UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LEONARDO PRATAVIEIRA DEO

Tendência de formação vítrea, fases cristalinas solidificadas rapidamente e influência de pequenas adições de Y ou Er no sistema ternário Ni-Nb-Zr

São Carlos

2015

LEONARDO PRATAVIEIRA DEO

Tendência de formação vítrea, fases cristalinas solidificadas rapidamente e influência de pequenas adições de Y ou Er no sistema ternário Ni-Nb-Zr

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração:

Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos

2015

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

D418t Deo, Leonardo Pratavieira
Tendência de formação vítrea, fases cristalinas solidificadas rapidamente e influência de pequenas adições de Y ou Er no sistema ternário Ni-Nb-Zr / Leonardo Pratavieira Deo; orientador Marcelo Falcão de Oliveira. São Carlos, 2015.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Sistema Ni-Nb-Zr. 2. Habilidade de formação vítrea. 3. Fases cristalinas. 4. Elementos terras-raras. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **LEONARDO PRATAVIEIRA DEO.**

Título da tese: Tendência de formação vítrea, fases cristalinas solidificadas rapidamente e influência de pequenas adições de Y ou Er no sistema ternário ni-Nb-Zr".

Data da defesa: 03/12/2015.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Dr. **Conrado Ramos Moreira Afonso**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Dr. **Claudio Shyinti kiminami**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Profa. Associada **Lauralice de Campos Franceschini Canale**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

DEDICATÓRIA

A Deus pelo dom de minha vida e pela oportunidade de concluir mais esta etapa, a Nossa Senhora por sua poderosa intercessão, aos meus pais, familiares, amigos e a minha querida esposa Adriana por seu apoio incondicional durante o desenvolvimento deste doutorado.

Agradecimentos

Agradeço de todo coração, a Deus por ter me dado a oportunidade e todas as condições para que eu pudesse chegar ao final de mais uma etapa de minha vida e realizar um grande sonho de me tornar Doutor em Ciências. Apenas por minhas forças e sem a graça de Deus e a poderosa intercessão de Nossa Senhora, eu não teria conseguido concluir mais esta etapa.

Agradeço todos os meus familiares e amigos que estiveram presentes durante todo o desenvolvimento deste trabalho e que de alguma forma me apoiaram e incentivaram com muita paciência e compreensão através de conversas e orações. Eu poderia citar nomes aqui, porém eu seria injusto uma vez que não me recordaria de todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento desta etapa. Agradeço a minha querida esposa Adriana, em especial durante o período de um ano que me acompanhou com muito amor, dedicação e carinho nos Estados Unidos para a realização de parte da pesquisa do presente trabalho.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira não só pela orientação durante o mestrado e o doutorado, mas principalmente pela amizade que desenvolvemos ao longo dos seis anos que trabalhamos juntos. Um dos frutos desta amizade foi tê-lo como padrinho de meu casamento. O convívio com o professor Marcelo me proporcionou um grande desenvolvimento pessoal e profissional por meio da amizade, conselhos, ensinamentos e discussões.

Agradeço imensamente também ao Prof. Dr. Michael Joseph Kaufman da *Colorado School of Mines* pela orientação durante o estágio de pesquisa no exterior, pelos valiosos ensinamentos e contribuições e principalmente pela amizade e por todo o amparo durante o período fora do Brasil. O convívio com o professor Kaufman também me proporcionou um grande desenvolvimento pessoal e profissional através de uma nova visão de mundo e de pesquisa científica.

Ao aluno de iniciação científica Felipe Henrique Santa Maria pela ajuda na confecção de ligas e aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da USP São Carlos pelo auxílio a esta pesquisa.

A todos os professores, colegas e amigos de pós-graduação e graduação que passaram por minha vida durante esses dez anos que fui aluno na Universidade de São Paulo e que de

alguma maneira contribuíram para que eu chegasse até aqui. Afinal, "se cheguei até aqui foi porque me apoiei nos ombros de gigantes" – Isaac Newton.

À CBMM pela doação de nióbio metálico.

À agência de fomento FAPESP pelo suporte financeiro através dos processos 2011/13221-0 e 2013/18950-5 referentes às bolsas de doutorado no país e de estágio de pesquisa no exterior respectivamente.

O Senhor é meu pastor, nada me faltará (Sl 23,1).

RESUMO

DEO, L. P. **Tendência de formação vítrea, fases cristalinas solidificadas rapidamente e influência de pequenas adições de Y ou Er no sistema ternário Ni-Nb-Zr.** 88p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Desde a descoberta das ligas amorfas em 1960, os motivos pelos quais algumas ligas podem ser facilmente amorfizadas enquanto outras não podem, não é claramente conhecido, assim não há teoria universal para prever a habilidade de formação vítrea em sistemas metálicos. No presente trabalho, um critério de seleção foi aplicado ao sistema Ni-Nb-Zr com o objetivo de prever as melhores estequiometrias com as mais altas tendências de formação vítrea. As habilidades de formação vítrea das ligas foram avaliadas pelo parâmetro térmico γ_m e os resultados mostraram uma pobre correlação com as previsões. Este critério preditivo correlaciona as taxas de resfriamento para a formação vítrea com a instabilidade topológica de estruturas cristalinas, as diferenças médias de função trabalho e densidade eletrônica entre os elementos constituintes da liga. O parâmetro térmico depende de temperaturas características de transformações de fases que podem ser facilmente determinadas a partir de curvas de calorimetria exploratória diferencial dos vidros metálicos. As hipóteses iniciais para explicar a pobre correlação entre os resultados e as previsões foram atribuídas às influências de fatores não considerados nos cálculos como os compostos intermetálicos desconhecidos e contaminação por oxigênio. Assim, algumas ligas solidificadas rapidamente foram investigadas com mais rigor com o objetivo de entender a formação das fases cristalinas que competem contra a formação vítrea. As fases cristalinas foram caracterizadas e comparadas com estruturas cristalinas encontradas na literatura como também alguns diagramas de fases. Os diagramas de fases foram utilizados como guias para o melhor entendimento do comportamento de cristalização. Em adição, o critério de seleção também foi utilizado para prever o melhoramento da tendência de formação vítrea de uma liga do sistema Ni-Nb-Zr com pequenas adições dos elementos terras-raras Y ou Er. É bem conhecido que uma pequena adição de um elemento terra-rara apropriado pode aumentar significativamente a habilidade de formação vítrea de algumas ligas. As tendências de formação vítrea da liga base e das ligas dopadas com terras-raras também foram avaliadas pelo parâmetro térmico γ_m e os resultados concordaram muito bem com a tendência predita pelo cálculo. As amostras amorfas

volumosas foram produzidas por injeção em molde de cobre. A natureza amorfa foi analisada por difração de raios-X e calorimetria exploratória diferencial. As fases cristalinas foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios-X por dispersão em energia e difração de raios-X. A contaminação por oxigênio foi quantificada pelo método de fusão em gás inerte.

Palavras-chave: Sistema Ni-Nb-Zr. Habilidade de formação vítrea. Fases cristalinas. Elementos terras-raras.

ABSTRACT

DEO, L. P. **Glass forming ability, crystalline phases rapidly quenched and minor addition effect of Y or Er in the Ni-Nb-Zr ternary system.** 88p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Since the discovering of amorphous alloys in 1960, the actual causes of why some alloys can be easily formed into glasses while others cannot, are not clearly known, thus there is no universal theory to predict the glass forming ability in metallic systems. In the present work, a selection criterion was applied in the Ni-Nb-Zr system in order to predict the best stoichiometries with high glass forming ability. The actual glass forming ability of alloys were evaluated by the thermal parameter γ_m and the results have shown a poor correlation with the predictions. This criterion correlates critical cooling rate for glass formation with topological instability of stable crystalline structures; average work function difference and average electron density difference among the constituent elements of the alloy. The thermal parameter depends on the characteristic temperatures of phase transformations which can be easily measured from differential scanning calorimetry curves of metallic glasses. The initial hypotheses to explain the poor correlation between the experimental results and the predictions concerned with the influence of factors not considered in the calculation, such as unknown intermetallic compounds and oxygen contamination. Thus some rapidly quenched alloys were investigated with more accuracy in order to understand the formation of crystalline phases which compete against the glass formation. We characterized the crystalline phases and compared them to crystalline structures found in literature as well as some phase diagrams. The phase diagrams were used as guides in order to understand the crystallization behavior. In addition, the selection criterion also was used to predict the glass forming ability improvement of a Ni-Nb-Zr alloy with minor additions of rare-earth elements Y or Er. It is well known that the minor amount addition of proper rare-earth elements can greatly enhance the glass forming ability of some glass-forming alloys. The actual glass forming ability of the base alloy and rare-earth doped alloys also were evaluated by the thermal parameter γ_m and the results agree very well with the tendency predicted by the calculation. Bulk amorphous specimens were produced by injection casting. The amorphous nature was analyzed by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. The crystalline phases were analyzed by

transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and x-ray diffraction. Oxygen contamination was quantified by the inert gas fusion method.

Keywords: Ni-Nb-Zr system. Glass forming ability. Crystalline phases. Rare-earth elements.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1. Metais vítreos.....	21
2.2. O Sistema Ni-Nb-Zr	25
2.3. Um critério para prever <i>GFA</i> em ligas metálicas.....	27
2.4. Critérios térmicos para avaliar <i>GFA</i> de ligas amorfas	30
3. DESENVOLVIMENTO	33
3.1. Precisão do critério de seleção no sistema Ni-Nb-Zr	33
3.1.1. Uma breve contextualização	33
3.1.2. Materiais e métodos	34
3.1.3. Resultados e discussão	36
3.1.4. Conclusões	47
3.2. Fases cristalinas caracterizadas em ligas Ni-Nb-Zr solidificadas rapidamente	48
3.2.1. Uma breve contextualização	48
3.2.2. Materiais e métodos	49
3.2.3. Resultados e discussão	51
3.2.4. Conclusões	66
3.3. Efeito de pequenas adições de Y e Er na <i>GFA</i> de uma liga do sistema Ni-Nb-Zr	66
3.3.1. Uma breve contextualização	66
3.3.2. Materiais e métodos	67
3.3.3. Resultados e discussão	69
3.3.4. Conclusões	75
4. CONCLUSÕES GERAIS	77
5. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	79
6. DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA	81
7. REFERÊNCIAS	83

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Mesmo no século XXI, os metais e suas ligas pertencem a uma das mais importantes classes de materiais utilizados em campos extremamente amplos, tais como estrutural, funcional e materiais biomédicos, e são essenciais para o desenvolvimento de uma sociedade sustentável. Apenas metais cristalinos vinham sendo utilizados pelo ser humano por milhares de anos até meados da década de 1990 (INOUE; TAKEUCHI, 2011). Atualmente os vidros metálicos estão entre os materiais metálicos mais estudados. Com a possibilidade da produção de peças com dimensões de vários milímetros ou até mesmo centímetros, há diversas aplicações devido às suas propriedades mecânicas e magnéticas singulares. Os vidros metálicos estão sendo também o foco de pesquisas avançadas para o entendimento de líquidos e vidros em geral e comumente são chamados de vidros metálicos maciços, metais vítreos, metais amorfos ou metais líquidos e são considerados por alguns como materiais “do futuro” (AXINTE, 2012). No presente trabalho será utilizada a sigla *BMG* da literatura específica em língua inglesa “*bulk metallic glasses*” para se referir aos vidros metálicos maciços.

Os *BMGs* são muito aplicados como revestimento devido à alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão. Alguns *BMGs* são candidatos ideais para bio-implantes e aplicações militares devido às suas altas tenacidades. Jornais prestigiosos como “*Nature Materials*” e “*Nature*” frequentemente publicam novos resultados referentes a esses materiais não usuais. Além disso, cientistas de todo o mundo têm mostrado interesse no estudo de vidros metálicos (AXINTE, 2012). Atualmente vários grupos de pesquisa desenvolvem trabalhos na tentativa de obter novas ligas e dominar técnicas de processamento para a fabricação dos *BMGs*. O domínio dessas tecnologias está praticamente restrito a poucos grupos de pesquisadores, podendo-se destacar o grupo japonês do Prof. Inoue, da *Tohoku University*, o grupo americano do Prof. Johnson do *California Institute of Technology* e o grupo do Prof. Yavari do *Institut National Polytechnique* de Grenoble.

Antes de 1990, não havia dados sobre a formação de ligas na forma de “*bulks*” com dimensões críticas acima de vários milímetros através do processo de fundição em molde de cobre, que é muito popular e também é um método prático de produção em massa. Foi reportado em 1990, que os *BMGs* podiam ser confeccionados pelo método de fundição em molde de cobre selecionando estequiometrias especiais de ligas multi-componentes. Ligas amorfas com uma grande região de líquido super-resfriado também apresentam alta tendência

para formar vidros que a literatura específica em língua inglesa chama de “*glass forming ability*”. No presente trabalho será utilizada a sigla *GFA* para se referir à “*glass forming ability*”.

Desde o primeiro sucesso de formação de *BMG* pelo método de fundição em molde de cobre (INOUE et al., 1989), um grande número de estudos sobre a formação e as propriedades fundamentais dos vidros metálicos tem sido feito principalmente nas últimas duas décadas. O diâmetro máximo para formação vítrea alcançada por fundição em molde de cobre chega até 3 cm para sistemas baseados em Zr, Zr-Be, Pd, Pt, Mg, La, Ni e Cu, e maior que 1 cm para sistemas a base de Fe, Co e Ti (INOUE; TAKEUCHI, 2011). Essas dimensões críticas são grandes o suficiente para serem utilizadas como materiais práticos em uma variedade de campos de aplicação. Além disso, *BMGs* com tamanhos da ordem de centímetros possuem as mesmas propriedades fundamentais como aquelas das ligas vítreas com tamanhos da ordem de milímetros. Devido às suas vantagens, os vidros metálicos vêm sendo utilizados ou testados em aplicações reais como artigos esportivos, peças de relógios, envoltórios eletromagnéticos, peças ópticas, peças ornamentais, bobinas, indutores de energia, sistemas de identificação por campo magnético, micro engrenagens, sensores de pressão, revestimento de superfícies, instrumentos médicos, etc. (INOUE; TAKEUCHI, 2011).

A utilização de metal vítreo já é realidade em diversas aplicações, porém existe uma grande barreira em sua utilização. Essa barreira está relacionada com o desenvolvimento de processos e composições que permitam a produção de peças maciças através da utilização de taxas críticas de resfriamento cada vez menores e que ainda assim mantenham a estrutura amorfa. Para o descobrimento de ligas vítreas, diversas teorias estão sendo desenvolvidas com o objetivo de prever a *GFA*. Essas teorias podem ser agrupadas em três categorias distintas, sendo elas: termodinâmica, cinética e estrutural.

Os *BMGs* possuem grandes interesses tecnológicos, contudo, o domínio da tecnologia de processamento ainda encontra-se em desenvolvimento, limitando assim o surgimento de novas composições com alta *GFA*. Nas duas últimas décadas, muitos *BMGs* foram descobertos por meio de extensivos experimentos, alguns critérios empíricos foram propostos a fim de prever e avaliar novas composições, porém não existe nenhuma teoria universal. Para essa linha de pesquisa uma das prioridades é o domínio do desenvolvimento de novas composições capazes de produzir peças de grande volume. Vários trabalhos de pesquisadores brasileiros mostram que a utilização de critérios de seleção teórico-empíricos, bem como a

combinação destes critérios vem se tornando uma ferramenta útil para a seleção de novas ligas com alta *GFA* (SA LISBOA et al., 2005; KIMINAMI et al., 2007; BOTTA et al., 2008).

Dentro do contexto apresentado acima, o presente trabalho teve três objetivos, sendo eles: (1) Verificar a precisão das *GFA*s preditas por um critério de seleção no sistema Ni-Nb-Zr. Tal critério relaciona a taxa crítica de resfriamento para a obtenção de ligas amorfas para cada composição química com um parâmetro de instabilidade topológica e fatores eletrônicos (DE OLIVEIRA, 2012). (2) Comparar as fases cristalinas que competem contra a formação vítrea com estruturas cristalinas encontrados na literatura e utilizar diagramas de fases para o entendimento dos comportamentos de cristalização. Para fazer o melhor uso dos *BMGs*, uma boa prática é projetar as composições mais favoráveis para formação vítrea, contudo é necessário conhecer as fases cristalinas que competem contra a formação vítrea em cada estequiometria analisada. (3) Adicionar ítrio e érbio em uma liga do sistema Ni-Nb-Zr para aumentar sua *GFA*. Sabe-se que uma pequena adição de um elemento terra-rara adequado pode aumentar significativamente a *GFA* de algumas ligas vítreas (LUO et al., 2006).

