

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**RENATO LIMA DA SILVA**

**INVESTIGAÇÃO SOBRE O REJUVENESCIMENTO POR CICLAGEM TÉRMICA  
CRIOGÊNICA EM LIGAS AMORFAS À BASE DE TITÂNIO**

**LONDRINA**

**2022**

**RENATO LIMA DA SILVA**

**INVESTIGAÇÃO SOBRE O REJUVENESCIMENTO POR CICLAGEM TÉRMICA  
CRIOGÊNICA EM LIGAS AMORFAS À BASE DE TITÂNIO**

**An investigation on cryogenic thermal cycling rejuvenation in titanium-based  
amorphous alloys**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Marcio Andreato Batista Mendes.

Coorientador: Ms. Nelson Delfino de Campos Neto

**LONDRINA**

**2022**



Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam ao autor o devido crédito. Os usuários não têm que licenciar os trabalhos derivados sob os mesmos termos estabelecidos pelo autor do trabalho original.

**RENATO LIMA DA SILVA**

**INVESTIGAÇÃO SOBRE O REJUVENESCIMENTO POR CICLAGEM TÉRMICA  
CRIOGÊNICA EM LIGAS AMORFAS À BASE DE TITÂNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título  
de Bacharel em Engenharia de Materiais da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
(UTFPR).

Data de aprovação: 23/junho/2022

---

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino  
Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

---

Prof. Dr. Raphael Euclides Prestes Salem  
Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

---

Prof. Dr. Marcio Andreato Batista Mendes  
Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

**LONDRINA**

2022

## RESUMO

Os metais amorfos apresentam algumas propriedades superiores às dos metais cristalinos, principalmente em relação à resistência à corrosão e à abrasão. Apesar do alto desempenho desses materiais, eles apresentam limitações devido à falta de plasticidade. Então, os processos de rejuvenescimento foram desenvolvidos com o intuito de tornar esses metais amorfos mais dúcteis e torná-los aptos para uma maior gama de aplicações. Portanto, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma base de dados teórica a respeito do rejuvenescimento em ligas amorfas baseadas em titânio, mais especificamente pelo método de rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica. E também, avaliar dados experimentais da literatura em busca de correlações e tendências para ajudar a explicar melhor esse fenômeno. Para isso, foram coletados dados referentes às propriedades mecânicas e térmicas de ligas metálicas amorfas à base de titânio reportadas na literatura, as quais foram submetidas ao tratamento criogênico, sendo esses dados organizados em tabelas e analisados graficamente. Concluiu-se que o rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica é eficiente para aumento de plasticidade, apesar dos autores utilizarem variáveis experimentais diferentes e composições químicas diferentes, foi possível fazer uma análise comparativa que mostrou comportamento semelhante entre os estudos analisados. Além disso, mostrou-se como as particularidades do processo de rejuvenescimento criogênico afetaram os resultados.

**Palavras chave:** Metais amorfos, Rejuvenescimento, Ciclagem térmica criogênica, Titânio.

## ABSTRACT

The amorphous alloys show superior properties in comparison with crystalline metals, especially in corrosion and abrasion resistance, however, these materials have limitations due to the low plasticity. Rejuvenation processes have been developed to make these amorphous metals more ductile in an attempt to make possible for a wider range of applications. Therefore, the objective of this work was the development of a theoretical database about rejuvenation in titanium-based amorphous alloys, more specifically about the cryogenic thermal cycling rejuvenation method. In addition, obtain and evaluate the database from the literature in search for correlations and trends to better explain this cryogenic treatment. For this goal, data were collected regarding the mechanical and thermal properties of titanium-based bulk metallic glasses reported in the literature, which were submitted to rejuvenation by cryogenic thermal cycling, and the data was organized in tables and graphs for analysis. It was concluded that rejuvenation by cryogenic thermal cycling is efficient for increasing plasticity, and although the authors used different experimental variables and also the chemical compositions of the alloys were different, it was possible to make a comparative analysis that showed similar behavior among the studies. In addition, it was shown how the particularities of the processes affected the results.

**Keywords:** Amorphous metals, Bulk metallic glasses, Rejuvenation, Cryogenic thermal cycling, Titanium.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquemática do *melt-spinning*

Figura 2 – *Suction casting*. (a) foto do forno de fusão à arco. (b) esquematização dos componentes do equipamento. (c) exemplo de amostra obtida pelo procedimento suction casting

Figura 3 – Diagrama de Ashby, indicando; no eixo x: módulo de elasticidade; no eixo y: limite elástico. Estão presentes 1507 ligas metálicas, os metais amorfos estão na área destacada em vermelho, com suas respectivas composições. As linhas na diagonal mostram a deformação:  $\sigma_y/E$ ; e a resiliência:  $\sigma_y^2/E$

Figura 4 – Respectivas regiões de núcleo e matriz que os metais amorfos apresentam (matriz e núcleo)

Figura 5 – Diferença do mecanismo de deformação em metais cristalinos e amorfos

Figura 6 – Curva de DSC para amostra de metal amorfo de composição  $Ti_{45}Zr_{16}Cu_{10}Ni_9Be_{20}$ . a) submetida a até 200 ciclos térmicos criogênicos. b) ampliação indicando a entalpia de relaxação

Figura 7 – Exemplo de micrografia da amostra de metal amorfo  $Ti_{48}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{15}$  após 8 ciclos térmicos criogênicos

Figura 8 – Ensaio de nanoindentação de amostra submetida a rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica a) gráfico de força por profundidade da nanoindentação. b) ampliação da região de início da ocorrência de bandas de cisalhamento

Figura 9 – Diagrama esquemático do tratamento térmico de rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica

Figura 10 – fluxograma da metodologia adotada

Figura 11 – Ensaio de nanoindentação, as setas amarelas indicam as bandas de cisalhamento. (a) como obtida, (b) com 25 ciclos, (c) com 50 ciclos, (d) com 100 ciclos, (e) com 200 ciclos

Figura 12 – (a) DRX indicando estrutura amorfa. (b) DSC (b1) ampliação e destaque da entalpia de relaxação

Figura 13 – Efeito da ciclagem térmica criogênica no arranjo atômico de compósitos com matriz de metal amorfo. (a) antes do rejuvenescimento. (b) depois do rejuvenescimento

Figura 14 – Curva DSC da liga  $Ti_{48}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{15}$  como obtida e após passar pelo rejuvenescimento criogênico. A região ampliada mostra a entalpia de relaxação estrutural

Figura 15 – (a) Curvas de força de penetração por profundidade, obtidas pelo ensaio de nanoindentação, (b) ampliação da área destacada em verde.

Figura 16 – (a) DSC da amostra como obtida e respectivos ciclos térmicos DCT10 (dez ciclos), DCT20 (vinte ciclos), DCT30 (trinta ciclos), DCT40 (quarenta ciclos). (b) Integral da região antes da  $T_g$  da curva DSC indicando a entalpia de relaxação...

Figura 17 – Gráfico da evolução de entalpia de relaxação por número de ciclos

Figura 18 – Resultados do ensaio de compressão

Figura 19 – micrografia feita por MEV da amostra submetida a 400 ciclos criogênicos, em vermelho indica ângulo de fratura de  $42,5^\circ$

Figura 20 – DSC das amostras, como obtida e submetidas ao rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica

**Figura 21 – Ensaio para caracterização do metal amorfo a) ensaio de compressão da amostra como obtida e as amostras submetidas a ciclos criogênicos. b) ampliação indicando a deformação plástica. c), d), e) imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra como obtida. f), g), h) imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra submetida a 20 ciclos criogênicos**

**Figura 22 – Número de ciclos por propriedades térmicas e mecânicas. Liga A -  $Ti_{45}Zr_{16}Cu_{10}Ni_9Be_{20}$**

**Figura 23 – Número de ciclos por propriedades térmicas e mecânicas. Liga B -  $Ti_{48}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{15}$**

**Figura 24 – Número de ciclos por propriedades térmicas e mecânicas. Liga C -  $Ti_{33}Zr_{30}Cu_9Ni_{5.5}Be_{22.5}$**

**Figura 25 – Número de ciclos por propriedades térmicas e mecânicas Liga D -  $Ti_{41}Zr_{25}Be_{29}Al_5$**

**Figura 26 – Número de ciclos por propriedades térmicas e mecânicas. Liga E -  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}Cu_{20}$**

**Figura 27 – Variação de entalpia de relaxação por tensão de escoamento para cada liga**

**Figura 28 – Variação de entalpia de relaxação por tensão de escoamento para todas as ligas**

**Figura 29 – Tensão de escoamento por plasticidade para cada liga**

**Figura 30 – Tensão de escoamento por plasticidade para todas as ligas analisadas**

**Figura 31 – Variação de entalpia de relaxação por plasticidade para cada liga analisada**

**Figura 32 – Variação de entalpia de relaxação por plasticidade para todas as ligas**



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados obtidos por análises térmicas e mecânicas.....	40
Tabela 2 – Equações utilizadas como linhas de tendência e respectivos $R^2$ para os gráficos presentes em a) Figura 26. b) Figura 28. e c) Figura 30.....	49

## LISTA DE SIGLAS

TFV	Tendência de Formação Vítrea
$R_c$	Taxa Crítica de Resfriamento
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
$T_g$	Temperatura de Transição Vítrea
$T_x$	Temperatura de Cristalização
$T_m$	Temperatura de fusão
$T_l$	Temperatura <i>liquidus</i>
DRX	Difração de raios X
$\Delta_{Hr}$	Entalpia de relaxação
$\Delta_v$	Varição de volume livre
DCT	<i>Deep cryogenic cycle treatment</i>
BMG	<i>Bulk Metallic Glass</i>

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS.....	13
2.1	Objetivo geral.....	13
2.2	Objetivos específicos.....	13
3	JUSTIFICATIVA.....	14
4	REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
4.1	Tendência de formação vítrea.....	15
4.2	Processamento de metais amorfos.....	16
4.2.1	<i>Melt-spinning</i> .....	16
4.2.2	<i>Copper-mold casting</i> .....	17
4.2.3	<i>Suction casting</i> .....	17
4.3	Propriedades e aplicações dos metais amorfos.....	18
4.4	Mecanismo de deformação.....	20
4.5	Métodos de rejuvenescimento.....	22
4.6	Rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica.....	26
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
6.1	Liga “A” - $Ti_{45}Zr_{16}Cu_{10}Ni_9Be_{20}$ .....	29
6.2	Liga “B” - $Ti_{48}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{15}$ .....	31
6.3	Liga “C” - $Ti_{33}Zr_{30}Cu_9Ni_{5.5}Be_{22.5}$ .....	33
6.4	Liga “D” - $Ti_{41}Zr_{25}Be_{29}Al_5$ .....	35
6.5	Liga “E” - $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}Cu_{20}$ .....	37
6.6	Análise comparativa entre as ligas.....	39
7	CONCLUSÃO.....	50
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
	REFERÊNCIAS.....	52

## 1 INTRODUÇÃO

Os metais amorfos apresentam grande potencial de aplicação em diversos segmentos devido às suas propriedades interessantes como alta dureza, boa resistência à corrosão, pouca suscetibilidade ao desgaste e por possuir resistência consideravelmente superior à abrasão. Contudo, eles apresentam limitações como: o custo elevado dos equipamentos para sua produção, necessidade de matérias-primas de alta pureza, e principalmente alta fragilidade quando submetidos a tensões trativas, sendo essa fragilidade devida ao mecanismo de deformação por bandas de cisalhamento que tem tendência de originar falhas catastróficas, o que prejudica o uso de ligas metálicas amorfas como materiais estruturais (ASHBY, 2006).

Em vista dessas limitações, surgiram estudos com a finalidade de melhorar as propriedades indesejáveis nesses materiais. Dentre esses estudos, os métodos de rejuvenescimento vêm recebendo cada vez mais atenção. O princípio do rejuvenescimento se baseia em fornecer uma relaxação estrutural ao metal amorfo, buscando o aumento de plasticidade, aumentando suas aplicações práticas. Uma forma de rejuvenescer ligas metálicas amorfas é a ciclagem térmica criogênica, a qual utiliza ciclos de imersão de amostras em um meio com temperatura criogênica, para o qual geralmente se utiliza nitrogênio líquido (WANG *et al.*, 2021). Tendo em vista que esses métodos são relativamente recentes e que ainda existem muitos fatores a serem explorados, é de extrema relevância uma revisão teórica dos resultados de rejuvenescimento que já foram publicados para determinadas ligas, pois essa revisão reúne informações de vários trabalhos e permite uma análise mais minuciosa para prognosticar futuras pesquisas. Nesse sentido, a proposta deste trabalho foi uma revisão bibliográfica acerca do aumento de plasticidade em ligas à base de titânio pelo método de rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica.

Para alcançar essa proposta, foram primeiramente levantadas as formas de processamento de ligas metálicas amorfas, os seus mecanismos de deformação e as formas de se constatar o aumento de plasticidade por técnicas experimentais. Depois, foi realizada uma análise crítica de dados obtidos da literatura para ligas quaternárias e quinárias à base de titânio, relacionando as propriedades mecânicas e térmicas com o aumento de plasticidade, proporcionado pelo rejuvenescimento.

Por fim, a análise dos dados foi realizada buscando correlações e tendências estatísticas entre os dados levantados. 2 OBJETIVOS

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho é o estudo do aumento de plasticidade em ligas amorfas à base de titânio, por meio de rejuvenescimento pelo método de ciclagem térmica criogênica, utilizando dados da literatura e fundamentos da ciência dos materiais.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Revisão bibliográfica a respeito da estrutura e propriedades de ligas metálicas amorfas;
- Revisão bibliográfica sobre formas de obtenção de metais amorfos;
- Apresentação de possíveis aplicações das ligas metálicas amorfas;
- Revisão teórica sobre os processos de rejuvenescimento com enfoque na ciclagem térmica criogênica;
- Desenvolvimento de uma base de dados utilizando artigos de periódicos com informações numéricas e parâmetros do rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica em ligas amorfas à base de titânio;
- Explicar o impacto dos parâmetros de rejuvenescimento nessas ligas utilizando conceitos de ciência dos materiais;
- Analisar as correlações entre os dados obtidos por meio de equações e gráficos.

### **3 JUSTIFICATIVA**

O rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica é um dos métodos de rejuvenescimento mais simples de serem realizados experimentalmente, porque não necessita de alto aporte financeiro com equipamentos. Dessa forma, é importante entender a eficácia desse procedimento. Contudo, este é um assunto que vem sendo estudado recentemente, com as primeiras pesquisas publicadas em 2015. Assim, o estudo do rejuvenescimento, neste trabalho, tem o intuito de realizar uma contribuição científica, guiar novas perspectivas e auxiliar no desenvolvimento de novos projetos.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico são expostas as características gerais dos metais amorfos e como elas podem ser obtidas, bem como os fundamentos teóricos acerca da sua deformação plástica, e aplicações para esses materiais. Na sequência, apresenta-se um levantamento bibliográfico das técnicas de rejuvenescimento, em especial pelo método por ciclagem térmica criogênica aplicado em ligas amorfas à base de titânio.

### 4.1 Tendência de formação vítrea

Para entender como é a obtenção da estrutura de metais amorfos, um fator importante é a tendência de formação vítrea dos sistemas metálicos (TFV). A TFV de uma liga é caracterizada pela taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ), que é necessária para suprimir a cristalização quando a liga é resfriada continuamente a partir do metal líquido (CAMPOS NETO, 2018, p. 38).

Dessa forma, os sistemas metálicos que apresentam maiores TFVs são mais propícios a formar estrutura amorfa. Embora algumas regras empíricas tenham sido formuladas e explicam a TFV de forma satisfatória em certos casos, não há uma regra geral que possa ser universalmente utilizada para premeditar a TFV e isso é um grande desafio para a ciência dos materiais. Tal questão vem sendo abordada sob diferentes enfoques: termodinâmico, cinético e estrutural (DÉO, 2011, p. 34.).

Pode-se inferir a TFV a partir de modelos empíricos que utilizam propriedades térmicas, que são obtidas por meio de técnicas como a calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou a análise térmica diferencial (DTA). A maioria desses modelos correlacionam as temperaturas características de transições como: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_x$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura *liquidus* ( $T_l$ ) (CAMPOS NETO, 2018. p. 38).

Outra forma de avaliar a TFV é por meio da técnica de difração de raios X (DRX), onde os pesquisadores almejam mostrar que as ligas não apresentam picos de difração de Bragg, existindo apenas o espalhamento amorfo, e assim se pode correlacionar com a máxima espessura amorfa da amostra de maneira qualitativa. Outros pesquisadores da área utilizam os dados obtidos por DRX de maneira quantitativa, estimando a fração amorfa formada, por exemplo pelo método das áreas (CAMPOS NETO, 2018, p. 39; RULAND, 1961; DÉO *et. al*, 2013).

