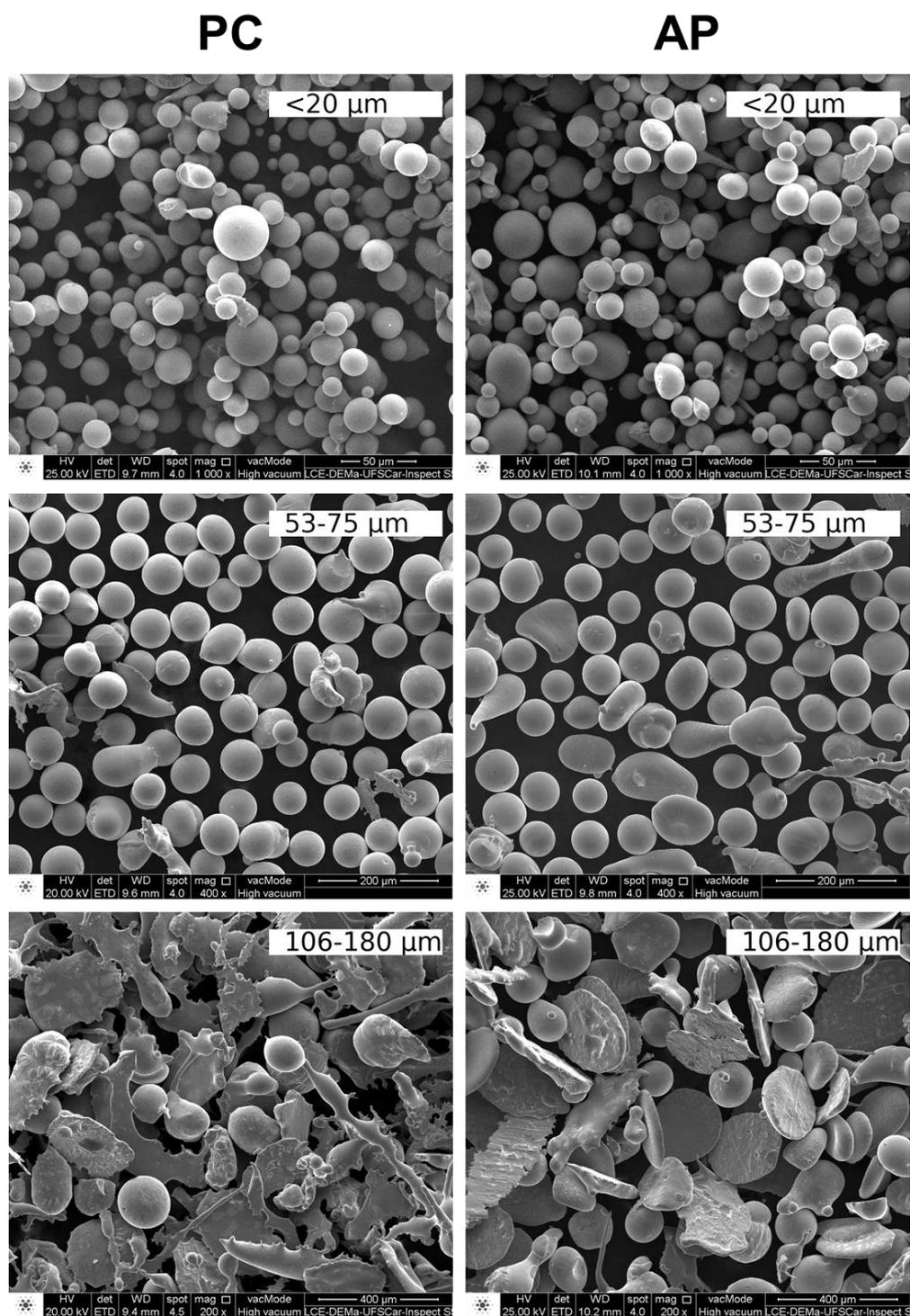


Figura 5.8: Imagens de MEV, no modo SE, dos pós produzidos a partir dos lingotes PC (coluna da esquerda) e AP (coluna da direita). As faixas de tamanho (106 - 180, 53 - 75 e < 20 μm) são mostradas no canto superior direito das imagens.

5.4.3. Difractometria de raios-x (DRX)

A Figura 5.9 apresenta os difratogramas obtidos para as diversas faixas de tamanho de pós processados pelas duas rotas relatadas.

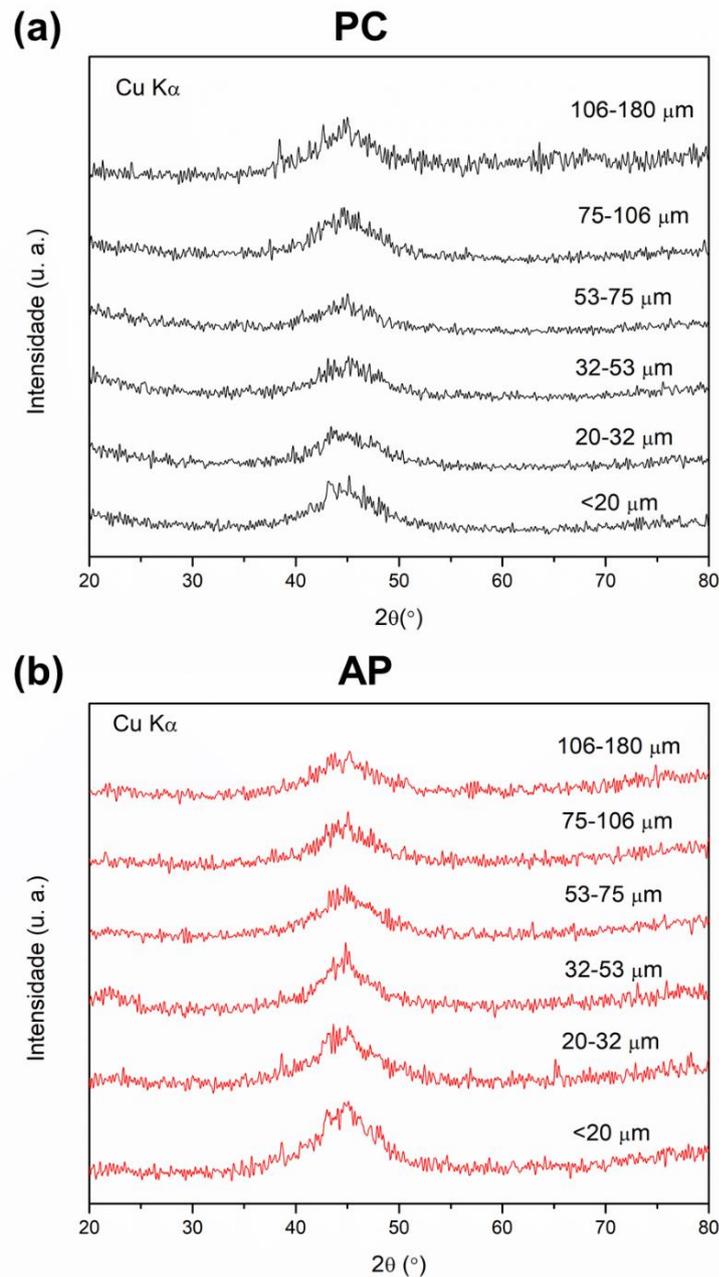


Figura 5.9: Difractogramas dos pós produzidos a partir dos lingotes (a) PC e (b) AP. As diferentes faixas de tamanho analisadas estão indicadas na figura.

Um halo em torno de $2\theta = 44^\circ$, indicando a formação de uma estrutura amorfa, pode ser observado em todas as faixas de tamanho analisadas. Pequenos picos de fase cristalina também podem ser notados nos difratogramas. Entretanto, a baixa razão sinal-ruído dificulta a identificação das fases cristalinas presentes nos pós.

5.4.4. Difração raios-x de alta resolução

A Figura 5.10 (a), (b) e (c) apresenta os difratogramas de alta resolução obtidos para as faixas de 20 - 32 μm , 53 - 75 μm e 106 - 180 μm , respectivamente. A Figura 5.10 (d) apresenta o difratograma dos pós de 53 - 75 μm após tratamento térmico de 15 minutos a 570 $^\circ\text{C}$.

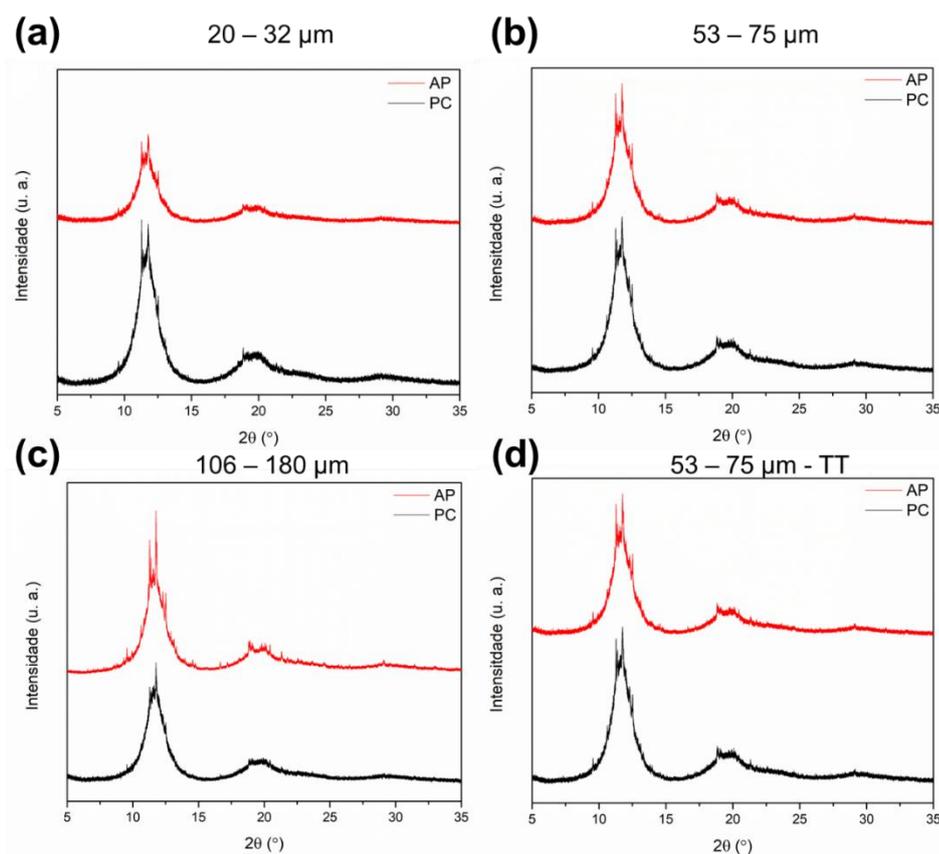


Figura 5.10: (a), (b) e (c) difratogramas dos pós nas faixas 20-32, 53-75 e 106-180 μm , respectivamente, e (d) difratograma dos pós com tamanho de 53-75 μm após tratamento térmico de 15 minutos a 570 $^\circ\text{C}$.

Dois halos, indicativos de estrutura amorfas, podem ser notados nas posições $2\theta = 11,5^\circ$ e $2\theta = 19,5^\circ$. Diferentemente da técnica de DRX comum, vários picos bem definidos podem ser observados nas faixas de tamanho analisadas, corroborando com as análises feitas por MO e MEV.

A Figura 5.11 apresenta o difratograma dos pós produzidos pela rota AP na faixa de tamanho de 106-180 μm após a devida indexação dos picos.

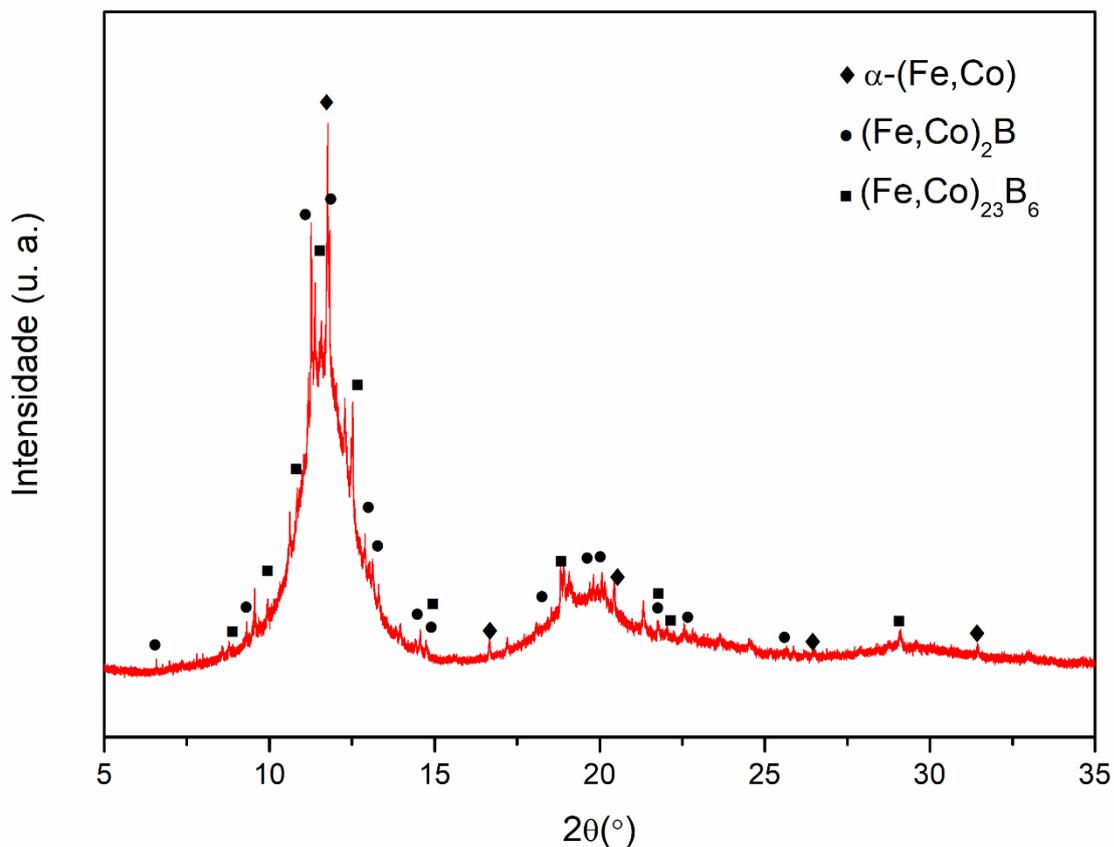


Figura 5.11: Difratograma dos pós com tamanho de 106 - 180 μm produzido pela rota AP com os picos indexados.

As fases cristalinas identificadas são frequentemente reportadas para composições próximas à utilizada no presente trabalho [122–124]. A fase $(\text{Fe,Co})_{23}\text{B}_6$ com estrutura do tipo Cr_{23}C_6 (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) é considerada uma fase metaestável, visto que não é observada nos diagramas de equilíbrio Fe-B e Co-B [125].

Após o tratamento térmico (15 minutos a 570°C), nenhum pico adicional foi observado no difratogramas dos pós. Isto sugere que não houve a nucleação

de novas fases ou a transformação das fases existentes em novas fases que pudessem ser detectadas pela técnica utilizada.

5.4.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC dos pós produzidos pelas rotas PC e AP são apresentadas nas Figura 5.12 (a) e (b), respectivamente.

Nenhuma diferença significativa nas curvas é observada ao se aumentar o tamanho dos pós produzidos pela mesma rota. Um pico endotérmico, característico da temperatura de transição vítrea, seguido por picos exotérmicos, característicos do processo de cristalização, podem ser observados nas curvas das Figura 5.12 (a) e (b). Dois estágios de cristalização são claramente visíveis para os pós de ambas as ligas. Um pico muito pequeno (P2) também ocorre a temperaturas entre P1 e P3. Além disso, para a liga de pureza comercial, dois picos se sobrepõem no último evento.

Para os objetivos do presente trabalho, o evento mais importante ocorre durante a primeira etapa de cristalização, em torno de 590 °C, pois a presença de fases cristalinas na matriz vítrea pode vir a impedir o fluxo do material pelo canal de extrusão. Nesse sentido, não foi realizada uma caracterização mais aprofundada da cristalização da liga e esse estudo fica sugerido como trabalho futuro.

A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros térmicos determinados para as diversas faixas granulométricas pelo método das tangentes.

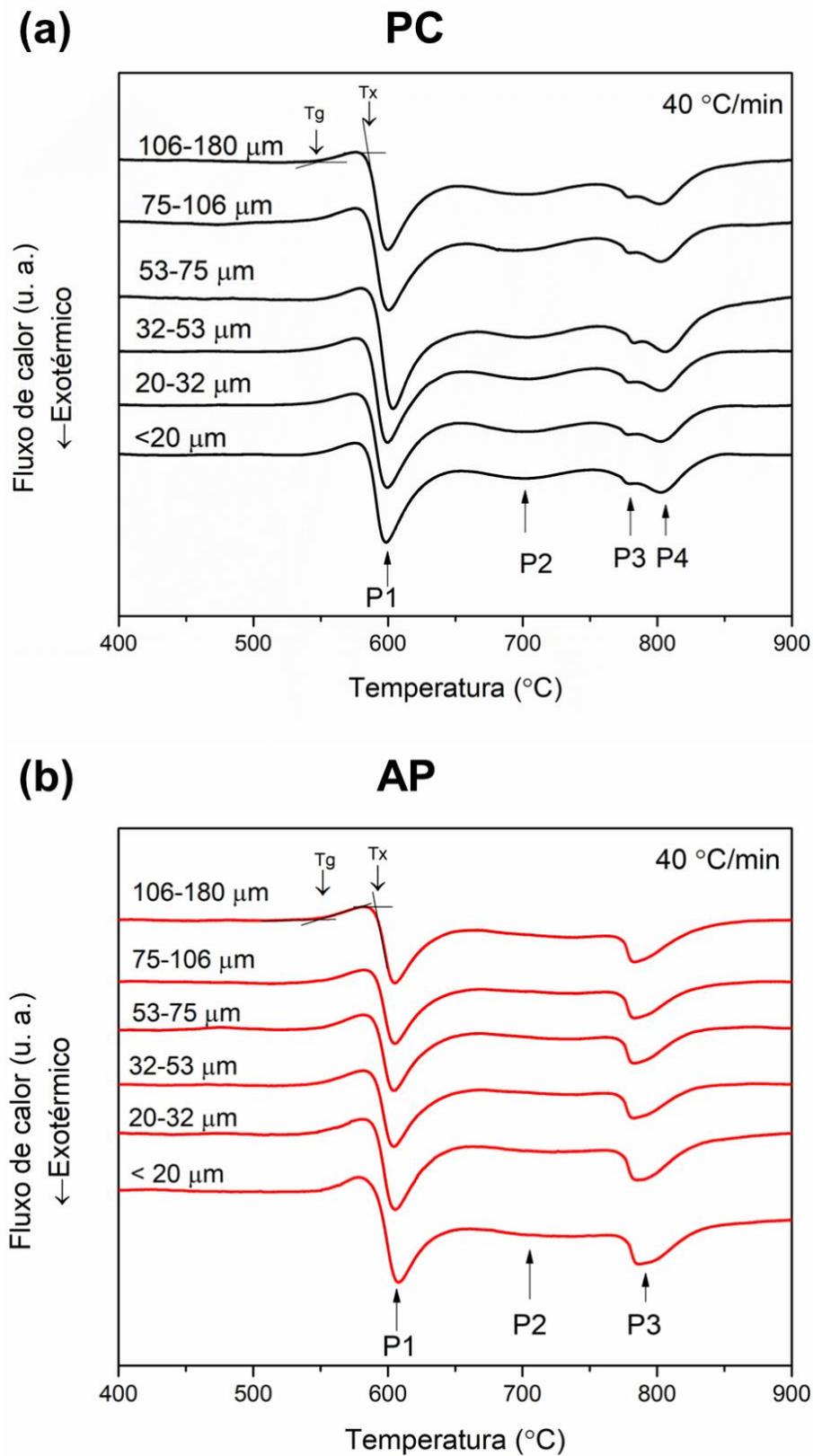


Figura 5.12: Termogramas dos pós produzidos a partir dos lingotes (a) PC e (b) AP. As diferentes faixas de tamanho analisadas estão indicadas na figura.