As técnicas de caracterização utilizadas foram: difração de raios-X, calorimetria exploratória diferencial, quantificação de oxigênio por aquecimento e detecção no infravermelho do dióxido de carbono envolvido, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e espectrometria por dispersão de energia de raios-X.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Metais vítreos

Metais e vidros são bem conhecidos pelo ser humano por milhares de anos. Na Suméria e no Antigo Egito por volta de 4000 a.C. foram produzidos os primeiros objetos de ferro feitos pelo homem. É aceito historicamente que o primeiro vidro manufaturado foi na forma de esmalte em recipientes cerâmicos aproximadamente em 3000 a.C. Os primeiros recipientes de vidro foram produzidos aproximadamente em 1500 a.C. no Egito e Mesopotâmia (AXINTE, 2011). Esses dois materiais notavelmente possuem propriedades diferentes, e foram explorados e desenvolvidos independentemente. Peças metálicas são feitas majoritariamente de elementos metálicos por meio de ligações predominantemente metálicas. Os átomos nos metais se encontram em redes cristalinas com ordem translacional de longo alcance. Os vidros tradicionais são sólidos “líquidos congelados” com uma estrutura tridimensional aleatória, e envolve ligações iônicas e covalentes e até mesmo interações de Van der Waals. A diferença atômica e as formas de ligações químicas constituem as bases dos contrastes de propriedades de metais e vidros tradicionais (AXINTE, 2012). Esta afirmação era completamente válida até a década de 1960 quando vidros metálicos foram sintetizados com sucesso, sobrepondo estas duas categorias de materiais (KLEMENT et al., 1960).

Vidros metálicos consistem predominantemente de elementos metálicos e ligações metálicas, mas ao mesmo tempo possuem uma estrutura interna amorfa. Tal combinação de “metal” e “vidro” conduz a propriedades únicas e oportunidades de aplicações sem precedentes. Os elementos que tipicamente constituem os vidros metálicos podem ser agrupados como: metais alcalinos, metais alcalino terrosos, semi-metais nas vizinhanças dos grupos 13 e 14 da tabela periódica, metais de transição, metais terras raras e eventualmente, em menores quantidades, alguns não-metais. Na maioria dos casos, quando um metal líquido é resfriado a uma taxa de resfriamento próxima de 1 K.s^{-1} , o líquido solidifica em uma estrutura cristalina com configuração atômica periódica de longo alcance. Este fenômeno universal foi reconhecido sem a necessidade de nenhum exemplo excepcional, e ligas metálicas cristalinas são utilizadas em formas volumosas como materiais práticos por milhares de anos. Foi descoberto em 1960 que, quando o metal líquido com composição química adequada é resfriado a uma taxa de resfriamento da ordem de 10^6 K.s^{-1} , uma

configuração atômica desordenada similar à estrutura do líquido é obtida mesmo a temperatura ambiente (KLEMENT et al., 1960).

O primeiro vidro metálico obtido e reportado cientificamente foi a liga $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ produzida na Caltech por Duwez e colaboradores em 1960 (KLEMENT et al., 1960). Em um capítulo do livro, intitulado “Vidro metálicos um acontecimento histórico” (AXINTE, 2012), Duwez descreveu o primeiro experimento como “um sucesso combinado com uma falha”. O sucesso foi dado através da obtenção do vidro metálico. A falha foi a destruição do aparato experimental. Duwez disse: “a pressão de choque foi tão alta que aproximadamente metade do aparato desintegrou, lançando pedaços quebrados e quentes por todo o laboratório”. Esta e outras ligas vítreas formadas primitivamente foram resfriadas rapidamente para evitar a cristalização. Uma importante consequência disso foi que os vidros metálicos só poderiam ser produzidos em um limitado número de formas (tipicamente fitas, folhas ou fios muito finos) nas quais as dimensões, ao menos em uma direção, são muito pequenas e assim o calor pode ser extraído rápido o suficiente para atingir a taxa de resfriamento necessária. Desta forma, amostras de vidros metálicos eram limitadas, com espessuras menores que um centésimo de milímetro.

Desde então, um grande número de estudos sobre síntese, estrutura e propriedades de ligas amorfas foram realizados em conjunto com o desenvolvimento de vários tipos de técnicas de solidificação. Entretanto, a formação da fase amorfa na maioria dos casos requer altas taxas de resfriamento da ordem de 10^6 K.s^{-1} por causa da alta mobilidade atômica. Assim, as ligas amorfas usualmente possuíam tamanhos limitados, como por exemplo, fitas com 0,02 mm de espessura, fios com diâmetros de 0,1 mm e pós com diâmetro de 0,02 mm (INOUE; TAKEUCHI, 2011). Antes de 1960, ninguém considerava ou acreditava que seria possível formar ligas amorfas volumosas com diâmetros críticos de vários milímetros por processos de fundição convencionais.

Em 1969, H.S. Chen e D. Turnbull (CHEN; TURNBULL, 1969) produziram esferas amorfas de Pd–M–Si (onde M = Ag, Cu, ou Au) com taxas críticas de resfriamento de 100 a 1000 K.s^{-1} . Em 1976, (baseado no conceito de *melt spinner* desenvolvido por Pond e Maddin em 1969), Liebermann e Graham (LIEBERMANN; GRAHAM, 1976) desenvolveram um novo método de manufaturar fitas finas de metal amorfo em uma roda de giro rápido com super-resfriamento. Esta foi uma liga de Fe, Ni, P e B. O material ficou conhecido como Metglas, era comercializado na década de 1980 e utilizado em transformadores de energia. No início da década de 1980, o grupo de Turnbull produziu lingotes vítreos de $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ com

diâmetro de 5 mm (DREHMAN et al., 1982). Na década de 1980 A. Inoue (Universidade de Tohoku, Instituto de Pesquisa em Materiais) e William L. Johnson (Caltech) descobriram ligas multicomponentes com alta tendência de formação vítrea a base de La, Mg, Zr, Pd, Fe, Cu e Ti com grande região de líquido super-resfriado e baixas taxas críticas de resfriamento de 1 a $100^{\circ}\text{C.s}^{-1}$, comparáveis a vidros óxidos (TELFORD, 2004). A fase amorfa se transforma nas fases cristalinas quando o material sofre um aquecimento contínuo e algumas ligas apresentam transição vítrea e consequentemente uma região de líquido superesfriado em uma faixa de temperatura antes que ocorra a cristalização. Em 1988, A. Inoue descobriu que ligas a base de La, Al e Cu com essa característica e que possuem alta *GFA* (AXINTE, 2012).

Na década de 1990, contudo, novas ligas foram desenvolvidas com taxas críticas de resfriamento tão baixas quanto 1 K/s. Essas taxas de resfriamento podem ser atingidas por simples injeção em moldes metálicos. Estas ligas amorfas em forma de “*bulks*” podem ser produzidas com espessuras acima de vários centímetros enquanto retém uma estrutura amorfa. As melhores ligas com formação vítrea são baseadas em Zr e Pd, mas ligas baseadas em Fe, Ti, Cu, Mg, e outros metais são também conhecidas. Estas ligas geralmente contêm muitos elementos diferentes e desta forma, com taxas de resfriamento rápidas o suficiente, os átomos constituintes simplesmente não têm tempo de se coordenar em um estado de equilíbrio cristalino antes da interrupção da mobilidade, permanecendo assim no estado de desordenamento.

Em 1992, a primeira liga amorfa “*bulk*” comercial, Vitreloy 1 – Vit1 ($\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$) foi desenvolvida na Caltech por W.L. Johnson e A. Peker em parceria com o Departamento de Energia da NASA como pesquisa de novos materiais aeroespaciais. Em 2001 Kündig da ETH Zürich investigou ligas Zr–Ti–Cu–Ni–Al focando naquelas similares à Vit105 ($\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}$), uma das ligas com melhores *GFA*. Em 2004, dois grupos conseguiram produzir aço volumoso e amorfo, um em Oak Ridge National Laboratory (“aço vítreo”), e outro na Universidade da Virgínia. O produto é significativamente mais resistente que aço convencional, mas uma grande parte da pesquisa e do processo de desenvolvimento permanece secreta (AXINTE, 2012).

Em 2010, Marios Demetriou e colaboradores do Instituto de Tecnologia da Califórnia e Universidade da Califórnia, desenvolveram um vidro metálico baseado em paládio (com a fórmula $\text{Pd}_{79}\text{Ag}_{3,5}\text{P}_6\text{Si}_{9,5}\text{Ge}_2$) que não é apenas resistente, mas também duro como aço. A tolerância ao dano desse vidro metálico, combinado com a resistência e tenacidade, é maior do qualquer material conhecido e estudado. Demetriou apresentou outra aplicação potencial:

muitas ligas de metais nobres, inclusive o paládio, são atualmente utilizados em odontologia por causa de sua não reatividade química e resistência à oxidação, embaçamento e corrosão. Devido a sua superior capacidade de tolerância a danos, a presente liga, a base de paládio, pode ser uma alternativa para ligas dentárias. A ausência de alguns elementos considerados tóxicos ou alérgicos da composição do presente vidro poderá promover uma boa compatibilidade biológica (AXINTE, 2012).

Baseado no advento dos vidros metálicos, os *BMGs* vêm se tornando materiais comerciais desde meados da década de 1990, em adição às ligas metálicas cristalinas volumosas que já eram utilizadas por milhares de anos. Desde a descoberta da formação dos *BMGs*, e com a utilização da alta estabilidade do líquido super-resfriado contra a cristalização, um grande número de estudos sobre o desenvolvimento dos *BMGs* vêm sendo realizados durante as duas últimas décadas. Contudo, quando a estabilidade térmica do líquido super-resfriado é baixa, a produção de *BMGs* em larga escala com várias formas se torna inviável, como lingotes maciços com espessuras da ordem de várias dezenas de milímetros.

A maior espessura entre todos os *BMGs* reportados até o momento foi de 80 mm para a liga quaternária $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ (INOUE et al., 1997). Peças completamente vítreas com diâmetros críticos de vários milímetros como chapas com áreas superficiais maiores que o tamanho A-4 e espessuras uniformes entre 2 e 4 mm ou esferas com diâmetros na faixa de 10 mm são produzidas a partir dos sistemas Zr–Al–Ni–Cu, Cu–Zr–Al–Ag e Ni–Pd–(P,B). Assim, vários sistemas metálicos vêm se tornando promissores, embora seus valores de espessuras críticas sejam menores quando comparados com o sistema Pd–Cu–Ni–P (INOUE; TAKEUCHI, 2011).

Desde a descoberta do primeiro vidro metálico, houve crescente interesse no desenvolvimento e entendimento desta nova família de materiais. Entre muitos enigmas não resolvidos, a estrutura a nível atômico e relação entre estrutura e propriedades são dois dos tópicos centrais. Segundo Hirata e colaboradores, materiais amorfos não possuem nenhuma simetria translacional e rotacional abaixo da nano escala por causa do arranjo atômico desordenado (HIRATA et al., 2011). Assim é muito difícil caracterizar experimentalmente suas estruturas atômicas através de técnicas convencionais de imagem, difração e espectroscopia. Vários modelos estruturais como o de Bernal “empacotamento de densidade aleatória”, ordem de curto alcance de Gaskell e mais recentemente “modelo de cluster com soluto centrado” foram propostos nos últimos 50 anos (MIRACLE, 2004; AXINTE, 2012).

Há dois grandes desafios no estudo das estruturas dos *BMGs*: (1) como construir uma estrutura amorfa tridimensional realista, utilizando ferramentas experimentais e/ou computacionais e (2) como efetivamente caracterizar uma dada estrutura amorfa e extrair características-chaves estruturais relevantes para os fundamentos de formação vítrea e propriedades, utilizando apropriadamente parâmetros estruturais. Para os vidros metálicos, a reconstrução direta da estrutura 3-D local é muito difícil. Segundo Cheng e Ma, algumas técnicas experimentais podem ser utilizadas para extrair informações estáticas sobre a estrutura vítrea média, mas os dados geralmente não podem fornecer um esboço completo (CHENG; MA, 2011). Mesmo assim, os resultados experimentais ainda servem como uma média sem a qual nenhuma estrutura hipotética poderia ser verificada. Muitos estudos estruturais estão sendo realizados nos últimos anos devido à aceleração na aquisição de dados de varredura de raios-X e nêutrons, e devido ao melhoramento de métodos computacionais (AXINTE, 2012).

2.2. O Sistema Ni-Nb-Zr

A principal motivação para se pesquisar ligas amorfas com nióbio, se deve ao fato de ser uma pesquisa brasileira, já que o Brasil tem as maiores reservas mundiais de nióbio, além de ser o maior produtor da substância, representando mais de 90% do total mundial (FERNANDES P. JUNIOR; FERREIRA DA ROSA, 2012). Sendo assim, é de extrema relevância o presente estudo em ligas com nióbio, devido às suas propriedades únicas das ligas amorfas, como descrito nas seções anteriores. Em especial, esforços para o entendimento e melhoramento da *GFA* do sistema ternário Ni-Nb-Zr têm significativo aumento. O sistema ternário Ni-Nb-Zr é considerado um promissor candidato para a formação dos *BMGs* e vem sendo extensivamente estudado. Por exemplo, alguns *BMGs* com diâmetros de 3 mm foram produzidos com sucesso em uma grande faixa de composição do sistema Ni-Nb-Zr através da utilização do método de fundição em molde de cobre (ZHU et al., 2008).

Poucos trabalhos são conhecidos a respeito de ligas amorfas a base de nióbio, como por exemplo, a liga $\text{Ni}_{36}\text{Nb}_{39}\text{Zr}_{25}$ (at.%) (SAKURAI et al., 2011). De acordo com Sakurai e colaboradores essa liga possui alta estabilidade térmica, resistência à oxidação, boa usinabilidade e baixo coeficiente de expansão térmica linear. Contudo as ligas amorfas mais conhecidas com quantidades significativas de nióbio geralmente são produzidas a partir do eutético $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$.

Sendo assim, as amostras que foram produzidas e serão apresentadas na próxima seção do presente trabalho são à base do eutético $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$. *BMGs* a base de níquel geralmente exibem alta estabilidade térmica, alta resistência mecânica, excelente resistência à corrosão e boa ductilidade. A combinação de propriedades superiores e custo relativamente baixo, devido à alta quantidade de nióbio, possibilita que esses *BMGs* tenham aplicações de engenharia promissoras. Contudo, apesar do custo relativamente baixo na produção dos *BMGs* a base do eutético $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$, estes *BMGs* apresentam diâmetros críticos muito menores quando comparados com *BMGs* a base de Zr, Pd, Ti, Fe, Cu e Mg (WANG et al., 2002).

Com o objetivo de melhorar a *GFA* de ligas Ni-Nb, o efeito da adição de um terceiro elemento de liga, como Ti, Sn, Ta, Zr, etc. vêm sendo estudada. É de consenso científico, baseado em regras empíricas, que a adição de elementos com entalpia de mistura negativa com relação aos outros elementos de liga, é favorável para o aprimoramento da *GFA* (CHANG et al., 2007). *BMGs* a base de níquel podem ser classificados principalmente em dois grupos de acordo com suas composições químicas. Um grupo se refere às ligas a base do binário Ni-Nb e o outro grupo se refere às ligas a base do binário Ni-Zr. Esses dois grupos de ligas a base de níquel, já foram um dia, considerados como as ligas com melhores *GFAs* (ZHU et al., 2007).