## 4.2 Processamento de metais amorfos

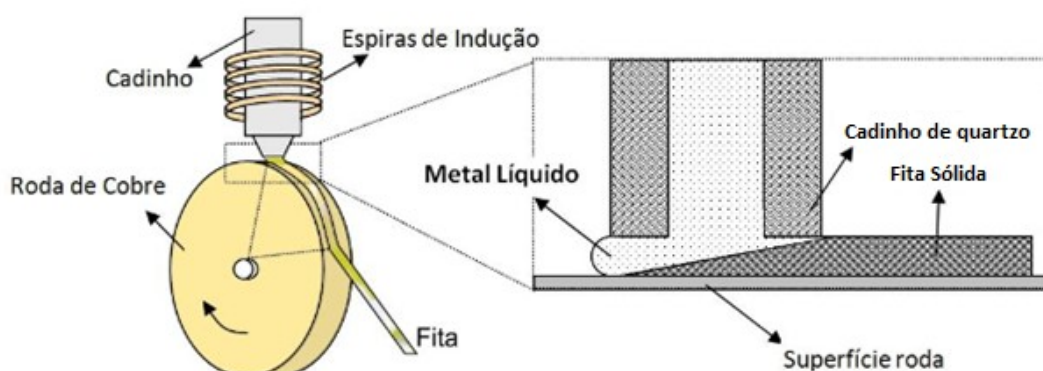
Existem várias formas para se obter metais com estrutura amorfa. Um desses métodos é a aplicação de altas taxas de resfriamento durante a solidificação, impedindo assim a formação de uma estrutura ordenada. Para tanto, há maneiras diferentes de processamento que serão abordadas a seguir.

### 4.2.1 *Melt-spinning*

Um desses processos é o *melt-spinning*, conforme esquematizado na Figura 1. Esse processo produz fitas finas na escala de dezenas de micrômetros. Inicialmente, obtêm-se os lingotes previamente preparados em arco elétrico, sendo então fundidos por indução, geralmente em um cadinho de quartzo revestido internamente com nitreto de boro (BN). Posteriormente, ejeta-se o metal fundido em uma roda confeccionada em cobre maciço, a qual funciona como um substrato (MENDES, 2013, p. 56.).

A roda de cobre gira em alta velocidade, sendo assim possível a obtenção de uma alta taxa de resfriamento da ordem de  $10^5$ - $10^6$  K/s. A temperatura de ejeção do metal líquido pode ser medida através de um pirômetro óptico digital e a pressão de ejeção pode ser controlada entre 0 e 1000 mbar (DÉO, 2011, p. 63.).

Figura 1 – Esquematização do *melt-spinning*



Fonte: Adaptado de MENDES, 2013, p. 56



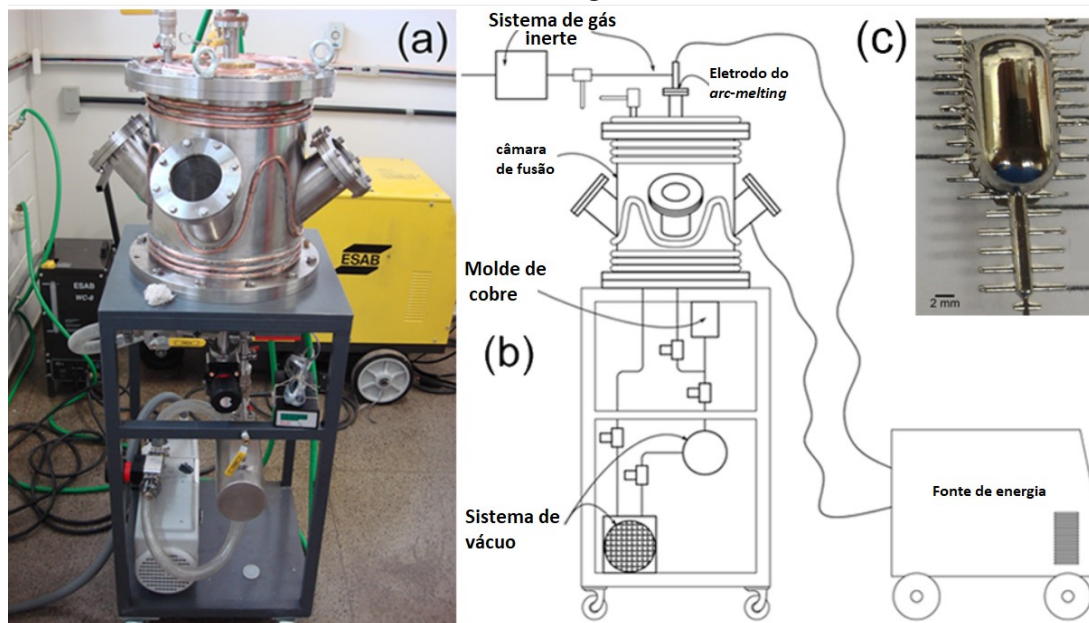
#### 4.2.2 *Copper-mold casting*

*Copper-mold casting* é possivelmente o método de coquilhamento mais comum para a amorfização de ligas metálicas. Em síntese, as ligas já preparadas são colocadas dentro de um cadinho de quartzo, e são fundidas por meio de uma bobina de indução posicionada ao redor deste aparato para, posteriormente, serem ejetadas em um molde de cobre resfriado a água. Visto que a taxa de resfriamento imposta nesse tipo de processamento é baixa, destaca-se que é utilizado para ligas com alta TFV (tendência de formação vítrea) (SURYANARAYANA, C.; INOUE, 2018, p. 153).

#### 4.2.3 *Suction casting*

Além dos métodos citados anteriormente, outro processamento normalmente aplicado na produção de ligas amorfas é o *suction casting*. Seu funcionamento tem como base o princípio de sugar a liga liquefeita na câmara para dentro do molde pela diferença de pressão entre os dois. A Figura 2 mostra os componentes de um equipamento utilizado para esse processamento; assim apresenta-se o forno a arco e seus respectivos componentes: a câmara de fusão, o sistema a vácuo, o eletrodo de fusão a arco, uma fonte de energia, uma base de cobre, o molde e o sistema de gás inerte. Destaca-se que é de extrema importância o uso do gás inerte, porque se sabe que o oxigênio pode reagir e prejudicar a formação do metal amorfo por contaminação (CAMPOS NETO; PEREIRA; OLIVEIRA, 2021, p.2).

**Figura 2 – Suction casting. (a) foto do forno de fusão a arco. (b) esquematização dos componentes do equipamento. (c) exemplo de amostra obtida pelo procedimento *suction casting***



Fonte: Adaptado de Campos Neto; Pereira; Oliveira; 2021

### 4.3 Propriedades e aplicações dos metais amorfos

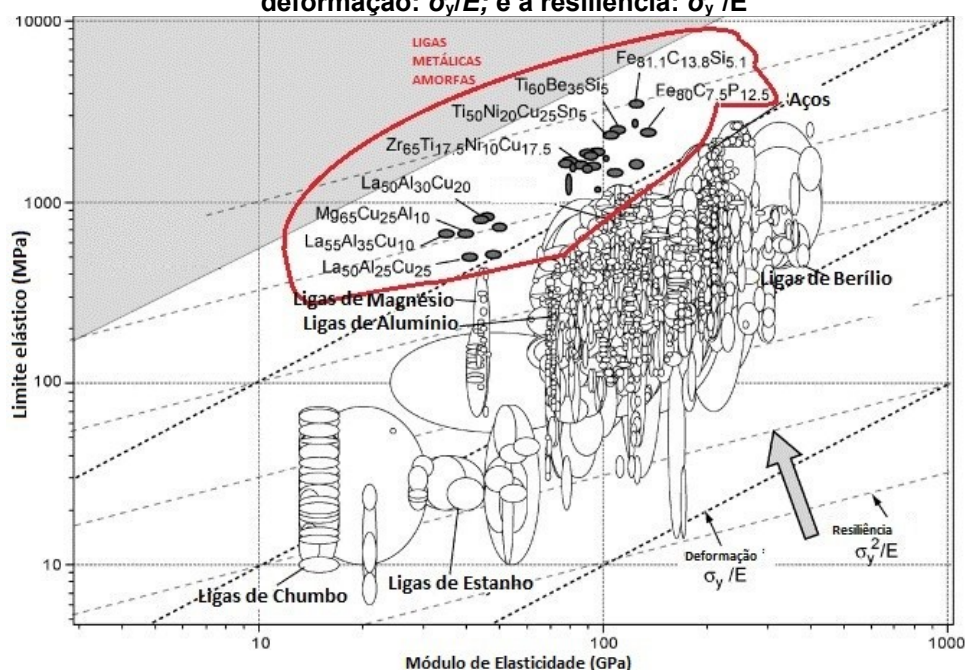
Os metais amorfos têm atraído amplo interesse em pesquisa devido à sua combinação única de propriedades como a alta resistência mecânica, dureza, resistência à corrosão e ao desgaste. A razão disso vem da natureza metálica das ligações químicas, ausência de defeitos cristalinos e ausência de ordenamento atômico (MAGAGNOSC et al., 2016).

Os metais convencionais são policristalinos e têm átomos ordenados de acordo com as suas estruturas cristalinas. Em contrapartida, a estrutura dos metais amorfos deve ter a mesma forma de um metal no estado líquido, ou seja, sem ordem e periodicidade. As taxas de resfriamento para que se forme a estrutura amorfa normalmente são altas, da ordem de  $10^3$  a  $10^7$  K/s. A taxa mínima necessária para que ocorra a amorfização de uma liga é representada por “ $R_c$ ” (conhecida como taxa crítica de resfriamento) (SURYANARAYANA; INOUE, 2018, p. 49).

O diagrama da Figura 3 indica a comparação de propriedades físicas de alguns metais amorfos com metais cristalinos. Em relação ao limite elástico e ao módulo de elasticidade, as ligas amorfas geralmente apresentam maior limite

elástico quando se comparam com ligas cristalinas de mesmo módulo de elasticidade.

**Figura 3 – Diagrama de Ashby, indicando, no eixo x: módulo de elasticidade; no eixo y: limite elástico. Estão presentes 1507 ligas metálicas, os metais amorfos estão na área destacada em vermelho, com suas respectivas composições. As linhas na diagonal mostram a deformação:  $\sigma_y/E$ ; e a resiliência:  $\sigma_y^2/E$**



Fonte: Adaptado de Ashby, 2006

As possibilidades de aplicações dessa classe de materiais são diversas, destacando-se algumas delas a seguir.

Ligas metálicas amorfas à base de titânio são utilizadas em veículos aeroespaciais, porque o titânio apresenta densidade relativamente baixa entre os metais e também boa estabilidade mecânica e térmica (WANG *et al.*, 2013).

Metais amorfos podem ser utilizados como biomateriais. O estudo de Pang *et al.* (2015) indicou que, principalmente, ligas à base de titânio apresentam alta biocompatibilidade; porém, para manter a estrutura amorfa em peças com diâmetros maiores que cinco milímetros, a composição da liga pode conter elementos que exibem toxicidade ao organismo, como Be e Ni. Esse trabalho encontrou uma liga sem Be e Ni, a qual tem a seguinte composição: Ti<sub>47</sub>Cu<sub>38</sub>Zr<sub>7.5</sub>Fe<sub>2.5</sub>Sn<sub>2</sub>Si<sub>1</sub>Ag<sub>2</sub>. Essa liga pode apresentar estrutura amorfa em peças com diâmetros maiores que sete milímetros, sendo que a presença do elemento Ag garante propriedades antimicrobianas. O estudo demonstrou grande potencial de aplicação desse material em implantes (PANG *et al.*, 2015, p. 323).

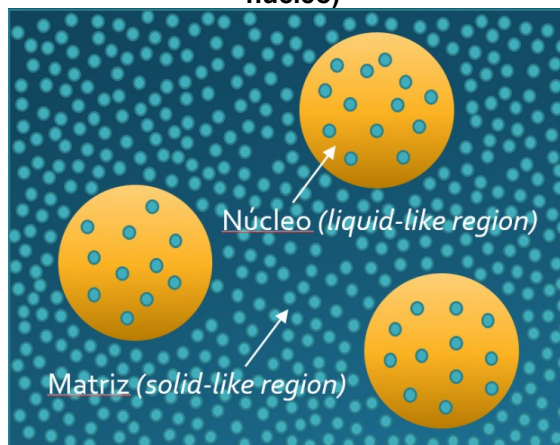
A área industrial também apresenta aplicações relevantes. Uma delas é em relação ao estudo de Nishiyama *et al.* (2007), no qual substituíram-se tubos de aço inoxidável por tubos de metal amorfo à base de titânio em um medidor de fluxo do tipo Coriolis. O protótipo desse equipamento exibiu sensibilidade 28,5 vezes maior do que o convencional, aumentando a *performance* do equipamento devido ao módulo de elasticidade menor combinado com uma maior resistência à compressão da liga amorfa em comparação com o aço inoxidável (NISHIYAMA *et al.*, 2007, p. 3618).

#### 4.4 Mecanismo de deformação

Um metal policristalino tem estrutura cristalina determinada e, quando submetido a tensões, ocorre a movimentação de discordâncias, as quais podem se empilhar e formar regiões com alta densidade de discordâncias. Isso é conhecido como um mecanismo de endurecimento (trabalho a frio), e com isso a tensão aplicada causa deformação plástica, sem que ocorra variação de volume. O mecanismo de deformação em ligas metálicas de estrutura amorfa é diferente e apresenta variação volumétrica, e isso se deve ao fato de que, ao serem submetidas à tensão de cisalhamento, pode acontecer um aumento de volume livre pela ativação de bandas de cisalhamento. Dessa forma, discordâncias se formam em materiais cristalinos, e bandas de cisalhamento ocorrem em materiais amorfos (PARK, 2015).

Atualmente, entende-se que as ligas metálicas amorfas apresentam estrutura heterogênea devido a sua disposição atômica, apresentando dois tipos de regiões como ilustradas na Figura 4: os “núcleos” com maior volume livre (*liquid-like region*), também chamados de defeitos; e as “matrizes”, que são regiões mais amplas com menor volume livre (*solid-like region*) e com os átomos com melhor distribuição. Dessa maneira, as deformações que acontecem nos núcleos quando há o deslocamento atômico são desproporcionais à deformação macroscópica, pois os núcleos têm estrutura menos compacta, apresentando menor módulo de Young e maior coeficiente de expansão térmica (GUO; YAMADA; SAIDA; 2018, p. 143).

Figura 4 – Respectivas regiões de núcleo e matriz que os metais amorfos apresentam (matriz e núcleo)

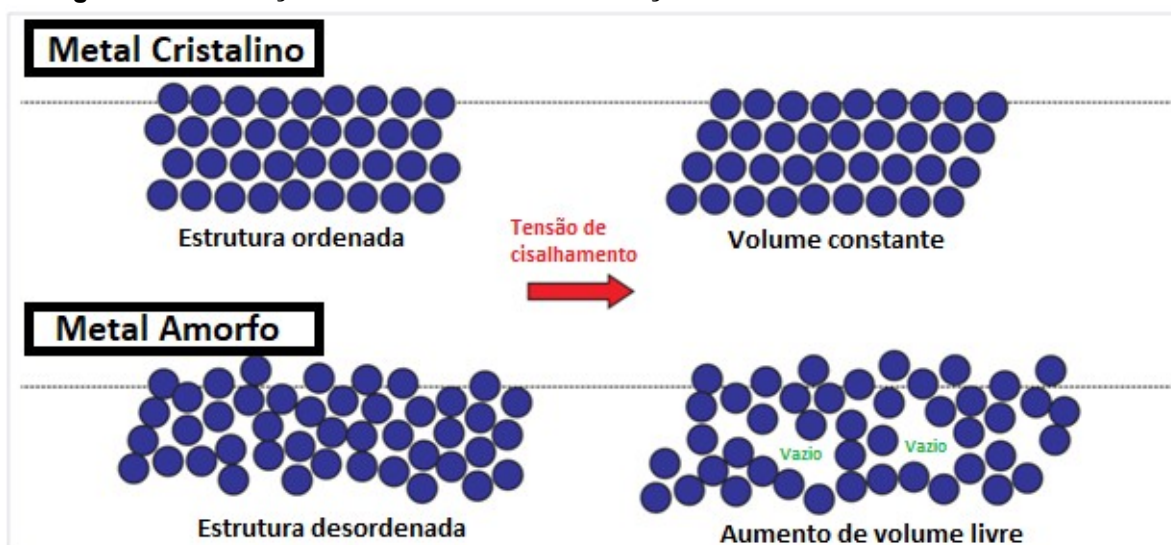


Fonte: Adaptado de Guo; Yamada; Saida. 2018, p.144

Para facilitar o entendimento do mecanismo de deformação em metais amorfos, esse mecanismo de deformação está esquematizado na Figura 5. Primeiro, deve-se saber o conceito das STZs (*Shear Transformation Zones*); estas zonas são *clusters* de átomos que sofrem uma distorção inelástica de uma configuração de menor energia para uma de maior energia (e maior volume), o que gera redistribuição de tensão e deformação na região especificada (PARK, 2015, p. 66).