Tabela 5.5: Parâmetros térmicos dos pós atomizados a partir dos lingotes PC e AP.

Tamanho (μm)	PC			AP		
	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_x ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_x ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_x ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_x ($^{\circ}\text{C}$)
Fita	552	601	49	544	595	51
<20	544	586	42	549	589	40
20-32	541	584	43	541	589	48
32-53	544	586	42	550	590	40
53-75	552	590	38	550	590	40
75-106	545	585	40	554	591	37
106-180	543	586	43	549	591	42

As fitas produzidas, bem como as diferentes faixas granulométricas dos pós produzidos por atomização a gás foram submetidos a taxas de resfriamento diferentes e, conseqüentemente, é de se esperar que apresentem temperatura de transição vítrea diferentes. Entretanto, T_g é determinada experimentalmente durante o aquecimento da liga vítrea que já se formou. Durante esse processo, o material é estruturalmente relaxado e, portanto, não importa como a estrutura vítrea foi formada inicialmente. Assim, é esperado que os pós e as fitas apresentem parâmetros térmicos similares quando determinados utilizando a mesma taxa de aquecimento, isto é, não é esperado que haja diferença significativa entre os valores de T_g , T_x e ΔT_x dos pós e das fitas. Porém, um valor de intervalo de líquido super-resfriado menor, de aproximadamente $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, é observado para os pós de ambas as ligas quando comparado com as fitas produzidas a partir dos mesmos materiais. Considerando que as fitas foram produzidas em uma atmosfera limpa, enquanto na câmara de atomização continha ar, isto pode ter favorecido a formação de uma camada de óxido na superfície dos pós. Conseqüentemente, esses locais podem ter atuado como sítios de nucleação heterogênea, favorecendo a formação de pequenos cristais e, acarretando na diminuição de ΔT_x .

Pós de ambas as ligas, com tamanho de 32-75 μm , foram submetidos ao mesmo ciclo de aquecimento descrito anteriormente, mas usando diferente taxas

de aquecimento, com o objetivo de se extrair a energia de ativação do primeiro evento de cristalização. A referida faixa granulométrica foi escolhida pois grande parte dos processos de consolidação foram realizados com esse intervalo de tamanho de partículas. Além disso, apenas a energia do primeiro pico foi avaliada, pois esse é o evento mais importante que deve ser evitado durante os processos de consolidação. As Figura 5.13 (a) - (d) apresentam os gráficos construídos após as análises térmicas.

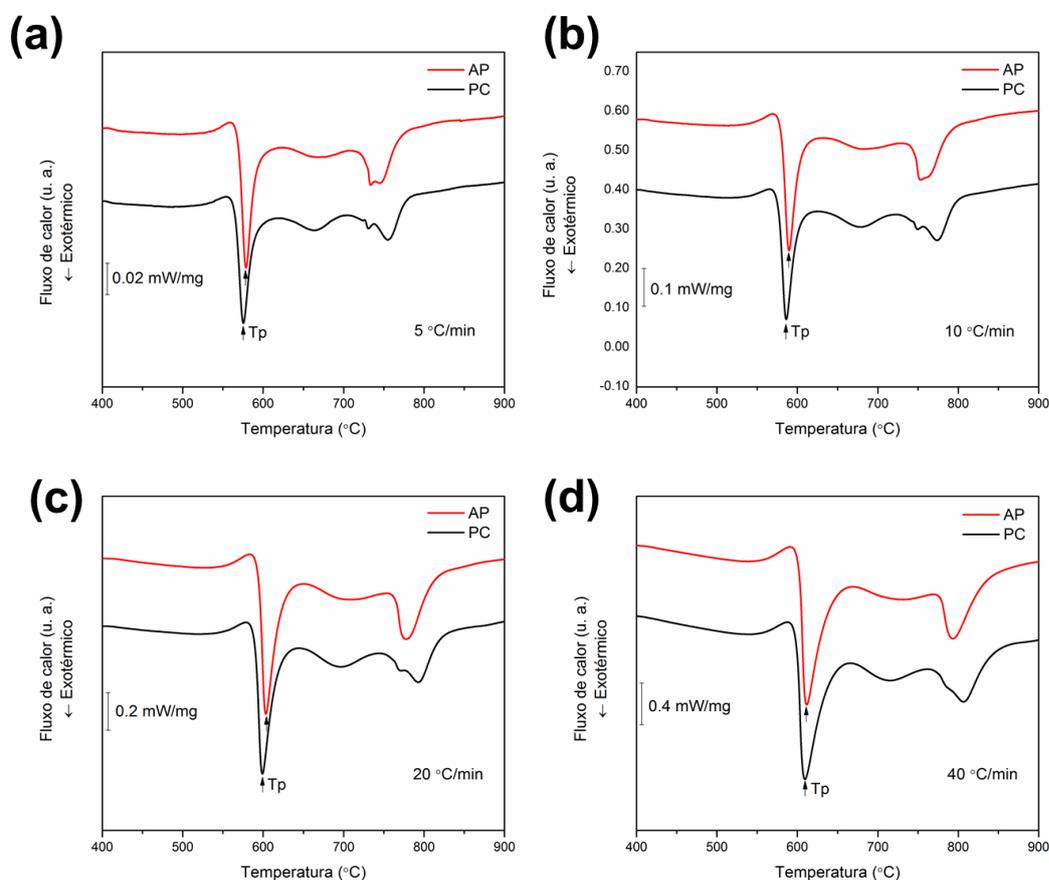


Figura 5.13: Termogramas dos pós de 32-75 μm dos lingotes PC e AP utilizando taxas de aquecimento de (a) 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (a) 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (a) 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e (d) 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A partir das temperaturas de pico do primeiro evento de cristalização, extraídas dos gráficos anteriores, o método de Kissinger foi utilizado para o cálculo da energia de ativação. A equação de Kissinger [126] é dada pela Equação 5.1:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{-E_a}{RT_p} + C \quad (5.1)$$

onde β é a taxa de aquecimento, T_p é a temperatura de pico, E_a é a energia de ativação e C é uma constante. A energia de ativação foi determinada a partir da regressão linear dos dados $\ln(\beta/T_p^2) \times 1000/RT_p$, conforme apresentado na Figura 5.14.

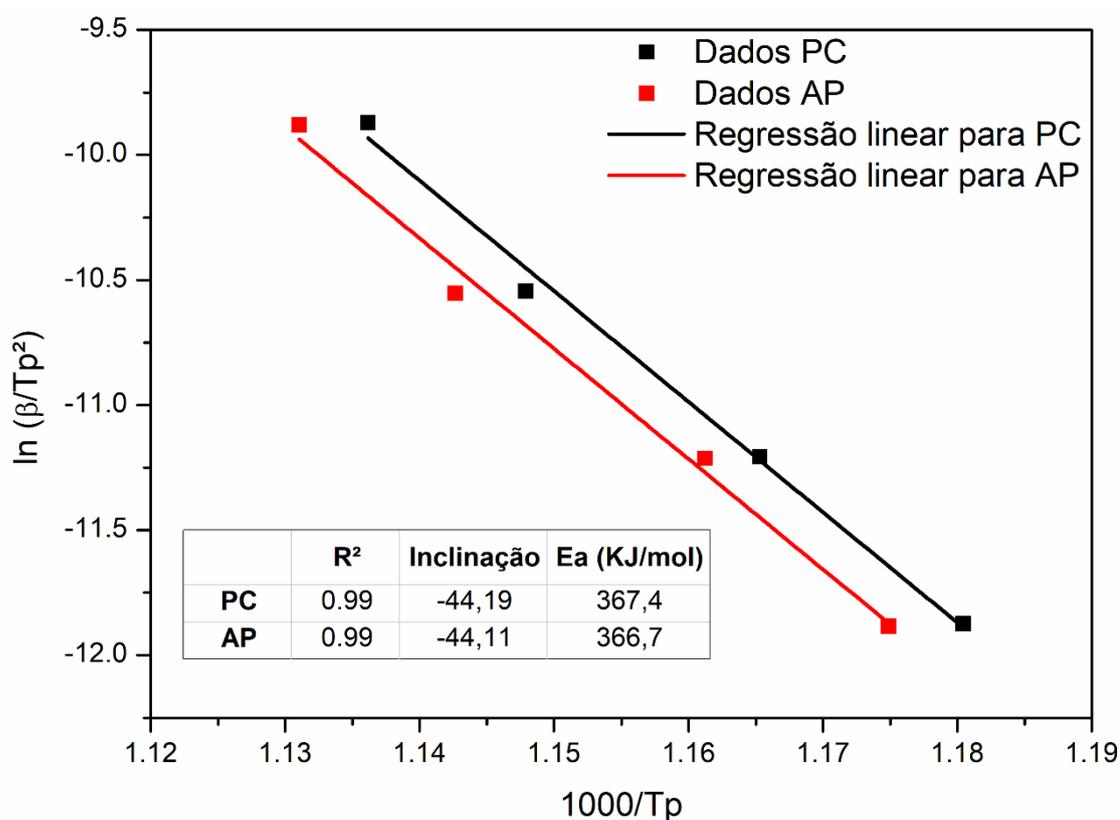


Figura 5.14: Regressão linear dos dados $\ln(\beta/T_p^2) \times 1000/RT_p$ e energia de ativação do primeiro evento de cristalização para os lingotes PC e AP.

Como se observa, uma dependência linear relativamente boa dos dados medidos foi obtida, indicando uma boa reprodutibilidade. Energias de ativação de 367,4 e 366,7 kJ/mol foram encontradas para os pós de pureza comercial e de alta pureza, respectivamente. Não é possível notar uma diferença significativa entre as energias de ativação necessárias para as reações de cristalização dos pós produzidos pelas rotas PC e AP, indicando, mais uma vez, que não existe

diferença significativa entre a estabilidade térmica deles. Porém, ao comparar esses valores com aquele reportado por Cava (560 kJ/mol) [127], para uma fita produzida a partir da técnica de *melt spinning*, é possível perceber que os pós produzidos apresentam valores de energia de ativação inferiores. Isso pode ser explicado pela maior área específica dos pós comparada com as fitas e, possivelmente, pela presença de nanocristais dispersos na matriz vítrea dos pós, ambos favorecendo a nucleação heterogênea de fases cristalinas e corroborando com os menores valores de ΔT_x dos pós quando comparados com aqueles das fitas.

5.4.6. Densidade

As densidades dos pós com tamanho entre 32 a 75 μm foram de 7.651 ± 0.024 e 7.638 ± 0.0161 g/cm^3 para a rota PC e AP, respectivamente. Realizando um teste de hipótese com um nível de significância de 5% é possível inferir que a densidade dos pós das duas ligas é estatisticamente igual.

5.5. Caracterização das Amostras Prensadas

Após todas as caracterizações dos pós, foi concluído que não existe diferenças significativas entre os pós produzidos pelas duas rotas relatadas. Nesse sentido, eles foram usados sem distinção para os processos de consolidação, isto é, não houve escolha preferencial do pó a ser utilizado.

Conforme descrito na seção 4.2.5 (Prensagem uniaxial e extrusão a quente), todos os experimentos de prensagem uniaxial a quente foram realizados a 565 °C (temperatura que é equivalente a $T_g + 15^\circ\text{C}$ dos pós) por um período de 300 s. Porém diferentes pressões (P) foram aplicadas, a saber: 325, 700 e 1000 MPa.

5.5.1. Macro e microestrutura

A Figura 5.15 (a) apresenta a amostra Comp 1 (P = 325 MPa) após o primeiro experimento de prensagem uniaxial a quente. Na Figura 5.15 (b) é apresentada esse consolidado após corte longitudinal. Durante este

procedimento, pós caíram enquanto o corte estava sendo realizado, o que indica uma fraca ligação entre as partículas.

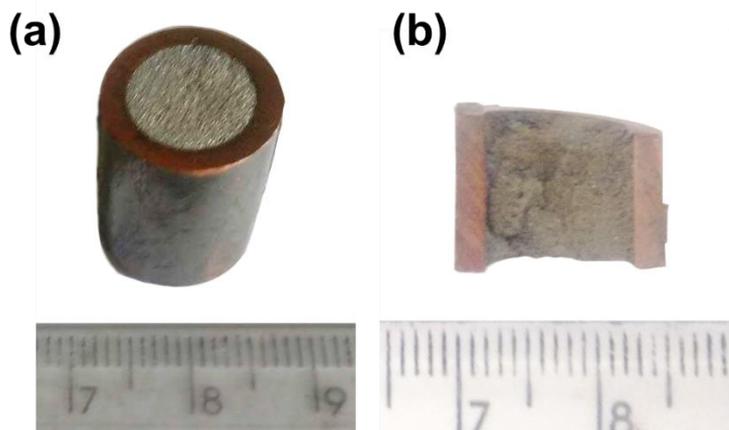


Figura 5.15: (a) Amostra Comp 1 ($P = 325$ MPa) após o processo de compressão uniaxial a quente e (b) após corte longitudinal.

A seção longitudinal do referido consolidado foi analisada por MEV. A Figura 5.16 apresenta uma das regiões avaliadas.

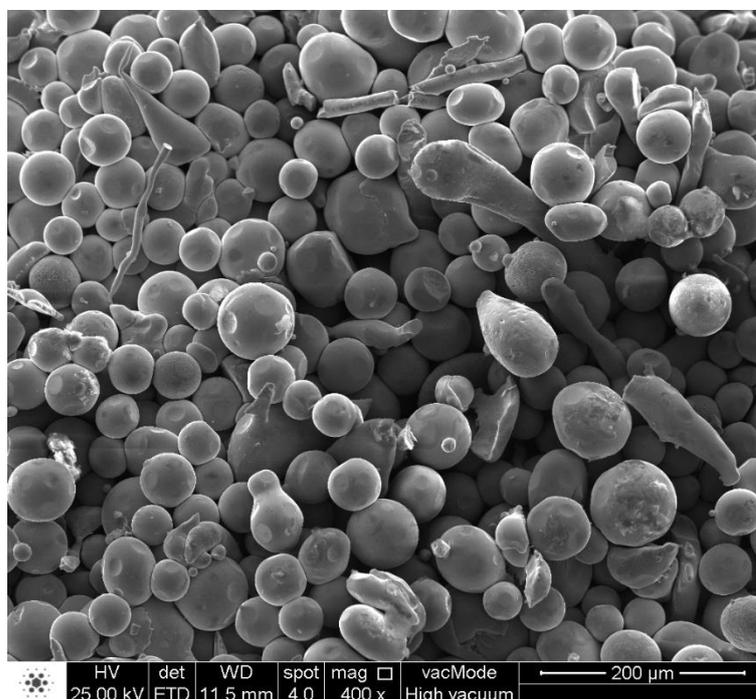


Figura 5.16: Imagem obtida por MEV no modo SE da amostra Comp1 ($P = 325$ MPa) após processo de compressão uniaxial a quente.

É possível notar que os pós foram muito pouco deformados, o que, conseqüentemente, resultou numa baixa área de contato entre as partículas e um fraco estado de ligação.

A Figura 5.17 apresenta a amostra Comp 2 ($P = 700$ MPa), obtida após o segundo experimento de prensagem a quente. Durante o corte longitudinal desse consolidado os pós permaneceram ligados, diferentemente da primeira amostra, como já relatado.



Figura 5.17: Seções longitudinal e transversal da amostra Comp 2 ($P = 700$ MPa) após processo de prensagem a quente.

Após a amostra ser lixada e polida ela foi analisada por MEV no modo BSE, o qual expressa contraste químico, e no modo SE, o qual expressa contraste topográfico. As Figura 5.18 (a) e (b) apresentam imagens da seção transversal do consolidado Comp 2 nos modos BSE e SE, respectivamente.

Um contraste característico de regiões cristalinas pode ser observado em algumas partículas, a quais estão indicadas por setas vermelhas contínuas na Figura 5.18 (a). Como apresentado na seção de caracterização dos pós atomizados, todas as faixas granulométricas apresentaram partículas cristalinas. Considerando que os pós ao redor daqueles indicados pelas setas vermelha contínuas sofreram um gradiente térmico similar durante a consolidação e não apresentam nenhum contraste químico, conclui-se que essas partículas já eram cristalinas antes da prensagem a quente.