Desde o descobrimento das ligas amorfas, uma variedade de critérios vem sendo propostos com o objetivo de prever composições de ligas com as melhores *GFAs*, contudo não existe uma teoria universal para essa finalidade. Dentro desse contexto, e a partir da proporção eutética $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$, adicionou-se zircônio gradativamente a fim de verificar a precisão do critério que combina o parâmetro de instabilidade topológica e o fator termodinâmico apresentado na seção anterior (DE OLIVEIRA, 2012). Adicionou-se também ítrio e érbio em uma liga do sistema Ni-Nb-Zr com o intuito de aumentar sua *GFA*. É de consenso científico que a adição de um elemento terra-rara adequado, em pequena quantidade, pode aumentar significativamente a *GFA* de algumas ligas vítreas. Elementos terra-rara com tamanhos atômicos maiores do que os outros elementos da liga podem estabilizar o líquido super-resfriado e também atuar com retentor de oxigênio e consequentemente melhorar a *GFA* (LUO et al., 2006).

2.3. Um critério para prever *GFA* em ligas metálicas

Desde a descoberta dos metais vítreos na década de 1960 (KLEMENT et al., 1960), extensivos esforços experimentais e teóricos vêm sendo feitos para o entendimento do mecanismo de amorfização com o objetivo de prever as composições de liga com alta *GFA* (GUO et al., 2003) e vários modelos, estrutural (EGAMI; WASEDA, 1984), termodinâmico (MIEDEMA, A. R.; DE BOER, F. R.; DE CHATEL, P. F, 1973) e cinético (TURNBULL, 1969) vêm sendo desenvolvidos. As razões pelas quais algumas ligas podem ser facilmente transformadas em vidros não são claramente conhecidas e não há teoria universal para prever a *GFA* em sistema metálicos.

Dentro deste contexto, Egami sugeriu o conceito de instabilidade topológica para prever limites composicionais para amorfização de ligas binárias (EGAMI; WASEDA, 1984). Baseado no modelo proposto por Egami, Sá Lisboa e colaboradores (SA LISBOA et al., 2005) propuseram um modelo de instabilidade topológica (critério λ) com o objetivo de prever o comportamento de cristalização em ligas vítreas multicomponentes Al-MT-TR (MT: metal de transição, TR: terra-rara), independentemente da identidade ou número de elementos MT e TR. O critério proposto para ligas multicomponentes à base de alumínio foi estendido para sistemas genéricos independentemente da estrutura da fase ou complexidade (KIMINAMI et al., 2007). A partir de uma investigação realizada pelo Professor Marcelo Falcão de Oliveira e publicada em 2012, a mais nova versão deste critério foi proposta para sistemas multicomponentes e genéricos baseado em 68 ligas de 30 diferentes sistemas metálicos (DE OLIVEIRA, 2012). De acordo com esse critério, a taxa crítica de resfriamento (R_c) para a formação vítrea pode ser aproximada pela seguinte equação:

$$\log(R_c) = 8,21 - 14,06[\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2}] \quad (1)$$

onde $\lambda_{\min}$ é a instabilidade topológica mínima e Δh é um parâmetro termodinâmico relacionado com a entalpia de mistura. Com o objetivo de encontrar a expressão matemática que melhor relaciona os critérios $\lambda_{\min}$ e Δh , várias equações foram testadas e a simples soma de $\lambda_{\min}$ com a raiz quadrada de Δh foi a que apresentou melhor resultado. A partir da regressão linear realizada no gráfico da Figura 1 foi possível então estabelecer uma equação que representa o critério de seleção para a *GFA* (DE OLIVEIRA, 2012).

Figura 1 - Gráfico do critério proposto ($\lambda_{min} + (\Delta h)^{1/2}$) contra a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 68 ligas de 30 sistemas diferentes (DE OLIVEIRA, 2012).

Em uma liga com composição química fixa e para cada fase que compete para a cristalização, torna-se possível o cálculo dos valores de λ . Assim é definida para cada composição, uma mínima instabilidade topológica (λ_{min}) que caracteriza a mais provável cristalização polimórfica. A Figura 2 ilustra a aplicação do conceito λ_{min} no sistema Cu-Zr. As linhas pontilhadas delimitam composições nas quais amostras amorfas com espessuras de 1 mm ou mais foram produzidas (XIA et al., 2006). Ainda de acordo com a Figura 2, composições entre 50 e 55 at.% de zircônio possuem maior chance de amorfização segundo o conceito λ_{min} .

Figura 2 - Gráfico de $\lambda_{\min}$ para o sistema Cu-Zr (XIA et al., 2006; BOTTA et al., 2008).

De maneira geral, em diagramas de fases, para aquelas composições onde $\lambda_{\min}$ atinge valores máximos locais, assume-se uma maior chance de formação de fase amorfa durante o processo de resfriamento rápido. Esse parâmetro topológico é dado pela seguinte equação:

$$\lambda_{\min} = \sum c_i \left| \frac{r_i^3}{\sum n_j r_j^3} - 1 \right| \quad (2)$$

onde c_i é a concentração atômica do soluto e r_i é o raio atômico do soluto. As quantidades atômicas dos “j” elementos são dadas por n_j e r_j é o raio atômico do solvente, ambos na fórmula unitária da fase solvente, que pode ser um metal simples ou um composto intermetálico.

A concentração atômica do soluto, c_i , em sistemas com mais de dois elementos é determinada pelo seguinte algoritmo (DE OLIVEIRA, 2010): Para uma determinada estequiometria de liga calcula-se a razão entre a fração atômica de todos os elementos, i, presentes na liga e a fração desses mesmos elementos no composto intermetálico ou no elemento puro. Tal razão é dada pela seguinte equação:

$$rz_i = xL_i/xF_i \quad (3)$$

onde rz_i é a razão calculada para o elemento i , xL_i é a fração desse elemento na liga e xF_i é a fração desse elemento na fase de interesse. O segundo passo é encontrar a mínima razão calculada através da Equação (3) e finalmente a concentração atômica do soluto na fase de interesse é dada por:

$$c_i = xL_i - rz_{min} \cdot xF_i \quad (4)$$

Com o objetivo de melhorar o parâmetro λ_{min} nas predições das *GFA*s dos sistemas de interesse, um fator termodinâmico (Δh) foi incorporado ao critério de seleção. Tal fator termodinâmico é próximo do modelo original para entalpia proposto por Miedema (MIEDEMA, A. R.; DE BOER, F. R.; DE CHATEL, P. F, 1973) e é dado pela seguinte equação:

$$\Delta h = (\Delta\phi)^2 - k \cdot (\Delta n_{ws}^{1/3})^2 \quad (5)$$

onde ϕ , n_{ws} e k são as diferenças médias de função trabalho e densidade eletrônica entre os elementos constituintes da liga e k é uma constante empírica respectivamente. O valor empírico da constante é 5,7 e sua determinação foi feita através da correlação entre Δh e R_c . Sabe-se que valores negativos elevados de entalpia de mistura entre os elementos constituintes de uma liga favorecem o aumento da *GFA* (CHANG et al., 2006). Assumindo um modelo de empacotamento randômico, ambas as diferenças médias são calculadas pelas concentrações superficiais, de acordo com as seguintes equações:

$$\Delta\phi = \sum X_i \sum S_j |\phi_i - \phi_j| \quad (6)$$

$$\Delta n_{ws}^{1/3} = \sum X_i \sum S_j |n_{wsi}^{1/3} - n_{wsj}^{1/3}| \quad (7)$$

onde X_i é a fração atômica e S_j é concentração superficial de cada elemento na liga. A concentração superficial de cada elemento é dada pela seguinte equação:

$$S_j = \frac{X_j r_j^2}{\sum X_j r_j^2} \quad (8)$$

onde X_j é a fração atômica e r_j é o raio atômico de cada elemento na liga.

2.4. Critérios térmicos para avaliar *GFA* de ligas amorfas

A *GFA* é um importante fator para estudar a formação dos *BMGs*, contudo não há uma definição padrão para esse parâmetro até o momento. Do aspecto prático, as maiores *GFA*s estão correlacionadas com as menores taxas críticas de resfriamento e as maiores espessuras na obtenção dos vidros, contudo é difícil determinar esses parâmetros precisamente (YANG et

al., 2009). Assim na literatura, existem vários critérios térmicos empíricos que avaliam a *GFA* de vidros metálicos. Geralmente esses critérios térmicos dependem da temperatura de transição vítrea T_g , temperatura de cristalização T_x e temperatura *liquidus* T_l . Essas temperaturas características de transformações de fases podem ser facilmente determinadas a partir de curvas de calorimetria exploratória diferencial de vidros metálicos. Por exemplo, a região de líquido super-resfriado ($\Delta T_{xg}=T_x-T_g$), temperatura de transição vítrea reduzida ($T_{rg}=T_g/T_l$) e o indicador γ são alguns dos mais utilizados critérios empíricos para avaliar a *GFA* (SUO et al., 2010).

No presente estudo, considerou-se o parâmetro térmico γ_m (DU et al., 2007) para avaliar as *GFAs* das ligas previstas pelo critério de seleção. O parâmetro térmico γ_m é o melhor critério para quantificação de *GFA* em sistemas metálicos de acordo com uma investigação estatística (GUO et al., 2010) e é dado pela seguinte equação:

$$\gamma_m = \frac{2T_x - T_g}{T_l} \quad (9)$$

De acordo com Du (DU et al., 2007) a taxa crítica de resfriamento (R_c) para a formação vítrea pode ser empiricamente correlacionada com o parâmetro térmico γ_m pela seguinte equação:

$$\log(R_c) = 14,99 - 19,441\gamma_m \quad (10)$$

3. DESENVOLVIMENTO

3.1. Precisão do critério de seleção no sistema Ni-Nb-Zr

3.1.1. Uma breve contextualização

Recentemente o critério de seleção que combina o parâmetro de instabilidade topológica (λ_{min}) e o parâmetro termodinâmico (Δh) foi aplicado no sistema Zr-Ni-Cu e os resultados mostraram uma boa correlação entre os dados teóricos e experimentais de *GFA* (DEO et al., 2013). No presente trabalho, um sistema com nióbio foi escolhido para aplicar o critério de seleção por se tratar de uma pesquisa brasileira e o Brasil possuir as maiores reservas mundiais, além de ser o maior produtor, do elemento como descrito anteriormente (FERNANDES P. JUNIOR; FERREIRA DA ROSA, 2012). Critérios vêm sendo aplicados (WANG; WANG, 2007; SANTOS et al., 2010) e tentativas vêm sendo feitas (CHANG et al., 2007; ZHU et al., 2007) no sistema Ni-Nb-Zr com o objetivo de encontrar composições de liga com altas *GFA*, contudo nenhum deles possui uma boa precisão.

Nesta seção, uma comparação entre os valores relativos das taxas críticas de resfriamento calculado pelo critério de seleção e os relativos valores das taxas críticas de resfriamento empiricamente correlacionadas com o parâmetro térmico γ_m é apresentada. Esta seção também apresenta resultados referentes a compostos intermetálicos desconhecidos e contaminação com oxigênio, ambos não considerados nos cálculos, uma vez que impurezas de oxigênio podem induzir à nucleação heterogênea e drasticamente reduzir a *GFA* (WANG et al., 2002). Assim, a principal proposta desta seção é mostrar que ambos os fatores não considerados nos cálculos podem reduzir drasticamente a precisão do critério de seleção.

A presente seção foi escrita com base no conteúdo do artigo científico publicado durante o desenvolvimento de parte desta pesquisa de doutorado: “*Accuracy of a selection criterion for glass forming ability in the Ni–Nb–Zr system. Journal of Alloys and Compounds*, v. 615, p. S23-S28, Dec 5 2014 (DEO; DE OLIVEIRA, 2014).

3.1.2. Materiais e métodos

Uma linguagem de programação foi utilizada para calcular o critério de seleção para o sistema Ni-Nb-Zr através da Equação 1. A partir dos cálculos, gerou-se um mapa do ternário com o objetivo de tornar mais fácil a identificação de diferentes *GFAs*. A Figura 3 mostra o mapa do critério de seleção que combina o parâmetro de instabilidade topológica (λ_{min}) e o parâmetro termodinâmico (Δh) aplicado no sistema Ni-Nb-Zr. Símbolos nessa figura mostram as ligas experimentais consideradas no presente trabalho.

Figura 3 - Mapa do critério de seleção para o sistema Ni-Nb-Zr, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2014).

Para os cálculos, foram consideradas todas as fases estáveis encontrados em diagramas de fases binários. Nenhuma fase ternária estável foi encontrada em diagramas parciais Ni-Nb-Zr. As fases utilizadas nos cálculos foram: Ni, Nb, Zr, Nb₇Ni₆, NbNi₃, NbNi₈, ZrNi₅, Zr₂Ni₇, ZrNi₃, Zr₈Ni₂₁, Zr₇Ni₁₀, ZrNi e Zr₂Ni (CHEN; DU, 2006; WANG et al., 2007). A Tabela 1 sumariza os raios dos elementos que foram utilizados para calcular o critério λ a partir da Equação 2. A Tabela 1 também indica os valores utilizados de função trabalho (ϕ) e densidade eletrônica (n_{ws}) para o cálculo do parâmetro termodinâmico (Δh) a partir das Equações 5, 6 e 7.

Tabela 1 - Raios atômicos encontrados na literatura para ligas amorfas, funções trabalho e densidades eletrônicas dos elementos, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2014).

Elemento	Raio atômico (nm) (MIRACLE et al., 2003)	Função Trabalho (eV) (HAYNES, 2011)	Densidade eletrônica (e/au³) (HAYNES, 2011)
Ni	0,128	5,195	5,36
Nb	0,146	4,41	4,41
Zr	0,158	4,05	2,8

As amostras foram preparadas por fusão a arco elétrico e subsequente mistura dos pedaços de níquel, nióbio e zircônio com alta pureza, sendo estas: 99,5+ at.%, 99,8 at.% e 99+ at.% respectivamente. Os elementos puros foram pesados em uma balança analítica. Com o objetivo de produzir as amostras, foram utilizados lingotes com massa de 6 g adequados para o preenchimento do molde. Amostras volumosas com espessuras de até 3 mm, como encontrado na literatura (CHEN et al., 2007), foram produzidas com sucesso por fusão e injeção dentro de um molde de cobre com forma de cunha. As amostras foram fundidas em atmosfera de argônio e na presença de *getters* de titânio para a retirada do oxigênio remanescente da câmara.

A natureza amorfa foi caracterizada por difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial exploratória (*DSC*). A partir dos dados das curvas *DSC*, o parâmetro térmico γ_m foi calculado e correlacionado com as taxas críticas de resfriamento para a formação vítrea. Essas taxas críticas de resfriamento foram então comparadas com as taxas críticas de resfriamento fornecidas pelo cálculo do critério de seleção. As composições das ligas foram verificadas por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (*EDS*) de acordo com a norma ASTM E1508. O nível de oxigênio foi quantificado pelo método de fusão em gás inerte de acordo com a norma ASTM E1019-11. Os experimentos de difração de raios-X foram realizados em um difratômetro Rigaku X-ray, utilizando radiação Cu-K α de acordo com a norma ASTM D3906. Experimentos de *DSC* não isotérmicos foram realizados em um analisador Netzsch *DSC* 404 F3 sob atmosfera pura de argônio. As amostras foram aquecidas em um calorímetro sob taxa de aquecimento de 20 K/min a partir da temperatura ambiente até 1400° C. A massa típica das amostras foi de 40 mg. Os experimentos com *DSC* foram utilizados para determinar as temperaturas características de transformação de fases. As análises por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (*EDS*) foram realizadas através de equipamento analítico *EDS* Link acoplado com um microscópio eletrônico de varredura FEI inspect F50 com tensão

de aceleração de 20 kV. O oxigênio presente nas amostras foi quantitativamente determinado por um analisador de oxigênio denominado LECO RO400 que faz uso do método de fusão em gás inerte e detecção por infravermelho do dióxido de carbono envolvido.

3.1.3. Resultados e discussão

As composições químicas das ligas representadas por símbolos na Figura 3 estão sumarizadas na Tabela 2. Microanálises por *EDS* foram utilizadas para determinações químicas globais. Os erros indicados correspondem a um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 2 – Composições químicas reais das ligas, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2014).

