

Vidros Metálicos: uma nova classe de materiais

W. B. Castro^{1*}; B. A. Luciano²

¹Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Campina Grande, Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Caixa Postal 10069 - Campina Grande – Paraíba

²Departamento de Engenharia Elétrica - Universidade Federal de Campina Grande

(Recebido em 22/04/2009; revisado em 21/05/2009; aceito em 13/08/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O primeiro desenvolvimento de metais amorfos, ou vidros metálicos, como foram chamados originalmente, ocorreu no início dos anos sessenta e suas aplicações na eletroeletrônica se sucederam, até os dias atuais. Inicialmente, o campo de aplicações foi limitado em virtude da espessura muito fina dos materiais obtidos, da ordem de 10 μm . Entretanto, com o desenvolvimento das pesquisas nesse campo, vidros metálicos de grandes volumes foram obtidos, principalmente por grupos de pesquisadores japoneses e americanos. Alguns desses vidros metálicos de grandes volumes possuem um limite de resistência da ordem de 3000 MPa com boa resistência à corrosão, excelente tenacidade, resistência ao desgaste e boa conformabilidade. Os vidros metálicos de grandes volumes são agora utilizados em indústrias de consumo eletrônico, indústrias de esportes, entre outras. Neste trabalho são apresentados os recentes desenvolvimentos de novos sistemas de ligas, propriedades e aplicações industriais dos vidros metálicos de grandes volumes.

Palavras-chave: Vidros metálicos; metais amorfos; propriedades

Abstract:

Amorphous alloys were first developed in the 1960s and their applications as magnetic core in electronic devices is increasing in the nowadays. The scope of applications is limited due to the small thickness in the region of only 10 μm . The research effort in the past two decades, mainly pioneered by a Japanese- and a US-group of scientists, has substantially increase this thickness. Some bulk metallic glasses can have tensile strength up to 3000 MPa with good corrosion resistance, reasonable toughness, low internal friction and good processability. Bulk metallic glasses are now being used in consumer electronic industries, sporting industries, etc. In this paper it is presented the recent development of new alloy systems, the properties and processing technologies relevant to the industrial applications of the bulk metallic glasses.

Keywords: metallic glass; amorphous metals; properties

* E-mail: walman@dem.ufcg.edu.br (W. B. Castro)

1. Introdução

Quando um metal líquido é resfriado abaixo da sua temperatura de fusão, inicia-se um processo de nucleação dos átomos, que se posicionam de modo a formar uma estrutura ordenada que se repete por todo o volume do material; o sólido assim formado é chamado de cristal. Esse processo é o que geralmente ocorre em metais (ou ligas metálicas) que são resfriados desde o estado líquido. Entretanto, descobriu-se recentemente que, sob certas condições, é possível a obtenção de ligas metálicas, a partir do estado líquido, cujos átomos, ao invés de se agruparem ordenadamente, o fazem de modo aleatório. Esses sólidos assim formados recebem a denominação geral de VIDROS. A obtenção do primeiro vidro metálico a partir da liga $Au_{75}Si_{25}$ foi reportado por Duwez e seus colaboradores, W. Klement Jr. e R. H. Willens, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, USA, em 1960 [1]. Diferentemente dos sólidos cristalinos, os vidros não apresentam ordenamento espacial periódico de seus átomos; eles são estruturas amorfas. Na natureza, esses vidros são encontrados na forma de silicatos ou em compostos de silício e oxigênio, mas não tinham sido vistos ainda na forma de metais [2].

Pesquisas realizadas indicaram ser a velocidade de resfriamento um fator importante na obtenção de ligas metálicas na estrutura amorfa. A partir disso, técnicas de resfriamento rápido foram desenvolvidas, o que possibilitou a fabricação de um grande número de ligas metálicas e metais na forma amorfa.