O metal amorfo, ao ser submetido a tensões de cisalhamento, acumula localmente deformações nestas STZs, através do aumento e redistribuição do volume livre nesse local. Ao atingir um valor crítico de tensão, ocorre a deformação macroscópica manifestada através da nucleação de uma banda de cisalhamento. Assim, nucleação de uma banda de cisalhamento é a união destes vazios induzidos por deformação (PARK, 2015, p. 67).

Figura 5 – Diferença do mecanismo de deformação em metais cristalinos e amorfos.



Fonte: Adaptado de Park, 2015, p. 2

#### 4.5 Métodos de rejuvenescimento

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

Sabe-se que o comportamento no rejuvenescimento de um metal amorfo depende primordialmente de suas características estruturais, em especial da sua heterogeneidade química, sua distribuição de volume livre e seus domínios de tensão internos (UTIARAHMAN *et al.*, 2020, p.3-4). Isto significa que, para que haja o rejuvenescimento de uma liga metálica amorfa, é necessária alteração em algum destes aspectos. As mudanças de características estruturais do material podem ser feitas de várias formas, e por isso existem diferentes maneiras de rejuvenescimento de metais amorfos.

Um tipo de rejuvenescimento é a compressão elastostática, no qual tensões mecânicas induzem aumento de volume livre (ZHANG, *et al.*, 2017). Nesse método o material é submetido à compressão por longo período de tempo, cerca de 30 horas com nível de tensão aplicado dentro do regime elástico do material, e esse esforço mecânico resulta em aumento do volume livre (LEE, *et al.*, 2008). Outra maneira de rejuvenescimento é a torsão em alta pressão, na qual forças de

compressão e de torção são aplicadas simultaneamente no material. Esses esforços causam deformação plástica, dessa forma criando distanciamento interatômico e gerando aquecimento local das bandas de cisalhamento, o que contribui para as mudanças estruturais (FERREIRA, 2017).

Outro método de rejuvenescimento é por irradiação iônica em ligas metálicas amorfas, no qual é feito o bombardeamento do metal amorfo com íons (como He<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup> ou Cu<sup>+</sup>), e para isso se utiliza um acelerador de partículas. Essa irradiação gera modificações estruturais no material, o que pode causar a formação de nanocristais, a modificação na quantidade de volume livre, e também mudanças no distanciamento interatômico. Em ambiente controlado, essas mudanças podem ser manipuladas com o intuito de induzir aumento de plasticidade nos metais amorfos. (CHEN, *et al.*, 2019, p. 52).

O ultrassom também é aplicado a métodos de rejuvenescimento, porque ele pode funcionar gerando excitação nos materiais, isso altera suas características, microestrutura e propriedades por forte efeito de vibração com amplitude específica. O estudo de Zhai *et al.* (2020) indica que a atuação ultrassônica de ressonância local e vibração de baixa frequência induzem um aumento de volume livre local na superfície de ligas metálicas amorfas; para isso é necessário que as amostras sejam submetidas a um conversor ultrassônico.

No entanto, estudos indicam que a combinação de métodos de rejuvenescimento também é possível, e os métodos combinados geram melhores resultados. A combinação de carregamento elastostático (compressão) e ciclagem térmica criogênica aparenta ser muito promissora para aumento de plasticidade. (STURION, 2021)

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

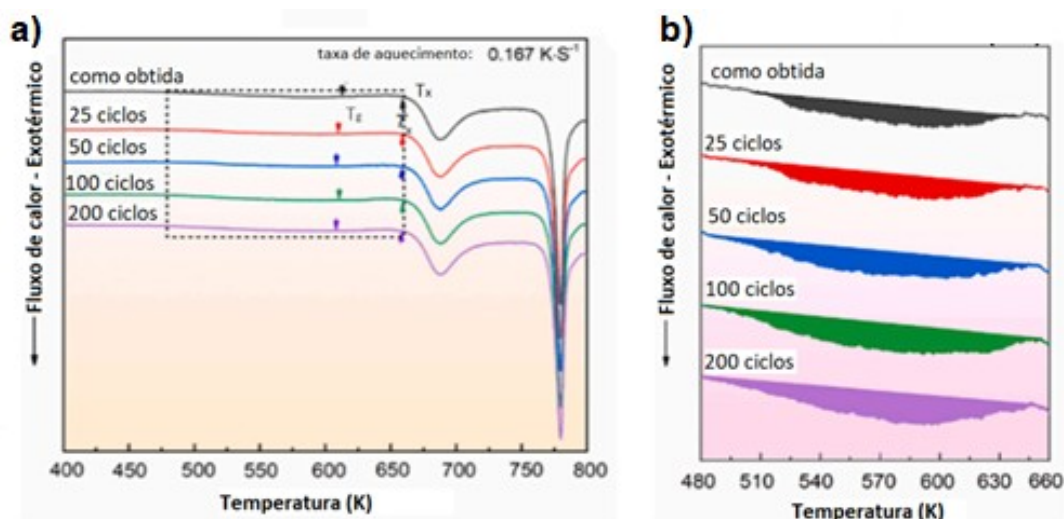
Um dos indicativos de sucesso desse tipo de rejuvenescimento é obtido por análise térmica por DSC. Nessa técnica é realizado o ensaio com amostras do



material metálico amorfo submetido ao rejuvenescimento, sendo obtido um termograma de fluxo de calor pela temperatura. A análise do rejuvenescimento é realizada calculando a integral da curva DSC na região de mudança da linha base ao redor da  $T_g$ , obtendo a entalpia de relaxação ( $\Delta H_r$ ) do material, como ilustrado na Figura 6. A entalpia de relaxação segue a relação presente na Equação (1), onde  $\Delta V$  é a variação de volume livre e  $k$  é uma constante (WANG *et al.*, 2013).

$$\Delta H_r = k \Delta V \quad (1)$$

**Figura 6 – Curva de DSC para amostra de metal amorfo de composição  $Ti_{45}Zr_{16}Cu_{10}Ni_9Be_{20}$ . a) submetida a até 200 ciclos térmicos criogênicos. b) ampliação indicando a entalpia de relaxação**

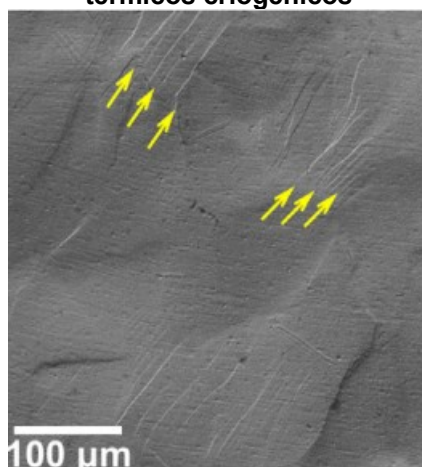


Fonte: Adaptado de Jia *et al.*, 2021, p. 11

As bandas de cisalhamento são indicativos de aumento de plasticidade, pois, quanto maior o número de bandas de cisalhamento, maior é a plasticidade localizada. Elas podem ser observadas por microscopia após ensaios de nanoindentação ou após a amostra ter sido submetida a compressão. Na micrografia presente na Figura 7, as setas amarelas indicam as bandas de cisalhamento de uma amostra que passou por rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica e posteriormente ensaio de compressão.



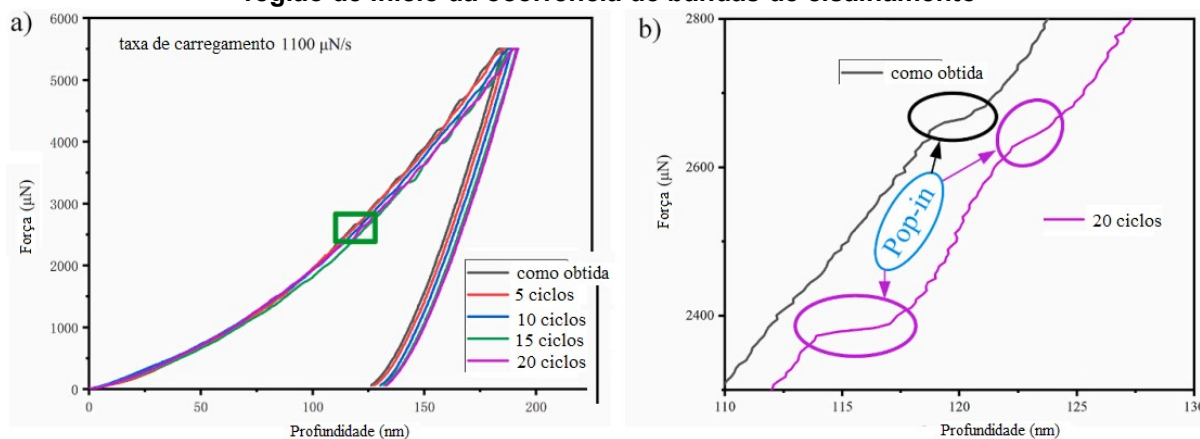
Figura 7 – Exemplo de micrografia da amostra de metal amorfo  $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{V}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$  após 8 ciclos térmicos criogênicos



Fonte: Adaptado de Du *et al.*, 2020

O termo *pop-in* significa o início de formação de bandas de cisalhamento e as características de *pop-in* são indicativos de aumento de plasticidade que podem ser observados em gráficos de nanoindentação como no exemplo da Figura 8. Na mesma figura, percebe-se que a formação das bandas de cisalhamento ocorreu com menor força aplicada na amostra submetida a 20 ciclos térmicos criogênicos, em relação à amostra no estado sem passar por rejuvenescimento térmico. Percebe-se esse fato a partir da ampliação em b) que indica o início do *pop-in* com forças menores para a amostra com 20 ciclos criogênicos.

Figura 8 – Ensaio de nanoindentação de amostra submetida a rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica a) gráfico de força por profundidade da nanoindentação. b) ampliação da região de início da ocorrência de bandas de cisalhamento

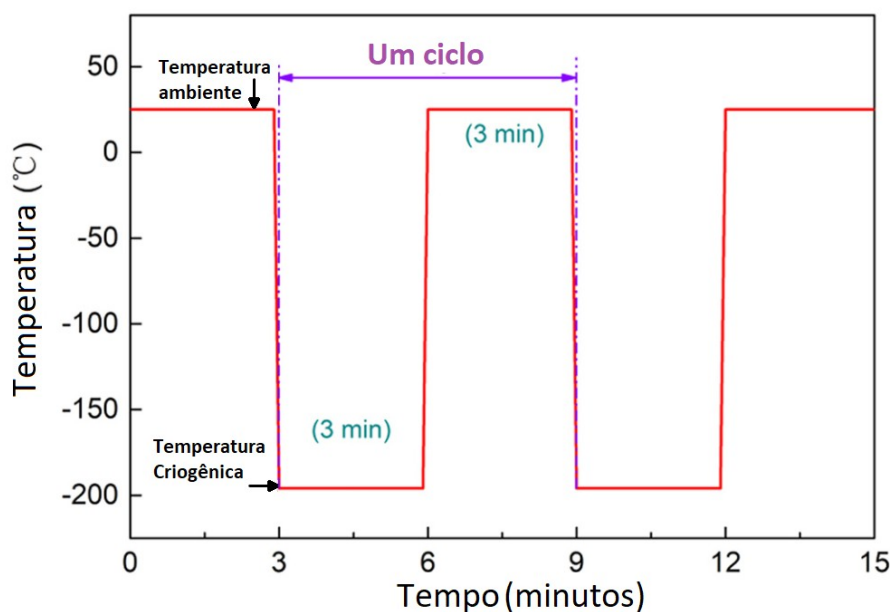


Fonte: adaptado de Gong *et al.*, 2021, p. 5

#### 4.6 Rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica

O foco do presente trabalho é o rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica. Esse método foi desenvolvido por Ketov *et al.* (2015) e, desde então, vários estudos a respeito do tema foram realizados. O método consiste em um tratamento térmico cíclico que oscila entre uma certa temperatura (normalmente a temperatura ambiente) e uma temperatura criogênica. A temperatura mais baixa atingida na ciclagem é normalmente a temperatura do nitrogênio líquido, sendo esse tratamento também comumente chamado de “*deep cryogenic cycle treatment*” (DCT). É uma técnica com alto potencial de aumentar a plasticidade dos metais amorfos (LV *et al.*, 2021, p.1). É apresentado na Figura 9 um exemplo de diagrama esquemático de tratamento térmico referente a um procedimento de ciclagem térmica criogênica.

**Figura 9 – Diagrama esquemático do tratamento térmico de rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica**

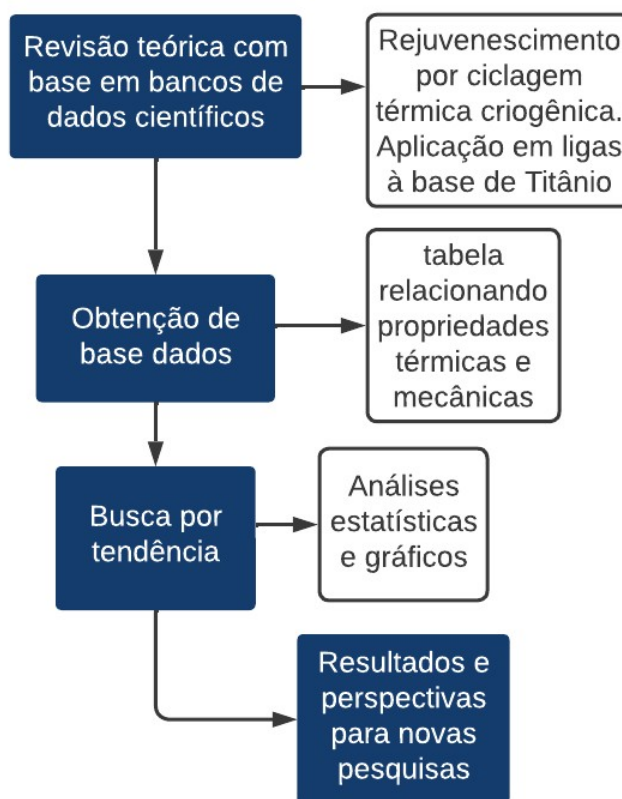


Fonte: adaptado de Jia *et al.*, 2021 p.2

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia do trabalho foi baseada no seguinte fluxograma mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma da metodologia adotada.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com os tópicos presentes no diagrama da Figura 10, inicialmente houve uma busca por artigos recentes publicados em revistas conceituadas, utilizando o portal de periódicos CAPES, *Web of Science*, *Science Direct* e *Google Scholar*, dando ênfase nos métodos térmicos criogênicos para ligas a base de titânio. Os termos utilizados na pesquisa foram: *DCT*, *cryogenic treatment*, *bulk metallic glasses*, *BMG*, *deep cryogenic treatment*, *titanium rejuvenation based*.

Com base nessa pesquisa, foram obtidos 5 estudos que reportaram o aumento de plasticidade e a variação de entalpia de relaxação no rejuvenescimento em ligas amorfas, no entanto cada autor utilizou uma liga de composição diferente, com o titânio sendo o elemento majoritário em 4 desses estudos. Os dados desses

artigos foram reunidos numa planilha, contendo as seguintes informações: dimensões da amostra, temperaturas do procedimento, tempo de cada ciclo, número de ciclos, entalpia de relaxação, plasticidade percentual e tensão de escoamento.

Por fim, seguiu-se para as análises estatísticas por meio de gráficos, com o intuito de verificar o aumento de plasticidade de acordo com os parâmetros de ciclagem, e isso foi feito para cada liga separadamente. Inicialmente, foram feitos gráficos de número de ciclos térmicos criogênicos por entalpia de relaxação e por plasticidade. Depois disso, os dados foram normalizados em questão de variação percentual, para conseguir avaliar e comparar os resultados de todas as ligas em conjunto. Assim, foi possível comparar tensão de escoamento, plasticidade percentual e variação percentual de entalpia de relaxação para todas as ligas analisadas.