	Microanálises químicas por EDS (at, %)	Grupo
liga 1	Ni _{65,2±0,6} Nb _{33,8±1,0} Zr _{1,0±0,7}	1
liga 2	Ni _{63,9±0,8} Nb _{34,2±0,5} Zr _{1,9±0,6}	
liga 3	Ni _{56,4±0,9} Nb _{42,8±0,6} Zr _{0,8±0,5}	
liga 4	Ni _{62,2±0,7} Nb _{33,7±0,8} Zr _{4,1±0,6}	2
liga 5	Ni _{61,6±0,5} Nb _{33,1±0,5} Zr _{5,3±0,9}	
liga 6	Ni _{63,3±0,6} Nb _{33,1±0,7} Zr _{3,6±0,8}	
liga 7	Ni _{55,7±0,7} Nb _{31,0±1,2} Zr _{13,3±0,4}	3
liga 8	Ni _{56,2±0,7} Nb _{31,2±0,5} Zr _{12,6±0,7}	
liga 9	Ni _{54,8±1,1} Nb _{31,1±0,6} Zr _{14,1±0,5}	
liga 10	Ni _{54,8±0,8} Nb _{21,6±0,9} Zr _{23,6±0,7}	4
liga 11	Ni _{53,6±1,2} Nb _{24,1±0,8} Zr _{22,3±0,5}	
liga 12	Ni _{55,1±0,6} Nb _{22,6±1,0} Zr _{22,3±0,6}	

A Figura 4 apresenta padrões de DRX representativos de uma amostra de cada grupo de liga produzida pelo processo de fundição.

Figura 4 - Padrões de XRD das ligas Ni-Nb-Zr produzidas por injeção em molde de cobre, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2014).

A Figura 5 mostra as curvas *DSC* das ligas produzidas pelo processo de fundição.

Figura 5 - Curvas *DSC* das ligas Ni-Nb-Zr produzidas por injeção em molde de cobre, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2014).

Uma amostra de cada liga, apresentada na Tabela 2, foi produzida e analisada por DRX e *DSC*. Resultados similares foram alcançados para ligas do mesmo grupo. As Figuras 6 e 7 mostram os três padrões de DRX e curvas *DSC* do grupo 2. Essas figuras ilustram como o presente estudo é reprodutivo para a obtenção da fase amorfa, contudo há diferenças significativas na quantidade de cristais a partir dos picos apresentados nos padrões de DRX.

Figura 6 - Padrões de DRX do grupo 2, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2014).

Figura 7 – Curvas de *DSC* do grupo 2, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2014).

Os valores do critério de seleção fornecidos pela Equação 1, quantificações de *GFA* fornecidas pelas Equações 9 e 10, bem como a quantidade de oxigênio antes e após a produção das ligas estão apresentadas na Tabela 3. Os erros correspondem a um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 3 - Dados experimentais e teóricos das ligas, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2014).

	$\log(R_c)$ Eq. (1) (± 2)	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$T_l(^{\circ}\text{C})$	γ_m	$\log(R_c)$ Eq. (10) (± 2)	Quantidade de oxigênio (ppm) – antes da produção (± 15)	Quantidade de oxigênio (ppm) – após a produção	Variação da quantidade de oxigênio
liga 1	2	$638,6 \pm 2,9$	$1243,7 \pm 2,4$	$0,513 \pm 0,003$	5	78	78 ± 4	0 ± 19
liga 2	2	$639,9 \pm 2,9$	$1244,6 \pm 2,4$	$0,514 \pm 0,003$	5	89	186 ± 6	97 ± 21
liga 3	0	$644,1 \pm 2,9$	$1240,0 \pm 2,4$	$0,519 \pm 0,003$	5	85	81 ± 7	-5 ± 22
liga 4	1	$623,0 \pm 0,5$	$1188,0 \pm 4,1$	$0,524 \pm 0,001$	5	112	250 ± 3	138 ± 18
liga 5	1	$622,7 \pm 0,5$	$1190,9 \pm 4,1$	$0,523 \pm 0,001$	5	125	181 ± 5	56 ± 20
liga 6	2	$622,0 \pm 0,5$	$1182,9 \pm 4,1$	$0,526 \pm 0,001$	5	106	124 ± 8	18 ± 23
liga 7	0	$580,9 \pm 1,0$	$1197,0 \pm 4,0$	$0,485 \pm 0,002$	6	210	225 ± 7	15 ± 22
liga 8	0	$581,3 \pm 1,0$	$1189,8 \pm 4,0$	$0,489 \pm 0,002$	6	203	334 ± 4	131 ± 19
liga 9	0	$579,4 \pm 1,0$	$1190,5 \pm 4,0$	$0,487 \pm 0,002$	6	219	247 ± 4	28 ± 19
liga 10	0	$539,5 \pm 1,6$	$1140,1 \pm 1,0$	$0,473 \pm 0,002$	6	313	461 ± 5	148 ± 20
liga 11	0	$542,7 \pm 1,6$	$1140,0 \pm 1,0$	$0,476 \pm 0,002$	6	302	424 ± 8	122 ± 23
liga 12	0	$541,6 \pm 1,6$	$1138,3 \pm 1,0$	$0,476 \pm 0,002$	6	300	307 ± 7	7 ± 22

As quantidades de oxigênio antes da produção das ligas, também apresentadas na Tabela 3, foram calculadas a partir das estequiometrias das ligas, listadas na Tabela 2, e as quantidades de oxigênio dos elementos puros determinadas previamente. As quantidades de oxigênio em ppm dos elementos puros foram 33 ± 4 , 135 ± 6 e 1128 ± 5 para Ni, Nb e Zr respectivamente. As reais taxas críticas de resfriamento para formação vítrea não foram mensuradas nesse trabalho. Com o objetivo de avaliar a precisão do critério de seleção, os valores relativos das taxas críticas de resfriamento calculadas de acordo com o critério foram comparados com os valores das taxas críticas de resfriamento fornecidas pelo parâmetro térmico γ_m .

A Figura 8 mostra uma comparação de todos os valores relativos das taxas críticas de resfriamento para a formação vítrea de acordo com o critério de seleção e de acordo com o parâmetro térmico γ_m .

Figura 8 - Correlação entre as taxas críticas de resfriamento para formação vítrea calculadas de acordo com o critério de seleção e as taxas críticas de resfriamento fornecidas pelo parâmetro γ_m , adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2014).

A Figura 9 mostra a correlação linear entre as quantidades de zircônio e oxigênio nas ligas. A tendência entre esses elementos é indicada no gráfico sendo o coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,772.

Figura 9 - Correlação linear entre as quantidades de zircônio e oxigênio nas ligas, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2014).

A Tabela 2 mostra que as ligas utilizadas no presente estudo podem ser divididas em quatro grupos de acordo com suas estequiometrias. Os grupos 1, 2, 3 e 4 são as ligas com porcentagem atômica de zircônio em torno de 1, 5, 13 e 23 respectivamente. Pode-se perceber visualmente através da Figura 4 o aumento da cristalinidade das ligas e consequentemente a diminuição da *GFA* com o aumento da porcentagem de zircônio nas ligas. O padrão de DRX da liga 1 contém uma ampla banda de espalhamento característico da fase amorfa apesar de alguns pequenos picos cristalinos. Por outro lado, os intensos picos no padrão de DRX da liga 10 indica que essa amostra é principalmente cristalina. Nas amostras intermediárias, as ligas 4 e 7, o grau de cristalinidade diminui gradualmente com a quantidade de zircônio. Os padrões de DRX foram comparados com vários bancos de dados e trabalhos anteriores, porém apenas a fase cúbica Zr_2Ni foi supostamente identificada, de acordo com Wang (WANG et al., 2002). Os picos cristalinos não identificados foram nomeados como compostos desconhecidos.

As curvas de DSC, apresentadas na Figura 7, mostram pelo menos um evento exotérmico característico do processo de cristalização. A temperatura do primeiro evento exotérmico é denominada temperatura de cristalização (T_x). As curvas de DSC também exibem um evento endotérmico característico do processo de fusão. A temperatura do final do evento endotérmico é nomeada temperatura *liquidus* (T_l). Nenhum evento endotérmico característico de transição vítrea (T_g) foi detectado a uma taxa de aquecimento de 20 K/s. As curvas de DSC concordam muito bem com os resultados de difração de raios-X.

Da Equação 9 o parâmetro térmico γ_m foi calculado com o objetivo de avaliar a *GFA* das ligas previstas pelo critério de seleção. Sheng Guo (GUO et al., 2010) baseado em considerações estatísticas investigou esse parâmetro térmico, e concluiu que este é o melhor critério para quantificação de *GFA* em vidros metálicos. Nenhuma curva de DSC apresentada na Figura 7 exibe um sinal de transição vítrea claro, T_g , desta maneira, para o cálculo do parâmetro térmico γ_m , foi considerado como coincidindo com T_x . De acordo com Perepezko (PEREPEZKO, 2004), ao reaquecer uma amostra com cristalitos pré-existentes, denominados núcleos congelados, desencadeia-se uma cristalização rápida devido ao desenvolvimento dos clusters dos núcleos congelados bem como uma nucleação adicional acontece devido à mobilidade atômica em torno de T_g que, nesse caso, coincide com T_x .

Os valores negativos para as variações nas quantidades de oxigênio, considerando a faixa de erro, observado na Tabela 3, indicam que a contaminação por oxigênio foi menor do que o esperado. Por outro lado, valores positivos indicam que durante a produção das ligas, elas foram contaminadas por oxigênio. Contudo, é experimentalmente observado, de acordo com a Tabela 3, não mais que em torno de 160 ppm de oxigênio adicionado sistematicamente às ligas durante a produção. Ainda na Tabela 3, percebe-se claramente que não há variações significativas nos valores de *GFA* fornecidos pelo parâmetro térmico γ_m para ligas do mesmo grupo. Os valores das taxas críticas de resfriamento para formação vítrea foram estimados a partir do parâmetro γ_m através da Equação 10. Assim, para os grupos de ligas 1, 2, 3 e 4 a variação de oxigênio de 78 a 186 ppm, 124 a 250 ppm, 225 a 334 ppm e 307 a 461 ppm, respectivamente, não influenciam significativamente a *GFA* das ligas.

Apesar de doze ligas serem consideradas no presente estudo, apenas quatro pontos podem ser vistos na Figura 8, pois a maioria deles está sobreposta. Na Tabela 3 observam-se claramente dois valores para taxas críticas de resfriamento fornecidas pelo parâmetro térmico γ_m e três valores para as taxas críticas de resfriamento de acordo com o critério de seleção. Embora o número de pontos experimentais seja pequeno, observa-se na Figura 8 que não há

correlação entre o critério de seleção e o parâmetro utilizado para avaliá-lo no presente estudo. Apesar dos valores das taxas críticas de resfriamento fornecidas pelo parâmetro γ_m serem aproximadamente os mesmos para todas as ligas, a Figura 4 claramente mostra amostras com uma grande quantidade de fase vítrea e amostras com uma pequena quantidade de fase vítrea. Deste modo, existe uma grande variação de *GFA* e taxas críticas de resfriamento reais para a formação vítrea nas ligas estudadas, contudo isso não é precisamente avaliado pelo parâmetro térmico γ_m . Estes resultados sugerem uma correlação empírica pobre entre o parâmetro térmico γ_m e o sistema Ni-Nb-Zr ou uma alta influência de fatores externos não considerados nos cálculos do critério de seleção.

Embora o parâmetro térmico γ_m seja o melhor critério para a quantificação de *GFA* em vidros metálicos (GUO et al., 2010), para o sistema estudado, a correlação empírica com R_c pode ser pobre. De acordo com Senkov (SENKOV, 2007) as correlações empíricas entre os parâmetros térmicos e R_c podem se correlacionarem muito bem com a *GFA* de algumas ligas, contudo a correlação pode ser pobre para outros sistemas de ligas. Não existem também respostas claras sobre quais fatores físicos essas correlações estão baseadas. Os fatores externos ou extrínsecos que influenciam a *GFA* levam em conta nucleações heterogêneas como uma potente fonte para a diminuição da *GFA* durante a solidificação. Fatores extrínsecos importantes e possíveis fontes de nucleação heterogênea incluem: irregularidades do molde, limpeza durante a fusão, temperatura da superfície do molde, condutividade térmica do molde, temperatura de fusão, pressão de fusão, turbulência do metal líquido durante a injeção do metal líquido no molde, o grau de superaquecimento do metal líquido bem como inclusões ou impurezas dissolvidas na fusão (LOUZGUINE-LUZGIN et al., 2008). Vidros metálicos com alta *GFA* podem ser significativamente limitados por fatores extrínsecos que deveriam ser levados em consideração para a predição da real *GFA* das ligas. Esses fatores não são tipicamente reportados na literatura, e alguns deles são difíceis para quantificar e controlar experimentalmente. A combinação desses fatores pode reduzir drasticamente a *GFA* dos vidros metálicos, assim eles são os principais responsáveis pela baixa produtividade dos *BMGs* encontrados na literatura (LOUZGUINE-LUZGIN et al., 2008). A influência desses fatores não é bem conhecida, contudo no presente estudo, o oxigênio foi quantificado nas ligas.

Outro fator responsável pela baixa precisão do critério de seleção no sistema Ni-Nb-Zr são os compostos intermetálicos desconhecidos. Vale a pena mencionar que o oxigênio e os compostos intermetálicos desconhecidos, ambos não foram considerados nos cálculos. Uma

discussão sobre ambos os fatores na *GFA* é dado abaixo. A *GFA* das ligas com composições químicas muito similares não foram influenciadas por contaminação com oxigênio nas faixas descritas previamente. A partir dos resultados, é impossível comparar a influência da contaminação com oxigênio em ligas com composições químicas diferentes, uma vez que níveis de oxigênio acima de 250 ppm em ligas a base de zircônio ou em ligas com grande quantidade da substância podem ter a *GFA* significativamente afetada bem como a cristalização e a microestrutura (WANG et al., 2002). De acordo com o critério, como mostra a Figura 3 e a Tabela 3, ligas com grande quantidade de zircônio deveriam ter as melhores *GFAs*. Nos resultados de DRX apresentados na Figura 4, pode-se ver que a *GFA* diminui com a quantidade de zircônio nas ligas. De acordo com o critério de seleção, esperava-se um comportamento apostro.

A Figura 9 mostra claramente que a contaminação por oxigênio aumenta drasticamente com a quantidade de zircônio nas ligas. De acordo com a literatura (ALTOUNIAN et al., 1987) o oxigênio pode desencadear a nucleação da fase Zr_2Ni cúbica, que supostamente foi indexada por DRX como mostra a Figura 4. A fase Zr_2Ni cúbica com grupo espacial $Fd3m$ muitas vezes é mencionada na literatura como Zr_2Ni metaestável uma vez que sua forma estável encontrada no diagrama de fase binário Ni-Zr é tetragonal com grupo espacial $I4/mcm$ (KIRKPATRICK et al., 1962). Esta fase metaestável com estrutura do tipo Zr_2Ni é normalmente estabilizada com a presença de pequenas quantidades de oxigênio intersticial (MACKAY et al., 1994) e é observada durante a cristalização de muitas ligas amorfas (DAMONTE et al., 1992). Kaufman e Shull (KAUFMAN; SHULL, 1986) investigaram a estrutura de um óxido muito similar ao óxido Zr_4Ni_2O e constataram que o grupo espacial desta fase é $Fd3m$, em boa concordância com uma investigação prévia de Mueller e Knott (MUELLER; KNOTT, 1963). Os óxidos formados em ligas com consideráveis quantidades de zircônio e níquel são na sua maior parte a fase Zr_4Ni_2O , que possui quase que a mesma estrutura da fase Zr_2Ni metaestável (MUELLER; KNOTT, 1963).

Desta forma, a suposta identificação da fase Zr_2Ni cúbica por DRX como mostra a Figura 4, sugere a formação do óxido Zr_4Ni_2O . Tomando como hipótese a formação do óxido Zr_4Ni_2O , este pode atuar como sítio nucleante para a cristalização de outras fases, como os compostos intermetálicos desconhecidos também apresentados na Figura 4. A precipitação da fase Zr_4Ni_2O durante o resfriamento é um fator limitante para a formação vítrea, sendo esta uma das principais razões pela quais a *GFA* de vidros metálicos de ligas a base de zircônio ou vidros metálicos com uma grande quantidade de zircônio são bastante sensíveis ao oxigênio.