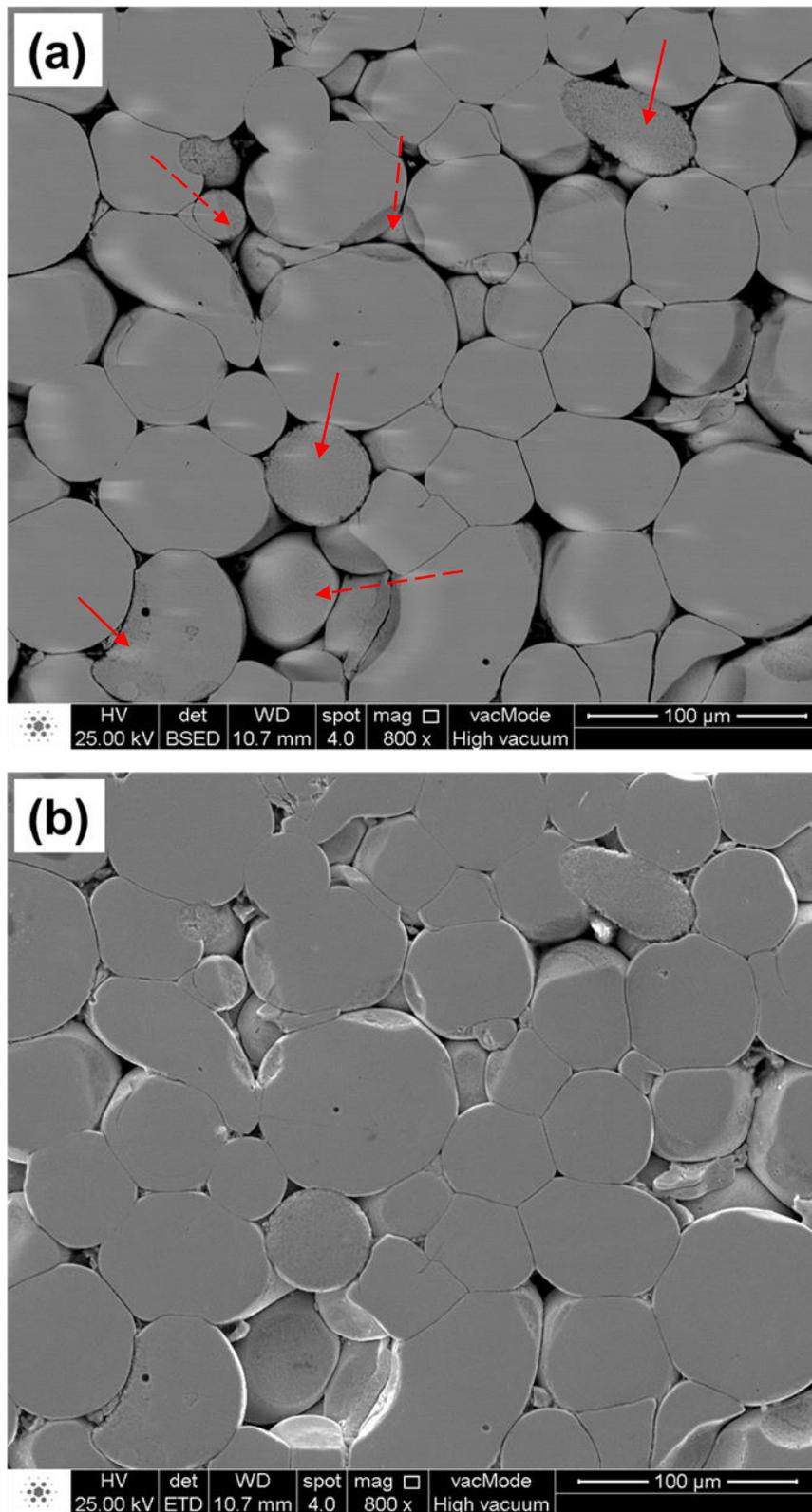


Figura 5.18: Imagens obtidas por MEV da seção transversal da amostra Comp 2 ($P = 700$ MPa) nos modos (a) BSE e (b) SE.

As setas vermelhas tracejadas, presentes nas Figura 5.18 (a), indicam partículas que foram destacadas durante a preparação metalográfica da amostra. Quando o modo de observação no MEV é alterado para SE, Figura 5.18 (b), se nota claramente o aspecto topográfico daquelas regiões, permitindo certificar que o contraste não é originado de regiões cristalinas.

A Figura 5.19 apresenta uma imagem obtida por MEV, no modo BSE, da seção transversal da amostra Comp 3 ($P = 1000$ MPa).

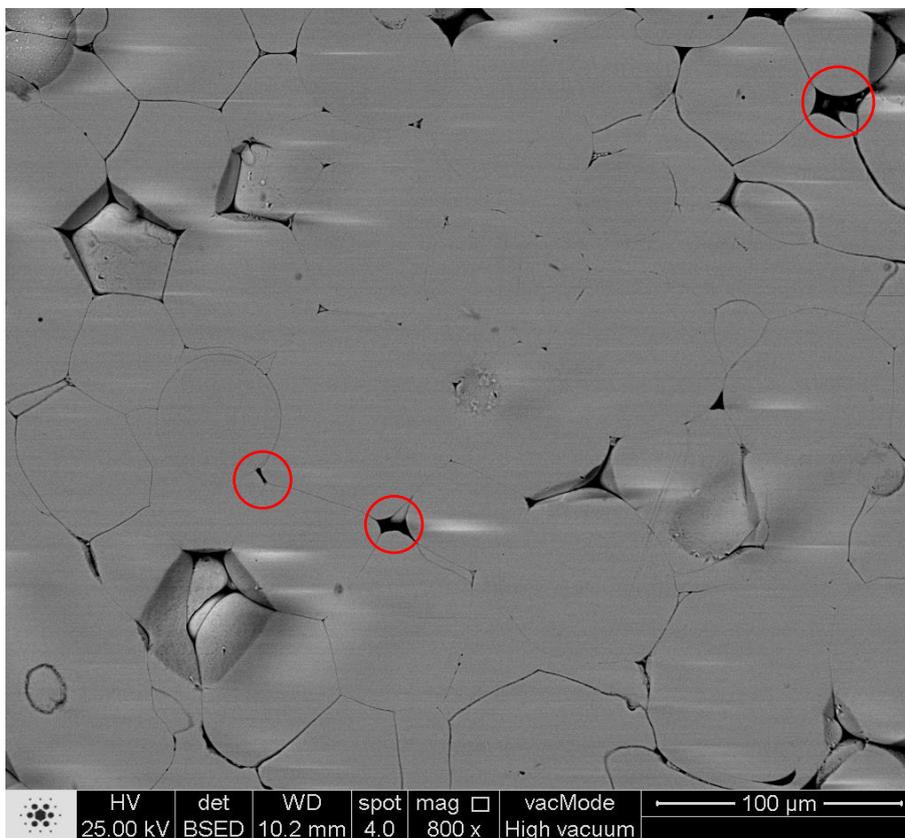


Figura 5.19: Imagem obtida por MEV, no modo BSE, da seção transversal da amostra Comp 3 ($P = 1000$ MPa).

Conforme pode ser observado, o aumento da pressão foi efetivo na consolidação das partículas, visto que uma área de contato muito maior pode ser observada entre os pós. Entretanto, é notório que os pós não foram completamente empacotados, visto que poros ainda podem ser observados, conforme indicado pelas circunferências vermelhas na Figura 5.19.

Diferentemente do que era esperado inicialmente, uma alta pressão é necessária para produzir amostras maciças com uma pequena quantidade de poros. Considerando que os pós vítreos não encruam durante o processamento a quente, a alta pressão pode ser associada aos seguintes fatores: o efeito do atrito entre as partículas, a presença de fases cristalinas nos pós e/ ou o uso de uma baixa temperatura de prensagem, o que leva a uma maior tensão de fluxo da liga, uma vez que a viscosidade diminui à medida que a temperatura se aproxima de T_x .

5.5.2. Difratomia de raios-x (DRX)

A Figura 5.20 apresenta os difratogramas das amostras prensadas a quente. Um halo amorfo e pequenos picos de fase cristalina podem ser observados. Conforme mostrado no subcapítulo 5.4 (Caracterização dos Pós Atomizados), pequenos picos também foram observados nos pós. A baixa razão sinal-ruído dificulta a identificação das fases cristalinas presentes. Além disso, não é possível determinar, pela análise dos difratogramas, se houve um aumento na fração cristalina ou a transformação de fases durante o processo de consolidação com relação aos pós atomizados.

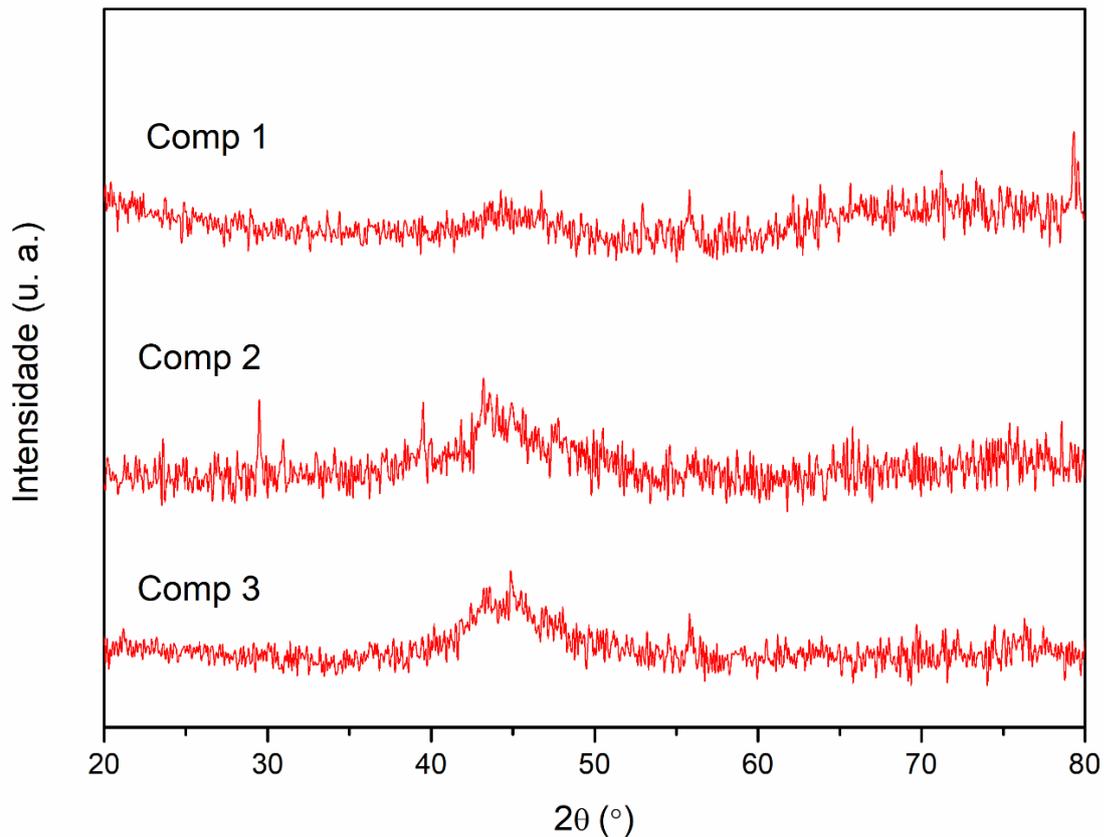


Figura 5.20: Difratogramas das amostras Comp 1 ($P = 325$ MPa), Comp 2 ($P = 700$ MPa) e Comp 3 ($P = 1000$ MPa).

5.5.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC das amostras prensadas a quente são apresentadas na Figura 5.21. A Tabela 5.6 apresenta os parâmetros térmicos extraídos dessas curvas juntamente com aquele dos pós de 53-75 μm , para efeito de comparação. Todas as temperaturas características foram determinadas pelo método das tangentes.

Após os experimentos de prensagem não houve nenhuma alteração significativa nos parâmetros térmicos. Isso dá indícios que o processamento ocorreu dentro do intervalo de líquido super-resfriado dos pós e que não houve uma cristalização adicional durante a consolidação.

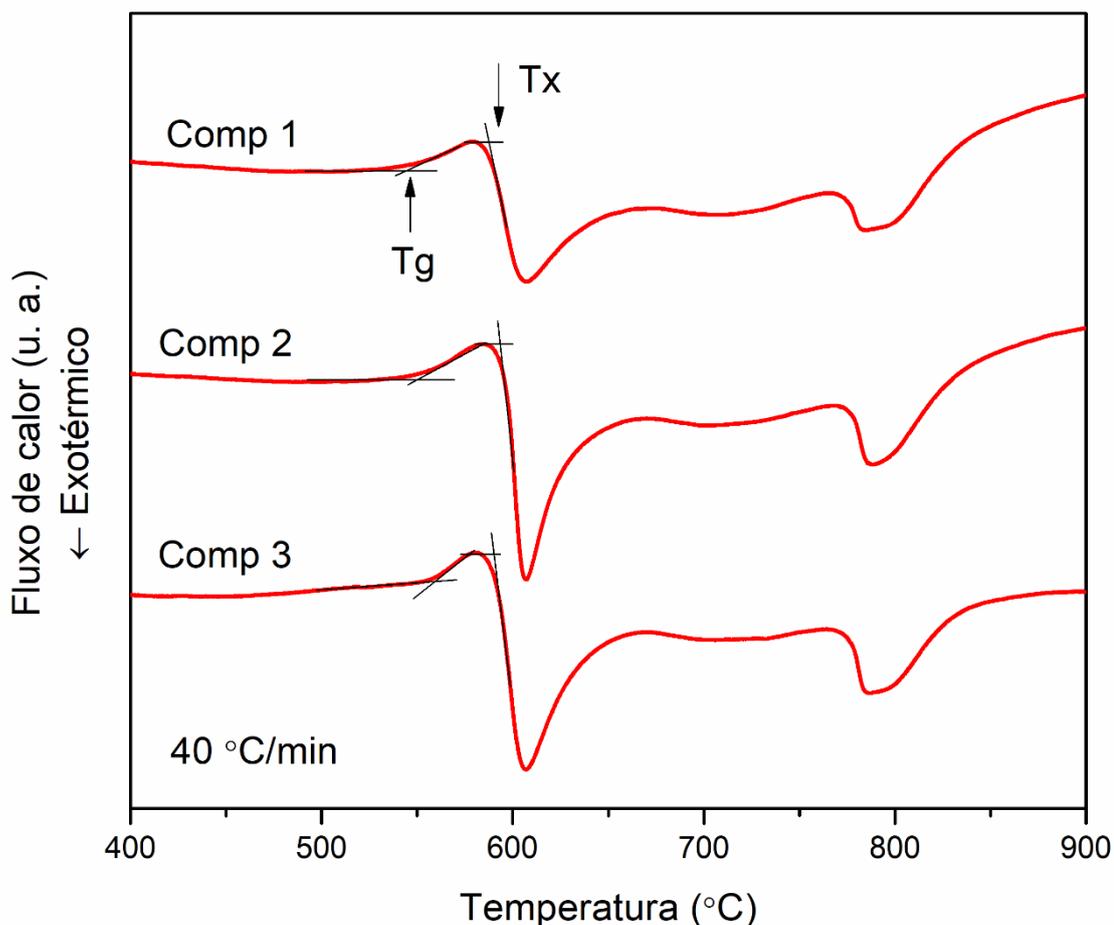


Figura 5.21: Termogramas das amostras Comp 1 ($P = 325$ MPa), Comp 2 ($P = 700$ MPa) e Comp 3 ($P = 1000$ MPa).

Tabela 5.6: Parâmetros térmicos das amostras prensadas a quente Comp 1 ($P = 325$ MPa), Comp 2 ($P = 700$ MPa), Comp 3 ($P = 1000$ MPa) e dos pós AP com granulometria de 53 a 75 μm para efeito de comparação.

	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT_x (°C)
Pós AP (53-75 μm)	550	590	42
Comp 1	544	589	45
Comp 2	553	593	40
Comp 3	556	591	35

5.6. Caracterização das Amostras Extrudadas

Conforme descrito na seção 4.2.5 (Prensagem uniaxial e extrusão a quente), todos os experimentos de extrusão foram realizados com pós com

tamanho de 32-75 μm , em temperaturas equivalentes a $T_g + 15^\circ\text{C}$ dos pós e utilizando uma relação de extrusão de 3,5. Porém, diferentes velocidades de extrusão e modelos de cápsulas foram utilizados. Destaca-se, novamente, que os pós AP e PC foram usados sem distinção, isto é, não houve escolha preferencial do pó a ser utilizado, visto que após todas as análises foi concluído que não existem diferenças significativas entre eles que poderiam influenciar nos processos de extrusão.

As pressões de extrusão necessárias para extrudar as 4 amostras são apresentadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Pressões de extrusão das amostras Ext 1 ($V_e = 5 \text{ mm/min}$, modelo de cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15 \text{ mm/min}$, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30 \text{ mm/min}$, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30 \text{ mm/min}$, modelo de cápsula = 2).

Amostra	P_e (MPa)
Ext 1	1102
Ext 2	1316
Ext 3	1325
Ext 4	1307

Conforme pode ser observado, pressões elevadas foram necessárias para extrudar os pós da liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$. Este resultado está de acordo com os diversos trabalhos da literatura [45, 49, 52, 104] que reportam valores de pressão dessa magnitude para extrusão de metais vítreos, mesmo ele estando na região de líquido super-resfriado. Esse fato pode ser associado as variáveis intrínsecas do processo de extrusão como o atrito e a deformação redundante do material.

5.6.1. Macro e microestrutura

A Figura 5.22 (a), (b), (c) e (d) apresentam as amostras Ext 1, Ext 2, Ext 3 e Ext 4 após os experimentos de extrusão e esses consolidados após corte longitudinal. Como se pode observar, as amostras se fraturaram em 3 partes

durante o processo de extrusão, as quais são identificadas na Figura 5.22 como R1, R2 e R3.