Para comparação efetiva de aumento de plasticidade foi utilizada a Equação (2), que relaciona os comprimentos finais ( $l_2$ ) e iniciais ( $l_1$ ) das amostras após deformação plástica considerando as deformações percentuais constatadas experimentalmente em cada estudo analisado. Assim é possível obter a variação de comprimento com relação ao comprimento inicial.

$$\text{Variação de comprimento (\%)} = \frac{(l_2 - l_1)}{l_1} \quad (2)$$

$$\text{Variação de entalpia de relaxação com relação à inicial (\%)} = \frac{(\Delta Hr_n)}{(\Delta Hr_0)} - 1 \quad (3)$$

Além disso, foi utilizada a Equação (3), que relaciona a entalpia de relaxação da amostra submetida a diferentes números de ciclos térmicos criogênicos ( $\Delta Hr_n$ ) e entalpias de relaxação iniciais ( $\Delta Hr_0$ ). Assim é possível obter a variação de entalpia de relaxação com relação à inicial.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico, serão apresentados os dados e as análises dos resultados com fundamento na base teórica contida no trabalho. Para isso, as cinco ligas metálicas amorfas à base de titânio selecionadas foram nomeadas como A, B, C, D, E. Cada uma dessas ligas apresenta singularidades relativas ao procedimento experimental utilizado por cada autor, porém apresentam semelhanças quanto ao processo a que foram submetidas, sendo descritas e comparadas a seguir.

### 6.1 Liga “A” - $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{16}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_9\text{Be}_{20}$

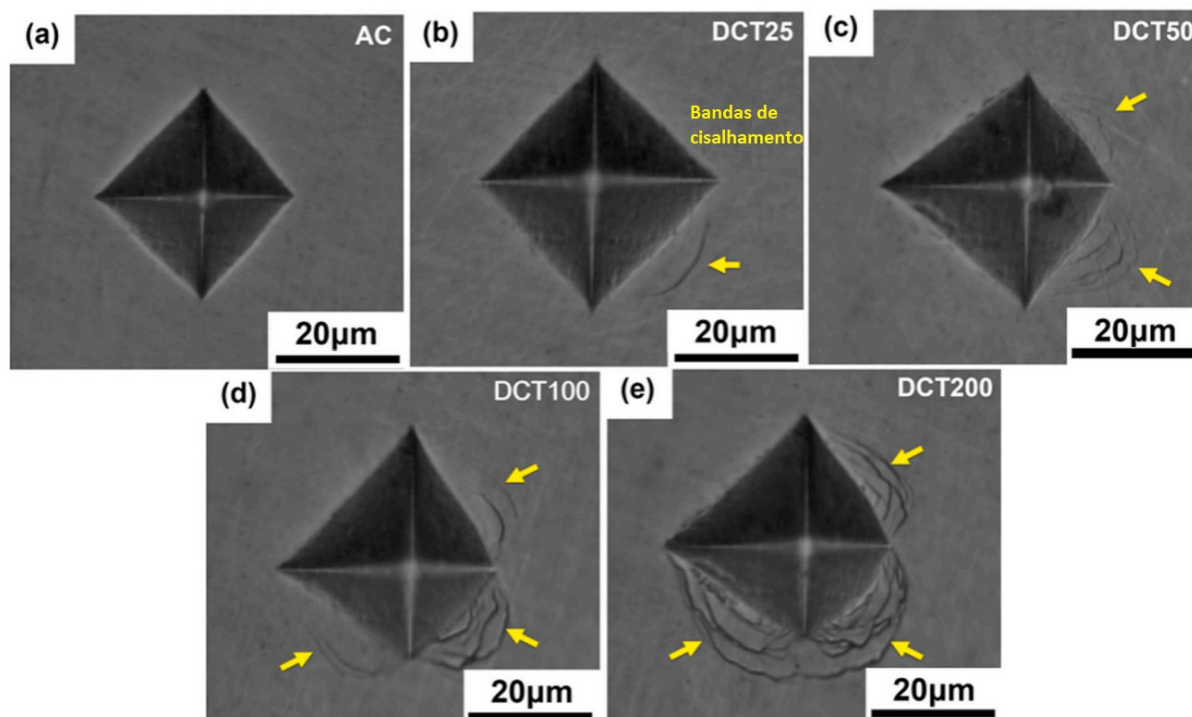
O estudo feito por Jia *et al.* (2021) na liga  $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{16}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_9\text{Be}_{20}$  analisou o aumento de plasticidade fornecido pela ciclagem térmica criogênica por meio de DSC para obtenção dos dados térmicos e nanoindentação para os dados mecânicos.

As amostras foram fabricadas utilizando metais pela técnica *cooper mold casting*, e o tamanho dos lingotes obtidos foi de 10 × 10 × 5 mm. Os ciclos do tratamento térmico criogênico foram de 3 minutos no nitrogênio líquido, com temperatura de -196°C, seguidos de 3 minutos na temperatura ambiente a 25°C utilizando um secador imediatamente após a retirada das amostras da temperatura criogênica (JIA *et al.*, 2021, p. 2).

O DRX mostrou picos de difração amplos (halos amorfos), indicando que as amostras realmente apresentavam estrutura amorfa. O principal resultado do DSC foi o aumento do volume livre na estrutura, correlacionado com o aumento de entalpia de relaxação após a ciclagem. A maior entalpia de relaxação foi obtida com 200 ciclos térmicos criogênicos (JIA *et al.*, 2021, p. 2).

A morfologia da nanoindentação, mostrada na Figura 11, constatou maior número de bandas de cisalhamento nas amostras submetidas a 200 ciclos. Nota-se que ocorre um aumento de bandas de cisalhamento com o aumento da ciclagem criogênica. Isso denota uma maior plasticidade localizada do material.

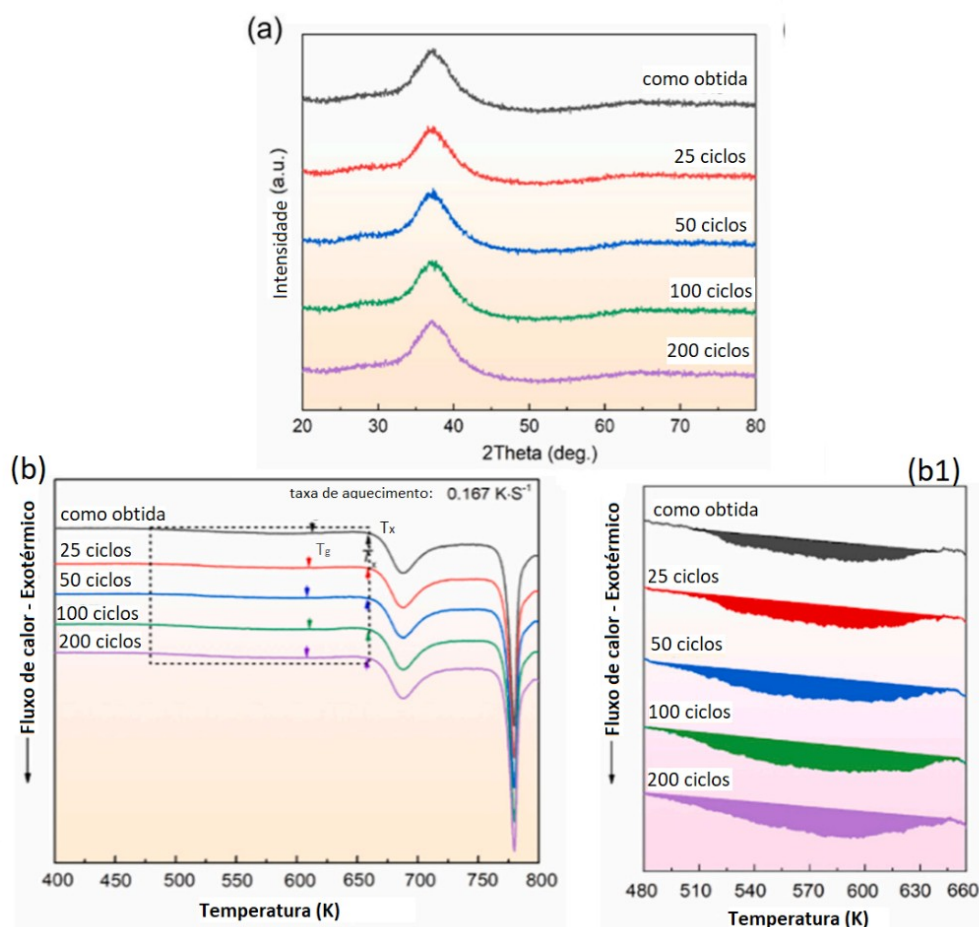
Figura 11 - Ensaio de nanoindentação (as setas amarelas indicam as bandas de cisalhamento. (a) como obtida, (b) com 25 ciclos, (c) com 50 ciclos, (d) com 100 ciclos, (e) com 200 ciclos



Fonte: Adaptado de Jia *et al.* 2021. p. 3

Na Figura 12 (a) é mostrada a análise da DRX, constatando ausência de picos de difração, comprovando que a estrutura permaneceu amorfa após o tratamento. Nota-se também na Figura 12 (b) e (b<sub>1</sub>) que a análise feita por DSC indica um aumento de  $\Delta_{Hr}$  com o aumento de número de ciclos, o que é um forte indicativo de maior plasticidade.

Figura 12 – (a) DRX indicando estrutura amorfa. (b) DSC (b<sub>1</sub>) ampliação e destaque da entalpia de relaxação



Fonte: Adaptado de Jia *et al.*, 2021, p. 11

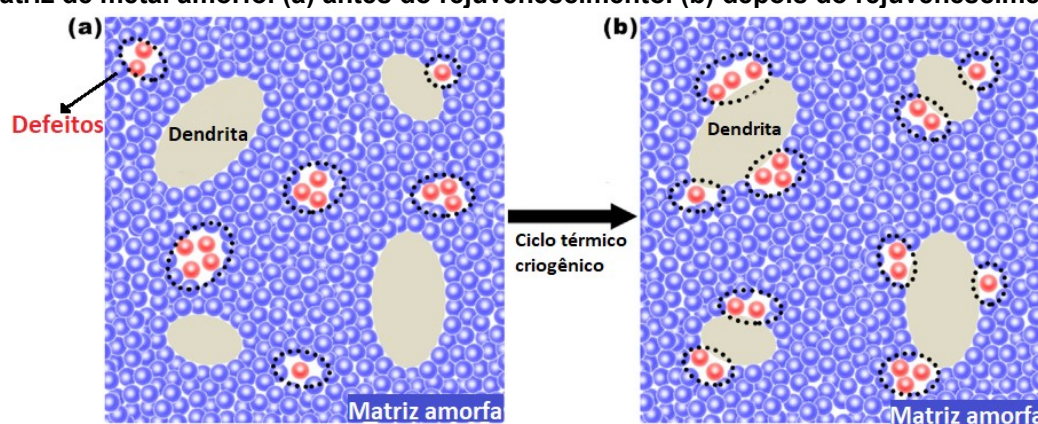
## 6.2 Liga “B” - Ti<sub>48</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>12</sub>Cu<sub>5</sub>Be<sub>15</sub>

Esta liga foi reportada por Du *et al.* (2020). A estrutura da amostra utilizada foi composta por uma matriz de metal amorfo e por fases cristalinas na forma de dendritas com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e tamanho médio de 25 μm, caracterizando um compósito com ambas as fases (amorfa e cristalina) de composição química Ti<sub>48</sub>Zr<sub>20</sub>V<sub>12</sub>Cu<sub>5</sub>Be<sub>15</sub>. A obtenção das amostras foi por *arc melting*, e o procedimento de resfriamento rápido, foi por *cooper mold casting*. As dimensões obtidas foram 5 × 20 × 60 mm, e ao final do processo elas apresentaram 59% em volume de fase dendrítica. Durante o tratamento criogênico realizado, o tempo de imersão das amostras foi de 6 horas no nitrogênio líquido à temperatura de 196°C, seguido de 5 minutos na temperatura ambiente 25°C (DU *et al.*, p. 2). Para um melhor entendimento, o fenômeno de ação da ciclagem térmica criogênica na estrutura de um compósito com matriz metálica amorfa é ilustrado na Figura 13. As



tensões térmicas causadas pelo tratamento térmico criogênico induzem um processo de rearranjo atômico, inserindo defeitos com maior volume livre (em vermelho na Figura 13) nas regiões de interface das dendritas e, com isso, aumenta-se a efetividade de criar as bandas de cisalhamento e de possibilitar deformação plástica. (DU *et al.*, 2021, p. 6). Então, constatou-se que a heterogeneidade microestrutural presente na liga induziu um alto relaxamento estrutural durante o tratamento criogênico (DU *et al.*, 2021, p. 2).

**Figura 13 – Efeito da ciclagem térmica criogênica no arranjo atômico de compósitos com matriz de metal amorfo. (a) antes do rejuvenescimento. (b) depois do rejuvenescimento.**

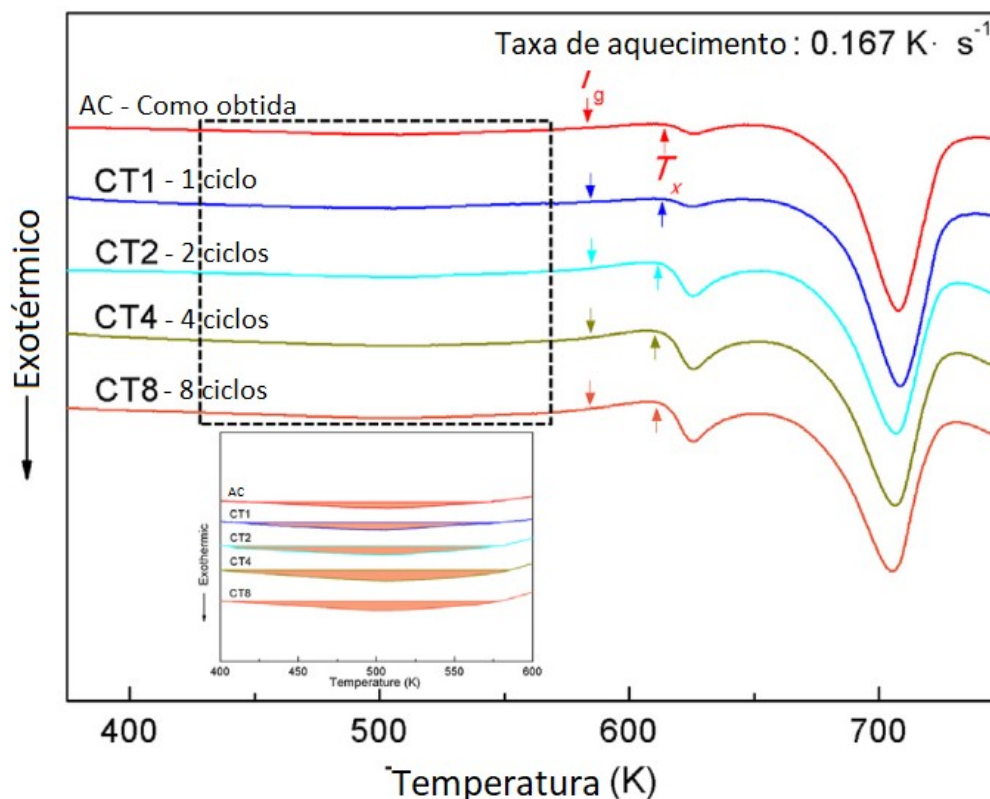


Fonte: adaptado de Du *et al.*, 2021, p. 6.

A análise térmica por DSC, mostrada na Figura 14, comprova a eficiência do rejuvenescimento. Na figura é mostrada a área gerada pela integral da curva, que indica a entalpia de relaxação. Nota-se que essa área tem proporção maior com a amostra submetida a 4 ciclos, ou seja, a eficácia do tratamento criogênico para aumentar a entalpia de relaxação quando se ultrapassa 4 ciclos foi menor.



Figura 14 – Curva DSC da liga  $Ti_{48}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{15}$  como obtida e após passar pelo rejuvenescimento criogênico. A região ampliada mostra a entalpia de relaxação estrutural



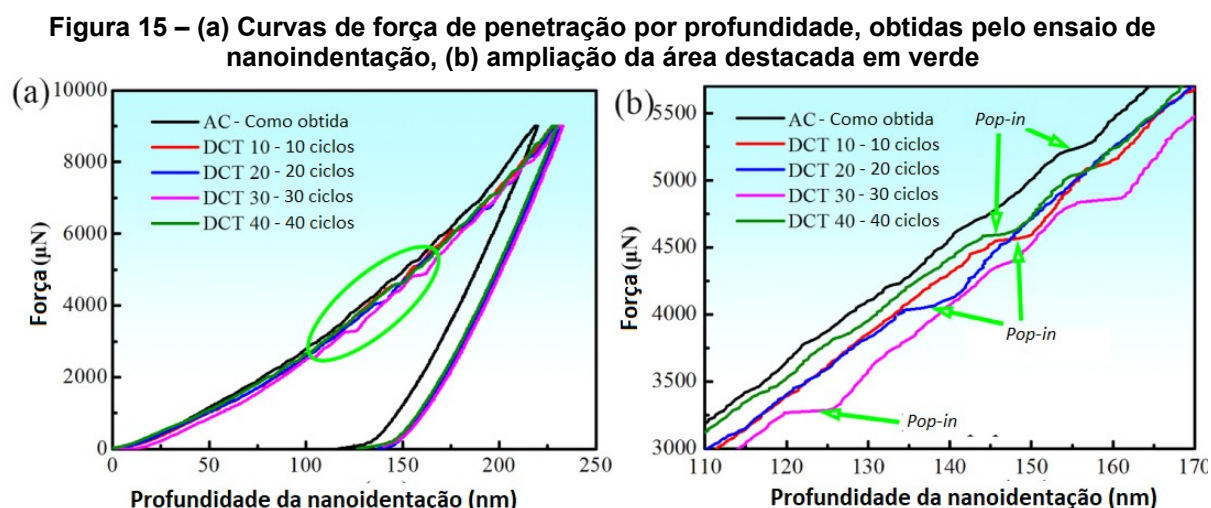
Fonte: Adaptado de DU *et al.*, p.3

### 6.3 Liga “C” - $Ti_{33}Zr_{30}Cu_9Ni_{5.5}Be_{22.5}$

Neste estudo, reportado por Lv *et al.* (2021) foram utilizadas amostras no formato de hastes com 3 mm de diâmetro e 80 mm de comprimento, fabricadas por *copper suction casting*. Durante o tratamento criogênico, o tempo de permanência das ligas no nitrogênio líquido a  $-196^{\circ}C$  foi de 10 minutos seguido por 5 minutos à temperatura ambiente de  $25^{\circ}C$ , e posteriormente 10 minutos no banho de água a  $30^{\circ}C$ .