O efeito do oxigênio na cristalização no sistema estudado é altamente relevante para o entendimento da ausência de correlação entre as taxas críticas de resfriamento calculadas de acordo com o critério e as taxas críticas de resfriamento estimadas pelo parâmetro térmico γ_m , contudo a contaminação com oxigênio não é o único fator possivelmente responsável pela discrepância. Compostos intermetálicos desconhecidos como os apresentados na Figura 4, e não considerados nos cálculos, poderiam afetar drasticamente a precisão do critério de seleção uma vez que a presença de fases no ternário mudam drasticamente o mapa λ_{min} . Desta forma, o presente estudo sugere que a precisão do critério de seleção é significativamente afetada no sistema Ni-Nb-Zr com o aumento da quantidade de zircônio e também devido à falta de informações sobre fases que competem contra a formação vítrea.

3.1.4. Conclusões

Os resultados mostram que há uma ausência de correlação entre as taxas críticas de resfriamento para formação vítrea calculada a partir do critério de seleção e as taxas críticas de resfriamento fornecidas pelo parâmetro térmico γ_m utilizado para avaliar a *GFA* das composições de liga investigadas do sistema Ni-Nb-Zr.

Sendo assim, duas hipóteses foram consideradas na tentativa de explicar a presença de tal discrepância. A primeira hipótese considerou o efeito do oxigênio na cristalização devido ao aumento da porcentagem de zircônio. A segunda hipótese levou em conta a possível formação de compostos intermetálicos desconhecidos que não foram considerados nos cálculos e que poderiam mudar drasticamente o mapa de instabilidade topológica mínima e consequentemente o processo de seleção. A consideração de tais hipóteses se deu devido à possível identificação de uma fase Zr_4Ni_2O por difração de raios-X. A presença de oxigênio poderia desencadear a nucleação desta fase que por sua vez poderia atuar como sítio nucleante para a cristalização de outras fases, como as fases desconhecidas também identificadas pela difração de raios-X.

A presente seção abriu a possibilidade para análises estruturais e microestruturais mais detalhadas por técnicas de caracterização mais avançadas com o objetivo de melhor entender tal discrepância uma vez que apenas análises por difração de raios-X e *DSC* não foram suficientes para se obter nenhuma afirmação conclusiva.

3.2. Fases cristalinas caracterizadas em ligas Ni-Nb-Zr solidificadas rapidamente

3.2.1. Uma breve contextualização

Para se fazer o melhor uso dos vidros metálicos do sistema Ni-Nb-Zr, torna-se uma boa prática projetar as composições mais favoráveis para formação vítrea, contudo é necessário o entendimento das fases cristalinas que competem contra a formação vítrea em cada estequiometria analisada. Tentativas vêm sendo feitas com o objetivo de entender e melhorar a *GFA* do sistema ternário Ni-Nb-Zr, contudo uma quantidade limitada de trabalhos está sendo feitos com relação às fases cristalinas nestas ligas.

As versões mais recentes dos diagramas de fases binários Ni-Nb, Nb-Zr e Ni-Zr foram reportadas por Tokunaga e colaboradores (TOKUNAGA et al., 2007). O diagrama de fases Ni-Nb possui duas fases intermediárias, Nb₇Ni₆ e NbNi₃ como também duas soluções sólidas sendo uma cúbica de corpo centrada rica em nióbio e a outra cúbica de face centrada rica em níquel. No diagrama de fases Nb-Zr existe a presença de duas soluções sólidas: a primeira se trata de uma fase cúbica de corpo centrado rica em nióbio e a outra se trata de uma fase hexagonal compacta rica em zircônio. O sistema binário Ni-Zr possui um diagrama de fases relativamente complexo com oito fases intermediárias: ZrNi₅, Zr₂Ni₇, ZrNi₃, Zr₈Ni₂₁, Zr₇Ni₁₀, Zr₉Ni₁₁, NiZr, e NiZr₂. Apenas uma limitada quantia de trabalhos foi feita no sistema ternário Nb-Ni-Zr. As versões mais recentes das seções isotérmicas do sistema ternário Nb-Ni-Zr a 500°C e 800°C também foram reportadas por Tokunaga e colaboradores sobre toda a faixa de composição (TOKUNAGA et al., 2007), contudo não existem dados sobre compostos ternários na literatura. Utilizando parâmetros termodinâmicos, Tokunaga e colaboradores também calcularam o diagrama de projeção *liquidus* do sistema Nb-Ni-Zr juntamente com dez tipos de reações invariantes eutéticas e peritéticas (TOKUNAGA et al., 2007).

Na presente seção, quatro composições de liga solidificadas rapidamente presentes na Tabela 2 foram selecionadas para uma investigação sobre as fases cristalinas que competem contra a formação vítrea (DEO; DE OLIVEIRA, 2014). As fases cristalinas foram caracterizadas em cada composição química específica. As estequiometrias das ligas estudadas foram as seguintes: Ni_{65,2}Nb_{33,8}Zr_{1,0}, Ni_{61,6}Nb_{33,1}Zr_{5,3}, Ni_{54,8}Nb_{31,1}Zr_{14,1} e Ni_{54,8}Nb_{21,6}Zr_{23,6}. A principal proposta deste trabalho foi investigar as fases cristalinas que competem contra a formação vítrea nestas ligas com o objetivo de compará-las com dados da literatura. Os diagramas de fases também foram utilizados como guias para o melhor entendimento do comportamento de cristalização das fases encontradas experimentalmente em cada liga analisada.

3.2.2. Materiais e métodos

Os pedaços puros dos elementos foram misturados por fusão a arco elétrico e as amostras foram produzidas por fusão e injeção dentro de um molde de cobre com forma de cunha como descrito na Seção 3.1.2. Nesta seção as partes mais espessas das amostras em forma de cunha foram analisadas com o objetivo de caracterizar as fases cristalinas mais próximas do equilíbrio que competem contra a formação vítrea. Nas partes mais espessas das amostras em forma de cunha, as taxas de resfriamento durante o processo de solidificação são mais baixas do que as taxas de resfriamento nas regiões com menores espessuras, assim a possibilidade de obtenção das fases cristalinas no equilíbrio ou próximas do equilíbrio é maior. As espessuras de todas as amostras analisadas foram acima de 3 mm e de acordo com Tang e colaboradores a taxa crítica de resfriamento para essa espessura é em torno de 250 K/s (WEI-HUA et al., 2004).

As superfícies das amostras foram inicialmente lixadas com lixas de carvão de silício de 600, 800, e 1200 *mesh* seguidas pelo polimento com partículas de alumina de 15 μm , 5 μm , 1 μm , 0,3 μm e 0,05 μm em tecidos Leco Imperial. Um novo tecido foi utilizado em cada passo por causa dos diferentes tamanhos das partículas de alumina. As amostras polidas foram coladas em suportes de alumínio com fita de carbono condutiva para análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As amostras para microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram preparadas em seção transversal com um microscópio eletrônico de varredura modelo FEI Co. Quanta 600, Eindhoven, Netherlands acoplado com um feixe focado de íons (FIB) através da técnica denominada “*lift-out*” (GIANNUZZI et al., 1997). Um breve resumo desta técnica é descrito aqui. O procedimento de seccionamento primeiramente envolve revestir por evaporação e deposição a amostra com uma linha de platina para proteger a superfície de interesse do subsequente dano durante a preparação da amostra para microscopia de transmissão. As dimensões típicas das linhas de platina foram de aproximadamente 5 μm de largura por 20 μm de comprimento e 1 μm de altura. O feixe focado de íons de Ga^+ foi utilizado para vaporizar (ablação) o entorno da linha de platina e cortar a lâmina da região desejada das amostras volumosas. As dimensões típicas das lâminas foram de aproximadamente 5 μm de largura por 20 μm de comprimento e 1 μm de espessura. Uma haste cerâmica ligada a um braço hidráulico micro manipulador foi utilizada para extrair a amostra para microscopia eletrônica de transmissão do material volumoso e posicioná-la em uma grade de cobre padrão. A corrente do feixe foi reduzida e a ablação foi realizada em lados alternados da amostra com o

objetivo de reduzir a espessura. Continuou-se a fusão até que a lâmina tivesse uma espessura menor ou igual a 100 nm.

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada em um microscópio eletrônico de transmissão Phillips CM12 com fonte de tungstênio e com tensão de aceleração de 120 kV acoplado com um detector para microanálises químicas por espectrometria por dispersão de energia de raios-X (*EDS*). As características microestruturas das ligas investigadas foram determinadas através da utilização de difração de elétrons em áreas selecionadas (*SAED*), imagens de campo claro e análises de *EDS*. A partir dos parâmetros de células unitárias encontrados na literatura e utilizando uma planilha Microsoft Excel com um *script* adequado, as distâncias e os ângulos interplanares foram calculados para todas as fases estáveis estabelecidas nos diagramas de fases. Quando as distâncias e os ângulos interplanares determinados experimentalmente correspondiam com os cálculos, os padrões de difração eram simulados em um software de simulação de difração denominado JEMS ao longo de vários eixos de zona para cada fase e comparados com os padrões experimentais. A licença para o uso deste software pode ser adquirida através do seguinte website:

<http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html> (acesso em 15/10/2015).

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio modelo FEI Quanta 600i com fonte de tungstênio com detector *EDS* acoplado. As observações foram feitas nas amostras polidas. As imagens a partir dos elétrons retroespalhados (*BSE*) e análises *EDS* foram utilizadas para caracterização microestrutural e microanálises químicas respectivamente. As amostras volumosas foram moídas com um almofariz e pililo de aço. As análises de difração de raios-X das amostras em pó foram realizadas em um difratômetro Phillips X'pert diffractometer operando a 45 kV e 40 mA e utilizando radiação Cu-K α (1.5418 Å). As varreduras 2-teta foram realizadas de 20 a 70 graus. Os picos de difração foram analisados e comparados aos arquivos do banco de dados JCPDS. A difração de raios-X foi utilizada para confirmar as identidades das fases identificadas previamente por difração de elétrons em áreas selecionadas por microscopia eletrônica de transmissão.

A identificação de diferentes fases em ligas policristalinas, a partir dos dados de difração de raios-X, é geralmente sujeita a grandes incertezas. Isto é devido à sobreposição severa dos picos de difração e relativamente baixa simetria dos cristais, assim o uso de uma técnica complementar é necessária. Difração de elétrons em áreas selecionadas por microscopia eletrônica de transmissão, como uma técnica complementar à difração de raios-X em análises estruturais dos materiais policristalinos, é uma ferramenta bastante valiosa,

permitindo um aumento da capacidade de determinação das diferentes fases cristalinas que podem estar presentes.

3.2.3. Resultados e discussão

Os padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas foram coletados das amostras com o microscópio eletrônico de transmissão. A Figura 10 fornece oito típicos padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas gravados ao longo das diferentes fases presentes nas amostras analisadas.

Liga $\text{Ni}_{65,2}\text{Nb}_{33,8}\text{Zr}_{1,0}$

Liga $\text{Ni}_{61,6}\text{Nb}_{33,1}\text{Zr}_{5,3}$

Liga $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{31,1}\text{Zr}_{14,1}$

Liga $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{21,6}\text{Zr}_{23,6}$

Figura 10 - Padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas (a) do eixo de zona $[102]$ da fase Ni_3Nb ; (b) do eixo de zona $[100]$ da fase Nb_7Ni_6 ; (c) do eixo de zona $[010]$ da fase $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$; (d) do eixo de zona $[\bar{1}01]$ da fase $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$; (e) do eixo de zona $[112]$ da fase Nb_7Ni_6 ; (f) do eixo de zona $[201]$ da fase $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$; (g) do eixo de zona $[111]$ da fase Nb ; e (h) do eixo de zona $[301]$ da fase $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$.

Tais padrões, na Figura 10, foram coletados em vários grãos inclinando as amostras em ângulos correspondentes aos eixos de zonas desejados, seguindo os mapas das linhas de Kikuchi. Estes padrões coincidem muito bem com algumas fases cristalinas conhecidas dos sistemas binários Ni-Nb e Ni-Zr. As informações cristalográficas dessas fases conhecidas encontradas na literatura são as seguintes: Os padrões (a) e (b) são da liga $\text{Ni}_{65,2}\text{Nb}_{33,8}\text{Zr}_{1,0}$ e estão indexados como sendo as fases Ni_3Nb e Nb_7Ni_6 ao longo dos eixos de zona $[102]$ e $[100]$, respectivamente. A primeira fase, Ni_3Nb possui uma célula unitária ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 5,114 \text{ \AA}$, $b = 4,244 \text{ \AA}$, $c = 4,530 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e grupo espacial $\text{PmmnS}(59)$ (FANG et al., 1992). A segunda fase, Nb_7Ni_6 possui uma célula unitária trigonal com parâmetros de rede $a = b = 4,893 \text{ \AA}$, $c = 26,640 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ e grupo espacial $\text{R-3mH}(166)$ (NASH; NASH, 1986). Os padrões (c) e (d) são da liga $\text{Ni}_{61,6}\text{Nb}_{33,1}\text{Zr}_{5,3}$ e estão indexados de acordo com as fases $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ e $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ ao longo dos eixos de zona $[010]$ e $[\bar{1}01]$ respectivamente. A primeira fase, $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ possui uma célula unitária ortorrômbica com parâmetros de rede $a = 9,216 \text{ \AA}$, $b = 9,154 \text{ \AA}$, $c = 12,385 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e grupo espacial $\text{Aba2}(41)$ (GLIMOIS et al., 1981). A segunda fase, $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ possui uma célula unitária triclinica com parâmetros de rede $a = 6,476 \text{ \AA}$, $b = 8,064 \text{ \AA}$, $c = 8,594 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 75,2^\circ$ e $\beta = 68,1^\circ$ e grupo espacial $\text{P-1}(2)$ (JOUBERT et al., 1998). Os padrões (e) e (f) são da liga $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{31,1}\text{Zr}_{14,1}$ e estão indexados de acordo com as fases Nb_7Ni_6 e $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ ao longo dos eixos de zona $[112]$ e $[201]$ respectivamente. A primeira fase, Nb_7Ni_6 possui a mesma célula cristalina, parâmetros de rede e grupo especial da fase indexada no padrão (b). A segunda fase, $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ também possui a mesma célula cristalina, parâmetros de rede e grupo espacial da fase indexada no padrão (d). Os padrões (g) e (h) são da liga $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{21,6}\text{Zr}_{23,6}$ e estão indexados de acordo com as fases Nb e $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ ao longo dos eixos de zona $[111]$ e $[301]$ respectivamente. A primeira fase, Nb possui célula cúbica de corpo centrado com parâmetros de rede $a = b = c = 3,378 \text{ \AA}$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e grupo espacial $\text{Im-3m}(229)$ (SRIVASTAVA et al., 2011). A segunda fase $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ possui a mesma célula cristalina, parâmetros de rede e grupo especial da fase indexada nos padrões (d) e (f). Os padrões de difração de elétrons foram obtidos ao longo de vários eixos de zona para cada fase. Algumas mudanças nos valores dos parâmetros de rede foram observadas nas fases Ni_3Nb , Ni_{21}Zr , Ni_{10}Zr e Nb quando comparadas com dados da literatura e uma discussão sobre essas mudanças é dada abaixo. A Figura 11 ilustra três diferentes eixos de zona para a fase de Nb metálico presente na liga $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{21,6}\text{Zr}_{23,6}$.

Figura 11 - Padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas dos eixos de zona (a) [111]; (b) [101]; e (c) [001] da fase Nb encontrados na liga $\text{Ni}_{65,2}\text{Nb}_{33,8}\text{Zr}_{1,0}$.

A Figura 12 apresenta imagens típicas de microscopia eletrônica de varredura a partir dos elétrons retroespalhados de regiões interfaciais entre as fases previamente indexadas pelos padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas. A Figura 12(a) mostra a microestrutura da liga $\text{Ni}_{65,2}\text{Nb}_{33,8}\text{Zr}_{1,0}$ que consiste de uma fase em tom cinza em forma acicular cercada por uma fase mais clara também com formato acicular e um eutético composto por essas duas fases. As composições destas fases são mostradas na Tabela 4.

Figura 12 - Microestruturas vistas em imagens de microscopia eletrônica de varredura a partir de elétrons retroespalhados para as ligas (a) $\text{Ni}_{65,2}\text{Nb}_{33,8}\text{Zr}_{1,0}$, (b) $\text{Ni}_{61,6}\text{Nb}_{33,1}\text{Zr}_{5,3}$, (c) $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{31,1}\text{Zr}_{14,1}$ e (d) $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{21,6}\text{Zr}_{23,6}$.