Esses vidros metálicos apresentam características bastante diferentes dos metais cristalinos: suas propriedades elétricas e magnéticas são bastante interessantes e vantajosas para certas aplicações, em relação aos metais cristalinos. Adicionalmente, esses materiais apresentam maior resistência à oxidação e são bastante dúcteis. Todavia, existem ainda algumas dificuldades, do ponto de vista da aplicação tecnológica, associadas ao processo de fabricação desses materiais.

Nas décadas de 80 e 90 os materiais que não apresentam a regularidade interna dos cristais, os materiais amorfos, ou ligas contendo uma ou mais fases com dimensões nanométricas, tornaram-se objeto de considerável estudo a fim de formar sistemas multicomponentes em que as propriedades mecânicas, magnéticas, elétricas e a resistência à corrosão sejam superiores nestas ligas amorfas do que em materiais cristalinos.

A utilização de metal amorfo já é realidade em diversas ligas à base de Fe, Ni e Co. Os processos mais comumente utilizados são “Melt spinning” e “Planar flow casting”. Os dois processos utilizam o princípio de solidificação rápida por coquilhamento, ou seja, o metal fundido ou liga é depositado e resfriado sobre uma roda de cobre, possibilitando a produção de fitas. A diferença é que a última técnica citada possibilita obtenção de espessuras inferiores a $50\mu\text{m}$ e largura variando de 2 mm a 300 mm. Esses metais amorfos apresentam propriedades magnéticas superiores aos materiais convencionais, sendo aplicadas em núcleos de transformadores, cabeçotes de gravadores, sensores etc [3,4].

Recentemente, em 2006, foram desenvolvidas rotas de processamento, assim como novas composições que, tendo alta Tendência de Formação de Estrutura Amorfa, TFA, possibilitando a produção de peças que podem chegar a dimensões de até 10 mm de diâmetro, como pode ser visto no trabalho publicado por Zhang et al. [5] para ligas à base de cobre e zircônio, utilizando a técnica de coquilhamento. Essa tecnologia de coquilhamento vai se tornando mais complexa à medida que envolve ligas multicomponentes, ou seja, mais de três elementos. A exatidão composicional é importante, pois a variação de apenas 1% at de certos elementos constituintes da liga podem alterar drasticamente a TFA e, conseqüentemente, a taxa crítica de resfriamento. Além disso, a presença desses elementos de ligas como impurezas podem favorecer a nucleação heterogênea, comprometendo a cristalização.

As ligas vítreas de grande volume têm grande importância tecnológica e industrial, pois são promissoras às aplicações estruturais por apresentarem elevada resistência mecânica, e elevada resistência à corrosão.

2. Propriedades dos Vidros Metálicos de Grandes Volumes (BMGs)

Como informação importante para ciências básicas, os Vidros Metálicos de Grandes Volumes (BMGs) possuem excelentes propriedades físicas e químicas, as quais são bastante promissoras para aplicações. Aqui nós só focaremos as propriedades mecânicas e magnéticas dos BMGs.

2.1. Propriedades Mecânicas

Na figura 1 é apresentado um resumo da relação entre o Módulo de Young (E) e o Limite de Resistência à ruptura ($\sigma_{t,f}$) ou a dureza Vickers

(HV) para BMG's típicos, comparados com outras ligas metálicas [5-6].