Constatou-se que a plasticidade máxima se obteve com a realização de 30 ciclos, o rejuvenescimento aumentou a plasticidade de 1,4%, que havia sido medida no estado inicial, para 7,8%, mantendo alta resistência mecânica. Quando o número de ciclos aumentou para 40, a plasticidade em temperatura ambiente diminuiu para 3,3%, indicando uma sensibilidade relacionada com a alteração do número de ciclos. (LV *et al.*, 2021, p. 9) similar ao que ocorreu para a Liga B, um ponto crítico no qual o aumento de ciclos não ocasiona aumento na plasticidade.

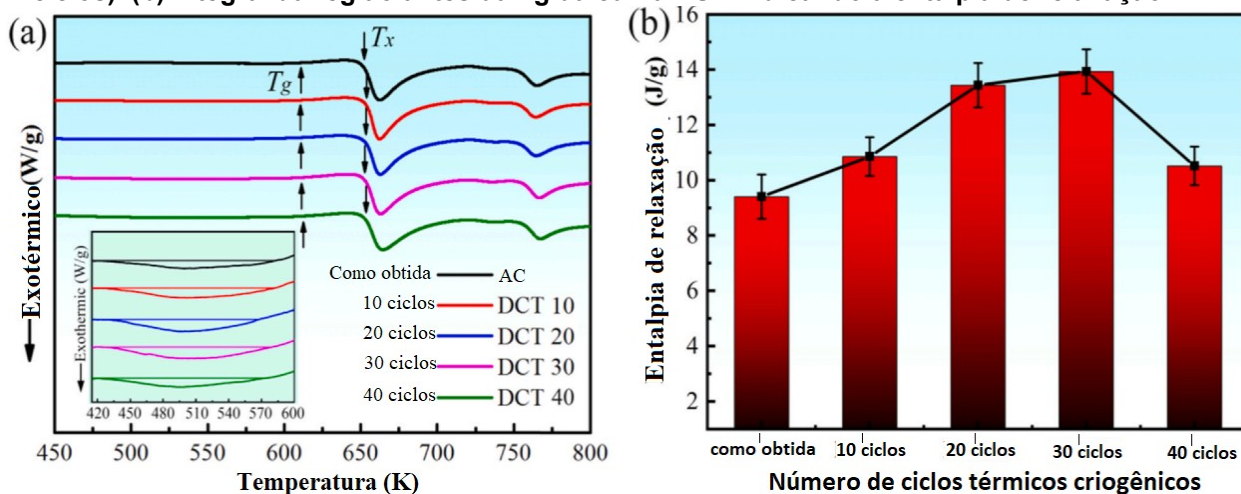
Esse fato pôde ser comprovado pelos *pop-in* no ensaio de nanoindentação que foi realizado, com seus dados apresentados na Figura 15. Percebe-se que, com 30 ciclos, iniciou-se a formação das bandas de cisalhamento com menor força aplicada, acompanhada de maior amplitude desse *pop-in*, constatando o aumento de plasticidade. Pode-se visualizar esse fenômeno observando a linha em rosa da Figura 15 (LV *et al.*, 2021, p. 7).



Fonte: Adaptado de Lv *et. al*, 2021, p. 8

Além disso, foi possível constatar a efetividade da ciclagem criogênica pela técnica de análise DSC, mostrada na Figura 16. O DSC indicou uma correlação positiva de aumento de entalpia de relaxação com o aumento do número de ciclos. Porém, quando o número de ciclos aumentou de 30 para 40, o  $\Delta H_r$  diminuiu sua magnitude, mas mesmo assim indicando uma maior entalpia de relaxação do que a amostra como recebida. A constatação dos autores é que essa entalpia de relaxação antes da  $T_g$  é relacionada com os vazios ou defeitos nas ligas amorfas e esse volume livre é positivo para o aumento de plasticidade.

Figura 16 – Obtenção de dados térmicos. (a) DSC da amostra como obtida e respectivos ciclos térmicos DCT10 (dez ciclos), DCT20 (vinte ciclos), DCT30 (trinta ciclos), DCT40 (quarenta ciclos). (b) Integral da região antes da  $T_g$  da curva DSC indicando a entalpia de relaxação



Fonte: Adaptado de Lv *et al.*, 2021, p. 8

#### 6.4 Liga “D” - $Ti_{41}Zr_{25}Be_{29}Al_5$

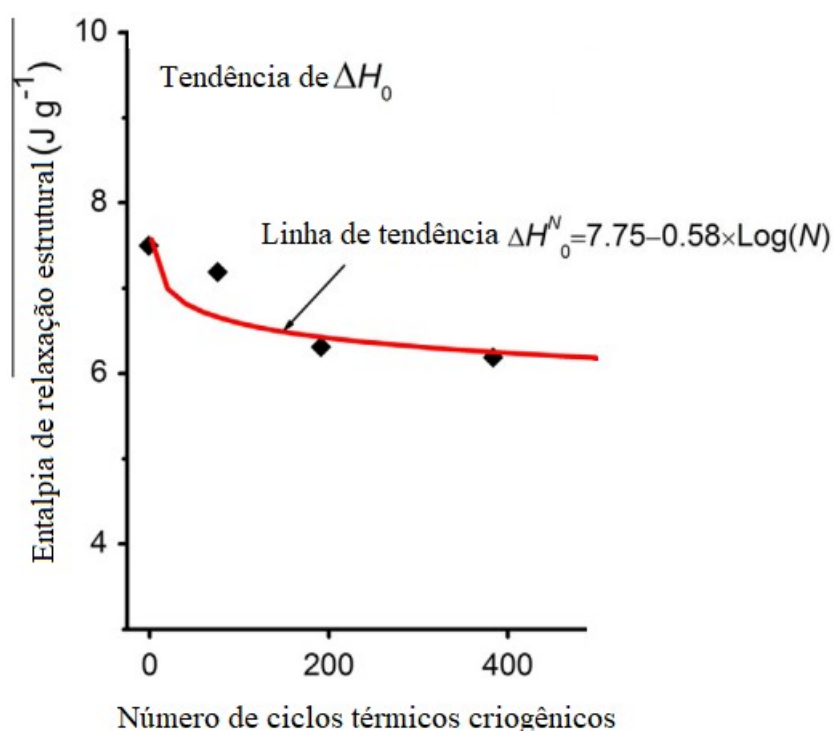
O estudo de ciclagem térmica criogênica feito na liga  $Ti_{41}Zr_{25}Be_{29}Al_5$  (WANG, *et al.*, 2013) também mostrou resultado relevante. Nesse estudo foram utilizadas amostras obtidas por “*cooper mold casting*” no formato de hastas com 2 mm de diâmetro e 4 mm de comprimento. Para o experimento de rejuvenescimento, foi utilizado um forno elétrico que atinge a temperatura de 150°C, e também o meio criogênico com temperatura de -196°C utilizando o nitrogênio líquido. Com relação aos tempos dos ciclos, as amostras permaneciam 25 minutos no forno, posteriormente 5 minutos à temperatura ambiente de 25°C, seguido de 25 minutos na temperatura criogênica, e depois 5 minutos novamente à temperatura ambiente.

O motivo desse estudo utilizar um forno é o objetivo de estudar ligas amorfas à base de titânio para aplicações aeroespaciais, sendo que a variação da temperatura superficial de uma espaçonave é de cerca de -100 °C a 100 °C (WANG, *et al.*, 2013, p. 2). É desejável que as propriedades de materiais sujeitos a essa aplicação sejam estáveis, ou seja, não se modifiquem com a variação de temperatura. Por fim, o estudo comprovou a estabilidade térmica e mecânica do material.

Analisando as propriedades térmicas, percebeu-se que com o aumento do número de ciclos houve uma diminuição na entalpia de relaxação, e consequentemente uma diminuição do volume livre. Na Figura 17 é mostrado o

resultado desse estudo, no qual a redução de volume livre não necessariamente causou fragilidade, porque constatou-se um aumento de plasticidade mesmo com diminuição de entalpia de relaxação, relacionado ao pequeno intervalo de variação da entalpia de relaxação para diferentes números de ciclos.

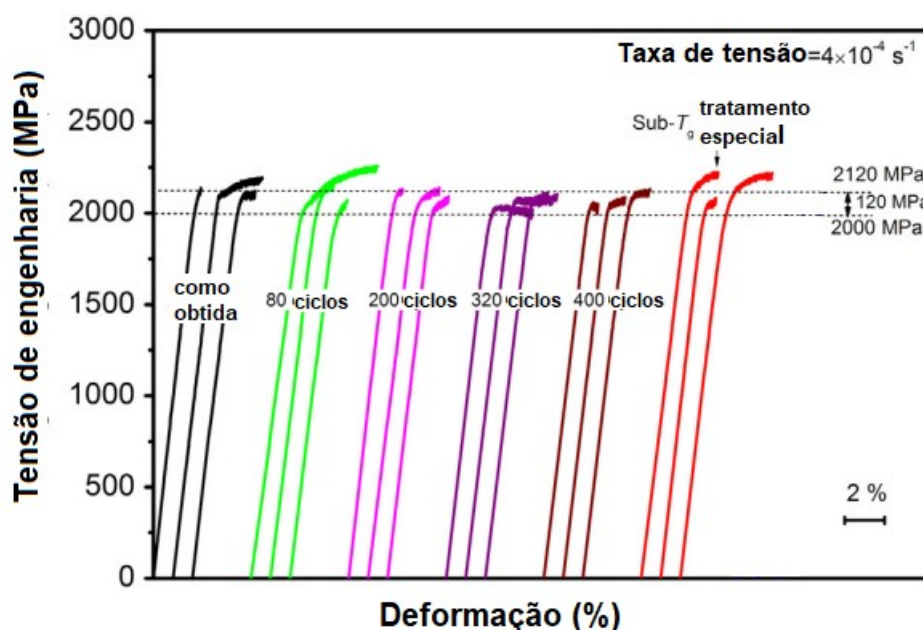
Figura 17 – Gráfico da evolução de entalpia de relaxação por número de ciclos



Fonte: Adaptado de Wang *et al.*, 2013, p. 7

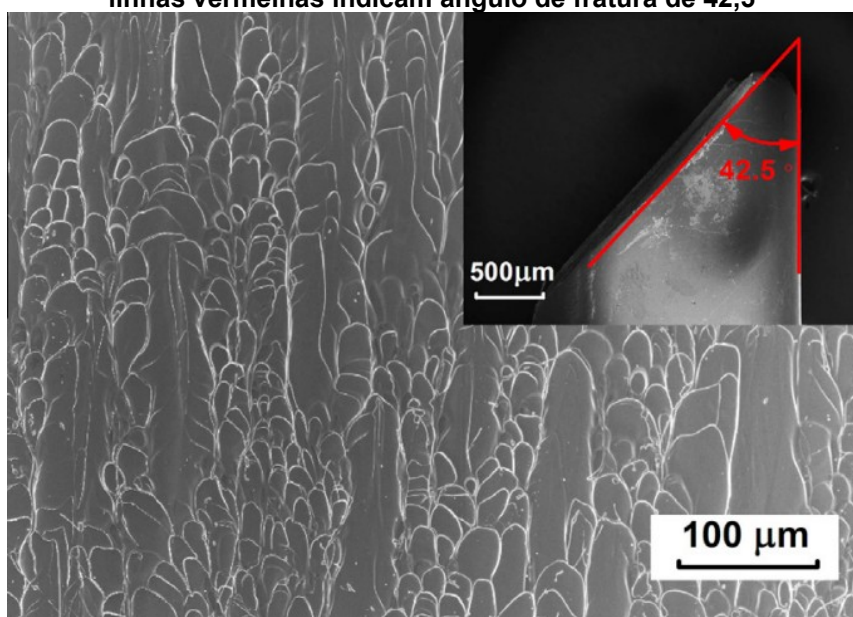
Para obtenção dos dados mecânicos nesse experimento, foram feitos ensaios de compressão uniaxial à temperatura ambiente utilizando os corpos de prova de 2 mm de diâmetro e 4 mm de comprimento. No ensaio (figura 18) a tensão de compressão foi aumentada com taxa de  $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  até a fratura da amostra, assim obtiveram-se dados referentes à tensão de escoamento e deformação plástica. As superfícies de fratura foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) conforme apresentado na Figura 19.

Figura 18 – Resultados do ensaio de compressão



Fonte: Adaptado de Wang *et al.*, 2013, p. 4

Figura 19 – Imagens obtidas por MEV da amostra submetida a 400 ciclos criogênicos. As linhas vermelhas indicam ângulo de fratura de  $42,5^\circ$



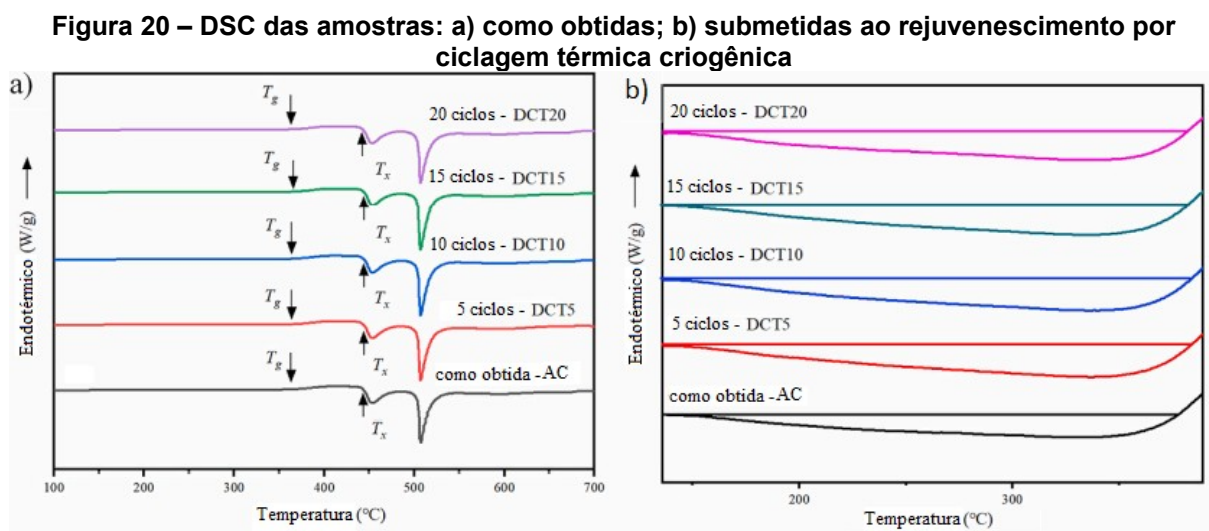
Fonte: Adaptado de Wang *et al.*, 2013, p. 4

### 6.5 Liga “E” – $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}Cu_{20}$

O último estudo analisado foi na liga  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}Cu_{20}$  (GONG *et al.*, 2020). As amostras foram fabricadas por “*cooper mold casting*” e tratam-se de hastes cilíndricas com 2 mm de diâmetro e 4 mm de comprimento. Esses espécimes,