Tabela 4 - Composições das fases (at.%) determinadas em todas as ligas analisadas por EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

liga Ni _{65,2} Nb _{33,8} Zr _{1,0}			
Microconstituente	Ni	Nb	Zr
acicular cinza ~Ni ₃ Nb	70,9 ± 1,3	27,8 ± 2,2	1,3 ± 0,5
acicular mais claro ~Nb ₇ Ni ₆	48,9 ± 2,3	51,1 ± 1,2	Não detectado
eutético (global) ~Ni ₃ Nb + ~Nb ₇ Ni ₆	64,8 ± 1,4	34,0 ± 2,1	1,2 ± 0,6
liga Ni _{61,6} Nb _{33,1} Zr _{5,3}			
Microconstituente	Ni	Nb	Zr
eutético (global) ~Ni ₁₀ Zr ₇ + ~Ni ₂₁ Zr ₈	62,4 ± 1,0	31,3 ± 1,3	6,3 ± 1,1
liga Ni _{54,8} Nb _{31,1} Zr _{14,1}			
Microconstituente	Ni	Nb	Zr
acicular mais claro ~Nb ₇ Ni ₆	48,7 ± 0,9	51,3 ± 1,1	não detectado
acicular cinza ~Ni ₁₀ Zr ₇	59,6 ± 0,9	não detectado	40,4 ± 1,4
eutético (global) ~Nb ₇ Ni ₆ + Ni ₁₀ Zr ₇	56,8 ± 1,4	29,8 ± 2,1	13,4 ± 1,6
liga Ni _{54,8} Nb _{21,6} Zr _{23,6}			
Microconstituente	Ni	Nb	Zr
acicular mais claro ~β-Nb	19,5 ± 2,0	80,5 ± 0,6	não detectado
acicular cinza ~Ni ₁₀ Zr ₇	63,1 ± 0,9	não detectado	36,9 ± 0,9
eutético (global) ~β-Nb + Ni ₁₀ Zr ₇	53,8 ± 0,8	20,8 ± 1,1	25,4 ± 1,0

Ainda na Figura 12(a), a fase acicular cinza foi identificada como ~Ni₃Nb e as agulhas mais claras como ~Nb₇Ni₆. Os padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas confirmam as identidades destas fases, como também os padrões de difração de raios-X como mostrado nas Figuras 10 e 13 respectivamente. O padrão de difração de raios-X da liga Ni_{65,2}Nb_{33,8}Zr_{1,0} pôde ser indexado considerando-se uma mistura das fases ortorrômica (arquivo JCPDS número 03-065-2589) e trigonal (arquivo JCPDS número 04-004-3644). A

solidificação se inicia com as agulhas Ni_3Nb como a fase primária, seguida pela reação eutética produzindo Ni_3Nb e Nb_7Ni_6 .

Figura 13 – Padrões de difração de raios-X das amostras em pó para todas as ligas analisadas com as fases cristalinas indexadas.

O diagrama de fases Ni-Nb calculado de acordo com Tokunaga e colaboradores é mostrado na Figura 14 (TOKUNAGA et al., 2007). A linha pontilhada no diagrama de fases Ni-Nb denota uma composição de liga binária próxima da composição ternária investigada.

Figura 14 - Diagrama de fases calculado para o sistema Ni-Nb com uma composição de liga próxima da liga ternária investigada, adaptado de (TOKUNAGA et al., 2007).

Os resultados foram comparados com o diagrama de fases Ni-Nb e uma boa concordância pôde ser observada, uma vez que as fases em equilíbrio $\text{Ni}_3\text{Nb} + \text{Ni}_6\text{Nb}_7$ são esperadas para a composição de liga investigada, considerando que o Zr esteja totalmente dissolvido nessas fases. De acordo com Tokunaga e colaboradores, a solubilidade do zircônio na fase Ni_3Nb pode atingir aproximadamente 15 at.%, e por esta razão nenhuma fase cristalina com zircônio foi encontrada na liga investigada (TOKUNAGA et al., 2007). A evidência experimental da solubilidade de zircônio na fase Ni_3Nb foi detectada por análises *EDS* como também pelas mudanças nos parâmetros de rede determinadas a partir dos padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas como mostrados nas Tabelas 4 e 5 respectivamente.

Tabela 5 – Fases com mudanças nos parâmetros de rede e volumes de célula.

liga	fase	Parâmetros de rede calculados (Å°)			Volume de célula calculado (Å°³)	Parâmetros de rede encontrados na literatura (Å°)			Volumes de célula encontrados na literatura (Å°³)
		a	b	c		a	b	c	
Ni _{65,2} Nb _{33,8} Zr _{1,0}	Ni ₃ Nb	5,211	4,354	4,634	105,139	5,114	4,244	4,530	98,318
	Ni ₂₁ Zr ₈	6,006	7,479	7,970	390,174	6,476	8,064	8,594	396,128
	Ni ₁₀ Zr ₇	8,812	8,753	11,385	878,141	9,216	9,154	12,385	1044,839
Ni _{54,8} Nb _{21,6} Zr _{23,6}	Nb	3,301	3,301	3,301	35,970	3,378	3,378	3,378	38,546

Como mostrado na Tabela 5, a fase Ni₃Nb possui volume de célula e parâmetros de redes calculados a partir dos padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas maiores do que os mesmos dados encontrados na literatura. Estes aumentos no volume de célula e nos parâmetros de rede são esperados porque o átomo de zircônio possui raio maior do que os átomos de nióbio e níquel. Mudanças não significativas no volume de célula unitária e nos parâmetros de rede da fase Ni₆Nb₇ foram observadas, indicando assim a ausência, ou solubilidade muito pequena de zircônio nesta fase.

A Figura 12(b) mostra uma imagem obtida a partir dos elétrons retroespalhados no microscópio eletrônico de varredura da liga Ni_{61,6}Nb_{33,1}Zr_{5,3} com ausência de contraste entre fases. Apesar da ausência de contraste, como mostra a Figura 12 (b), as fases Ni₁₀Zr₇ e Ni₂₁Zr₈ estão presentes nesta liga como mostram as Figuras 10 e 13. O padrão de difração de raios-X da liga Ni_{61,6}Nb_{33,1}Zr_{5,3} pôde ser indexado como uma mistura das fases ortorrômbica (arquivo JCPDS número 00-047-1027) e triclinica (arquivo JCPDS número 04-002-9932). A composição global de uma área com ausência de contraste, porém com a presença das duas fases, é mostrado na Tabela 4. A identificação das diferentes morfologias das fases presentes na liga Ni_{61,6}Nb_{33,1}Zr_{5,3}, a partir da imagem obtida com elétrons retroespalhados, não foi possível devido à ausência de contraste, assim, a utilização de um outra técnica foi necessária com o intuito de visualizar tais morfologias. A imagem de campo claro no microscópio eletrônico de transmissão foi utilizada e a interface entre as duas fases cristalinas presentes na liga Ni_{61,6}Nb_{33,1}Zr_{5,3} foi visualizada. A Figura 15 mostra a imagem de campo claro com contraste de difração de uma região contendo as fases Ni₁₀Zr₇ e Ni₂₁Zr₈.

Figura 15 - Imagem de campo claro obtida no microscópio eletrônico de transmissão com contraste de difração entre fases para a liga $\text{Ni}_{61,6}\text{Nb}_{33,1}\text{Zr}_{5,3}$ (at.%).

As dendritas cinzas foram identificadas como $\sim \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ e a matriz cinza como $\sim \text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$. Os padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas confirmam as identidades destas fases como também o padrão de difração de raios-X mostrado nas Figuras 15 e 4 respectivamente. As composições destas fases são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Composições (at.%) das fases presentes na liga $\text{Ni}_{61,6}\text{Nb}_{33,1}\text{Zr}_{5,3}$ determinadas por EDS acoplado ao microscópio eletrônico de transmissão.

Fase	Ni	Nb	Zr
Dendritas cinzas $\sim \text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$	$69,7 \pm 0,7$	$25,0 \pm 1,5$	$5,4 \pm 3,5$
Matriz cinza $\sim \text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$	$53,9 \pm 0,4$	$41,0 \pm 0,6$	$5,1 \pm 2,1$

A combinação dos dados de microanálise química a partir do *EDS* acoplado ao microscópio de transmissão e as mudanças nos parâmetros de rede determinados a partir dos padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas, como mostrados nas Tabelas 6 e 5 respectivamente, sugerem solubilidade do nióbio nas fases $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ e $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$. Outra evidência experimental de solubilidade sólida do nióbio na fase $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ são as mudanças dos picos no padrão de difração de raios-X facilmente vistas na Figura 13 para esta fase, na liga $\text{Ni}_{61,6}\text{Nb}_{33,1}\text{Zr}_{5,3}$, quando comparada com os picos para a mesma fase também presente nas ligas $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{31,1}\text{Zr}_{14,1}$ e $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{21,6}\text{Zr}_{23,6}$.

Como mostrado na Tabela 5, as fases $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ e $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ possuem volumes das células unitárias menores e parâmetros de rede calculados a partir dos padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas menores quando comparados com os dados da literatura. As diminuições causadas nos volumes das células unitárias e nos parâmetros de rede são esperadas porque o átomo de nióbio possui raio menor quando comparado com o átomo de zircônio. De acordo com Tokunaga e colaboradores, a solubilidade do nióbio na fase $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ pode ser de aproximadamente de 20 a 25 at. % (TOKUNAGA et al., 2007), contudo os resultados das microanálises químicas por *EDS* no microscópio eletrônico de transmissão sugerem uma maior solubilidade, em torno de 40 % atômico. A solubilidade do nióbio na fase $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ ainda não foi reportada na literatura, contudo os presentes resultados, também provenientes das microanálises químicas por *EDS* no microscópio eletrônico de transmissão, sugerem que a solubilidade do nióbio na fase $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ é de aproximadamente 25% atômico. A hipótese para explicar a pobre imagem obtida a partir de elétrons retroespalhados no microscópio eletrônico de varredura está relacionada com similares médias de números atômicos das fases com soluções sólidas.

Na liga analisada, apesar do nióbio estar em maior quantidade do que o zircônio, a cristalização de fases com níquel e zircônio ($\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ e $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$) é favorecida. Tal favorecimento ocorre devido ao valor mais negativo de entalpia de mistura entre o par atômico Ni-Zr quando comparado aos pares atômicos Ni-Nb e Nb-Zr. As entalpias de mistura

para estes pares atômicos são -49, -30 e 4 kJ/mol respectivamente (YAMAURA et al., 2005). De acordo com as regras de Hume-Rothery, dois fatores afetam a formação de solução sólida (ZHANG et al., 2008). O primeiro fator está relacionado com os efeitos dos tamanhos dos átomos componentes. Para ligas nas quais as diferenças entre tamanhos atômicos são menores do que 15% torna-se mais provável a formação de uma solução sólida. O segundo fator é compatibilidade química entre os componentes, como a entalpia de mistura. Se a entalpia de mistura entre os elementos possui valores positivos ou baixos valores negativos, torna-se mais provável a formação de uma solução sólida. A partir dos presentes resultados, a solução sólida substitucional do nióbio nas fases $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ e $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ deve ocorrer por causa da diferença de tamanho atômico entre nióbio e zircônio ser relativamente pequena, assim os átomos componentes facilmente podem ser substituídos por outros e possuem semelhantes probabilidades para ocupar os sítios das redes. Os raios empíricos dos átomos de zircônio e nióbio são 155 e 145 pm respectivamente e o razão atômica é 1,07 para Zr/Nb (SLATER, 1964). Em adição, como discutido acima, a entalpia de mistura para o par atômico Nb–Zr possui valor positivo.

A Figura 16 mostra o diagrama de fases Ni-Zr calculado de acordo com Tokunaga e colaboradores (TOKUNAGA et al., 2007). A linha pontilhada no diagrama de fases Ni-Zr indica uma composição de liga binária com a mesma quantidade do elemento em maior quantidade presente na liga ternária investigada. Para esta específica composição de liga com aproximadamente 62 % atômico de níquel, o diagrama de fases sugere que a solidificação começa com a fase $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$, seguida pela reação eutética produzindo $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ e $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$. Isso está em pleno acordo com os resultados, uma vez que as fases $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ e $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ foram indexadas com sucesso na liga analisada, contudo uma grande solubilidade de nióbio em ambas as fases foi detectada como descrito previamente.

Figura 16 - Diagrama de fases calculado para o sistema Ni-Zr. A composição de liga com a mesma quantidade do elemento mais abundante presente na liga ternária é representada pela linha pontilhada, adaptado de (TOKUNAGA et al., 2007).

A Figura 12(c) mostra a microestrutura da liga $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{31,1}\text{Zr}_{14,1}$ que consiste de dendritas claras em forma de agulhas cercadas por um eutético composto pela fase clara e um outra fase cinza. As composições destas fases são mostradas na Tabela 4. As agulhas claras foram identificadas como $\sim \text{Nb}_7\text{Ni}_6$ e as agulhas cinzas como $\sim \text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$. Os padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas confirmam as identidades destas fases como também a difração de raios-X, mostrado nas Figuras 10 e 13 respectivamente. Não foram observadas significantes mudanças nos volumes das células unitárias e parâmetros de rede das fases Ni_6Nb_7 e $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ quando comparadas com os dados da literatura, confirmando assim a ausência de diferente solubilidade atômica nestas fases. O padrão de difração de raios-X da liga $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{31,1}\text{Zr}_{14,1}$ foi indexado como uma mistura de fases trigonal (arquivo JCPDS número 04-004-3644) e ortorrômbica (arquivo JCPDS número 00-047-1027). A solidificação inicia-se com agulhas Nb_7Ni_6 como fase primária, seguida pela reação eutética produzindo as fases Nb_7Ni_6 e $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$.

A seção isotérmica a 500°C do diagrama de fases do ternário Nb-Ni-Zr em fração atômica dos elementos, de acordo com Tokunaga e colaboradores, é mostrada na Figura 17 (TOKUNAGA et al., 2007). O círculo cheio na seção isotérmica do diagrama de fase ternário indica a composição de liga investigada. Para esta composição de liga, a seção isotérmica mostra a fase Nb_7Ni_6 em equilíbrio com as fases $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ e NbNi_3 . Os resultados foram comparados com a seção isotérmica do diagrama de fases e alguma concordância pode ser observada, uma vez que as fases cristalinas presentes no triângulo de compatibilidade são esperadas, contudo apenas as fases Nb_7Ni_6 e $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ foram encontradas experimentalmente. A hipótese para explicar a ausência experimental da formação da fase NbNi_3 é atribuída ao não equilíbrio termodinâmico durante o processo de solidificação rápida.

Figura 17 – Seção isotérmica a 500°C do diagrama de fase ternário do sistema Ni-Nb-Zr, junto com as composições de liga investigadas $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{31,1}\text{Zr}_{14,1}$ e $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{21,6}\text{Zr}_{23,6}$ indicadas pelo círculo e triângulo cheios respectivamente, adaptado de (TOKUNAGA et al., 2007).

A Figura 12(d) mostra a microestrutura da liga $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{21,6}\text{Zr}_{23,6}$ que consiste de dendritas claras cercadas por um eutético composto de duas fases, sendo uma mais clara e outra cinza. As composições destas fases estão mostradas na Tabela 4. As dendritas claras foram identificadas como a solução sólida com estrutura cúbica de corpo centrado rica em nióbio ($\beta\text{-Nb}$) e as dendritas cinzas como $\sim \text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$. Os padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas confirmam as identidades destas fases como também os padrões de difração de raios-X mostrados nas Figuras 1 e 4 respectivamente. Os padrões de difração de raios-X da liga $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{21,6}\text{Zr}_{23,6}$ podem ser indexados como uma mistura das fases cúbica (arquivo JCPDS número 04-006-2609) e ortorrômbica (arquivo JCPDS número 00-047-1027). A solidificação começa com as dendritas de $\beta\text{-Nb}$ como fase primária, seguida por uma reação eutética produzindo as fases $\beta\text{-Nb}$ e $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$. Como mostrado na Tabela 5, a fase $\beta\text{-Nb}$ possui volume da célula unitária e parâmetros de rede, calculados a partir dos padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas, menores do que os mesmos dados encontrados na literatura. Alguma diminuição no volume da célula unitária e parâmetros de rede são esperados porque o átomo de níquel possui raio menor do que o átomo de nióbio. O triângulo cheio na seção isotérmica do diagrama de fases ternário, mostrado na Figura 8, indica a composição de liga investigada. Para esta composição de liga, a seção isotérmica mostra a fase $\beta\text{-Nb}$ em equilíbrio com as fases $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ e Nb_7Ni_6 . Os resultados foram comparados com o diagrama da seção isotérmica e alguma concordância pode ser observada, contudo apenas as fases $\beta\text{-Nb}$ e $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ foram encontradas experimentalmente. A hipótese para explicar a ausência experimental da formação da fase Nb_7Ni_6 é atribuída ao resfriamento rápido durante o processo de solidificação.