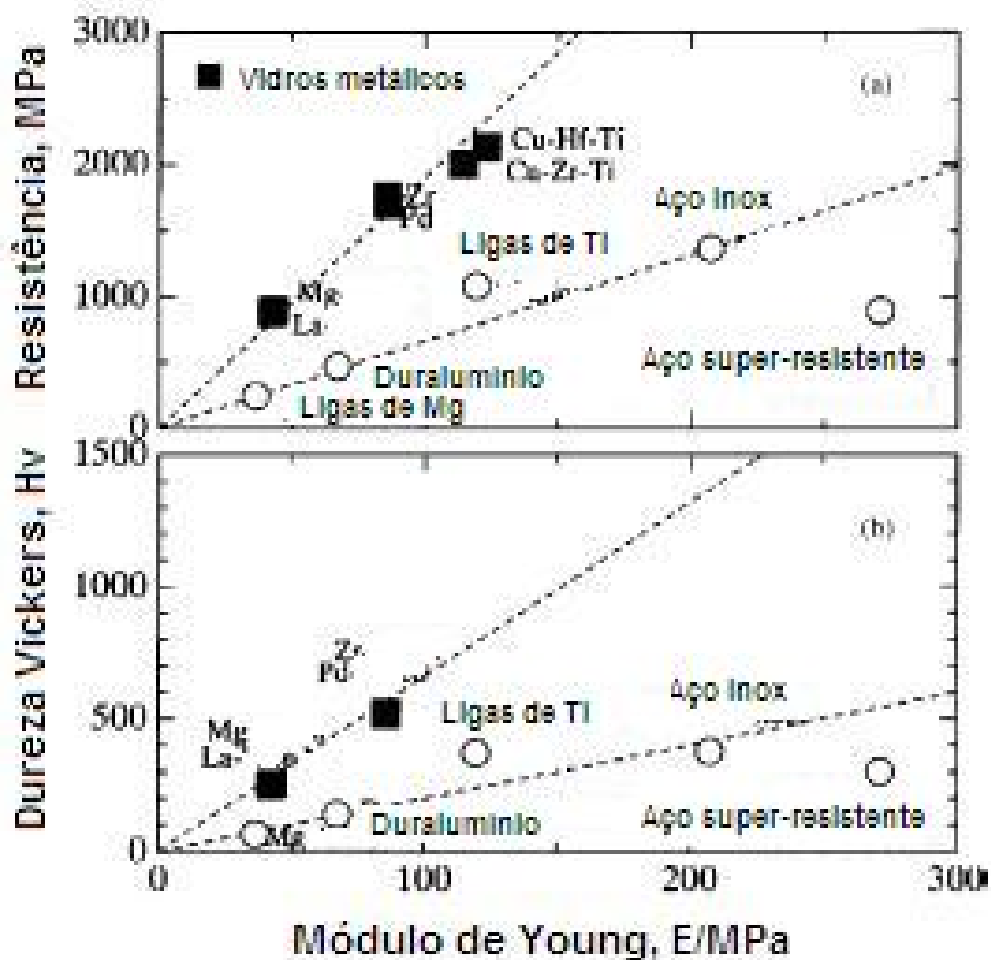


Figura 1 – A relação entre propriedades mecânicas de BMG's típicos: a) Limite de Resistência com Módulo de Young; e b) Dureza Vickers com Módulo de Young.

Conforme pode ser observado no gráfico da figura 1, o Limite de Resistência à ruptura ($\sigma_{t,f}$) e a dureza Vickers (HV) têm uma relação linear com o módulo de elasticidade (E), que pode ser expressa pelas relações: $\sigma_{t,f} = 0.002E$, e $HV = 0.06E/9.8$. A inclinação de 0.002 correspondentes ao limite de tensão elástica dos BMGs. Uma tendência similar é também observada para ligas cristalinas mostrada na figura 1, mas as inclinações da região linear para os BMGs são mais íngremes que as inclinações para as ligas cristalinas, indicando um maior limite elástico para os BMGs comparado com os das ligas cristalinas. Em síntese: os BMG's têm um alto limite de resistência e um baixo módulo de Young e

a diferença entre os valores de BMG's e ligas cristalinas é maior que 60%. A significativa diferença entre as propriedades mecânicas se deve ao fato de que existe uma diferença no mecanismo de deformação e fratura entre o BMG e a liga cristalina. Deformação plástica em vidros metálicos é geralmente associada com fluxo não homogêneo em bandas de cisalhamento altamente localizadas. Diferentemente dos vidros metálicos de grandes volumes, as ligas cristalinas possuem altas tensões na região de deformação plástica seguido de baixos limites de escoamento, e isto resulta em altas tensões de limite de ruptura e resistência ao impacto.