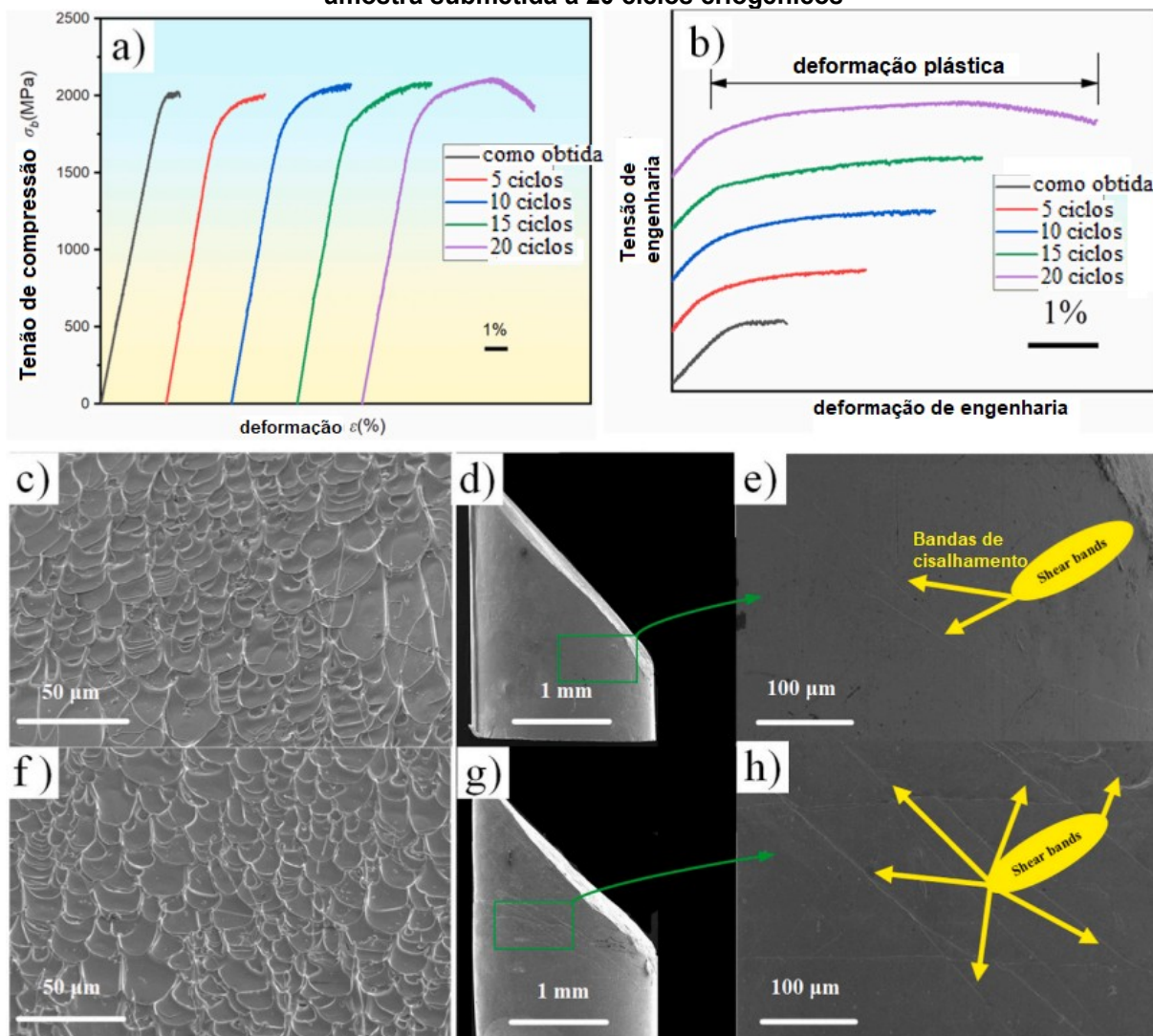


durante o procedimento de ciclagem térmica criogênica, foram colocados em nitrogênio líquido por 10 minutos à temperatura de  $-196^{\circ}\text{C}$ , e depois mantidos à temperatura ambiente de  $25^{\circ}\text{C}$  por 10 minutos. Os gráficos obtidos por DSC estão mostrados na Figura 20.



Para obter propriedades mecânicas foram feitos ensaios de compressão, e esses ensaios estão mostrados na Figura 21. Analisando os resultados, a amostra que constatou maior aumento de plasticidade foi a submetida a 20 ciclos térmicos criogênicos, porém, a maior entalpia de relaxação estrutural foi obtida com 10 ciclos térmicos criogênicos. Indicando que a plasticidade percentual aumentou proporcionalmente com o número de ciclos criogênicos, e a entalpia de relaxação estrutural não seguiu o mesmo padrão.

Figura 21 – Ensaio para caracterização do metal amorfo a) ensaio de compressão da amostra como obtida e as amostras submetidas a ciclos criogênicos. b) ampliação indicando a deformação plástica. c), d), e) imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra como obtida. f), g), h) imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra submetida a 20 ciclos criogênicos



Fonte: Adaptado de Gong *et. al* 2020 p. 4

## 6.6 Análise comparativa entre as ligas

Os resultados obtidos para cada liga foram reunidos na Tabela 1. Salienta-se que as duas colunas “Variação percentual entre corpos” e “Variação de Entalpia” apresentam dados que foram calculados pelas equações (2) e (3).

Tabela 1 - Dados obtidos por análises térmicas e mecânicas

Identificação e composição	Dimensões da amostra	Tratamento submetido	Ciclos (n°)	Entalpia de relaxação $\Delta H_r$ (J/g)	Varição de Entalpia (%)	Plasticidade $\epsilon_p$ (%)	Varição percentual entre corpos $(l_2 - l_1) / l_1$	Tensão de escoamento (MPa)	Referências
<b>Liga A</b> $Ti_{45}Zr_{16}Cu_{10}Ni_9Be_{20}$	Lingotes (10 × 10 × 5 mm)	Temperatura ambiente 25°C	0	3,652	0,00%	0,21	0,00%	1750	Adaptado de JIA <i>et al.</i> (2021)
		Permanência 10 minutos	25	3,731	2,16%	0,48	22,31%	1730	
			50	4,128	13,03%	0,61	33,06%	1680	
		Temperatura criogênica -196°C	100	4,870	33,35%	1,42	100,00%	1670	
		Permanência 10 minutos	200	5,363	46,85%	2,28	171,07%	1660	
<b>Liga B</b> $Ti_{48}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{15}$	Lingotes (5 × 20 × 60 mm)	Temperatura ambiente 25°C	0	3,724	0,00%	8,30	0,00%	1695	Adaptado de DU <i>et al.</i> (2020)
		Permanência 5 minutos	1	3,653	-1,91%	8,50	2,15%	1652	
			2	5,229	40,41%	13,30	53,76%	1665	
		Temperatura criogênica -196°C	4	6,109	64,04%	15,70	79,57%	1667	
		Permanência 6 horas	8	4,912	31,90%	12,80	48,39%	1631	
<b>Liga C</b> $Ti_{33}Zr_{30}Cu_9Ni_{5.5}Be_{22.5}$	Cilíndricas. Diâmetro 3 mm Comprimento 80 mm	Temperatura controlada 30°C	0	9,410	0,00%	1,40	0,00%	1870	Adaptado de LV <i>et al.</i> , (2021)
		Permanência 10 minutos	10	10,860	15,41%	4,30	120,83%	1816	
			20	13,430	42,72%	4,40	125,00%	1822	
		Temperatura criogênica -196°C	30	13,930	48,03%	7,80	266,67%	1819	
		Permanência 10 minutos	40	10,420	10,73%	3,30	79,17%	1831	
<b>Liga D</b> $Ti_{41}Zr_{25}Be_{29}Al_5$	Cilíndricas Diâmetro 2 mm Comprimento 4 mm	Temperatura no forno 150°C	0	7,540	0,00%	0,90	0,00%	2071	Adaptado de WANG, <i>et al.</i> (2013)
		Permanência 25 minutos							
		Temperatura ambiente 25°C	80	7,190	-4,64%	1,60	36,84%	2065	
		Permanência 5 minutos	200	6,230	-17,37%	0,80	-5,26%	2067	
<b>Liga E</b> $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}Cu_{20}$	Cilíndricas Diâmetro 2 mm Comprimento 4mm	Temperatura máxima 25°C	0	4,376	0,00%	0,62	0,00%	1990	Adaptado de GONG <i>et al.</i> (2020)
		Permanência 10 minutos	5	5,802	32,59%	2,10	91,36%	1818	
			10	5,964	36,29%	3,11	153,70%	1807	
		Temperatura mínima -196°C	15	5,237	19,68%	3,64	186,42%	1820	
		Permanência 10 minutos	20	5,279	20,64%	5,38	293,83%	1831	

Fonte: autoria própria



Comparando as ligas da Tabela 1, percebe-se que o maior aumento de entalpia de relaxação percentual ocorreu para a liga “B”  $Ti_{48}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{15}$ . Houve 64,4% de aumento com relação à entalpia de relaxação inicial, sendo que essa grande variação é justificável pelo fato de ser a única amostra com estrutura de compósito. A concentração de defeitos no local de interface das dendritas dessa liga foi um mecanismo mais eficiente de aumento de entalpia de relaxação, conseqüentemente aumentando o volume livre. Apesar disso, quando se trata de aumento de plasticidade, a máxima variação percentual entre corpos obtida foi de 79,57%, ou seja, nesse caso específico o volume livre aumenta consideravelmente; em compensação, a plasticidade não aumenta tanto comparado com as outras ligas, visto que para as ligas totalmente amorfas foram constatados valores de variação percentual entre corpos de 266,67% na liga “C” e 293,83% na liga “E”.

Por outro lado, a liga que mostrou maior aumento de plasticidade percentual após ciclagem térmica criogênica foi a liga “E”  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}Cu_{20}$ . Nessa amostra, com 20 ciclos térmicos criogênicos, ocorreu a máxima variação percentual entre corpos, que foi de 293,83%, e o aumento de entalpia de relaxação relacionado a essa variação foi de 20,64%. Destaca-se que essa maior plasticidade não está relacionada com a maior entalpia de relaxação atingida no experimento. Com menor número de ciclos criogênicos, houve entalpia de relaxação maior, porém a plasticidade percentual foi menor, o que indica que a maior entalpia de relaxação nem sempre está diretamente relacionada à maior plasticidade.

Em segundo lugar, quando se trata de aumento de plasticidade relativa, manteve-se a liga “C”  $Ti_{33}Zr_{30}Cu_9Ni_{5.5}Be_{22.5}$ , a qual teve máxima variação percentual entre corpos de 266,67%, isso ocorreu com 30 ciclos térmicos criogênicos, e a variação de entalpia de relaxação relacionada foi de 48,03%. Esses resultados indicaram que, para esta liga, a maior entalpia de relaxação garantiu a maior plasticidade. Ao aumentar o número de ciclos para 40, a plasticidade diminuiu, e a entalpia de relaxação também, indicando que houve um ponto crítico de valores atingidos no rejuvenescimento, no qual, com maior número de ciclos, tende-se a diminuir a plasticidade e a entalpia de relaxação. Essa tendência foi verificada também para a liga “B”, então a repetição do comportamento em outras ligas denota que as ligas amorfas atingem um patamar de aumento de plasticidade com um determinado número de ciclos de rejuvenescimento, e a partir disso as

transformações estruturais de volume livre tendem a prejudicar a plasticidade do material.

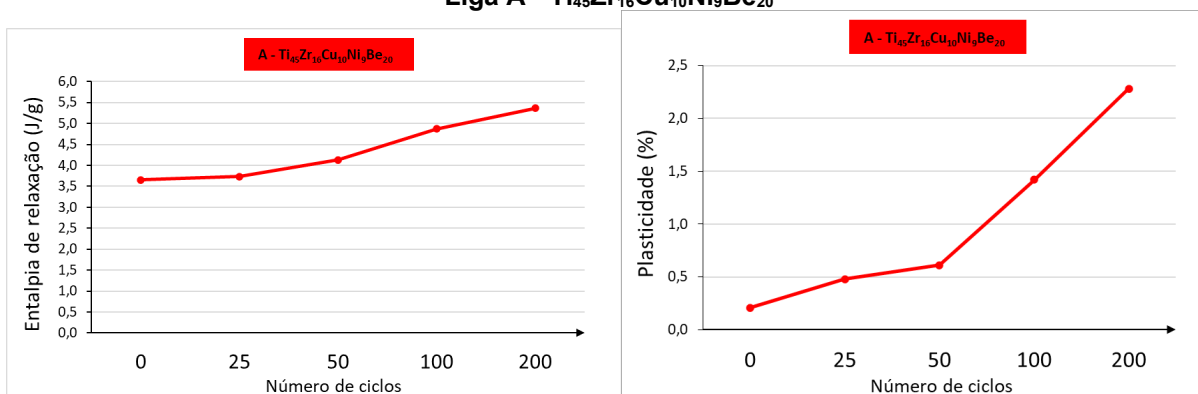
A liga “A”  $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{16}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_9\text{Be}_{20}$  teve a máxima variação percentual entre corpos de 171,07%. Esse aumento foi constatado com 200 ciclos criogênicos e coincidiu com a maior entalpia de relaxação obtida, que foi 46,85%. Nesse caso o maior número de ciclos garantiu maior entalpia de relaxação e, conseqüentemente, maior plasticidade.

O menor aumento de plasticidade após o tratamento ocorreu na liga “D”  $\text{Ti}_{41}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{29}\text{Al}_5$ , onde o aumento de variação dimensional percentual entre corpos foi de 36,84%, sendo esse também o único caso no qual o volume livre diminuiu após os ciclos criogênicos. Como o objetivo do estudo desse artigo foi estudar a variação de dimensões e de propriedades em ligas amorfas com aplicação aeroespacial, o experimento utilizou um forno a 150°C para simular a temperatura extrema que uma espaçonave em órbita terrestre pode atingir (altitude de 200 km a 700 km) e o meio criogênico a -196°C como a temperatura inferior desse ambiente, sendo que nas outras ligas a temperatura máxima do tratamento era a ambiente (inferior a 30°C). O estudo indicou que a diminuição de entalpia de relaxação com o aumento de ciclos pode estar relacionada com a redistribuição local de volume livre, ou seja, o volume livre é concentrado em certos pontos, o que pode aumentar a plasticidade. Isso indica que, dependendo da liga e dos parâmetros submetidos no processo de rejuvenescimento, a avaliação do aumento de plasticidade por meio da entalpia de relaxação pode ser imprecisa, principalmente quando a magnitude da entalpia de relaxação tem pouca variação com o número de ciclos criogênicos.

Conforme o roteiro do presente trabalho, depois da análise numérica dos dados obtidos para as ligas, segue-se para as análises gráficas. Com esse intuito, foram plotados os gráficos de números de ciclos por plasticidade percentual e número de ciclos por entalpia de relaxação para todas as ligas analisadas, sendo apresentadas a partir da Figura 22 até a Figura 26. Todas as amostras sofreram aumento de plasticidade durante o tratamento criogênico, e apenas a liga “D” apresentou decréscimo de entalpia de relaxação ao aumentar o número de ciclos criogênicos. Pode-se inferir que, em três das ligas analisadas, “A”, “B” e “C”, a maior entalpia de relaxação obtida está diretamente relacionada com a maior plasticidade. Além disso, as ligas “B” e “C” tiveram um ponto máximo no gráfico de plasticidade

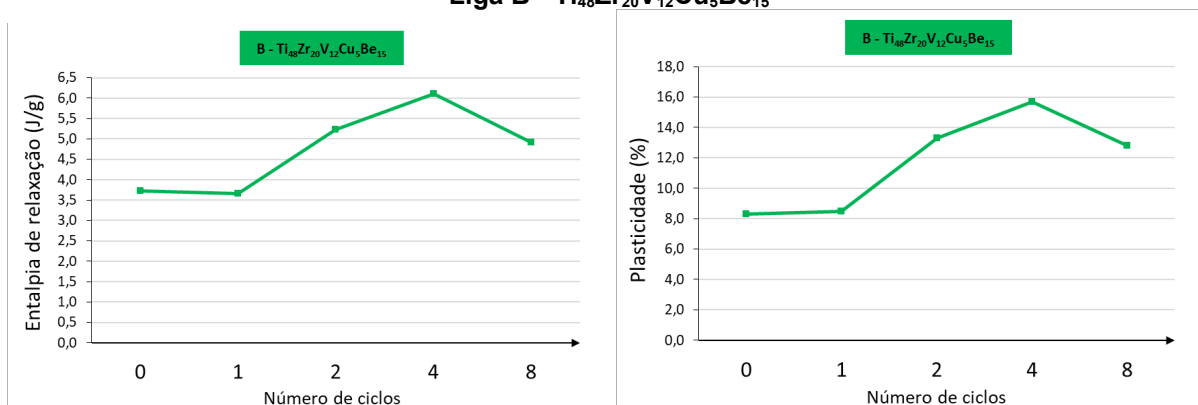
por número de ciclos, a partir do qual, ao aumentar a quantidade de ciclos, a plasticidade diminui.