Em suma, as difrações de raios-X mostradas na Figura 13 confirmam todas as fases previamente analisadas pelos padrões de difração de elétrons em áreas selecionadas (Figura 10), imagens feitas a partir dos elétrons retroespalhados (Figura 12) e análises por *EDS* feitas no microscópio eletrônica de varredura (Tabela 4), usando imagem de campo claro (Figura 15) bem como análises por *EDS* feitas no microscópio eletrônico de transmissão (Tabela 6). Os resultados concordam muito bem com os diagramas de fases binários calculados para os sistemas Ni-Nb e Ni-Zr, e alguma concordância pode ser observada na seção isotérmica do diagrama de fases ternário do sistema Ni-Nb-Zr. Além disso, as análises de *EDS* sugerem uma solubilidade maior de nióbio na fase $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ do que o citado na literatura, como também alguma solubilidade de nióbio na fase $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ (TOKUNAGA et al., 2007).

3.2.4. Conclusões

As fases cristalinas indexadas nas ligas analisadas $\text{Ni}_{65,2}\text{Nb}_{33,8}\text{Zr}_{1,0}$ e $\text{Ni}_{61,6}\text{Nb}_{33,1}\text{Zr}_{5,3}$, estão em boa concordância com os diagramas de fases binários calculados para os sistemas Ni-Nb e Ni-Zr respectivamente. A partir das microanálises por *EDS*, o nióbio possui uma solubilidade de aproximadamente 40% atômico na fase $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ e de acordo com a literatura, esta solubilidade deveria estar na faixa de 20 a 25 % atômico. Ainda a partir das microanálises por *EDS*, o nióbio também possui uma solubilidade de aproximadamente 25% atômico na fase $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$, contudo não foram encontrados dados na literatura sobre este comportamento.

Os resultados também sugerem que a ausência experimental das fases cristalinas NbNi_3 e Nb_7Ni_6 nas ligas solidificadas rapidamente $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{31,1}\text{Zr}_{14,1}$ e $\text{Ni}_{54,8}\text{Nb}_{21,6}\text{Zr}_{23,6}$ respectivamente pode ser atribuído ao resfriamento fora do equilíbrio durante o processo de solidificação rápida. A partir dos triângulos de compatibilidade presentes na seção isotérmica do diagrama de fases ternário do sistema Nb-Ni-Zr, a presença de ambas as fases é esperada.

3.3. Efeito de pequenas adições de Y e Er na *GFA* de uma liga do sistema Ni-Nb-Zr

3.3.1. Uma breve contextualização

Apesar do critério de seleção não ter se mostrado um guia eficiente para prever as faixas composicionais com as melhores *GFA*s no sistema Ni-Nb-Zr, como discutido na Seção 3.1, optou-se em utilizar novamente o critério em uma liga específica deste sistema ternário dopada com pequenas porções de elementos terras-raras. Dentro deste contexto, a principal proposta desta seção foi verificar se o critério de seleção é um eficiente guia para escolher os elementos terras-raras ítrio e érbio com o objetivo de melhorar a *GFA* da liga base $\text{Ni}_{67,3}\text{Nb}_{28,4}\text{Zr}_{4,3}$.

Uma comparação entre os valores relativos das taxas críticas de resfriamento calculadas pelo critério de predição e os valores relativos das taxas críticas de resfriamento empiricamente relacionadas com o parâmetro térmico γ_m é apresentada. Esta seção também apresenta resultados sobre contaminação de oxigênio, uma vez que não há registros na literatura sobre a real influência da contaminação de oxigênio nas *GFA*s de ligas a base de níquel e nióbio. A presente seção foi escrita com base no conteúdo do seguinte artigo científico que foi publicado durante o desenvolvimento de parte desta pesquisa de doutorado:

“Y and Er minor addition effect on glass forming ability of a Ni–Nb–Zr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 644, p. 729 - 733, 2015 (DEO; DE OLIVEIRA, 2015).

3.3.2. Materiais e métodos

A partir da Equação 1 e através de um *script* de programação, o critério de seleção foi calculado para a liga base $\text{Ni}_{67,3}\text{Nb}_{28,4}\text{Zr}_{4,3}$, e para as ligas dopadas com elementos terras-raras $\text{Ni}_{64,8}\text{Nb}_{28,1}\text{Zr}_{4,3}\text{Er}_{2,8}$ e $\text{Ni}_{65,4}\text{Nb}_{27,9}\text{Zr}_{4,3}\text{Y}_{2,4}$. Para os cálculos foram consideradas todas as fases estáveis estabelecidas em diagramas de fases binários apresentadas na Seção 3.1.2., como também as seguintes fases formadas pelos elementos terras raras: Er, Y, Er_3Ni , Er_3Ni_2 , ErNi , ErNi_2 , ErNi_3 , Er_2Ni_7 , $\text{Er}_5\text{Ni}_{22}$, $\text{Er}_4\text{Ni}_{17}$, ErNi_4 , ErNi_5 , $\text{Er}_2\text{Ni}_{17}$, Y_2Ni_{17} , YNi_5 , YNi_4 , YNi_3 , $\text{Y}_{0,95}\text{Ni}_2$, YNi , Y_3Ni_2 e Y_3Ni (DU; ZHANG, 1996; OKAMOTO, H, 2001; CHEN; DU, 2006; WANG et al., 2007). Nenhuma fase ternária estável foi encontrada em diagramas de fases ternários. A Tabela 7 sumariza os raios dos elementos terras raras que foram utilizados no cálculo do critério λ a partir da Equação 2. Os raios dos elementos Ni, Nb e Zr foram apresentados na Tabela 1 presente na Seção 3.1.2.

A Tabela 7 também indica os valores de funções trabalho (ϕ) e das densidades eletrônicas (n_{ws}) dos elementos terras raras utilizadas para calcular ambas as diferenças médias a partir das Equações 6 e 7. Assim como os raios atômicos, os valores de funções trabalho (ϕ) e das densidades eletrônicas (n_{ws}) dos elementos Ni, Nb e Zr foram apresentados na Tabela 1 presente na Seção 3.1.2.

Tabela 7 - Raios atômicos em ligas amorfas, função trabalho e densidade eletrônica dos elementos, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2015).

Elemento	Raio atômico (nm) (MIRACLE et al., 2003)	Função trabalho (eV) (ZHU et al., 2004; HAYNES, 2011)	Densidade eletrônica (e/au^3) (MIRACLE et al., 2003)
Y	0,180	3,1	1,77
Er	0,176	3,12	1,86

As amostras foram preparadas em um forno a arco de acordo com os procedimentos experimentais descritos previamente na Seção 3.1.2. As purezas dos elementos utilizados no presente estudo foram as seguintes: 99,998 + % at. (níquel), 99,8 % at. (nióbio), 99,98 % at. (zircônio), 99,9 % at. (ítrio) e 99,9 % at. (érbio).

A natureza amorfa das ligas foi analisada por difração de raio-X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) também de acordo os procedimentos experimentais descritos

previamente na Seção 3.1.2. A partir das análises das curvas de *DSC*, o parâmetro térmico γ_m foi novamente calculado e correlacionado com as taxas críticas de resfriamento para a formação vítrea. Essas taxas críticas de resfriamento foram então comparadas com as taxas críticas de resfriamento fornecidas pelos cálculos do critério de seleção. As composições experimentais das ligas foram verificadas por espectrometria por dispersão de energia de raios-X (*EDS*). A contaminação com oxigênio foi quantificada pelo método de fusão em gás inerte.

Os experimentos de difração de raios-X foram realizados com um difratômetro X'Pert MRD Pro – PANalytical, utilizando radiação Co-K α . Experimentos *DSC* não isotérmicos foram realizados em analisadores Netzsch DSC 200F3 Maia e Netzsch DSC 404F3 Pegasus sob atmosfera pura de argônio (99.999%). No primeiro calorímetro, as amostras foram analisadas em cadinhos de alumínio e aquecidas a uma taxa de 20 °C/min a partir da temperatura ambiente até 590 °C. No segundo calorímetro, as amostras foram analisadas em cadinhos de alumina e aquecidos a uma taxa de 20 °C/min a partir da temperatura ambiente até 1400 °C. Em ambos os calorímetros as massas típicas das amostras foram de aproximadamente 40 mg. Duas abordagens diferentes de análise *DSC* foram utilizadas, uma vez que medições com cadinhos de alumínio são melhores para a determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g) devido à maior condutividade térmica do alumínio comparada à alumina e à mais baixa energia envolvida nessa transformação de fase.

Por outro lado, as análises por *DSC* com cadinhos de alumina são melhores para determinar as temperaturas de cristalização (T_x) e as temperaturas *liquidus* (T_l) uma vez que essas temperaturas são próximas ou acima do limite de operação dos cadinhos de alumínio. T_g e T_x foram determinadas pelo *onset* gráfico e T_l foram determinadas pelo *offset* nas curvas *DSC*. As temperaturas dos *onset* e *offset* foram determinadas através da intersecção das extrapolações da linha base e da linha tangente de cada pico.

As análises de espectrometria por dispersão de energia de raios-X (*EDS*) foram realizadas em um equipamento *EDS Link Analytical* acoplado a um microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect F50 com uma tensão de aceleração de 30 kV. O teor de oxigênio das amostras foi quantitativamente determinado pelo determinador de oxigênio LECO RO400 que faz uso do método de fusão em gás inerte e detecção no infravermelho do dióxido de carbono envolvido de acordo com a norma ASTM E1019-11.

3.3.3. Resultados e discussão

A Figura 18 mostra os padrões de difração de raios-X da liga base $\text{Ni}_{67,3}\text{Nb}_{28,4}\text{Zr}_{4,3}$ e das ligas dopadas em forma de cunha.

Figura 18 - Padrões de difração de raios-X das amostras vítreas, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2015).

A Figura 18 mostra bandas difusas de espalhamento indicando que todas as amostras possuem estruturas majoritariamente vítreas, apesar de picos de difração relacionados à presença de pequenas quantidades de fases cristalinas. As espessuras críticas das fases amorfas não foram medidas devido à dificuldades práticas para a determinação deste parâmetro com precisão, como a ausência de uma clara transição entre as matrizes completamente amorfa e completamente cristalina, como também a ausência de normas sobre este procedimento na literatura (YANG et al., 2009).

As Figuras 19 e 20 mostram as curvas de *DSC* da liga base $\text{Ni}_{67,3}\text{Nb}_{28,4}\text{Zr}_{4,3}$ e das ligas dopadas com Y e Er realizadas em cadinhos de alumínio e alumina respectivamente.

Figura 19 - Curvas *DSC* das amostras vítreas realizadas em cadinhos de alumínio, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2015).

Figura 20 - Curvas *DSC* das amostras vítreas realizadas em cadinhos de alumina, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2015).

Apesar de ser possível observar alguma evidência de T_g nas análises realizadas com cadinhos de alumina, optou-se em utilizar os valores de T_g obtidos nas análises realizadas com cadinhos de alumínio. Como mencionado anteriormente, nos procedimentos experimentais desta Seção, medições com cadinhos de alumínio são melhores para a determinação das temperaturas de transição vítrea devido à maior condutividade térmica do alumínio comparada à alumina e à mais baixa energia envolvida nessa transformação de fase.

As curvas de *DSC* das ligas dopadas com terras raras mostradas na Figura 19 exibem um evento endotérmico característico da transição vítrea (T_g). Nenhum evento endotérmico característico da transição vítrea (T_g) foi detectado com uma taxa de aquecimento de 20 K/s para a liga base. As curvas de *DSC* na Figura 20 mostram os eventos exotérmicos característicos do processo de cristalização. A primeira temperatura de evento exotérmico é nomeada de temperatura de cristalização (T_x). As curvas de *DSC* também exibem um evento endotérmico característico do processo de fusão. A temperatura relacionada ao final deste

evento endotérmico é denominada temperatura *liquidus* (T_l). As curvas de *DSC* concordam muito bem com os resultados de difração de raios-X indicando que as amostras encontravam-se no estado amorfo ou quase totalmente amorfo. Cadinhos de alumínio são utilizados principalmente para análises de *DSC* a temperaturas abaixo de 640 °C. Curvas de *DSC* determinadas com esse tipo de cadinho são geralmente melhores do que aquelas obtidas com a utilização de cadinhos feitos de alumina, que possuem baixa condutividade térmica. Apesar de algumas evidências de T_g na Figura 20, e devido à pobre condutividade térmica dos cadinhos de alumina e baixa energia envolvida na transição vítrea, optou-se em utilizar apenas os valores de T_g presentes na Figura 19. A Tabela 8 mostra as estequiometrias globais das ligas verificadas por EDS. Os valores preditos pelo critério de seleção, temperaturas características de transformações de fases como T_g , T_x e T_l , os valores do parâmetro térmico γ_m e quantidade de oxigênio também são sumarizados na Tabela 8. Todos os valores mostrados na Tabela 8 estão dentro do intervalo de confiança de 95%.

Tabela 8 - Informações experimentais das ligas, adaptado de (DEO; DE OLIVEIRA, 2015).

Composição química	$\log(R_c)$ a partir da Eq. 1 (± 2)	T_g	T_x	T_l	γ_m	$\log(R_c)$ a partir da Eq. 10 (± 2)	Quantidade de oxigênio (ppm)
Ni _{67,3±0,7} Nb _{28,4±0,9} Zr _{4,3±1,0}	2	599,7 ± 2,7	599,7 ± 1,7	1171,0 ± 2,3	0,512 ± 0,005	5	54 ± 6
Ni _{64,8±0,8} Nb _{28,1±0,6} Zr _{4,2±0,7} Er _{2,8±0,5}	1	530,4 ± 2,2	607,7 ± 2,0	1163,0 ± 1,2	0,589 ± 0,003	4	75 ± 10
Ni _{65,4±0,6} Nb _{27,9±0,8} Zr _{4,3±0,3} Y _{2,4±0,7}	1	536,3 ± 2,4	592,9 ± 2,6	1165,0 ± 2,5	0,557 ± 0,007	4	49 ± 8

Com o objetivo de avaliar as *GFA*s das ligas em questão, o parâmetro térmico γ_m foi calculado através da Equação 9. A curva de *DSC* da liga base mostrada na Figura 19 não exibe um sinal claro de transição vítrea, T_g , porém para o cálculo do parâmetro térmico γ_m desta liga, T_g foi considerado coincidindo com T_x . Tal consideração é baseada no fato de que ao reaquecer uma amostra vítrea metálica com cristalitos pré-existent, também chamados de núcleos congelados “*quenched-in nuclei*”, T_x irá coincidir com T_g devido ao desenvolvimento dos clusters de núcleos congelados como também nucleação adicional que sofre cristalização rápida (PEREPEZKO, 2004).

A partir do ponto de vista prático, a taxa crítica de resfriamento para formação vítrea é um parâmetro bastante difícil de ser determinado experimentalmente. A espessura crítica da fase amorfa também possui limitações práticas. Existe um número de variáveis que podem interferir em tais medidas como o preenchimento do molde, temperatura de preenchimento, formato e material do molde como também seu acabamento de superfície, contato entre o

metal e o molde e impurezas heterogêneas. Mesmo se tais variáveis estivessem sob controle, há uma carência na literatura sobre o que a espessura amorfa realmente significa uma vez que não há uma clara transição entre as matrizes completamente amorfa e completamente cristalina como as mudanças nas espessuras das amostras. Assim, preferiu-se adotar o parâmetro térmico γ_m como uma ferramenta para avaliação da *GFA* das ligas selecionadas. Uma vez que alguma quantia de vidro pode ser obtida, as *GFA*s podem ser facilmente avaliadas por esta ferramenta. Com o objetivo de avaliar a precisão do critério de seleção, os valores das taxas críticas de resfriamento para formação vítrea calculadas de acordo com o critério e os valores das taxas críticas de resfriamento fornecidas pelo parâmetro térmico γ_m foram comparadas.