2.2. Propriedades Eletromagnéticas

Os BMG's obtidos de multicomponentes de sistemas a base Fe- (Nd, Pr) têm despertado atenção devido à sua alta coercividade e por não possuir temperatura de transição vítrea antes da cristalização [7, 8-12].

A alteração das dimensões físicas de um material magnético quando magnetizado causa ruído e/ou perdas no núcleo. Ligas amorfas baseadas em ferro exibem uma magnetostricção linear de saturação comparáveis às dos aços ao silício de grão orientado, assim como os níveis de ruído de ambas as ligas são praticamente os mesmos [13].

Os materiais amorfos aplicados a núcleos de transformadores de distribuição de energia elétrica têm, em geral, uma composição de 80% de ferro e 20% de boro. Esta composição leva estes materiais a terem uma indução de saturação 20% menor quando comparado aos materiais de ferro puro para mesma temperatura. De fato, tanto o aumento da temperatura, quanto o aumento de Boro + Silício na

liga amorfa, diminuem sua indução de saturação crescentemente.

Na tabela 1 são apresentadas as vantagens da utilização de materiais amorfos em núcleos de transformadores em comparação com o aço-silício. Os transformadores com núcleo de material amorfo apresentam sensíveis vantagens em relação aos de aço-silício, principalmente no que tange às perdas em vazio. Além disso, observam-se, também, significativas reduções na corrente de excitação e no ruído audível. Entretanto, devido ao baixo fator de empilhamento o núcleo de liga amorfa é mais volumoso, mais pesado e mais caro.

Conforme se observa na curva típica de magnetização apresentada na figura 2, os materiais amorfos apresentam ciclo de histerese extremamente estreito além de apresentar baixa força coerciva. Como a área interna da curva B-H representa as perdas devidas à magnetização do núcleo, é visível a vantagem dos materiais amorfos com relação às perdas no vazio e das baixas correntes de magnetização [14].

Tabela 1- Comparação entre transformadores de núcleo amorfo e núcleo de aço-silício.

Tipo	kVA	Amorfo					Aço-Silício				
		Perdas a vazio (W)	Perdas c/ carga (W)	% I exc.	% Z	Massa (lb)	Perdas a vazio (W)	Perdas c/ carga (W)	% I exc.	% Z	Massa (lb)
1 ϕ	10	12	102	0.31	1.6	318	29	111	0.60	1.8	300
	15	16	141	0.27	1.6	422	41	143	0.70	1.9	321
	25	18	330	0.15	1.9	441	57	314	0.36	2.25	406
	50	29	455	0.13	2.7	719	87	462	0.23	3.2	709
	75	37	715	0.09	3.3	944	122	715	0.38	3.0	821
	100	49	944	0.09	3.0	1131	162	933	0.21	2.6	961
3 ϕ	75	51	925	0.14	4.0	2030	142	956	0.31	4.1	2000
	150	90	1397	0.10	3.9	2870	216	1429	0.24	3.5	2900
	300	165	1847	0.10	3.9	4360	412	2428	0.14	5.1	3600
	500	230	3282	0.09	4.8	6090	610	3589	0.18	4.6	4900
	750	327	4468	0.07	5.75	6600	713	5206	0.15	5.75	6800

As principais vantagens nas propriedades magnéticas moles dos BMG's comparados com os materiais cristalinos são [15]: alta resistividade elétrica da ordem de 200-250 m Ω na temperatura ambiente, baixa força coerciva da ordem 0.2-4 A/m, alta permeabilidade inicial, melhor permeabilidade em alta frequência. Por outro lado

os BMG's têm algumas desvantagens: alto custo dos elementos de ligas para formas vidros metálicos de grandes volumes, baixo fluxo de densidade saturada devido o uso de grandes quantidades de elementos na liga.