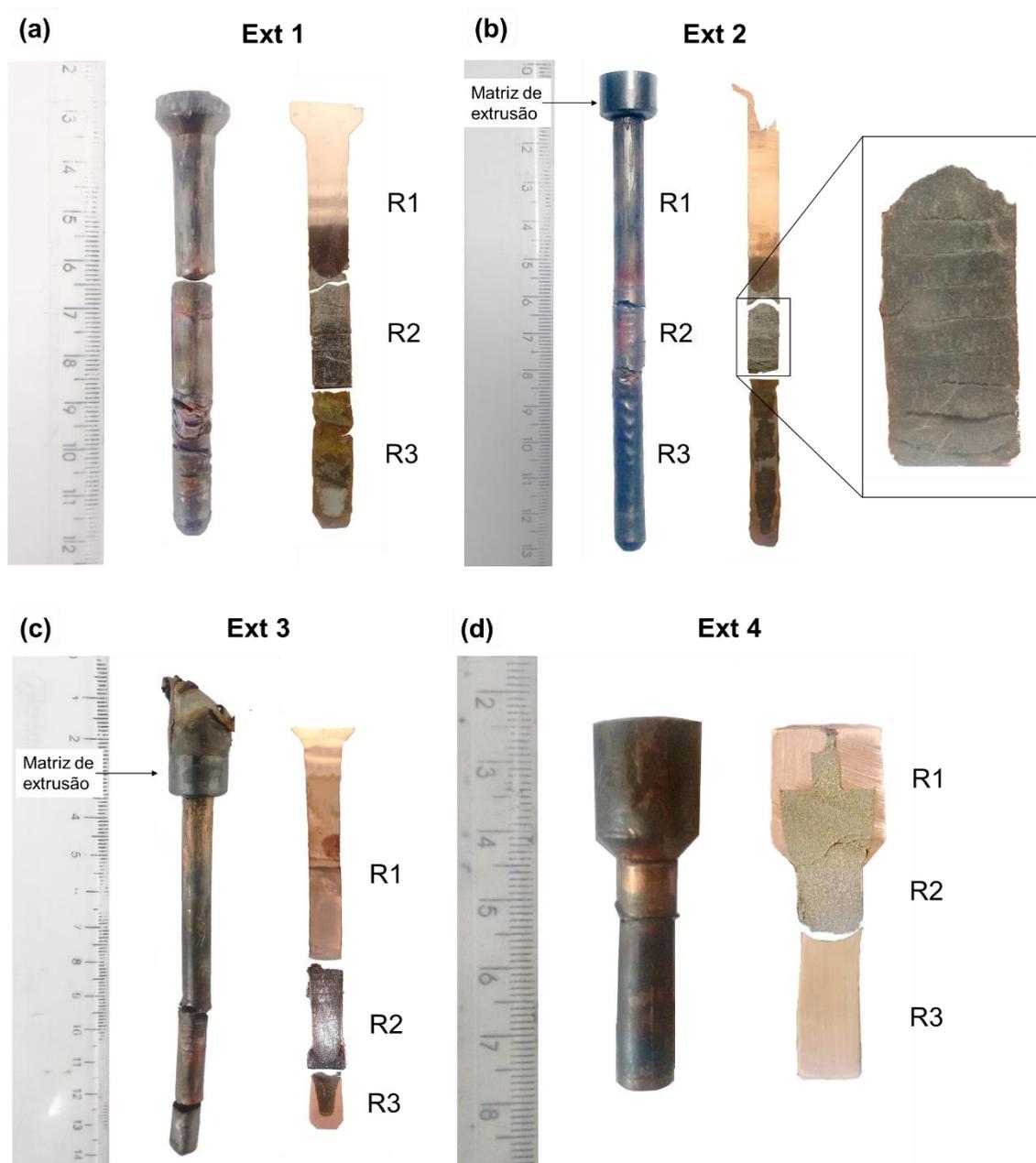


Figura 5.22: Amostras (a) Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), (b) Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), (c) Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e (d) Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2) após o processo de extrusão e de corte longitudinal.

A fratura entre R2 e R3 em Ext 4 pode ser explicada pelo fato de a tensão de fluxo do cobre ser menor do que a da liga $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$, resultando

em pressões de extrusões diferentes dos dois materiais nas temperaturas utilizadas nos experimentos. Desse modo, o cobre começa a fluir pelo canal de extrusão enquanto os pós permanecem estacionários até que a pressão de extrusão necessária para eles serem extrudados seja atingida.

Nas três primeiras amostras (Ext 1, Ext 2 e Ext 3) na região R2, várias trincas podem ser observadas, conforme destacado na Figura 5.22 (b). Isso pode decorrer da fraca densificação dos pós, acarretando numa fraca ligação entre eles, antes da extrusão, de fato, começar. Nesse sentido, um novo modelo de cápsula foi proposto, conforme descrito na seção 4.2.5 (Prensagem uniaxial e extrusão a quente). Esse objeto continha uma ponteira maciça de cobre, a qual teria a função de fornecer uma contrapressão antes do material começar a fluir pela matriz. A ausência de trincas grosseiras em Ext 4 é claramente observada na Figura 5.22 (d), revelando que uma alta densificação inicial dos pós é essencial para evitar esse defeito.

Embora um grande número de trincas grosseiras não pôde ser notado ao longo da seção longitudinal de Ext 4, pequenas trincas superficiais, de aproximadamente 1 mm de comprimento, foram observadas em algumas regiões do corpo extrudado. A Figura 5.23 apresenta imagens obtidas por microtomografia de uma amostra retirada da região de Ext 4 que estava em contato com a ponteira de cobre após a extrusão. Como a técnica de microtomografia computadorizada permite varrer o objeto ao longo de direções específicas, foi possível observar que essas trincas se apresentam de forma circunferencial ao longo da superfície da amostra e que a região central se apresentava altamente densificada. Uma seção do volume 3D do “meio” da amostra é mostrada na Figura 5.23 (b).

Durante a extrusão, o estado de solitação do material é alterado de compressão para tração próximo ao raio de concordância da matriz [128]. O desenvolvimento dessas tensões longitudinais trativas pode levar a formação de trincas superficiais. Desse modo, estudos adicionais variando o semiângulo de extrusão e o ângulo de concordância da matriz, de modo que resulte em tensões trativas menores durante o fluxo dos pós pelo canal de extrusão são necessários e ficam sugeridos como trabalho futuro.

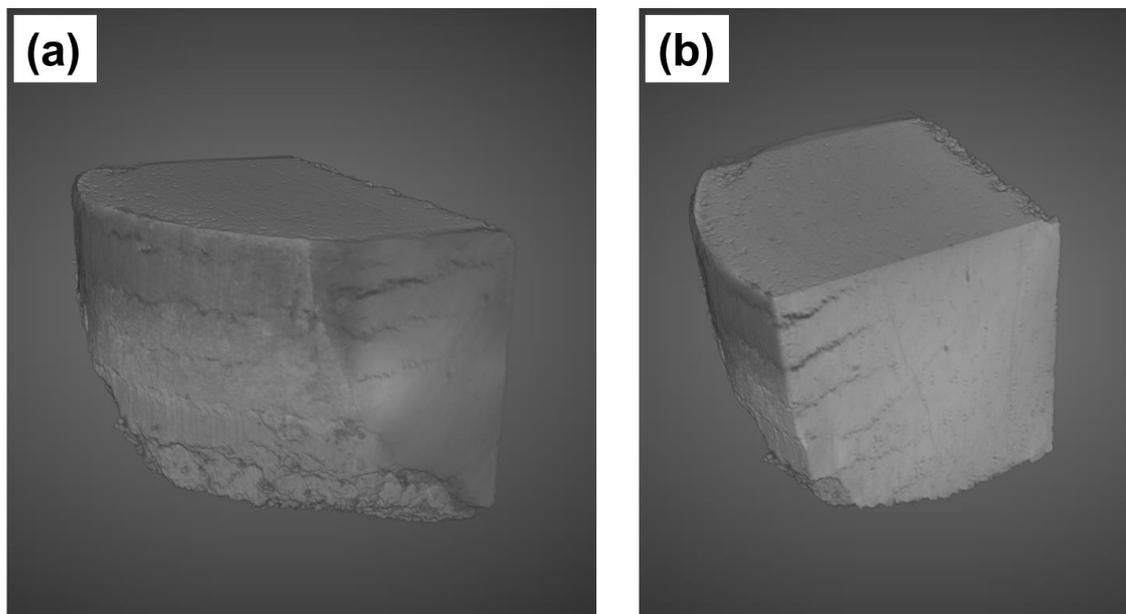


Figura 5.23: Imagens obtidas por microtomografia de uma amostra retirada da região de Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2) que estava em contato com a ponteira de cobre logo após a extrusão.

A Figura 5.24 apresenta micrografias da seção transversal dos extrudados previamente ao ataque químico. Nessas imagens, não é possível observar o contorno entre as partículas extrudadas, o que sugere um bom estado de ligação entre os pós. Porém, certas partículas com formato circular, indicando que não foram deformadas durante a extrusão, podem ser notadas. Algumas delas são apontadas por setas vermelhas contínuas na Figura 5.24.

Durante a etapa de preparação metalográfica, majoritariamente partículas com o referido formato se desprenderam dos corpos extrudados. Na Figura 5.24, algumas dessas regiões que se tornaram “vazias” são assinaladas por setas vermelhas tracejadas. Esse fato, aliado a presença de um contorno facilmente distinguível entre as partículas não deformadas e a matriz, evidenciam que os pós, quando não deformados, são fracamente ligados às partículas vizinhas.

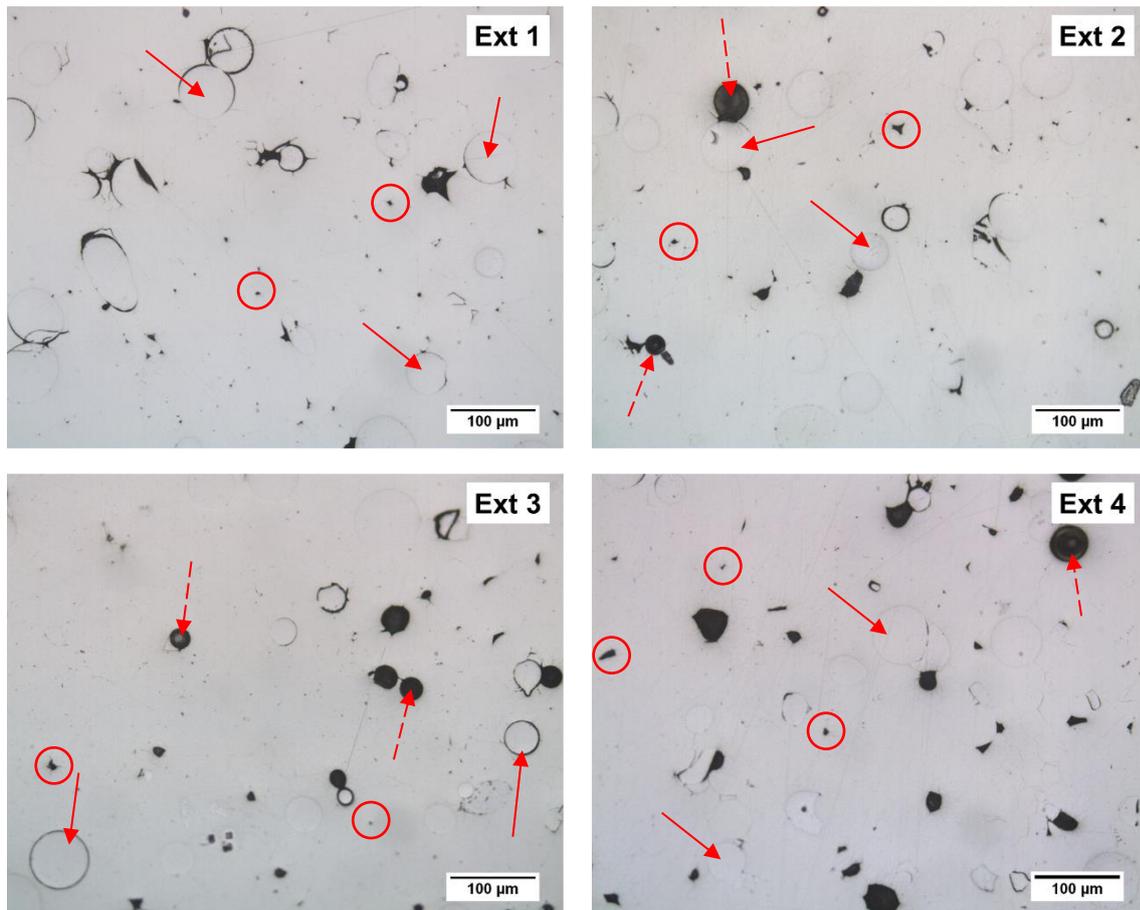


Figura 5.24: Micrografias das amostras Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2) antes de realizar o ataque químico.

Poros também são claramente observados (indicados por circunferências vermelhas) nas micrografias da Figura 5.24. Esses defeitos volumétricos são associados ao não uso da degaseificação previamente a extrusão, acarretando que os gases adsorvidos na superfície dos pós fiquem aprisionados na amostra durante o processamento a quente.

A Figura 5.25 apresenta imagens das seções transversais e longitudinal dos corpos extrudados após ataque químico com teepol. O reativo revela o contorno entre as partículas e permite concluir que os pós foram efetivamente deformados de modo homogêneo. Vale ressaltar que durante o ataque não ficou claro se os contornos estavam sendo atacados simplesmente porque são locais

de reatividade relativamente mais alta ou porque havia uma fase diferente que estava sendo atacada preferencialmente.

Uma avaliação qualitativa também possibilita inferir que as partículas atingiram um nível de deformação maior do que o das amostras consolidadas por prensagem uniaxial a quente. Além disso, aqueles pós não deformados durante a extrusão, isto é, aqueles que mantiveram seu formato esférico, são partículas cristalinas, conforme evidenciado pelo ataque. Isto demonstra que as fases cristalinas são extremamente duras e frágeis, visto que pressões da ordem de 1 GPa não foram suficientes para que elas se deformassem e que algumas delas se fraturaram durante o processamento.

Uma avaliação qualitativa das seções transversal e longitudinal possibilita inferir que as partículas da amostra Ext 4 atingiram um nível de deformação maior do que aquelas partículas dos outros experimentos de extrusão a quente. Isso novamente evidencia a importância da densificação inicial dos pós.

A fração cristalina estimada nas amostras extrudadas são apresentadas na Tabela 5.8 juntamente com os dados de fração cristalina calculado para os pós atomizados.

Tabela 5.8: Fração cristalina estimada dos pós e das amostras extrudadas.

Amostra	Pó utilizado	Fração Cristalina (%)
Pós AP (32-75 µm)	-	9,45 ± 1,67
Ext 1	AP	10,07 ± 1,41
Ext 2	AP	8,77 ± 1,04
Pós PC (32-75 µm)	-	8,53 ± 1,92
Ext 3	PC	9,23 ± 1,27
Ext 4	PC	9,63 ± 1,22

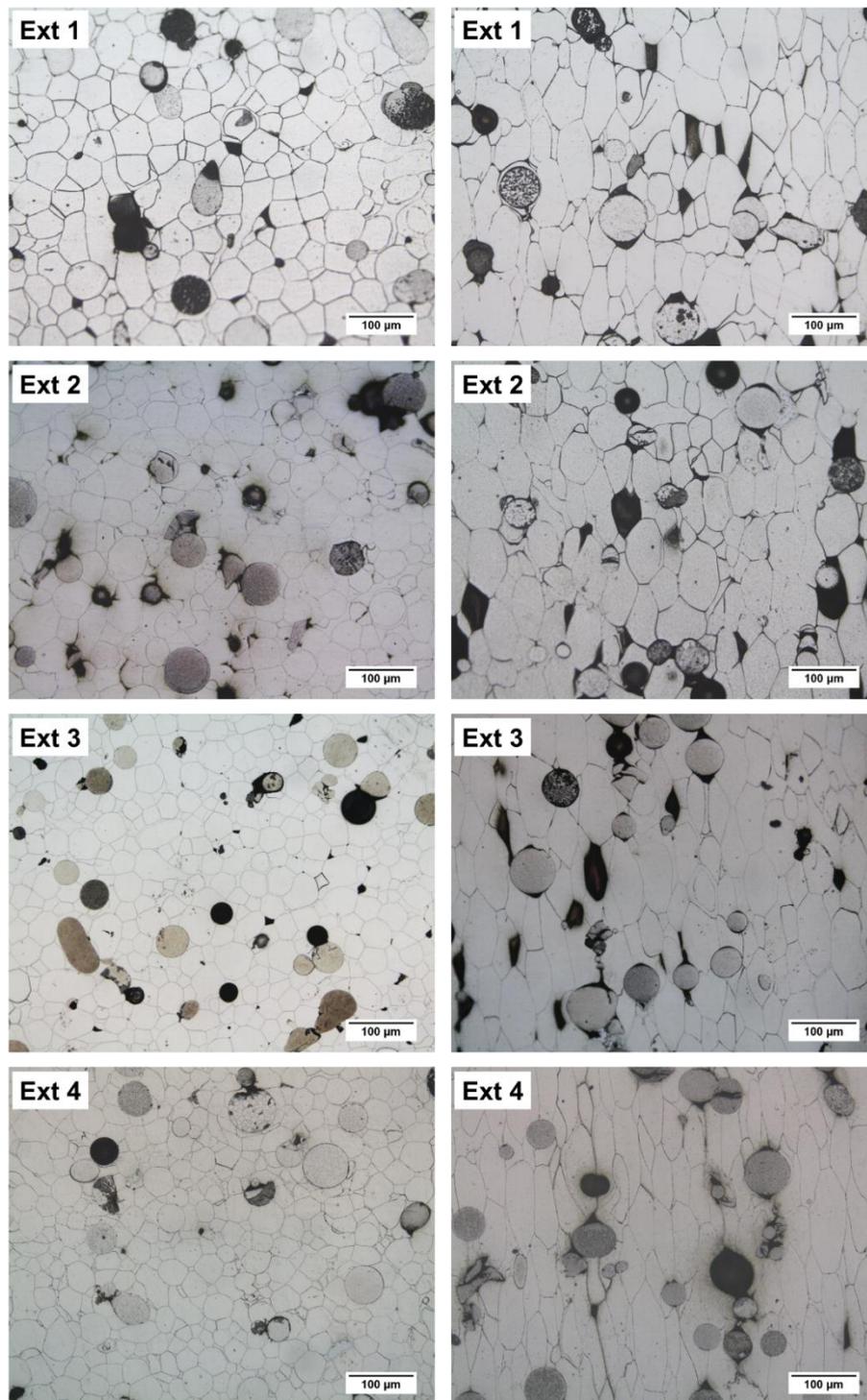


Figura 5.25: Micrografias das seções transversal (coluna da esquerda) e longitudinal (coluna da direita) das amostras Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2) após ataque químico com teepol.

Como pode ser observado, dentro do intervalo de confiança das medidas, é sugerido que a extrusão não ocasionou uma cristalização adicional das ligas. Portanto, o processamento ocorreu dentro do intervalo de líquido super-resfriado e num intervalo de tempo adequado. A difração de raios-x após 15 minutos de tratamento térmico tempo também revela que nenhuma fase cristalina adicional foi observada. Isso aliado ao fato de os pós estarem bem deformados corrobora que o processo de extrusão ocorreu na ausência de qualquer cristalização significativa. Caso contrário, seria esperado que a tensão de fluxo associado à cristalização aumentasse drasticamente e impedisse qualquer fluxo adicional.

Durante o corte longitudinal, em algumas regiões dos corpos extrudados, as amostras se fraturaram. A Figura 5.26 apresenta uma imagem obtida por MEV, no modo SE, de uma dessas regiões fraturadas de Ext 4. É possível notar um formato tridimensional dos pós extrudados, revelando que as partículas foram fortemente deformadas e empacotadas. Outra informação que pode ser extraída da imagem, e pôde ser presenciada ao longo de outras regiões, é que a fratura ocorre entre as partículas. Este fato revela que, apesar dos pós estarem altamente deformados, outro fator exerce influência no estado de ligação entre as partículas.

A Figura 5.27 apresenta imagens da amostra Ext 4, das regiões não extrudada e extrudada, após o processamento a quente. Um sólido com aparência maciça com 7,5 mm de diâmetro foi obtido.



Figura 5.26: Superfície de fratura da amostra Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2).