**Figura 22 - Número de ciclos por propriedades térmicas e mecânicas  
Liga A -  $Ti_{45}Zr_{16}Cu_{10}Ni_9Be_{20}$**



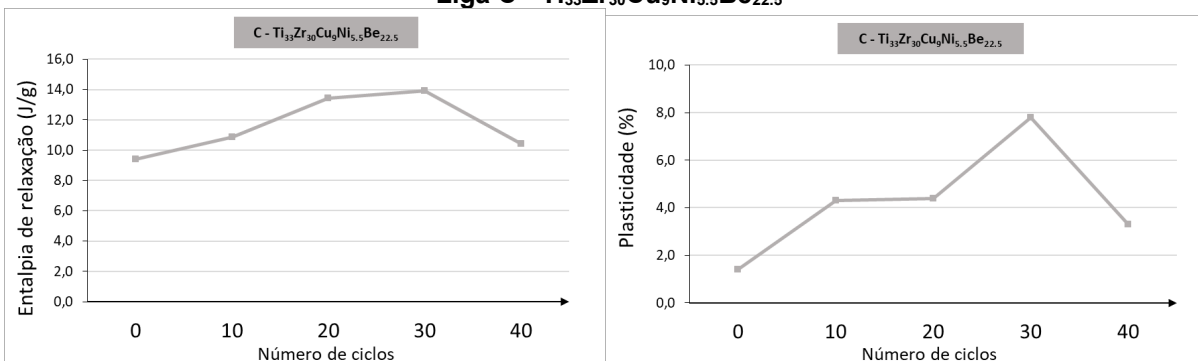
Fonte: Autoria própria

**Figura 23 - Número de ciclos por propriedades térmicas e mecânicas  
Liga B -  $Ti_{48}Zr_{20}V_{12}Cu_5Be_{15}$**



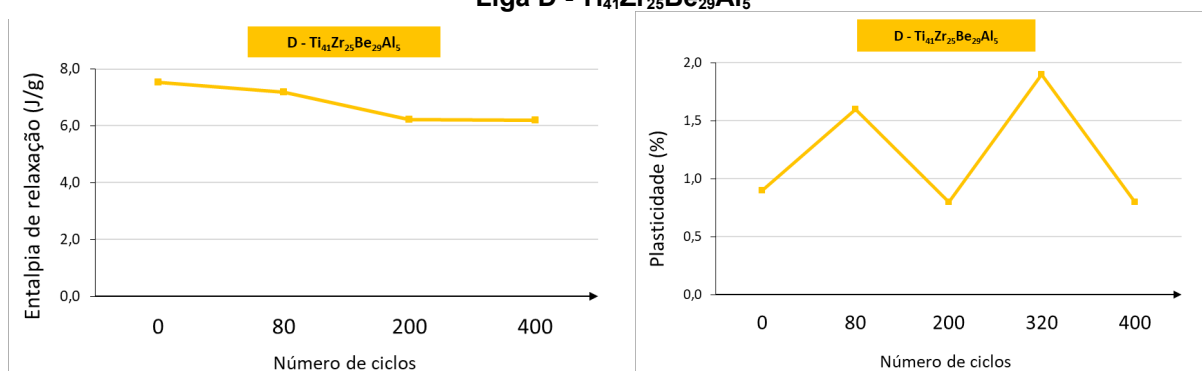
Fonte: Autoria própria

**Figura 24 - Número de ciclos por propriedades térmicas e mecânicas  
Liga C -  $Ti_{33}Zr_{30}Cu_9Ni_{5.5}Be_{22.5}$**



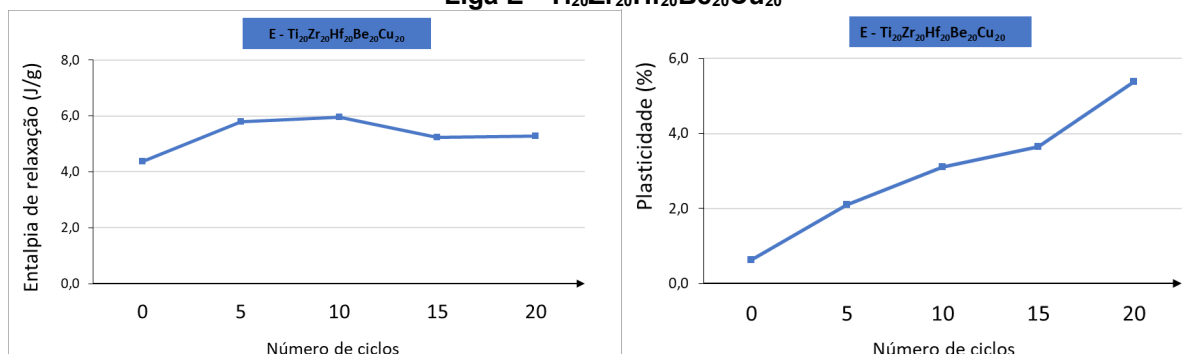
Fonte: Autoria própria

**Figura 25 - Número de ciclos por propriedades térmicas e mecânicas  
Liga D -  $Ti_{41}Zr_{25}Be_{29}Al_5$**



Fonte: Autoria própria

**Figura 26 - Número de ciclos por propriedades térmicas e mecânicas  
Liga E -  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Be_{20}Cu_{20}$**



Fonte: Autoria própria

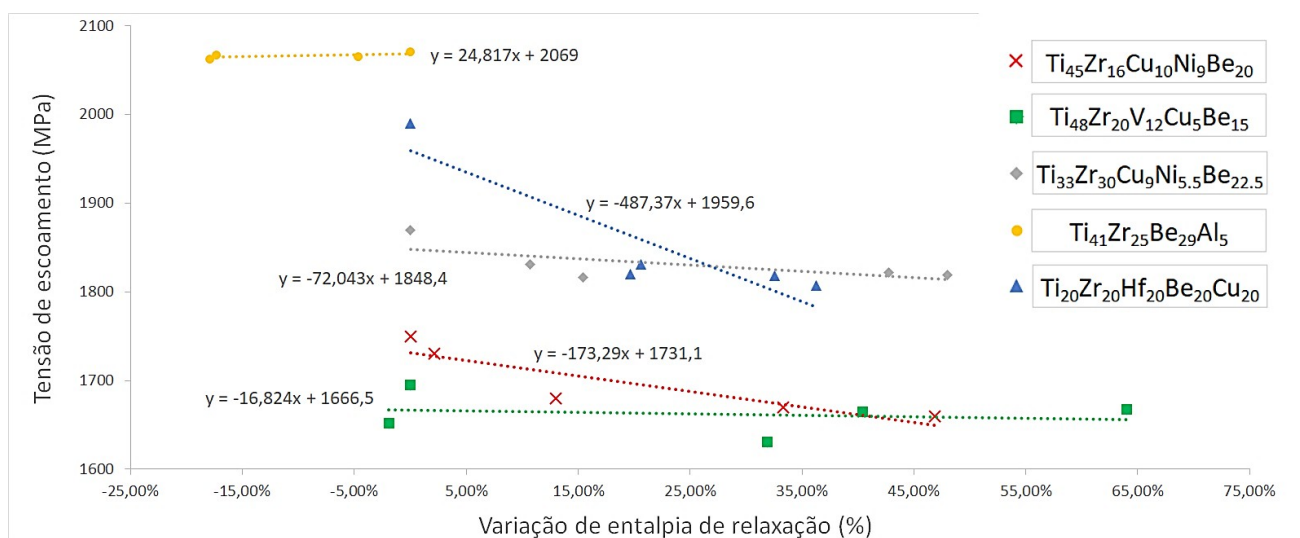
Outro indicativo de aumento ou diminuição de plasticidade é a tensão de escoamento, onde se espera que, à medida que a entalpia de relaxação aumenta, a tensão de escoamento diminua, porque os átomos ficarão mais propícios a se deslocarem devido ao maior volume livre. O gráfico da Figura 27 mostra que essa tendência realmente foi constatada para 4 das ligas analisadas.

Além disso, o coeficiente angular negativo das equações das regressões lineares comprova que ocorre decréscimo da tensão de escoamento à medida que aumentam os valores de entalpia de relação, sendo a única exceção feita para a Liga "D"  $Ti_{41}Zr_{25}Be_{29}Al_5$ , que foi a única com uma etapa em uma temperatura acima

da ambiente (150 °C) durante o procedimento de rejuvenescimento. Também foi possível verificar essa mesma tendência decrescente reunindo os dados de todas as ligas, conforme é mostrado na Figura 28.

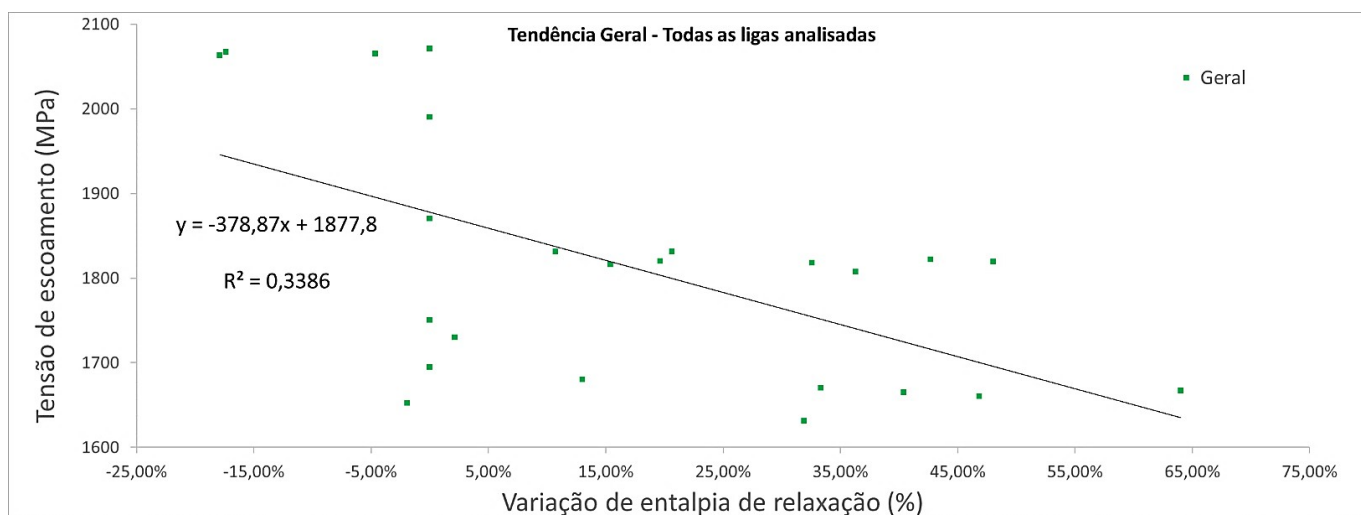
Salienta-se que a intenção ao utilizar as equações lineares para as regressões é para observar se ocorre realmente uma tendência geral no aumento de plasticidade após as ciclagens térmicas criogênicas. É fato que seriam obtidas regressões com ajuste melhor utilizando equações não-lineares, mas não era o objetivo deste trabalho, pois esse ajuste não refletiria os resultados de novos experimentos laboratoriais com as mesmas ligas.

**Figura 27 – Variação de entalpia de relaxação por tensão de escoamento para cada liga**



Fonte: Autoria própria

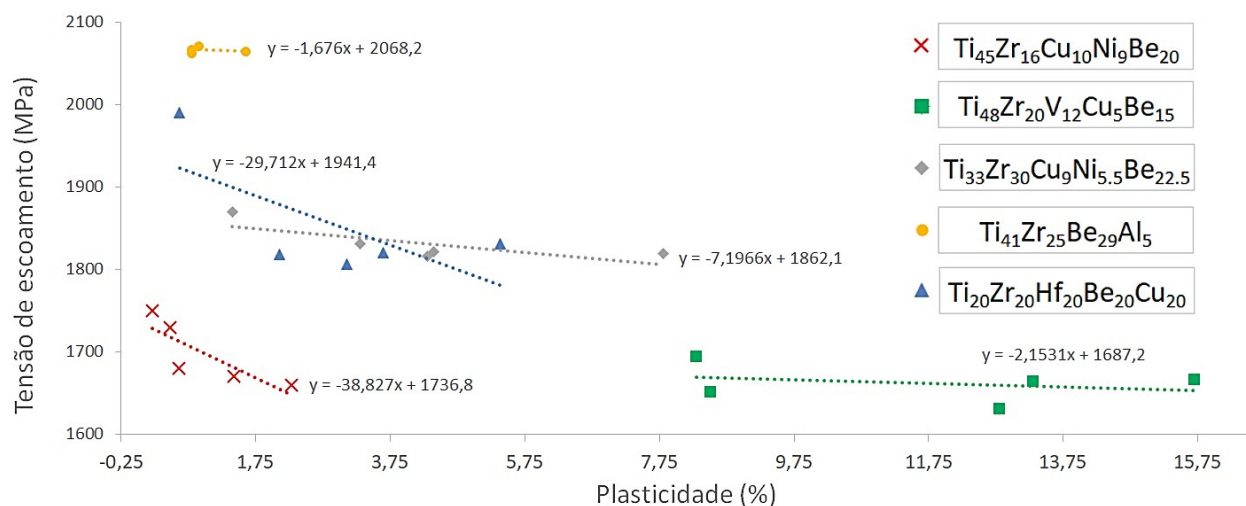
**Figura 28 – Variação de entalpia de relaxação por tensão de escoamento para todas as ligas**



Fonte: Autoria própria

Quando se analisa o gráfico de tensão de escoamento por plasticidade apresentado na Figura 29, nota-se a mesma tendência de equações com coeficiente angular negativo para todas as ligas. Esse fato é coerente com o rejuvenescimento, porque, com o desejável aumento de plasticidade, a consequência, algumas vezes inevitável, é a diminuição de tensão de escoamento.

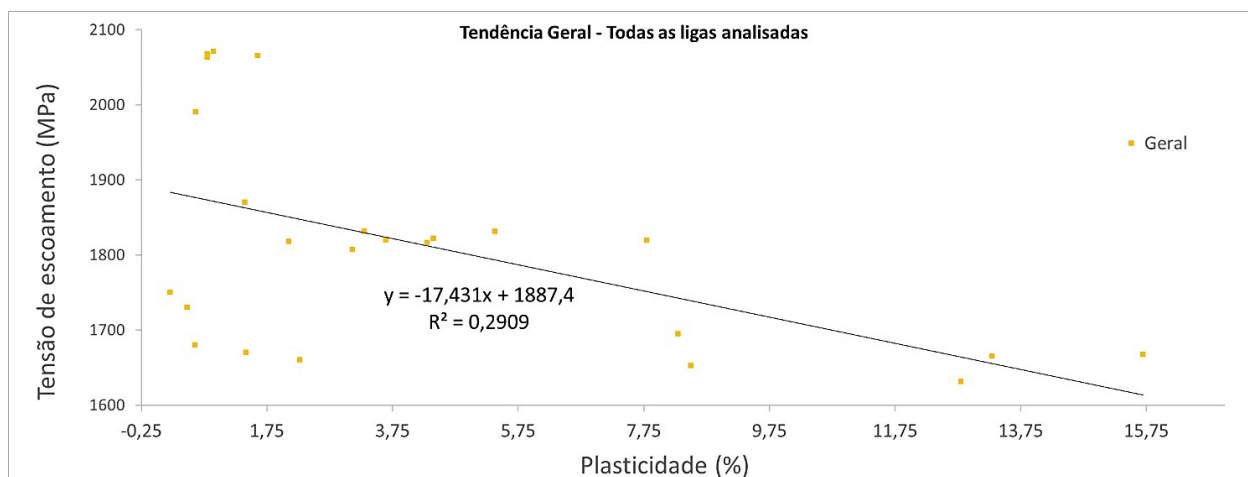
**Figura 29 – Tensão de escoamento por plasticidade**



Fonte: Autoria própria

Para os mesmos eixos (plasticidade e tensão de escoamento) foi obtida o gráfico da Figura 30 de todas as ligas em conjunto, e a tendência geral é mostrada pela equação linear, que também indica uma tendência de decréscimo de tensão de escoamento à medida em que a plasticidade é aumentada.