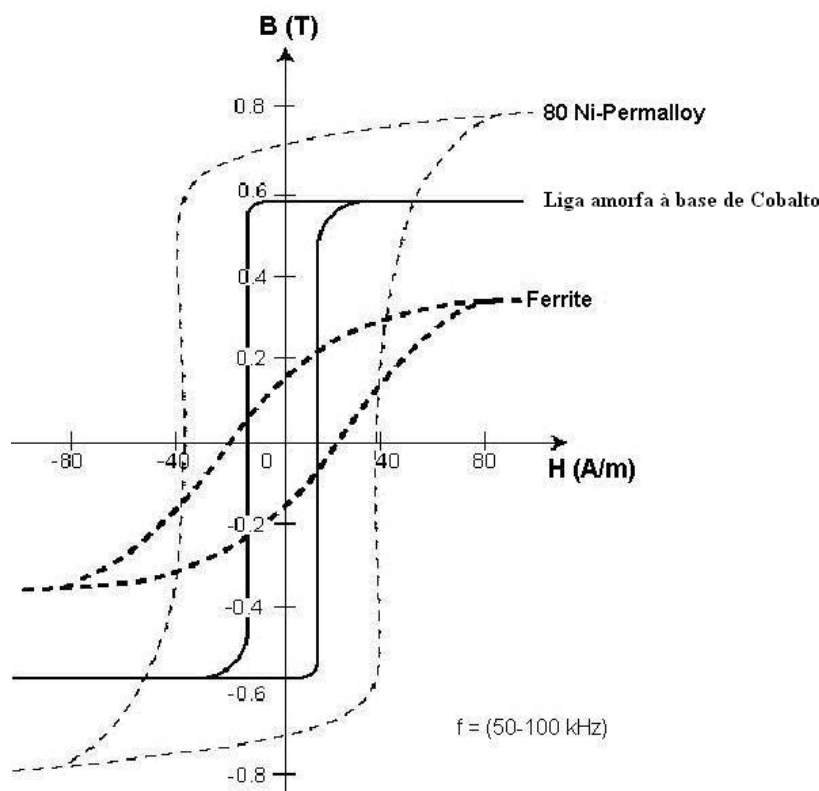


Figura 2- Comparação da curva típica de magnetização de materiais cristalinos e ligas amorfas.

3. Aplicações dos Vidros Metálicos de Grandes Volumes (BMGs)

Desde a produção dos primeiros vidros metálicos verificou-se que algumas de suas propriedades, notadamente as de origem magnética, se prestariam para muitas aplicações tecnológicas. Devido às suas propriedades magnéticas intrínsecas, apresentando efeitos de maior magnitude quando comparados com materiais convencionais (ferritas e outras ligas de ferro, por exemplo), os vidros metálicos permitem um grande número de aplicações eletroeletrônicas, particularmente em núcleos de transformadores utilizados em sistemas de distribuição de energia elétrica, urbanos e rurais [16].

4. Expectativas Futuras

Os estados magnéticos das ligas amorfas ainda não são totalmente compreendidos. Enquanto as ligas amorfas baseadas em ferro são satisfatoriamente usadas em transformadores de distribuição de energia elétrica, melhoramentos no desempenho deste tipo de material podem ser esperados quando for obtido um melhor conhecimento da estrutura atômica e suas propriedades. Evoluções no processo de produção

são almejadas a fim de se obter melhorias na espessura das lâminas, assim como na qualidade da superfície, tornando-a menos rugosa.

Num futuro bem próximo os BMG's terão mais e mais aplicações significativas tanto na pesquisa básica quanto na ciência e tecnologia.

Na tabela 2 são apresentados alguns exemplos de aplicações dos vidros metálicos, algumas delas já em uso e outras em processo de introdução (dependendo de alguns ajustes tecnológicos) [17].