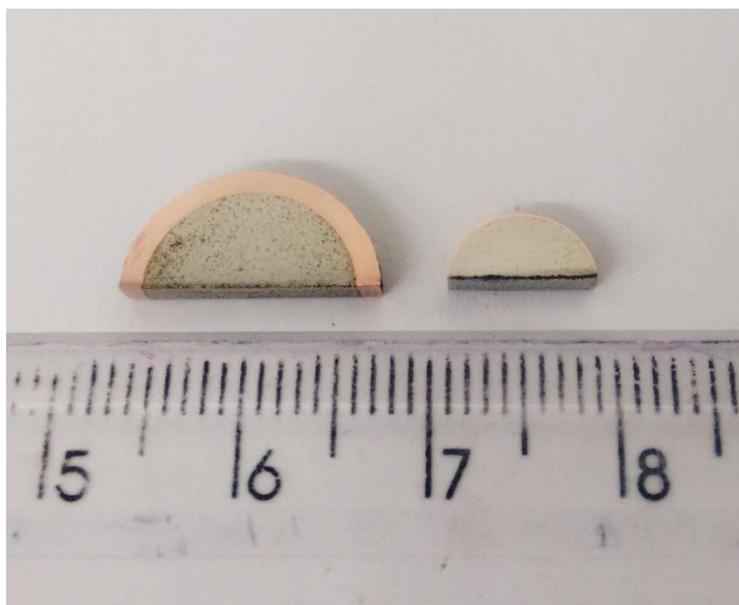


Figura 5.27: Regiões não extrudada e extrudada da amostra Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2).

5.6.2. Difractometria de raios-x (DRX)

Os difratogramas das amostras extrudadas são apresentados na Figura 5.28. De modo semelhante ao ocorrido na caracterização dos pós e das amostras produzidas por prensagem uniaxial a quente, um halo amorfo e pequenos picos de fase cristalina podem ser observados. A baixa razão sinal-ruído dificulta a identificação das fases cristalinas presentes. Além disso, não é possível determinar, pela análise dos difratogramas, se houve um aumento na fração cristalina ou a transformação de fases durante o processo de consolidação com relação aos pós atomizados.

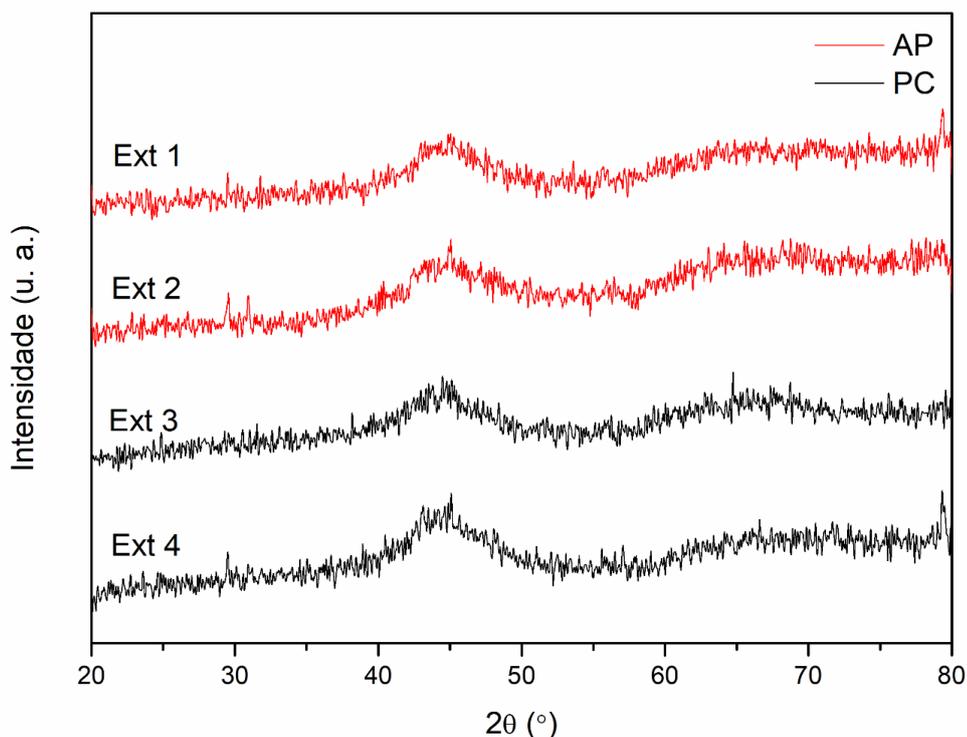


Figura 5.28: Difratograma das amostras Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2). PC e AP indicam que os pós utilizados para as extrusões foram produzidos a partir das rotas utilizando elementos de pureza comercial e de alta pureza, respectivamente.

5.6.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC dos extrudados são apresentadas na Figura 5.29. Conforme descrito na seção 4.2.5 (Prensagem uniaxial e extrusão a quente), as amostras Ext 1 e Ext 2 foram produzidas a partir dos pós AP e as amostras Ext 3 e Ext 4 foram fabricadas usando os pós PC. Os parâmetros térmicos extraídos dos termogramas são apresentados na Tabela 5.9 juntamente com aqueles dos pós PC e AP para efeito de comparação.

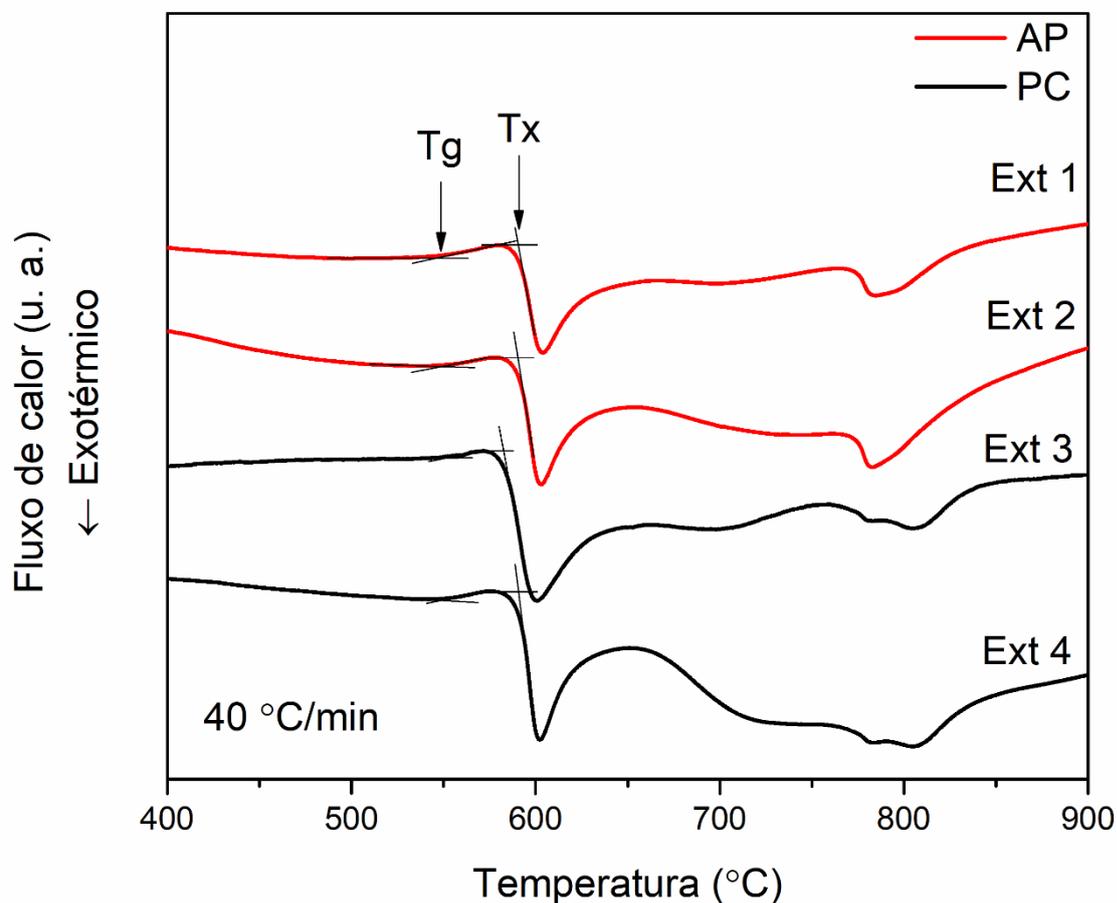


Figura 5.29: Termogramas das amostras Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2). PC e AP indicam que os pós utilizados foram produzidos a partir das rotas utilizando elementos de pureza comercial e de alta pureza, respectivamente.

Tabela 5.9: Parâmetros térmicos das amostras Ext 1 ($V_e = 5$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2).

	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT_x (°C)
Pós AP (53-75 μm)	550	590	40
Ext 1	545	590	45
Ext 2	548	590	42
Pós PC (53-75 μm)	552	590	40
Ext 3	550	583	33
Ext 4	548	591	43

Semelhantemente ao ocorrido com as amostras produzidas por prensagem uniaxial a quente, após os experimentos de extrusão a quente não houve nenhuma alteração significativa nos parâmetros térmicos. Isso dá indícios que o processamento ocorreu dentro do intervalo de líquido super-resfriado dos pós e que não houve uma cristalização adicional dos pós durante as extrusões, corroborando com a determinação da fração cristalina por microscopia óptica, conforme apresentado anteriormente.

5.6.4. Fração de vazios

A Figura 5.30 apresenta distribuição de vazios ao longo das amostras extrudadas Ext 2, Ext 3 e Ext 4. A análise da amostra Ext 1 não foi realizada devido ao grande número de fissuras que ela apresentava.

A Tabela 5.10 apresenta as informações relevantes determinadas em cada uma das análises pela técnica de microtomografia computadorizada.

A alta fração de vazios observada nas amostras Ext 2 e 3 pode ser atribuída ao grande número de trincas nesses corpos extrudados, conforme pode ser observado na Figura 5.30 (a) e (b), respectivamente. Por outro lado, quando foi utilizado uma ponteira maciça na frente da cápsula de extrusão, uma amostra com um menor volume total de defeitos foi produzida.

Histogramas mostrando a distribuição do diâmetro equivalente e da esfericidade dos defeitos são apresentados na Figura 5.31.

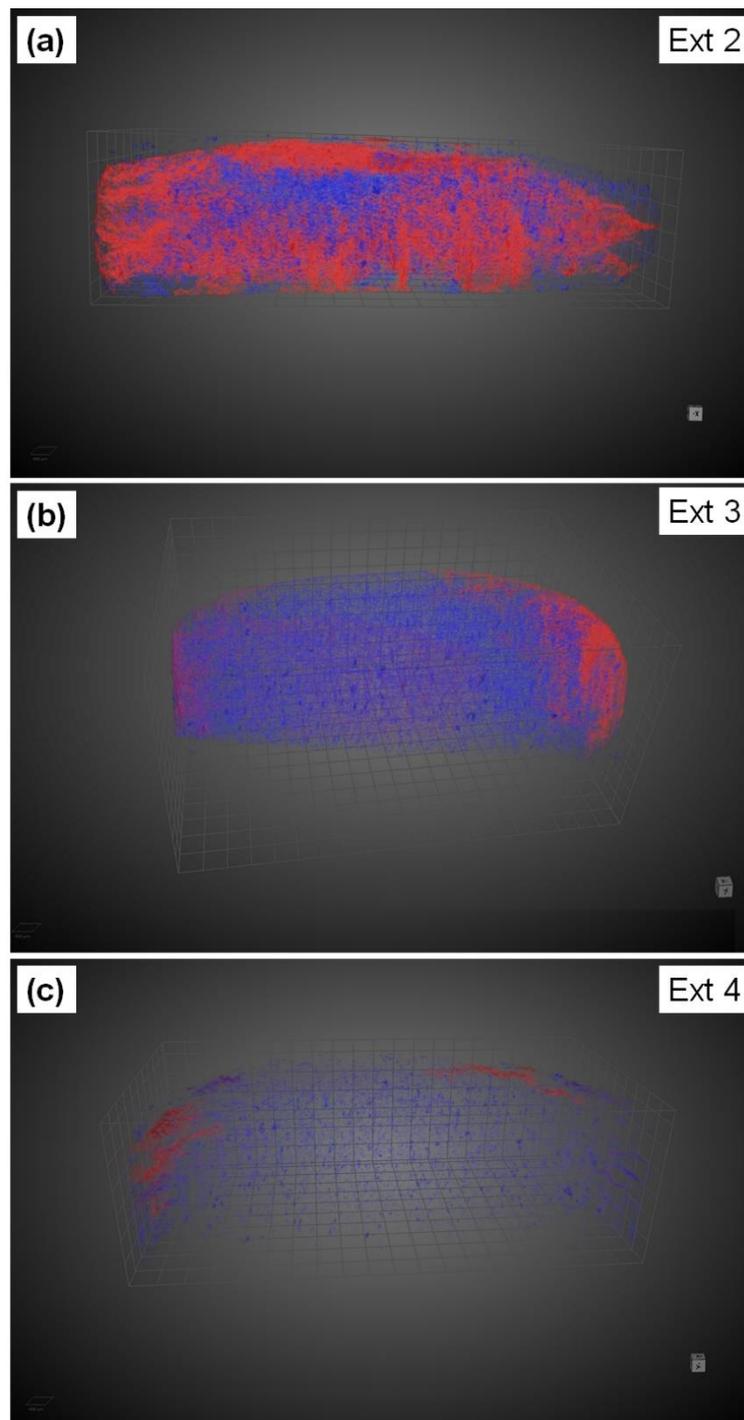


Figura 5.30: Distribuição de vazios dentro das amostras (a) Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), (b) Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e (c) Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2). As cores indicam o volume do defeito em micrometro cúbico, onde a cor azul representa volumes da ordem de 10^2 - $10^3 \mu\text{m}^3$ e a cor vermelha volumes da ordem de 10^8 - $10^9 \mu\text{m}^3$.

Tabela 5.10: Informações das amostras Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2) obtidas pela técnica de microtomografia computadorizada.

Amostra	Tamanho do voxel (μm)	Fração de vazios (%)
Ext 2	4,35	10,58
Ext 3	5,08	3,38
Ext 4	4,29	1,18

A forma assimétrica dos histogramas de diâmetro equivalente pode estar relacionada ao volume de corte utilizado, o que evita que defeitos inferiores a aproximadamente $21 \mu\text{m}$ pudessem ser considerados na análise. Os histogramas de esfericidade sugerem que os defeitos não possuem uma forma esférica, mas, sim, um formato irregular. Isto é decorrente do fato desses vazios estarem associados, principalmente, as fissuras observadas.

Como não é possível determinar um volume fixo que permita distinguir poros de trincas não foi possível determinar um tamanho médio de cada tipo de defeito.

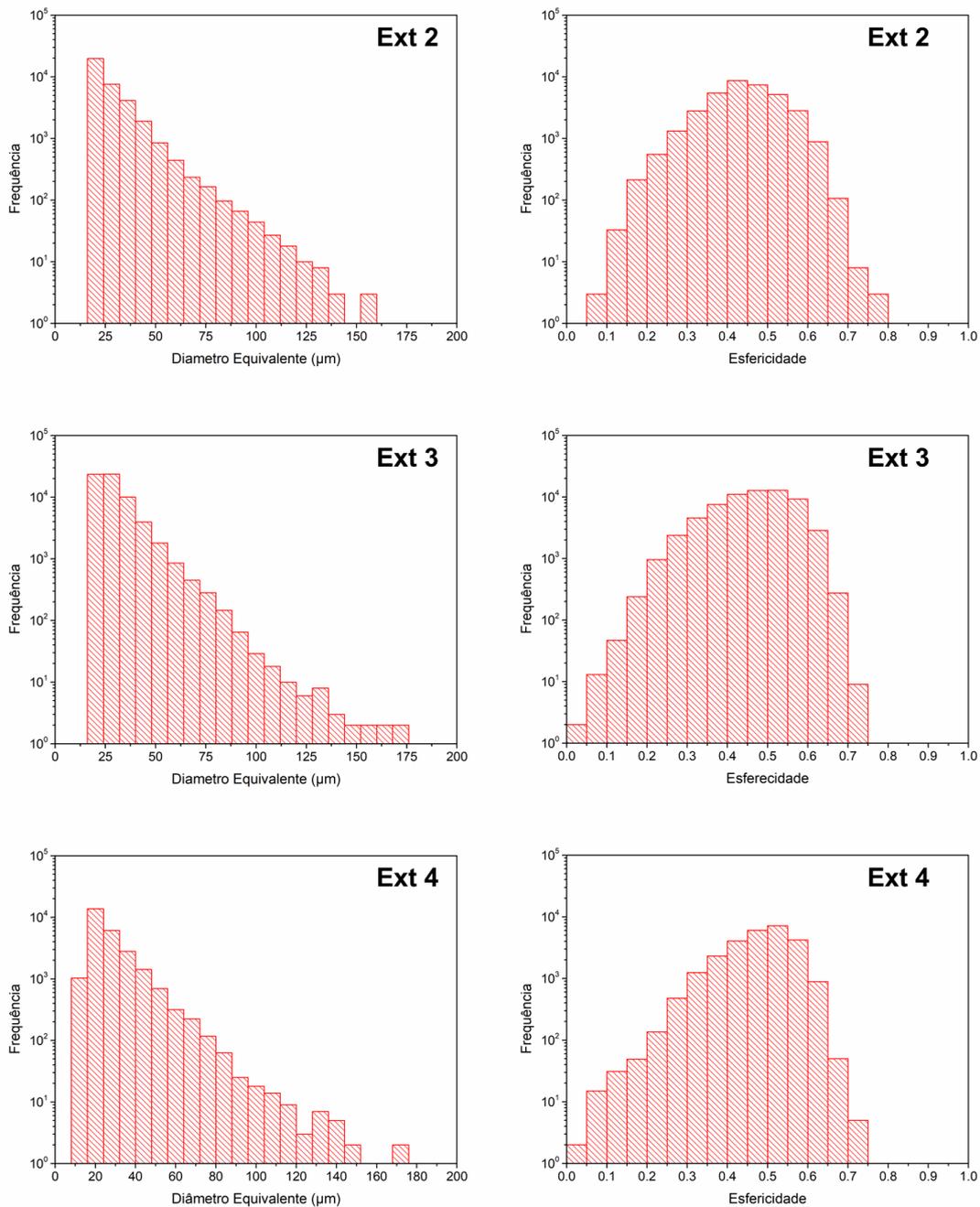


Figura 5.31: Histograma de diâmetro equivalente e esfericidade dos extrudados Ext 2 ($V_e = 15$ mm/min, modelo de cápsula = 1), Ext 3 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 1) e Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2).

5.6.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As Figura 5.32 (a) e (b) apresentam imagens de campo claro da região entre dois pós extrudados da região central da amostra Ext 4.