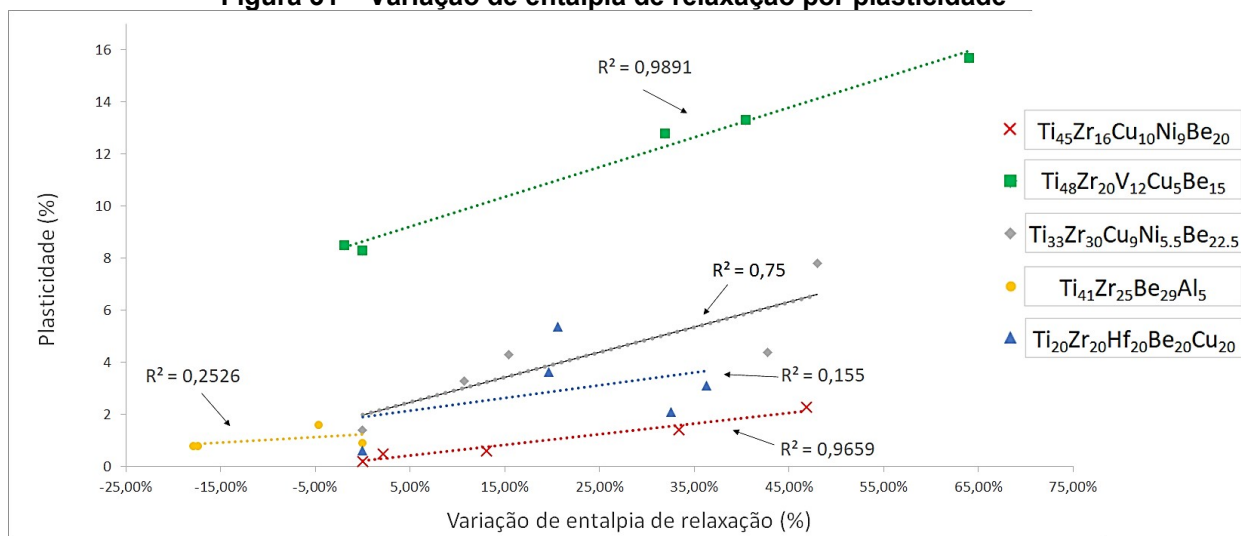
**Figura 30 – Tensão de escoamento por plasticidade para todas as ligas analisadas**



Fonte: Autoria própria

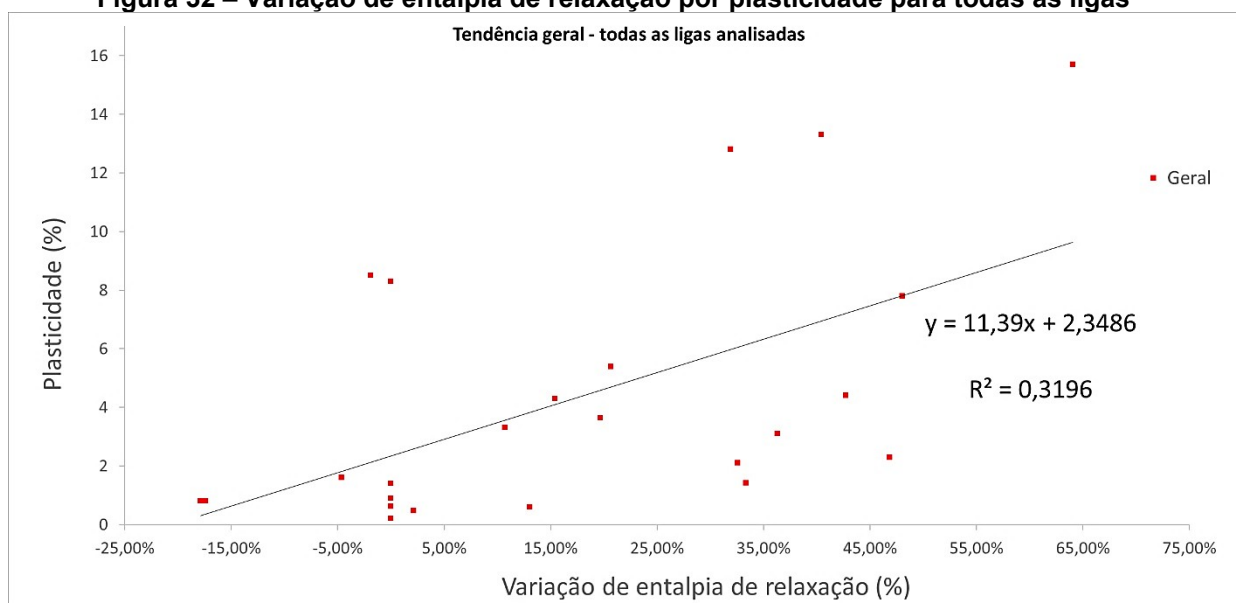
Analisando a plasticidade junto com a variação de entalpia de relaxação, foi possível obter o gráfico da Figura 31, que analisa cada liga separadamente, e a Figura 32 com os dados de todas as ligas. Pelas equações lineares, nota-se que a tendência é o aumento de plasticidade quando se aumenta a variação de entalpia de relaxação, ou seja, no geral a tendência aponta que quanto maior for a entalpia de relaxação, maior é a plasticidade.

**Figura 31 – Variação de entalpia de relaxação por plasticidade**



Fonte: Autoria própria

**Figura 32 – Variação de entalpia de relaxação por plasticidade para todas as ligas**



Fonte: Autoria própria

A partir de todas as linhas de tendência lineares que foram geradas, foi possível organizar os dados na Tabela 2 que apresenta o coeficiente de

determinação, também chamado de  $R^2$ , e as equações correspondentes. É visto que para a) e b) a tendência linear indica apenas o decréscimo representado pelo coeficiente angular negativo das equações, porém, analisando o  $R^2$ , é visto que as equações lineares não representam precisamente a tendência dos dados.

Em c), nota-se um coeficiente angular positivo indicando acréscimo e, também, menores valores de  $R^2$  para as ligas “D” e “E”. Isso ocorreu porque nessas ligas houve um ponto crítico, no qual, ao aumentar a entalpia de relaxação, começa a ocorrer decréscimo na plasticidade, fazendo com que a tendência se distancie de linear nesses 2 casos. Por outro lado, para as outras ligas a tendência em c) é mais próxima da linear, denotado pelo  $R^2$  mais próximo de 1 para as ligas “A”, “B” e “C”, sendo que nessas ligas o ponto crítico não foi atingido. Em termos de deformação física, o resultado indica que o volume livre deixa de ser concentrado em certos pontos, inibindo a formação das bandas de cisalhamento. Possivelmente, se as ligas “A”, “B” e “C” fossem submetidas a maiores números de ciclos térmicos criogênicos, esse ponto crítico seria atingido. Assim, esses dados precisam ser usados com cautela para futuras pesquisas, pois, apesar de constatar que ocorre aumento da plasticidade com o rejuvenescimento, verificou-se que o número de ciclos para se atingir o ponto crítico de máximo aumento de plasticidade depende da liga (composição e número de elementos).

Analisando as equações das linhas de tendência, não se nota nenhuma reta paralela, mesmo que a maioria das ligas sejam com base em um mesmo elemento químico (titânio). Isso significa que as diferentes composições e as variações dos experimentos contribuíram para que as propriedades fossem modificadas a partir do rejuvenescimento térmico criogênico com taxas diferentes.



**Tabela 2 – Equações utilizadas como linhas de tendência e respectivos R<sup>2</sup> para os gráficos presentes em a) Figura 27. b) Figura 29 e c) Figura 31**

<b>a) Tensão de escoamento por variação de entalpia de relaxação</b>		
	R <sup>2</sup>	Linhas de tendência Lineares
<b>A</b>	0,7946	$y = -173,29x + 1731,1$
<b>B</b>	0,0407	$y = -16,824x + 1666,5$
<b>C</b>	0,4618	$y = -72,043x + 1848,4$
<b>D</b>	0,4321	$y = 24,817x + 2069$
<b>E</b>	0,8098	$y = -487,37x + 1959,6$
<b>b) Tensão de escoamento por plasticidade</b>		
	R <sup>2</sup>	Linhas de tendência Lineares
<b>A</b>	0,6869	$y = -38,827x + 1736,8$
<b>B</b>	0,0882	$y = -2,1531x + 1687,2$
<b>C</b>	0,5695	$y = -7,1966x + 1862,1$
<b>D</b>	0,0359	$y = -1,676x + 2068,2$
<b>E</b>	0,4681	$y = -29,712x + 1941,4$
<b>c) Plasticidade por variação de entalpia de relaxação</b>		
	R <sup>2</sup>	Linhas de tendência Lineares
<b>A</b>	0,9659	$y = 4,0783x + 0,2219$
<b>B</b>	0,9891	$y = 11,441x + 8,6434$
<b>C</b>	0,7546	$y = 9,6275x + 1,9891$
<b>D</b>	0,2526	$y = 2,1455x + 1,2391$
<b>E</b>	0,155	$y = 4,9101x + 1,8978$

**Fonte: Autoria própria**

## 7 CONCLUSÃO

Relacionando o levantamento da bibliografia com as análises gráficas e estudos de tendência realizados, foi possível chegar às seguintes conclusões:

- Concluiu-se que o rejuvenescimento térmico por ciclagem criogênica foi efetivo para aumento de plasticidade porque houve aumento de plasticidade em todas as ligas analisadas;
- Verificou-se que, durante o rejuvenescimento, o mecanismo de aumento de volume livre dos compósitos de matriz amorfa mostrou-se mais eficiente para aumentar a entalpia de relaxação, quando comparado com as ligas totalmente amorfas;
- Em três das ligas analisadas ( $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{16}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_9\text{Be}_{20}$ ,  $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{V}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$ ,  $\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{30}\text{Cu}_9\text{Ni}_{5.5}\text{Be}_{22.5}$ ), a maior entalpia de relaxação obtida está diretamente relacionada com a maior plasticidade;
- As ligas  $\text{Ti}_{48}\text{Zr}_{20}\text{V}_{12}\text{Cu}_5\text{Be}_{15}$  e  $\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{30}\text{Cu}_9\text{Ni}_{5.5}\text{Be}_{22.5}$  tiveram um ponto máximo no gráfico de plasticidade por número de ciclos, a partir do qual, ao aumentar a quantidade de ciclos criogênicos, a plasticidade diminui. Isso ocorre porque, a partir desse ponto crítico, o volume livre não é mais concentrado localmente, desfavorecendo a formação de bandas de cisalhamento e inibindo a deformação plástica;
- Os parâmetros composição da liga, método de processamento, dimensões da amostra, temperatura máxima e mínima que a amostra é submetida, número de ciclos térmicos criogênicos, e tempo de imersão na temperatura criogênica, influenciam diretamente o resultado do rejuvenescimento.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com fundamento em resultados apresentados no presente trabalho, sugerem-se algumas perspectivas para futuras pesquisas, presentes nos tópicos a seguir:

- 1) Desenvolver um aparato experimental para realizar o rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica e testar fisicamente o aumento de plasticidade em ligas amorfas à base de titânio e, assim, analisar as tendências verificadas neste trabalho.
- 2) Reunir uma bibliografia contendo resultados do rejuvenescimento por ciclagem térmica criogênica em ligas à base de outros elementos para comparar com os obtidos em ligas à base de titânio.

## REFERÊNCIAS

ASHBY, M.F; GREER, A.L.. *Metallic Glasses as Structural Materials*. **Scripta Materialia**. Volume 54, Edição 3, 2006, Páginas 321-326. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359646205006111>. Acesso em: 02/06/2022

CAMPOS NETO, N. D.. **Influência do oxigênio na formação de fases nas ligas  $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$  e  $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$  solidificadas rapidamente**. 2018. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

CAMPOS NETO, N. D.; PEREIRA SOARES, F.; OLIVEIRA, M. F.. *Analysis of Processing Parameters to Avoid Additional Oxygen Contamination During Production of Zr-based Bulk Metallic Glasses by Suction Casting in an Arc-melting Furnace*. **Materials Research-Ibero-American Journal Of Materials**; Volume 24, n. 1, 2021.

CHEN, C. Q.; PEI, Y. T; KUZMIN, O; ZHANG, Z. F.; MA, E.; HOSSON, J. T. M. D.. *Intrinsic size effects in the mechanical response of taper-free nanopillars of metallic glass*. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**. Volume 83 Páginas 18-22, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.180201>. Acesso em: 02/06/2022.

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

DÉO, L.P.; MENDES, M.A.B.; COSTA, A.M.S.; CAMPOS NETO, N.D.; OLIVEIRA, M.F.. *Applying a new criterion to predict glass forming alloys in the Zr-Ni-Cu ternary system*. **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 553, Páginas 212-215, 2013.

DU, Y.; HAN, W.; ZHOU, Q.; XU, Y.; ZHAY, H.; VIPUL, B.; WANG, H.. *Enhancing the plasticity of a Ti-based bulk metallic glass composite by cryogenic cycling treatments*, **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 835, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155247>. Acesso em: 11/06/2022.

FERRY, M.; LAWS, K.J; WHITE, C.. *Recent developments in ductile bulk metallic glass composites*. **MRS Communications** Volume 3, Páginas 1–12, 2013. Disponível em <https://doi.org/10.1557/mrc.2012.32>. Acesso em: 02/06/2022.

GONG, P.; GENG, Y.; ZAHRA, J. S.; HONGYU, D.; XINYUN, W., JUNSONG, J.; *Influence of deep cryogenic cycling on the rejuvenation and plasticization of TiZrHfBeCu high-entropy bulk metallic glass*. **Materials Science and Engineering**; Volume 797, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140078>. Acesso em: 01/03/2022. Acesso em: 03/06/2022.

JIA, Q.; ZHOU, Q.; REN, Y.; DU, Y.; ZHAO, X.; WANG, X. Z.; WANG, H.; BEAKE, B.; ZHOU, F.. *Tribological characteristics of Ti-based bulk metallic glass via deep cryogenic-cycling treatment*, **Materials Characterization**, Volume 179, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111356> Acesso em 22/03/2022.

JIALUN, G.; YANG, S.; LINGXIANG, S.; JIAJIA, S.; KEFU, Y.. *Novel corrosion behaviours of the annealing and cryogenic thermal cycling treated Ti-based metallic glasses*. **Intermetallics**. Volume 110, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0966979518311403?via%3Dihub>. Acesso em: 04/06/2022.

KETOV, S. V.; SUN, Y. H.; NACHUM, S.; LU, Z.; CHECCHI, A.. *Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain*. **Springer Nature**, Volume 524, Páginas 200-203, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nature14674>. Acesso em: 04 mar. 2022.

LV, J.W.; WANG, F.L.; DU, Y.W.; ZHANG, S.; CAI, Z.Q.; SHI, Z.L.; MA, M.Z.; ZHANG X.Y.; *Effect of deep cryogenic cycling treatment on the microstructure and mechanical properties of Ti-based bulk metallic glass*, **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 887, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161386>. Acesso em: 04/06/2022.

MAGAGNOSC, D.; CHEN, W.; KUMAR, G.; SCHROERS, J.; GIANOLA, D. S.. *Thermomechanical Behavior of Molded Metallic Glass Nanowires*. **Sci Rep**, Volume 6, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep19530>. Acesso em 04/03/2022.

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

NISHIYAMA, N.; AMIYA, K.; INOUE, A.. *Novel applications of bulk metallic glass for industrial products*. **Journal of Non-crystalline Solids**, Volume 353, Páginas 32-40, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.170>. Acesso em: 04/06/2022.

PANG, S.; LIU, Y.; LI, H.; SUN, L.; LI, Y.; ZHANG, T.. *New Ti-based Ti-Cu-Zr-Fe-Sn-Si-Ag bulk metallic glass for biomedical applications*. **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 625, Páginas 323-327. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.021>. Acesso em: 03/06/2022.

RULAND, W. X. *Ray Determination of Crystallinity and Diffuse Disorder Scattering*, **Acta Cryst**, Volume 14, Páginas 1180-1185, 1961. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0365110X61003429>. Acesso em: 21/03/2022

SAMAVATIAN, M.; GHOLAMIPOUR, R.; AMADEH, A. A.; MIRDAMADI, S.. *Role of tensile elastostatic loading on atomic structure and mechanical properties of Zr55Cu30Ni5Al10 bulk metallic glass*. **Materials Science And Engineering**: Volume

753, Páginas 218-223, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.058>. Acesso em: 01/07/2022.

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

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

UTIARAHMAN, A.; ALKAIM, A. F.; ALJEBOREE, A. M.; VENEDIKTOVNA, S. Z.; TAKHIROVNA, C. O.; ALEXANDER, M.; ABILMAZHINOV, Y.; ZHU, Y.. *Role of elastostatic loading and cyclic cryogenic treatment on relaxation behavior of Ce-based amorphous alloy*. **Materials Today Communications**. Volume 26, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101843>. Acesso em: 02/06/2022.

WANG, X.; SHAO, Y.; GONG, P.; YAO, K. F.. *The effect of simulated thermal cycling on thermal and mechanical stability of a Ti-based bulk metallic glass*. **Journal of Alloys and Compounds**, Volume 575, Páginas 449–454, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.194>. Acesso em: 02/06/2022.

ZHAI, W.; HUI, X.; XIAO, Y.. *Structural rejuvenation and toughening of bulk metallic glass via ultrasound excitation technique*. **Sci. China Technol. Sci.** Volume 63, Páginas 2395–2402, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11431-020-1691-5>. Acesso em: 11/06/2022.