5. Conclusões

As pesquisas em torno das ligas amorfas continuam avançando em busca da melhor utilização desses materiais, tendo em vista otimizar a relação custo- eficiência e possibilitar, no futuro, a utilização em grande escala de metais amorfos em todas suas possíveis aplicações. Apesar de muitas das propriedades ligadas à estrutura dos vidros metálicos não serem completamente compreendidas, seu desenvolvimento para uso tecnológico tem acontecido de modo bastante rápido, particularmente no que se refere às aplicações envolvendo suas propriedades magnéticas. Outros campos de aplicação ainda não atingiram alto grau de desenvolvimento principalmente devido à competição entre o custo

da fabricação desses materiais e o benefício advindo de sua aplicação. No entanto, com o avanço na pesquisa de novos métodos utilizados na sua

obtenção, esse fator complicador atual tende a ser ultrapassado em breve, levando a um alargamento do campo de aplicação tecnológica desses materiais.

Tabela 2- Algumas aplicações dos BMG's.

PROPRIEDADES	CAMPOS DE APLICAÇÕES
Baixas perdas eletromagnéticas	Transformadores 50/60 Hz e de 400 Hz
Alta permeabilidade magnética	Componentes indutivos de áudio e vídeo
Alta resistência	Materiais para estruturas de máquinas
Alta dureza	Ferramentas de cortes para usinagem
Alta resistência à fratura	Materiais para matrizes
Alta resistência ao desgaste e boa conformabilidade	Materiais para instrumentos médicos
Alta energia elástica	Materiais para tacos de beisebol, golfe.
Alta razão de reflexão	Materiais para precisão ótica

Referências

- [1] Klement, K.; Willens, R.W.; Duwez, P.: *Nature*, v.187, p.869, 1960.
- [2] Warlimont, H. *Amorphous metals: materials and applications*. *Helv. Physica Acta*, 56: 281-291, 1983.
- [3] Gilman, J.J. *Metallic Glasses*. *Phys. Today*, 28(5): 46-53, 1975.
- [4] Fu H.M., H.Wang, H.F.Zhang, Z.Q. Hu, *Scripta Materialia* 44(2006) 147-150.
- [5] Inoue A., W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka, *Acta Mater.* 49 (2001) 2645.
- [6] Wang W.H., R.J. Wang, F.Y. Li, D.Q. Zhao, M.X. Pan, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1803.
- [7] He Y., C.E. Price, S.J. Poon, *Phil. Mag. Lett.* 70 (1994) 371.
- [8] Li Y., S.C. Ng, Z.P. Lu, Y.P. Feng, K. Lu, *Phil. Mag. Lett.* 78 (1998) 213.
- [9] Xing L.Q., J. Eckert, W. Looser, S. Roth, L. Schultz, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 3565.
- [10] Inoue A., T. Zhang, A. Takeuchi, W. Zhang, *Mater. Trans. JIM* 37 (1996) 636.
- [11] Wei B.C., W.H. Wang, M.X. Pan, B.S. Han, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 012406.
- [12] Wei B.C., W. Looser, L. Xia, S. Roth, M.X. Pan, W.H. Wang, J. Eckert, *Acta Mater.* 50 (2002) 4357.
- [13] Fish G. E., *Soft magnetic materials*. *Proceedings of the IEEE*, Vol. 78, No. 6, p.972-974, 1990.
- [14] Luciano, B. A. e Kiminami, C. S., *Algumas considerações sobre realização de transformadores com núcleos de ligas amorfas*, Campina Grande, Universidade Federal da Paraíba, p.383-391,1995.
- [15] Wang Y.M., C.H. Shek, J.B. Qiang, C.H. Wong, Q. Wang, X.F. Zhang, C. Dong, *Mater. Trans.* 45 (2004) 1180-1183.
- [16] Luciano, B. A., Batista, T. C., Freire, R. C. S., Castro, W. B. e Camacho, M. A. G.. *Medições das perdas e da corrente de excitação em transformadores monofásicos de baixa potência com núcleo de liga amorfa: antes e depois do processo de oxidação*. In: CD ROM do 8º Seminário Internacional de Metrologia Elétrica. João Pessoa - PB, Brasil, 2009.
- [17] Johnson W.L., *MRS Bull.* 24 (10) (1999) 42.