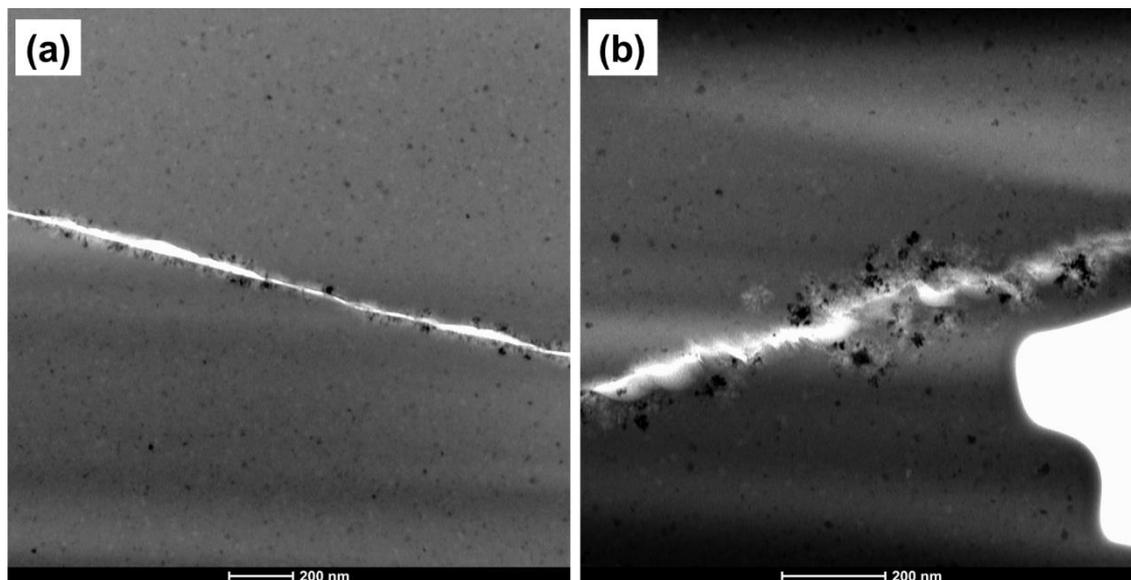


Figura 5.32: (a) e (b) Imagens de campo claro da região entre dois pós extrudados da região central da amostra Ext 4 ($V_e = 30$ mm/min, modelo de cápsula = 2).

É possível observar uma camada cristalina variando de 30 a 100 nm ao longo da região entre as partículas extrudadas. Porém, essa camada não é continuamente distribuída. Nanocristais, de aproximadamente 10 nm, também podem ser notados no interior das partículas extrudadas.

O padrão de difração de área selecionada da região da Figura 5.32 (b) é mostrado na Figura 5.33. Os anéis de difração permitem determinar que as reflexões correspondem aos planos da fase α -Fe. Com base na revisão bibliográfica [65, 82, 101], regiões cristalinas comumente observadas entre duas partículas consolidadas estão associadas a filmes de óxidos existentes nos pós antes do processamento. Isto sugere que as referidas reflexões podem estar relacionadas aos nanocristais presentes no interior das partículas consolidadas.

Estudos adicionais da superfície dos pós atomizados por MET devem ser realizados com o objetivo de identificar o(s) óxido(s) presente(s), sua espessura, suas propriedades mecânicas e se existe alguma fase cristalina logo abaixo da camada de óxido. Este trabalho fica sugerido como trabalho futuro.

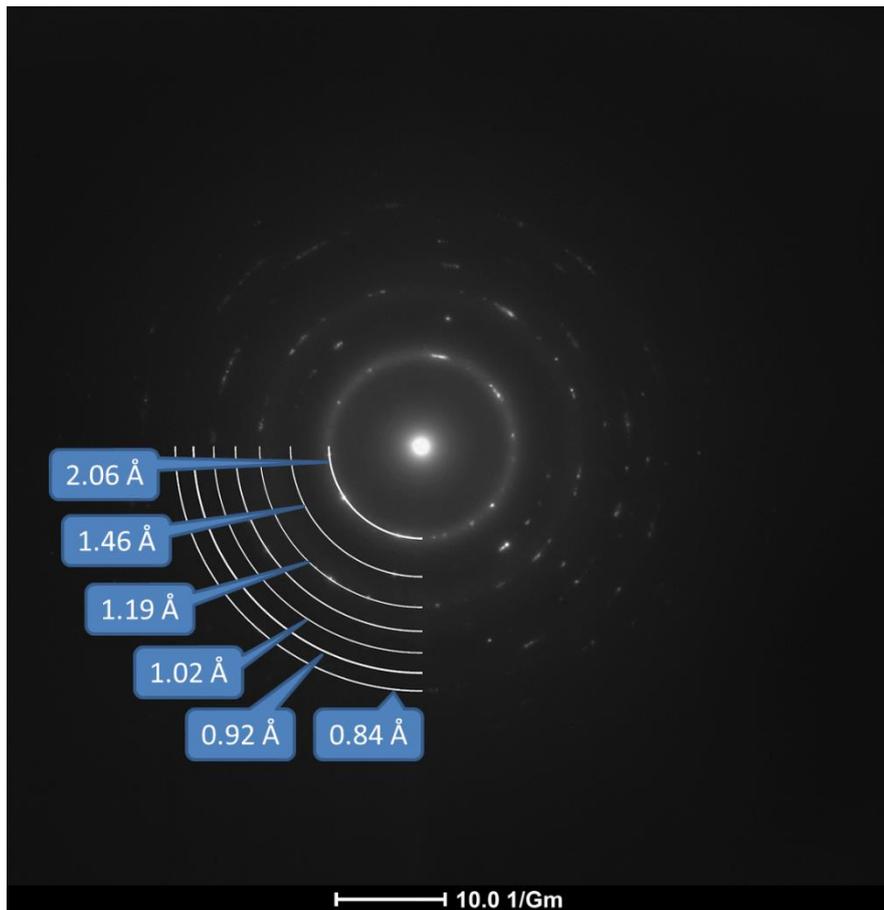


Figura 5.33: Padrão de difração de área selecionada da camada cristalina mostrada na Figura 5.32.

6. CONCLUSÕES

- As atomizações utilizando o equipamento de conformação por spray adaptado produziram um total de 502,5 gramas de pós com granulometria inferior a 180 μm ;
- As atomizações não foram capazes de produzir pós com estrutura 100% amorfa. A fração cristalina estimada nos pós com tamanho de 32-75 μm foi de aproximadamente 10%;
- Os pós produzidos a partir de elementos de pureza comercial e aqueles produzidos a partir de elementos de alta pureza apresentaram estágios de cristalização ligeiramente diferentes, mas intervalo de líquido super-resfriado similares.
- A estratégia de pré-aquecer a grande massa do conjunto de extrusão na temperatura de interesse e, só depois, inserir a amostra se mostrou eficaz e deve ser mantida em posteriores experimentos de extrusão de pós vítreos;
- Os pós foram altamente deformados pelos processos de prensagem e extrusão a quente;
- Amostras com diâmetro de 12,7 mm e 7,5 mm foram produzidas pelos processos de prensagem uniaxial a quente e extrusão a quente, respectivamente;
- As amostras extrudadas apresentaram a formação de um substancial número de trincas. A quantidade e o tamanho desses defeitos foram reduzidos usando uma ponteira maciça de cobre;
- O processo de extrusão produziu um maior grau de deformação das partículas em comparação com o processo de prensagem uniaxial a quente.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a atomização da liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ no novo atomizador adquirido pelo DEMA/UFSCar. Esse equipamento por ser específico para atomização, possuindo maior distância de vôo, maior pressão de gás e possibilidade de utilizar uma atmosfera inerte na câmara de atomização, possivelmente será capaz de produzir pós com estrutura 100% amorfa;
- Estudar o processo de cristalização dos pós produzidos pelos lingotes de alta pureza e de pureza comercial e buscar entender o motivo que leva esses dois materiais se cristalizarem de maneira ligeiramente diferente;
- É necessário realizar a degaseificação dos pós vítreos antes dos processos de consolidação a fim de evitar que os gases adsorvidos na superfície fiquem aprisionados na amostra durante o processamento a quente, resultando em porosidade nos corpos extrudados.
- Dar continuidade a realização dos experimentos de extrusão de pós da liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ utilizando uma matriz com semiângulo de extrusão (α) de 30° e contendo um ângulo de concordância, de modo que as tensões trativas geradas durante o processamento sejam baixas o suficiente para evitarem a formação de trincas;
- Realizar um estudo detalhado da característica superficial dos pós atomizados. Isto é, identificar o(s) óxido(s) presente(s), sua espessura, suas propriedades mecânicas, se existe alguma fase cristalina logo abaixo da camada de óxido e a quantidade de oxigênio adsorvido superficialmente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk Metallic Glass**. 1^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [2] GARGARELLA, P. **Phase formation, thermal stability and mechanical behaviour of TiCu-based alloys**. Tese (Doutorado em Materiais Metálicos) - Technische Universität Dresden, 2013.
- [3] PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E.; SHERIF, M. **Phase Transformation in Metals and Alloys**. 3^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [4] CHRISTIAN, J.W. **The Theory of Transformations in Metals and Alloys**. 3^a ed. Oxford: Pergamon Press, 2002.
- [5] KLEMENT, W.; WILLENS, R.H.; DUWEZ, P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. **Nature**, 187, 4740, 869–870, 1960. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/187869b0>>.
- [6] ZANOTTO, E.D.; MAURO, J.C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 471, 490–495, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>>.
- [7] CHEN, H.S.; TURNBULL, D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. **Acta Metallurgica**, 17, 8, 1021–1031, 1969. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(69\)90048-0](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(69)90048-0)>.
- [8] CHEN, H.S.S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. **Acta Metallurgica**, 22, 12, 1505–1511, 1974. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90112-6](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(74)90112-6)>.
- [9] LEE, M.C.; KENDALL, J.M.; JOHNSON, W.L. Spheres of the metallic glass Au 55 Pb 22.5 Sb 22.5 and their surface characteristics. **Applied Physics Letters**, 40, 5, 382–384, 1982. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.93110>>.
- [10] SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. Iron-based bulk metallic glasses. **International Materials Reviews**, 58, 3, 131–166, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000007>>.
- [11] INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. Al-La-Ni amorphous alloys with a

- wide supercooled liquid region. **Materials Transactions, JIM**, 30, 12, 965–972, 1989. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.048>>.
- [12] INOUE, A. et al. An Amorphous La₅₅Al₂₅Ni₂₀ Alloy Prepared by Water Quenching. **Materials Transactions, JIM**, 30, 9, 722–725, 1989. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.30.722>>.
- [13] INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. New amorphous alloys with significant supercooled liquid region and large reduced glass transition temperature. **Materials Science and Engineering A**, 134, 1125–1128, 1991. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90938-J](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(91)90938-J)>.
- [14] INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. Production of Amorphous Cylinder and Sheet of La₅₅Al₂₅Ni₂₀ Alloy by a Metallic Mold Casting Method. **Materials Transactions, JIM**, 31, 5, 425–428, 1990. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.31.425>>.
- [15] INOUE, A. et al. Mg-Cu-Y Amorphous Alloys with High Mechanical Strengths Produced by a Metallic Mold Casting Method. **Materials Transactions, JIM**, 32, 7, 609–616, 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.32.609>>.
- [16] INOUE, A. et al. Mg-Cu-Y Bulk Amorphous Alloys with High Tensile Strength Produced by a High-Pressure Die Casting Method. **Materials Transactions, JIM**, 33, 10, 937–945, 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.33.937>>.
- [17] INOUE, A. Bulk Glassy Alloys: Historical Development and Current Research. **Engineering**, 1, 2, 185–191, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.15302/J-ENG-2015038>>.
- [18] INOUE, A. **Bulk Amorphous Alloys: Practical Characteristics and Applications**. Zürich: Trans Tech Publications, 1999.
- [19] STOICA, M. **Fe-Based Bulk Metallic Glasses**. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-17018-9>>.
- [20] INOUE, A. High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates. **Materials Transactions, JIM**, 36, 7, 866–875, 1995. Disponível

- em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.36.866>>.
- [21] GREER, A.L. Metallic glasses...on the threshold. **Materials Today**, 12, 1–2, 14–22, 2009. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(09\)70037-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(09)70037-9)>.
- [22] INOUE, A. Stabilization of Metallic Supercooled Liquid. **Acta Mater.**, 48, 279–306, 2000. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6)>.
- [23] NISHIYAMA, N. et al. The world's biggest glassy alloy ever made. **Intermetallics**, 30, 19–24, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.020>>.
- [24] INOUE, A. et al. Development and applications of Fe- and Co-based bulk glassy alloys and their prospects. **Journal of Alloys and Compounds**, 615, Supplement 1, S2–S8, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.122>>.
- [25] INOUE, A.; SHINOHARA, Y.; GOOK, J.S. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting.pdf. **Materials Transactions JIM**, 36, 12, 1427–1433, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.36.1427>>.
- [26] INOUE, A.; SHEN, B.L.; CHANG, C.T. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in [(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄ system. **Acta Materialia**, 52, 14, 4093–4099, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.022>>.
- [27] CIFTCI, N. et al. Atomization and characterization of a glass forming alloy {(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]₉₆Nb₄. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 394–395, 36–42, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.03.023>>.
- [28] LI, Y. et al. The Critical Cooling Rate of Fe-Based Mono-Sized Spherical Particles with Fully Glassy Phase. **Advanced Materials Research**, 509, 185–191, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.509.185>>.
- [29] MATHUR, P. et al. Spray casting: an integral model for process understanding and control. **Materials Science and Engineering A**, 142,

- 2, 261–276, 1991. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90665-A](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(91)90665-A)>.
- [30] RIOS, C.T. et al. Microstructural characterization of spray formed A380 alloy. **Ismanam 2003: Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials**, 20–21, 588–593, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.20-21.588>>.
- [31] GEBERT, A.; ECKERT, J.; SCHULTZ, L. Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀ metallic glass. **Acta Materialia**, 46, 15, 5475–5482, 1998. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00187-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00187-6)>.
- [32] LIN, X.H.; 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**, 38, 5, 473–477, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.38.473>>.
- [33] MENG, L.L. et al. Casting atmosphere effects on the precipitates, magnetism, and corrosion resistance of Fe₇₈Si₉B₁₃glassy alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 44, 11, 5122–5133, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-013-1868-7>>.
- [34] ZHANG, J. et al. The positive effect of non-inert casting atmospheres on the glass-forming ability of FeMoPCBSi bulk metallic glass. **Journal of Alloys and Compounds**, 702, 1–5, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.223>>.
- [35] SCHUH, C.A.; HUFNAGEL, T.C.; RAMAMURTY, U. Mechanical behavior of amorphous alloys. **Acta Materialia**, 55, 12, 4067–4109, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.052>>.
- [36] BOURHIS, E. Le. **Glass: Mechanics and Technology**. 1^a ed. Wiley-VCH, 2007.
- [37] KAWAMURA, Y. et al. Newtonian and non-Newtonian viscosity of supercooled liquid in metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, 304–306, 1–2, 674–678, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01562-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01562-8)>.

- [38] YAVARI, A.R. et al. Electromechanical shaping, assembly and engraving of bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, 375–377, 1–2 SPEC. ISS., 227–234, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.267>>.
- [39] LIEBERMANN, H.H. Warm consolidation and cladding of glassy alloy ribbons. **Materials Science and Engineering**, 46, 2, 241–248, 1980. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416\(80\)90179-2](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416(80)90179-2)>.
- [40] TAKAGI, M. et al. Preparation of bulk amorphous alloys by explosive consolidation and properties of the prepared bulk. **Materials Science and Engineering**, 98, C, 457–460, 1988. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90206-6](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416(88)90206-6)>.
- [41] MORRIS, D.G. Compaction and mechanical properties of metallic glass. **Metal Science**, 14, June, 215–220, 1980.
- [42] CLINE, C.F.; HOPPER, R.W. Explosive fabrication of rapidly quenched materials. **Scripta Metallurgica**, 11, 12, 1137–1138, 1977. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0036-9748\(77\)90321-0](http://dx.doi.org/10.1016/0036-9748(77)90321-0)>.
- [43] MELLE, A.K. et al. Consolidation of the Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ amorphous ribbons and powder alloy by hot extrusion. **Materials Research**, 15, 5, 728–738, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000095>>.
- [44] LEE, S.Y. et al. Effect of powder size on the consolidation of gas atomized Cu₅₄Ni₆Zr₂₂Ti₁₈ amorphous powders. **Intermetallics**, 14, 8–9, 1000–1004, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2006.01.018>>.
- [45] BISWAS, K. et al. Fabrication of bulk amorphous Fe₆₇Co_{9.5}Nd₃Dy_{0.5}B₂₀ alloy by hot extrusion of ribbon and study of the magnetic properties. **Journal of Materials Science**, 41, 11, 3445–3450, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-5619-z>>.
- [46] SORDELET, D.J. et al. Consolidation of gas atomized Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ amorphous powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 317, 1–2, 137–143, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01994-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01994-4)>.

- [47] LEE, M.H. et al. Synthesis of Ni-based bulk metallic glass matrix composites containing ductile brass phase by warm extrusion of gas atomized powders. **Journal of Materials Research**, 18, 9, 2101–2108, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2003.0295>>.
- [48] KAWAMURA, Y. et al. Full strength compacts by extrusion of glassy metal powder at the supercooled liquid state. **Applied Physics Letters**, 67, 14, 2008, 1995. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.114769>>.
- [49] KATO, H.; KAWAMURA, Y.; INOUE, A. High tensile strength bulk glassy alloy Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ prepared by extrusion of atomized glassy powder. **Materials Transactions, JIM**, 37, 1, 70–77, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/https://doi.org/10.2320/matertrans1989.37.70>>.
- [50] KAWAMURA, Y. et al. Effects of extrusion conditions on mechanical properties in Zr-Al-Ni-Cu glassy powder compacts. **Materials Science and Engineering A**, 219, 1–2, 39–43, 1996. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10437-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10437-8)>.
- [51] KATO, H. et al. Bulk glassy Zr-based alloys prepared by consolidation of glassy alloy powders in supercooled liquid region. **Materials Science and Engineering: A**, 226, 458–462, 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093\(96\)10664-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0921-5093(96)10664-x)>.
- [52] MEDEIROS, B.B. **Caracterização da Liga Amorfa Cu₃₆Ti₃₄Zr₂₂Ni₈ Processada Termomecanicamente**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- [53] ITOI, T. et al. Fabrication of Co₄₀Fe₂₂Nb₈B₃₀ bulk metallic glasses by consolidation of gas-atomized powders and their soft-magnetic properties. **Scripta Materialia**, 45, 10, 1131–1137, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01122-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01122-8)>.
- [54] LEE, P.Y. et al. Fabrication of Mg–Y–Cu bulk metallic glass by mechanical alloying and hot consolidation. **Materials Science and Engineering: A**, 449–451, 1095–1098, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.237>>.
- [55] SCUDINO, S. et al. Consolidation and mechanical properties of ball milled Zr₅₀Cu₅₀ glassy ribbons. **Journal of Alloys and Compounds**, 483, 1–2,

- 227–230, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.149>>.
- [56] EL-ESKANDARANY, M.S.; INOUE, A. Synthesis of new bulk metallic glassy Ti₆₀Al₁₅ Cu₁₀W₁₀Ni₅ alloy by hot-pressing the mechanically alloyed powders at the supercooled liquid region. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 37, 7, 2231–2238, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02586142>>.
- [57] WEI, X. et al. Fabrication of Al-based bulk metallic glass by mechanical alloying and vacuum hot consolidation. **Journal of Alloys and Compounds**, 501, 1, 164–167, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.069>>.
- [58] ISHIHARA, S. et al. Consolidation of Fe-Co-Nd-Dy-B Glassy Powders by Spark-Plasma Sintering and Magnetic Properties of the Consolidated Alloys. **Materials Transactions**, 44, 1, 138–143, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.44.138>>.
- [59] CAI, A.H. et al. Effect of consolidation parameters on mechanical properties of Cu-based bulk amorphous alloy consolidated by hot pressing. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, 22, 8, 2032–2040, 2012. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61425-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61425-8)>.
- [60] EL-ESKANDARANY, M.S.; INOUE, A. Hot pressing and characterizations of mechanically alloyed Zr₅₂Al₆Ni₈Cu₁₄W₂₀ glassy powders. **Journal of Materials Research**, 21, 04, 976–987, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2006.0115>>.
- [61] TAGHVAEI, A.H. et al. Fabrication and characterization of bulk glassy Co₄₀Fe₂₂Ta₈B₃₀ alloy with high thermal stability and excellent soft magnetic properties. **Acta Materialia**, 61, 17, 6609–6621, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.045>>.
- [62] KANG, E.Y. et al. Vacuum hot pressing of Fe–Si–B–Nb-based amorphous powder cores and their high-frequency magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, 99, 8, 08F111, 2006. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2172176>>.
- [63] KIM, T.S. et al. Consolidation of Cu₅₄Ni₆Zr₂₂ Ti₁₈ bulk amorphous alloy powders. **Materials Science and Engineering A**, 402, 1–2, 228–233, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.044>>.
- [64] CHOI, P.P. et al. Ti₅₀Cu₂₅Ni₂₀Sn₅ bulk metallic glass fabricated by powder consolidation. **Materials Letters**, 61, 23–24, 4591–4594, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.066>>.
- [65] YODOSHI, N. et al. Consolidation of [(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}Si_{0.05}B_{0.2}]₉₆Nb₄ Metallic Glassy Powder by SPS Method. **Materials Transactions**, 50, 9, 2264–2269, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2009093>>.
- [66] SHEN, B. et al. Bulk glassy soft-magnetic cores produced by spark-plasma sintering Fe₆₅Co₁₀Ga₅P₁₂C₄B₄ glassy powder. **Materials Science and Engineering A**, 375–377, 1–2 SPEC. ISS., 666–670, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.255>>.
- [67] ZHENG, B. et al. Influence of mechanically milled powder and high pressure on spark plasma sintering of Mg-Cu-Gd metallic glasses. **Acta Materialia**, 61, 12, 4414–4428, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.011>>.
- [68] YOSHIDA, S. et al. Structure and soft magnetic properties of bulk Fe-Al-Ga-P-C-B-Si glassy alloys prepared by consolidating amorphous powders. **Materials Science and Engineering: A**, 304–306, 1019–1022, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01745-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01745-7)>.
- [69] SHERIF EL-ESKANDARANY, M.; AL-HAJJI, L.A.; AL-HAZZA, A. Fabrication of new metallic glassy Ti_{40.6}Cu_{15.4}Ni_{8.5}Al_{5.5}W₃₀ alloy powders by mechanical alloying and subsequent SPS consolidation. **Advanced Powder Technology**, 28, 3, 814–819, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2016.12.007>>.
- [70] LEE, S. et al. Fabrication and soft-magnetic properties of Fe-B-Nb-Y glassy powder compacts by spark plasma sintering technique. **Intermetallics**, 17, 4, 218–221, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2008.07.021>>.

- [71] EL-ESKANDARANY, M.S.; OMORI, M.; INOUE, A. Solid-state synthesis of new glassy Co₆₅Ti₂₀W₁₅ alloy powders and subsequent densification into a fully dense bulk glass. **Journal of Materials Research**, 20, 10, 2845–2853, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2005.0344>>.
- [72] MAURYA, R.S.; SAHU, A.; LAHA, T. Quantitative phase analysis in Al₈₆Ni₈Y₆ bulk glassy alloy synthesized by consolidating mechanically alloyed amorphous powder via spark plasma sintering. **Materials and Design**, 93, 96–103, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.129>>.
- [73] XIE, G. et al. Nearly full density Ni_{52.5}Nb₁₀Zr₁₅Ti₁₅Pt_{7.5} bulk metallic glass obtained by spark plasma sintering of gas atomized powders. **Applied Physics Letters**, 90, 24, 12–15, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2748102>>.
- [74] ZHOU, F.; ZHANG, X.H.; LU, K. Synthesis of a bulk amorphous alloy by consolidation of the melt-spun amorphous ribbons under high pressure. **Journal of Materials Research**, 13, 3, 784–788, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1998.0100>>.
- [75] OLESZAK, D.; KOLESNIKOV, D.; KULIK, T. Ni₅₉Zr₂₀Ti₁₆Si₅ bulk amorphous alloy obtained by mechanical alloying and powder consolidation. **Materials Science and Engineering A**, 448–451, 1127–1130, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.270>>.
- [76] KIM, H.J. et al. Cu-based bulk amorphous alloys prepared by consolidation of amorphous powders in the supercooled liquid region. **Intermetallics**, 12, 10–11, 1109–1113, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2004.04.016>>.
- [77] PARK, E.S. et al. Effect of thickness reduction on consolidation and crystallization of Cu based bulk metallic glass alloy during powder rolling in supercooled liquid region. **Journal of Alloys and Compounds**, 504, SUPPL. 1, S260–S263, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.140>>.

- [78] SENKOV, O.N. et al. Compaction of amorphous aluminum alloy powder by direct extrusion and equal channel angular extrusion. **Materials Science and Engineering A**, 393, 1–2, 12–21, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2004.09.061>>.
- [79] KARAMAN, I. et al. The effect of temperature and extrusion speed on the consolidation of zirconium-based metallic glass powder using equal-channel angular extrusion. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 35, 1, 247–256, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-004-0125-5>>.
- [80] ROBERTSON, J. et al. Consolidation of amorphous copper based powder by equal channel angular extrusion. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 317, 1–2, 144–151, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01995-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01995-6)>.
- [81] ZHANG, L.C.; XU, J.; MA, E. Consolidation and properties of ball-milled Ti₅₀Cu₁₈Ni₂₂Al₄Sn₆ glassy alloy by equal channel angular extrusion. **Materials Science and Engineering: A**, 434, 280–288, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.085>>.
- [82] TAKAGI, M. et al. Structures and mechanical properties of amorphous alloy compacts prepared in an inert atmosphere. **Journal of Materials Science**, 27, 4, 956–962, 1992. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01197648>>.
- [83] YAN, M. et al. The surface structure of gas-atomized metallic glass powders. **Scripta Materialia**, 62, 5, 266–269, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.11.013>>.
- [84] JIANG, J.Z. et al. Crystallization in Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ glass. **Journal of Applied Physics**, 92, 7, 3651–3656, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1505681>>.
- [85] ZHUANG, Y.X. et al. Crystallization of Bulk Zr₄₈Nb₈Cu₁₄Ni₁₂Be₁₈ Metallic Glass. **MRS Proceedings**, 644, L5.2, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/PROC-644-L5.2>>.
- [86] ZHUANG, Y.X. et al. Pressure effects on Al₈₉La₆Ni₅ amorphous alloy crystallization. **Applied Physics Letters**, 77, 25, 4133, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.119444>>.

- em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1332409>>.
- [87] JIANG, J.Z. et al. Pressure effect on crystallization of metallic glass Fe₇₂P₁₁C₆Al₅B₄Ga₂ alloy with wide supercooled liquid region. **Journal of Applied Physics**, 87, 5, 2664–2666, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.372237>>.
- [88] CETLIN, P.R.; HELMAN, H. **Fundamentos da Conformação Mecânica dos Metais**. 2ª ed. São Paulo: Artliber, 2005.
- [89] **Extrusion**. 2ª ed. Ohio: ASM International, 2006.
- [90] GROOVER, M.P. **Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems**. 4ª ed. Hoboken: Wiley, 2012.
- [91] COMMITTEE, A.I.H. **ASM Handbook, Vol.7: Powder Metal Technologies and Applications**. 2ª ed. Ohio: ASM International, 1998.
- [92] DIETER, G.E. **Mechanical Metallurgy**. 3ª ed. Singapore: McGraw-Hill Education, 1986.
- [93] SHEPPARD, T. **Extrusion of Aluminium Alloys**. Boston, MA: Springer US, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4757-3001-2>>.
- [94] ROBERTS, P.R.; FERGUSON, B.L. Extrusion of metal powders. **International Materials Reviews**, 36, 2, 62–79, 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/imr.1991.36.1.45>>.
- [95] COMMITTEE, A.I.H. **ASM Handbook, Vol. 14: Forming and Forging**. 9ª ed. Ohio: ASM International, 1989.
- [96] SHAKESPEARE, C. R.; OLIVER, D. A. Some Characteristics of Hot-Extruded Powder Metal Billets. In:_____. **Modern Developments in Powder Metallurgy**. Boston, MA: Springer US, 1966. p. 253–265. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4684-7706-1_13>.
- [97] SHEPPARD, T.; CHARE, P.J.M. The Extrusion of Atomized Aluminium Powders. **Powder Metallurgy**, 15, 29, 17–41, 1972. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/pom.1972.15.29.003>>.
- [98] KIM, Y.-W.W.; GRIFFITH, W.M.; FROES, F.H. Surface Oxides in P/M Aluminum Alloys. **Jom**, 37, 8, 27–33, 1985. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF03257675>>.
- [99] SHEPPARD, T.; MCSHANE, H. Production of an Aluminium-Rich

- Magnesium Silicide Alloy from Atomized Powder. **Powder Metallurgy**, 19, 3, 126–133, 1976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/pom.1976.19.3.126>>.
- [100] KAWAMURA, Y. et al. A newly developed warm extrusion technique for compacting amorphous alloy powders. **Materials Science and Engineering**, 98, C, 449–452, 1988. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90204-2](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416(88)90204-2)>.
- [101] KAWAMURA, Y.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. Mechanical Properties of Amorphous Alloy Compacts Prepared by a Closed Processing System. **Scripta Metallurgica et Materialia**, 29, 1, 25–30, 1993. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X\(93\)90248-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X(93)90248-Q)>.
- [102] SORDELET, D.J. et al. Synthesis of Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ Bulk Metallic Glass by Warm Extrusion of Gas Atomized Powders. **Journal of Materials Research**, 17, 01, 186–198, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2002.0028>>.
- [103] KAWAMURA, Y. Development of the Closed P/M Processing System. **Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy**, 44, 10, 921–929, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2497/jjspm.44.921>>.
- [104] KAWAMURA, Y. et al. Consolidation mechanism of aluminum-based amorphous alloy powders during warm extrusion. **Materials Science and Engineering A**, 181–182, C, 1174–1178, 1994. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90826-5](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(94)90826-5)>.
- [105] KAWAMURA, Y. et al. Superplastic deformation of Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ metallic glass. **Scripta Materialia**, 37, 4, 431–436, 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(97\)00105-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00105-X)>.
- [106] RODRIGUES, C.A.D. et al. Consolidation of partially amorphous Al-Fe-Zr alloys. **Materials Science Forum**, 386–388, 33–38, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.13.33>>.
- [107] CARDOSO, K.R. et al. Extrusion of nanocomposite Al₉₀Fe₅Nd₅ powders and characterization of the consolidated material. **Materials Science and Engineering A**, 344, 1–2, 57–63, 2003. Disponível em:

- <[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00248-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00248-4)>.
- [108] KIM, Y.-H.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. Ultrahigh Tensile Strengths of Al₈₈Y₂Ni₉M₁ (M=Mn or Fe) Amorphous Alloys Containing Finely Dispersed fcc-Al Particles. **Materials Transactions, JIM**, 31, 8, 747–749, 1990. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.31.747>>.
- [109] KIM, Y.-H.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. Increase in Mechanical Strength of Al-Y-Ni Amorphous Alloys by Dispersion of Nanoscale fcc-Al Particles. **Materials Transactions, JIM**, 32, 4, 331–338, 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.2320/matertrans1989.32.331>>.
- [110] KAWAMURA, Y.; MANO, H.; INOUE, A. Nanocrystalline aluminum bulk alloys with a high strength of 1420 MPa produced by the consolidation of amorphous powders. **Scripta Materialia**, 44, 8–9, 1599–1604, 2001. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00781-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00781-3)>.
- [111] RODRIGUES, C.A.D. et al. Milling and hot consolidation of Al-Fe-Nb alloy. **Materials Science Forum**, 416–4, January 2003, 287–292, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.416-418.287>> CITATIONS>.
- [112] YU, G.S. et al. Extrusion properties of a Zr-based bulk metallic glass. **Materials Letters**, 63, 15, 1317–1319, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2009.02.058>>.
- [113] KAWAMURA, Y. et al. Workability of the Supercooled Liquid in the Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ Bulk Metallic Glass. **Acta Materialia**, 46, 1, 253–263, 1998. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.010>>.
- [114] CAVA, R.D. **Conformação por spray da liga amorfizável a base de ferro [(Fe_{0,6}Co_{0,4})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]₉₆Nb₄**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [115] CÁCERES, J.A.S. **Modelagem Matemática da Etapa de Atomização e Vôo das Gotas do Processo de Conformação por Spray da Liga Fe-6%Si**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, 1998.
- [116] PERES, M.M. **Comportamento Microestrutural e Mecânico De Ligas Nanoestruturadas de Pós de Alumínio Processadas Por Extrusão à**

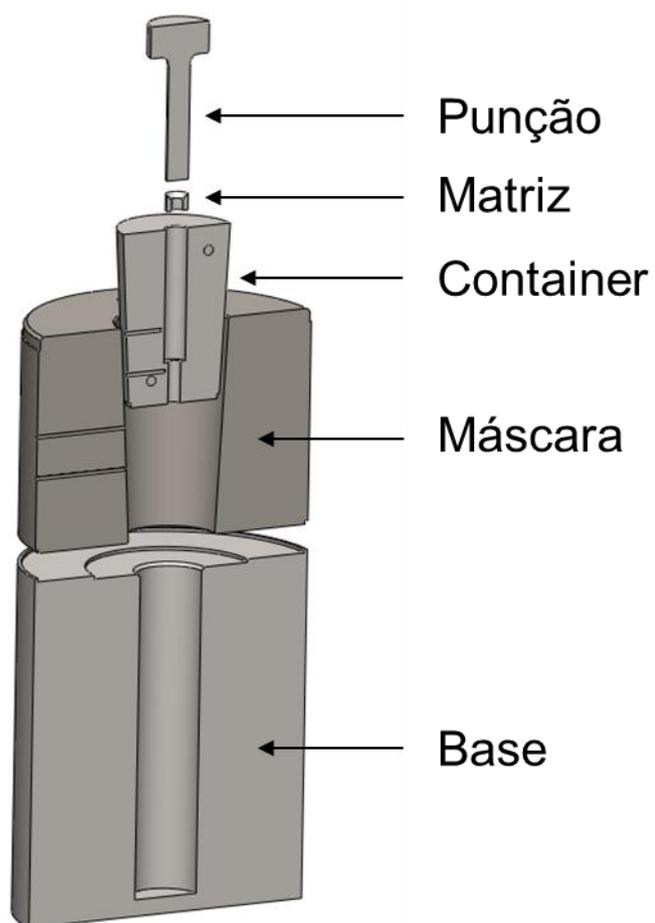
- Quente.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [117] RIOS, C.T. et al. Characterization of Atomized and Extruded Al₉₂Fe₃Cr₂Mn₃ Alloy. **Reviews on Advanced Materials Science**, 18, 4, 408–414, 2008.
- [118] KAWAMURA, Y.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. Consolidation of A185Ni10Mm5 (Mm : Mischmetal) Amorphous Powders by Warm Extrusion. **Journal of Japan Institute of Metals**, 57, 7, 804–812, 1993.
- [119] MOREIRA, P.S.; CARDOSO, R.A.; FARIA, G.L. de. Avaliação De Um Método De Constraste Por Oxidação Para a Revelação Do Grão Austenítico Prévio Nos Aços Abnt 4340 E Abnt 1030. **Anais do Congresso Anual da ABM**, São Paulo, 250–260, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5151/1516-392X-27573>>.
- [120] GERMAN, R.M. **Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing**. Princeton: Metal Powder Industry, 2005.
- [121] KOGA, G.Y. Comunicação pessoal.
- [122] STOICA, M. et al. Thermal stability and magnetic properties of FeCoBSiNb bulk metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, 504, SUPPL. 1, S123–S128, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.013>>.
- [123] HIRATA, A. et al. Nanocrystallization of complex Fe₂₃B₆-type structure in glassy Fe-Co-B-Si-Nb alloy. **Intermetallics**, 16, 4, 491–497, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2007.11.006>>.
- [124] RÍOS, C.T.; DE SOUZA, J.S.; ANTUNES, R.A. Preparation and characterization of the structure and corrosion behavior of wedge mold cast Fe_{43.2}Co_{28.8}B_{19.2}Si_{4.8}Nb₄ bulk amorphous alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 682, 412–417, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.014>>.
- [125] COMMITTEE, A.I.H. **ASM Handbook, Volume 3: Alloy Phase Diagrams**. Ohio: ASM International, 1983.
- [126] KISSINGER, H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, 29, 11, 1702–1706, 1957. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1021/ac60131a045>>.

- [127] CAVA, R.D. et al. Microstructure Characterization and Kinetics of Crystallization Behavior of Tubular Spray Formed Fe 43.2 Co 28.8 B 19.2 Si 4.8 Nb 4 Bulk Metallic Glass*. **HTM Journal of Heat Treatment and Materials**, 69, 5, 312–321, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3139/105.110236>>.
- [128] PERES, M. M. et al. Processing and Simulation for Consolidation of Nanostructured Al-Cu Powder Alloys. In:_____. **Metastable and Nanostructured Materials III**. 2008. p. 97–102. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/0-87849-474-x.97>>.

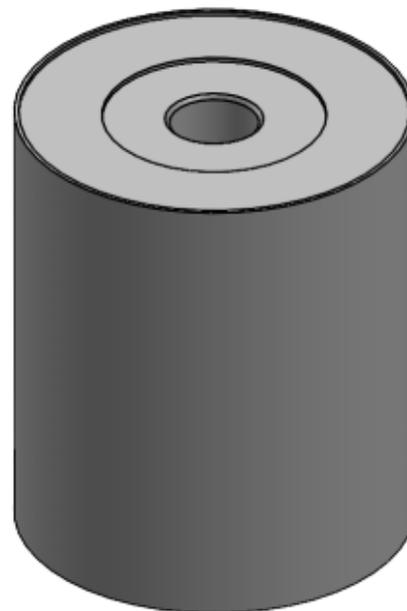
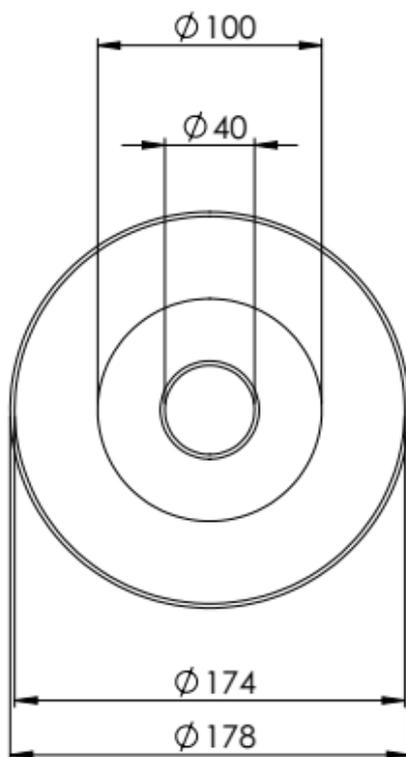
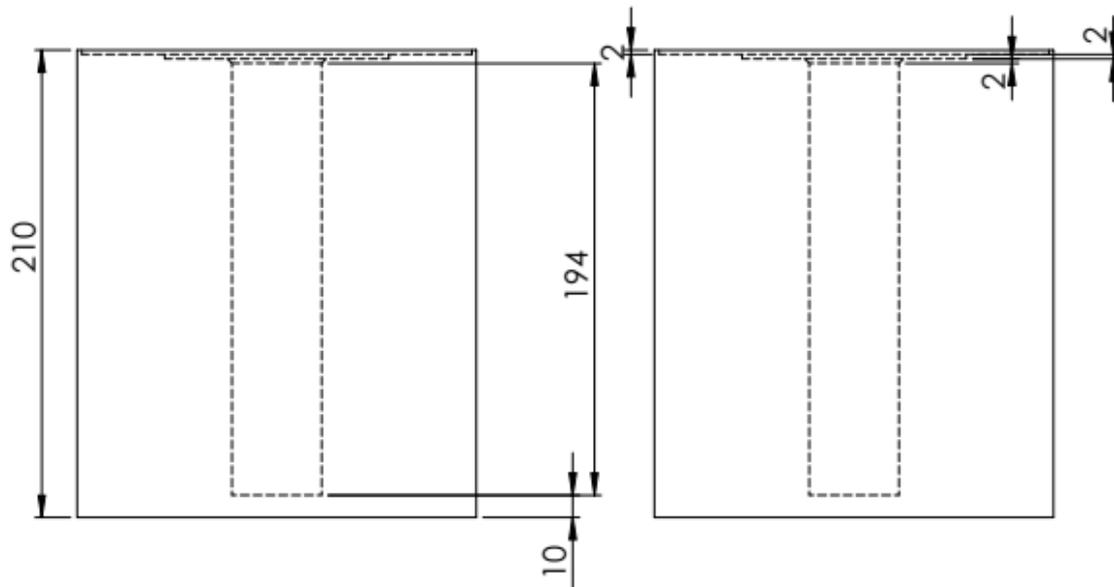
APÊNDICE A

Identificação e dimensões dos componentes do sistema de prensagem/extrusão utilizado.



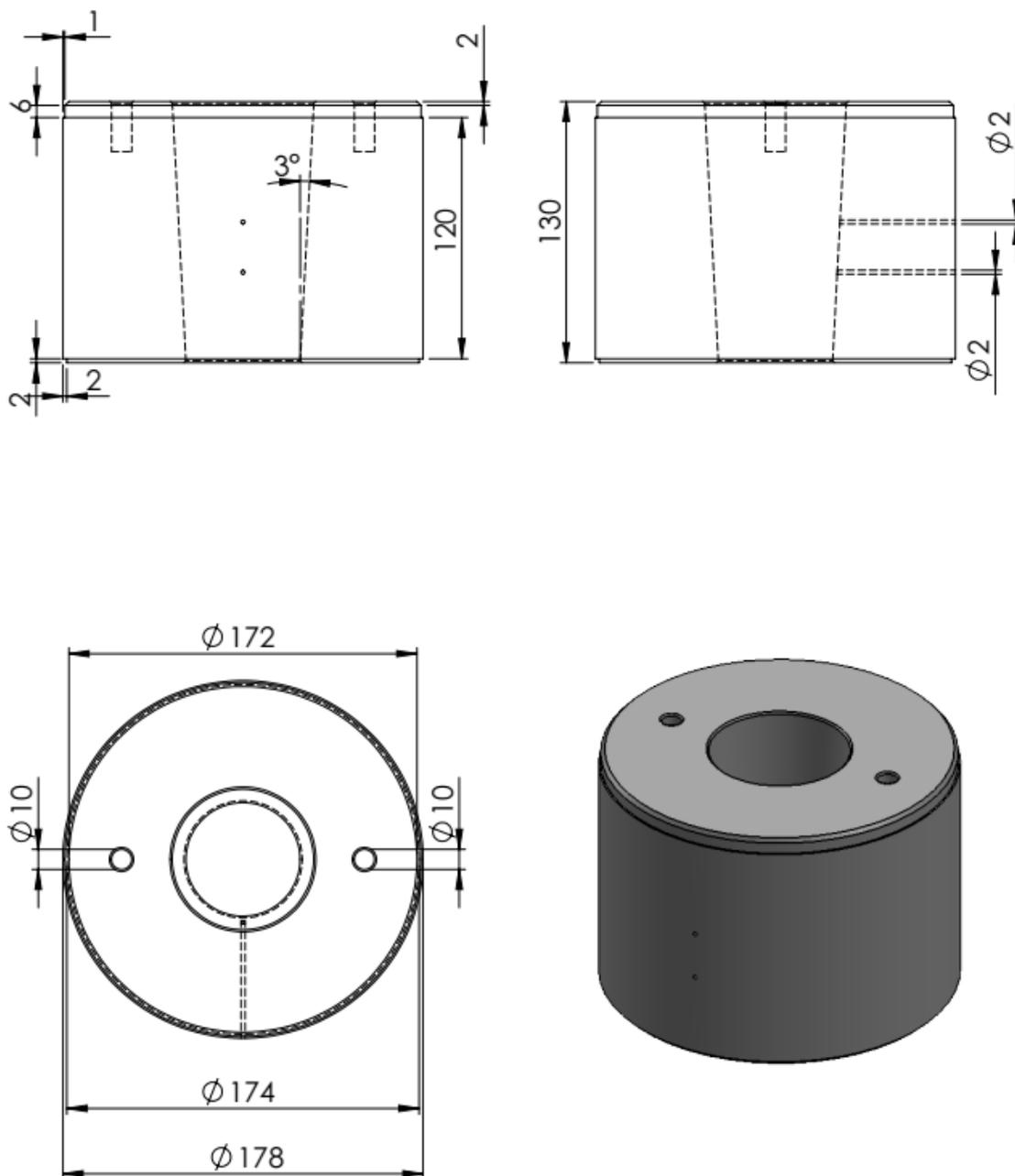
Base

Todas as dimensões são indicadas em milímetros (mm).



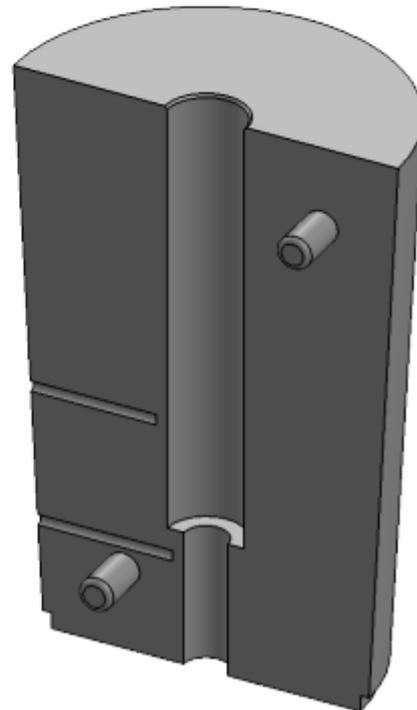
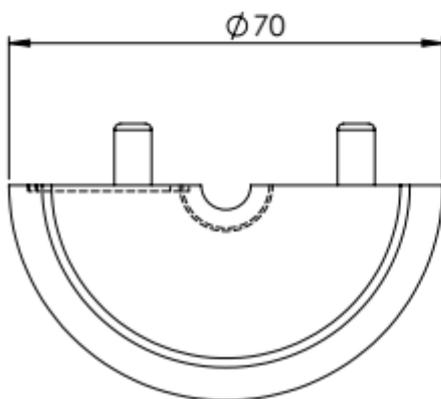
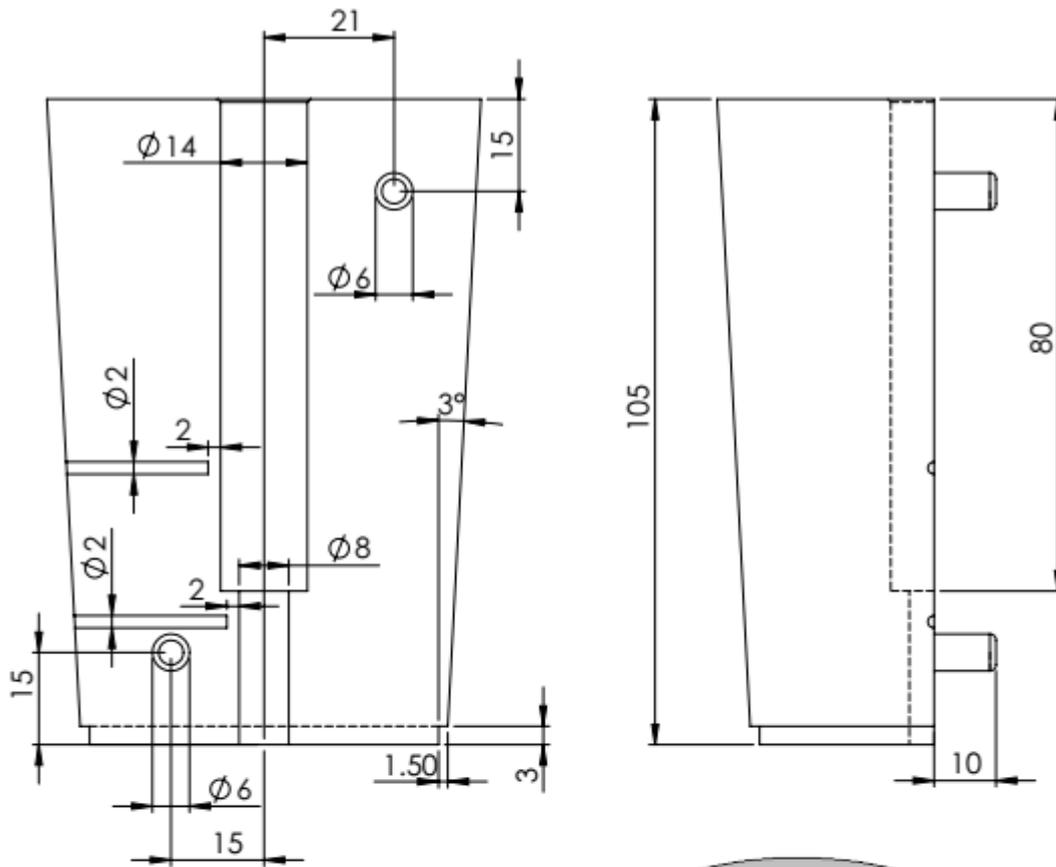
Máscara

Todas as dimensões são indicadas em milímetros (mm).



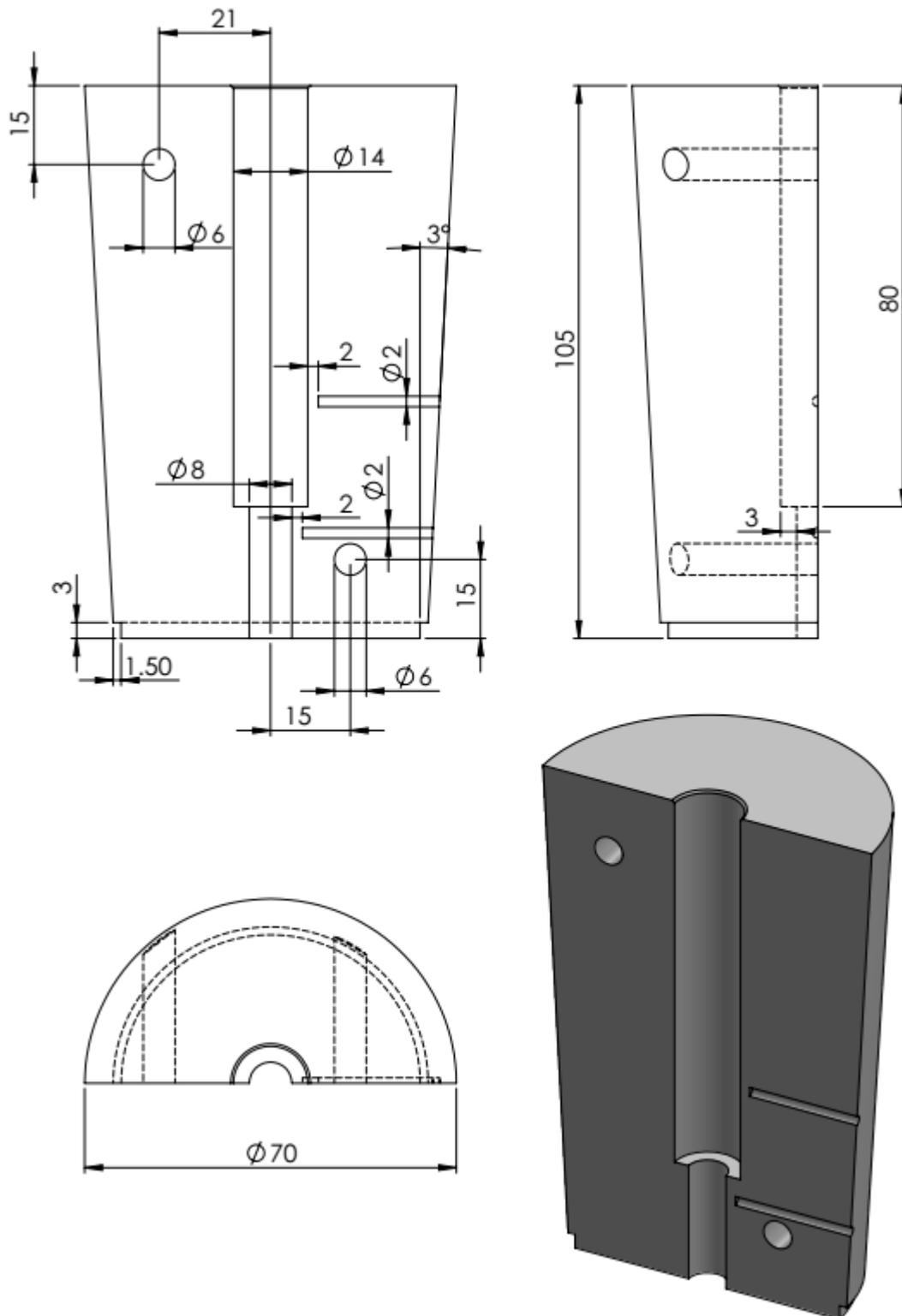
Container (Parte 1)

Todas as dimensões são indicadas em milímetros (mm).



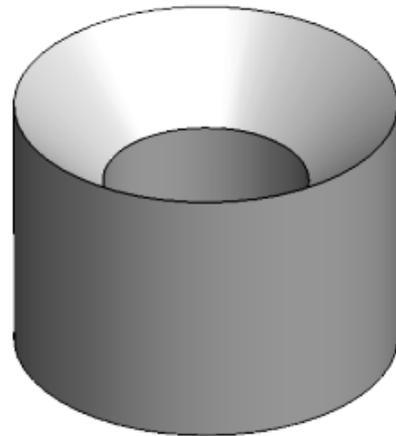
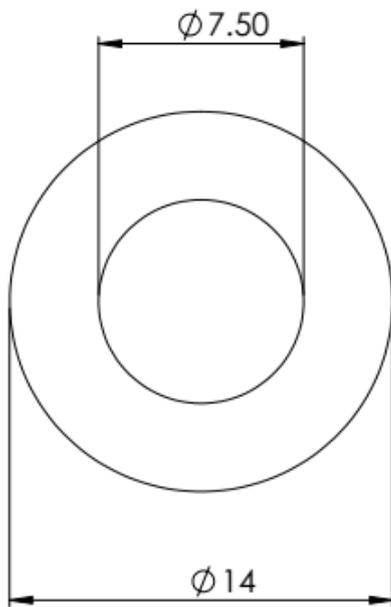
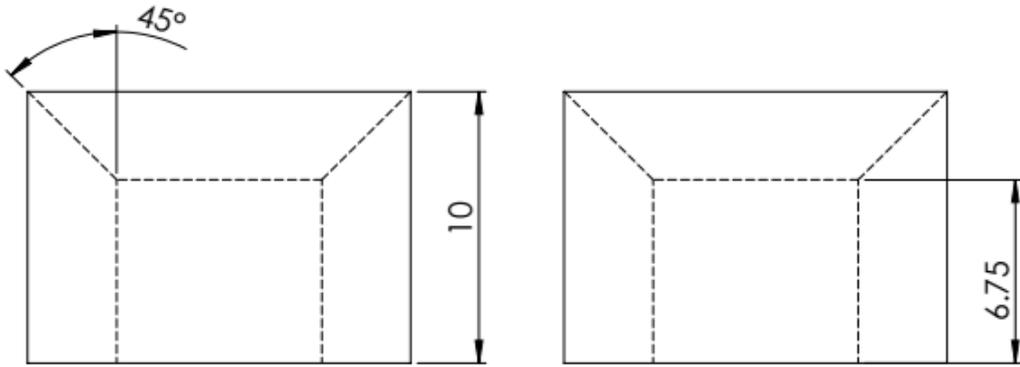
Container (Parte 2)

Todas as dimensões são indicadas em milímetros (mm).



Matriz

Todas as dimensões são indicadas em milímetros (mm).



Punção

Todas as dimensões são indicadas em milímetros (mm).