Apesar de uma discrepância sistemática de três ordens de magnitude entre as taxas críticas de resfriamento fornecidas pelo critério de seleção e aquelas fornecidas pelo parâmetro térmico γ_m , a Tabela 8 claramente mostra que os valores de $\log(R_c)$ de acordo com ambos os parâmetros decrescem em uma ordem de magnitude para as ligas dopadas com Y e Er quando comparadas com a liga base. Em outras palavras, a adição dos elementos terras-raras na liga base sugere a diminuição das taxas críticas de resfriamento para a formação vítrea e consequentemente o aumento da *GFA*. Assim, na presente seção, os valores relativos das taxas críticas de resfriamento para formação vítrea de acordo com o critério de seleção estão em pleno acordo com os valores relativos das taxas de resfriamento fornecidas pelo parâmetro térmico de avaliação γ_m .

A adição de Y ou Er para aumentar a habilidade de se formar vidro foi motivada pela ideia de que a tensão a nível atômico devido à presença de grandes átomos de soluto se torna tão grande para que o estado cristalino se mantenha estável, de modo que o sistema é mantido no estado vitrificado após rápido resfriamento a partir do líquido (PONNAMBALAM et al., 2004). Essa ideia está em pleno acordo com o conceito do critério de seleção, uma vez que diferenças significantes nas razões entre os tamanhos atômicos aumentam os valores de λ_{min} conduzindo para maiores chances de formação da fase amorfa durante um processo de resfriamento rápido. A hipótese para explicar o melhoramento da *GFA* com a adição de pequenas porções de terras-raras está relacionada com a função intrínseca de pequenas porções de elementos de liga. Em outras palavras, os elementos terras-raras possuem um forte efeito de desestabilizar topologicamente as fases cristalinas concorrentes, devido à grande diferença de tamanho atômico, e estabilizar a fase líquida, devido às elevadas entalpias de mistura (PONNAMBALAM et al., 2004; LUO et al., 2006).

Como mostrado na Tabela 8, as *GFA*s de acordo com o parâmetro térmico γ_m aumentaram com a adição de Y e Er. Considerando os raios atômicos sumarizados nas Tabelas 1 e 7, existem grandes diferenças de tamanhos atômicos como 1,08 para Zr/Nb, 1,23 para Zr/Ni, 1,14 para Nb/Ni, 1,14 para Y/Zr, 1,23 para Y/Nb, 1,41 para Y/Ni, 1,11 para Er/Zr, 1,20 para Er/Nb e 1,37 para Er/Ni. Desta forma, a grande diferença entre os tamanhos atômicos causam grande instabilidade topológica dos cristais o que favorece um denso empacotamento atômico randômico, que é frequentemente associado com baixa energia e alta viscosidade dos líquidos (XU et al., 2004). A estrutura local eficientemente empacotada pode assim difigular a formação da fase primária e melhorar a *GFA* da fase vítrea.

Secundariamente o grande calor de mistura entre os elementos constituintes é favorável para o melhoramento da *GFA*. Para a liga dopada com Y, as entalpias de mistura dos pares Ni-Nb, Ni-Zr, Ni-Y, Nb-Zr, Nb-Y e Zr-Y são -30, -49, -31, 4, 30 e 9 kJ/mol respectivamente (TAKEUCHI; INOUE, 2010). Isso mostra que as ligações entre os pares Ni-Zr, Ni-Y e Ni-Nb são mais fortes do que as ligações entre os pares Nb-Zr, Zr-Y e Nb-Y, implicando que pares mais fortes possuem uma maior tendência de formar clusters, o que tornaria a difusão interatômica mais difícil (LI et al., 2011). Para a liga dopada com Er, as entalpias de mistura dos pares Ni-Nb, Ni-Zr, Ni-Er, Nb-Zr, Nb-Er e Zr-Er são -30, -49, -33, 4, 25 e 7 kJ/mol, respectivamente (TAKEUCHI; INOUE, 2010). Isso mostra também que as ligações entre os pares Ni-Zr, Ni-Er e Ni-Nb são mais fortes do que as ligações entre os pares Nb-Zr, Zr-Er e Nb-Er implicando que os pares mais fortes possuem uma maior tendência de formar clusters, que desestabilizam as fases cristalinas concorrentes e estabiliza a fase líquida. Esses altos valores negativos podem aumentar as interações entre os componentes e promover ordenação química de curto alcance em líquidos (CHANG et al., 2006). Como uma consequência, a *GFA* foi melhorada com a pequena adição de Y ou Er na liga base $\text{Ni}_{67,3}\text{Nb}_{28,4}\text{Zr}_{4,3}$.

Os calores de mistura entre os elementos constituintes também estão em pleno acordo com o conceito do critério de seleção, uma vez que calores de mistura mais negativos podem aumentar os valores de Δh , consequentemente isso aumenta a interação entre os componentes promovendo assim ordenamento químico de curto alcance, coibindo a difusão de átomos a longo alcance. De acordo com o critério de seleção, o cálculo dos valores de Δh dependem de fatores eletrônicos como função trabalho, e densidade eletrônica dos elementos constituintes, contudo os valores são proporcionais aos calores de mistura calculados pelo Modelo de Miedema (MIEDEMA, A. R.; DE BOER, F. R.; DE CHATEL, P. F, 1973). Assim o critério

de seleção aparenta balancear muito bem ambos os aspectos relacionados à formação vítrea no presente estudo.

Os presentes resultados também mostram que a adição dos elementos terras-raras na liga ternária base diminui as temperaturas *liquidus* e aumenta as regiões de líquido super-resfriado ($\Delta T = T_x - T_g$) e os valores do parâmetro térmico γ_m . Em outras palavras, a estabilidade do vidro é maior para ligas contendo elementos que exibem diferentes tamanhos atômicos e fortes interações entre átomos diferentes. A mistura entre esses elementos pode perturbar a estrutura de curto alcance de liga ternária e mudar a ordem atômica de curto alcance. A partir de um ponto de vista termodinâmico, a entropia associada com a mistura randômica de diferentes tamanhos atômicos tende a reduzir a nucleação e as taxas de crescimento devido à estabilidade de configurações atômicas no estado líquido (CHEN. H. S., 1974). Em adição, os resultados estão em pleno acordo com as três regras empíricas apresentadas por Inoue (INOUE, 2000). As regras são as seguintes: (1) sistemas multicomponentes com mais de três elementos; (2) diferenças significativas entre tamanhos de raios atômicos acima de aproximadamente 12% entre os três principais elementos constituintes; e (3) calores negativos de mistura entre os três principais elementos constituintes. Para as ligas dopadas com terras-raras, suas composições satisfazem essas três regras, uma vez que essas ligas possuem quatro elementos com diferença significativa entre os tamanhos dos raios atômicos e pares atômicos fortes com calores de mistura negativos e consequentemente alta tendência de formar clusters.

3.3.4. Conclusões

Os resultados mostram que uma pequena adição dos elementos terras raras Y ou Er possuem efeitos similares no melhoramento da GFA da liga base $\text{Ni}_{67,3}\text{Nb}_{28,4}\text{Zr}_{4,3}$ de acordo com o parâmetro térmico γ_m . O critério de seleção foi utilizado como um guia eficiente para a escolha dos elementos terras raras Y e Er com o intuito de melhorar a GFA, uma vez que os valores relativos das taxas críticas de resfriamento para formação vítrea calculadas, de acordo com o critério de seleção, concordam muito bem com os valores relativos das taxas críticas de resfriamento fornecidas pelo parâmetro térmico γ_m . De acordo com ambos os parâmetros, os valores de $\log(R_c)$ para formação vítrea diminuem em uma ordem de magnitude com a adição de Y ou Er.

Os resultados também sugerem que a GFA da liga base é aumentada devido à pequena adição dos elementos Y ou Er, uma vez que, de acordo com o critério de seleção, significantes

diferenças entre os tamanhos atômicos podem aumentar os valores de λ_{min} e valores altos do calor negativo de mistura podem aumentar os valores de Δh conduzindo assim para uma maior chance de formar clusters. Em adição, as *GFAs* mais altas das ligas dopadas com terras raras concordam também com as regras empíricas de Inoue.

4. CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados apresentados na Seção 3.1 mostram que há uma ausência de correlação entre as taxas críticas de resfriamento para formação vítrea calculadas a partir do critério de seleção e as taxas críticas de resfriamento fornecidas pelo parâmetro térmico γ_m utilizado para avaliar a precisão do critério de seleção para ligas estudadas do sistema ternário Ni-Nb-Zr. Duas hipóteses foram consideradas para explicar a presença de tal discrepância. A primeira levou em conta o efeito do oxigênio na cristalização devido ao aumento da porcentagem de zircônio. A segunda hipótese levou em conta a possível formação de compostos intermetálicos desconhecidos que não foram considerados nos cálculos e que poderiam mudar drasticamente o mapa de instabilidade topológica mínima e consequentemente o processo de seleção. Tais hipóteses foram consideradas devido à possível identificação da fase Zr_4Ni_2O por difração de raios-X. A contaminação por oxigênio poderia desencadear a nucleação desta fase e esta por sua vez poderia atuar também como sítio nucleante de outras fases, como as fases desconhecidas também mostradas pela difração de raios-X.

Com o objetivo de melhor entender tal discrepância, quatro ligas foram selecionadas para análises estrutural e microestrutural mais detalhadas como apresentado na Seção 3.2, uma vez que apenas análises por difração de raios-X e *DSC* não foram suficientes para se obter nenhuma afirmação conclusiva. As técnicas de caracterização mais avançadas utilizadas para a caracterização das amostras foram microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. As fases cristalinas indexadas nas ligas analisadas estão em boa concordância com os diagramas de fases binários calculados para os sistemas Ni-Nb e Ni-Zr como também a uma seção isotérmica do diagrama de fases ternário do sistema Nb-Ni-Zr, apesar de algumas discrepâncias. Nenhuma evidência experimental foi encontrada para justificar que a contaminação por oxigênio tenha desencadeado a formação de fases cristalinas, uma vez que nem a fase Zr_4Ni_2O ou alguma outra fase contendo oxigênio foi caracterizada pelas técnicas de caracterização mais avançadas. Desta forma, as duas hipóteses consideradas inicialmente para explicar a presença da discrepância entre o critério de seleção e o parâmetro térmico γ_m não foram confirmadas. Simplesmente esta ausência de correlação sugere que o critério de seleção não foi eficiente para predizer as *GFA*s dentro da faixa composicional das ligas analisadas do sistema ternário Ni-Nb-Zr, contudo existe a hipótese da presença de fases com oxigênio em menores espessuras das amostras em forma de cunha. As fases $Ni_{10}Zr_7$ e $Ni_{21}Zr_8$ indexadas na liga $Ni_{61,6}Nb_{33,1}Zr_{5,3}$ apresentaram alta solubilidade de nióbio, sendo que a primeira apresentou uma solubilidade maior do que a reportada na

literatura e a segunda apresentou a existência de solubilidade, ainda não reportada na literatura.

É consenso que a adição de um elemento terra-rara adequado em pequena quantidade pode aumentar significativamente a *GFA* de algumas ligas vítreas, assim optou-se em adicionar tais elementos em uma liga do sistema Ni-Nb-Zr com estequiometria próxima de ligas encontradas na literatura e que possuem boas *GFA*s. O critério de seleção foi utilizado como um guia eficiente para a escolha dos elementos terras raras Y e Er, uma vez que os valores relativos das taxas críticas de resfriamento para formação vítrea calculadas de acordo com o critério de seleção encontram-se em pelo acordo com os valores relativos das taxas críticas de resfriamento fornecidas pelo parâmetro térmico γ_m . De acordo com ambos os parâmetros, os valores das taxas críticas de resfriamento para formação vítrea diminuem em uma ordem de magnitude com a adição de Y ou Er, assim a adição destes elementos terras raras possuem efeitos similares no melhoramento da *GFA* da liga base.

De maneira geral, este trabalho de doutorado mostrou que o critério de seleção não foi um guia eficiente para prever as *GFA*s dentro da faixa composicional das ligas analisadas do sistema ternário Ni-Nb-Zr, contudo mostrou-se eficiente como guia para prever a melhora de *GFA* de uma liga do sistema Ni-Nb-Zr a partir de pequenas adições de elementos terras-raras. Em adição, resultados surpreendentes de solubilidade de nióbio nas fases $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ e $\text{Ni}_{21}\text{Zr}_8$ foram encontrados.

5. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1. Produzir e analisar mais amostras do sistema Ni-Nb-Zr com composições químicas diferentes das analisadas neste trabalho com o objetivo de mapear com mais precisão a capacidade do critério de seleção em prever composições com maiores *GFAs*;
2. Identificar as fases cristalinas que competem contra a formação vítrea em diferentes espessuras das amostras em forma de cunha do sistema Ni-Nb-Zr por técnicas de caracterização avançadas para um melhor entendimento de possíveis discrepâncias entre dados experimentais e previsões do critério de seleção;
3. Realizar tratamentos térmicos nas amostras que tiveram as fases cristalinas indexadas com o objetivo de gerar as fases com equilíbrio termodinâmico, caracterizá-las e confrontar os dados com diagramas de fases;
4. Utilizar ferramentas estatísticas como a função de distribuição radial que pode ser obtida através de técnicas de espalhamento de raios-X, elétrons ou nêutrons para extrair informações estruturais e consequentemente verificar a ordem atômica de curto alcance e tendência de formar clusters das fases amorfas apresentadas neste trabalho.

6. DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Durante o desenvolvimento deste doutorado, os seguintes artigos científicos internacionais publicados foram:

- Deo, L. P.; de Oliveira, M. F. Y and Er minor addition effect on glass forming ability of a Ni–Nb–Zr alloy. Journal of Alloys and Compounds, v. 644, p. 729 - 733, 2015.
- Deo, L. P.; de Oliveira, M. F. Accuracy of a selection criterion for glass forming ability in the Ni-Nb-Zr system. Journal of Alloys and Compounds, v. 615, p. S23-S28, Dec 5 2014.
- Deo, L. P. et al. Applying a new criterion to predict glass forming alloys in the Zr-Ni-Cu ternary system. Journal of Alloys and Compounds, v. 553, p. 212-215, Mar 2013 (publicação referente à pesquisa desenvolvida durante o mestrado – processo FAPESP nº 2009/13079-9).

Durante o desenvolvimento deste doutorado, os seguintes trabalhos também foram apresentados em congressos nacionais e internacionais:

- L. P. Deo, M. J. Kaufman, M. F. de Oliveira. Refining the predictions for glass forming ability in the Ni-Nb-Zr system by characterization of metastable crystalline phases. TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition, Orlando – Flórida, Estados Unidos (apresentação de pôster).
- Leonardo Pratavieira Deo, Felipe Henrique Santa Maria, Kleber Brandão Damasceno, Renan de Almeida, Marcelo Falcão de Oliveira. Minor Addition Effect of Rare Earth Elements in the Glass Forming Ability of $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_5\text{RE}_3$ alloys. The 21st International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2014), Cancun, México (apresentação de pôster).
- L. P. Deo, F. H. Santa Maria, T. H. C. Miranda, M. F. de Oliveira. Oxygen influence on the glass forming ability of Ni-Nb-Zr alloys. XII Encontro da SBPMat, Campos do Jordão - SP, 2013 (apresentação oral).
- Leonardo Pratavieira Deo, Thais Helena Carvalho Miranda, Felipe Henrique Santa Maria, Marcelo Falcão de Oliveira. Predictability of a new criterion for selection of easy glass forming alloys in the Ni-Nb-Zr system. The 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2013), Torino, Itália (apresentação de pôster).

- Leonardo Pratavieira Deo, Marcelo Falcão de Oliveira. Precisão de um critério de seleção para tendência de formação vítrea no sistema Ni-Nb-Zr. 1º Encontro de Ciência e Engenharia de Materiais de São Carlos (ECEM), UFSCar, São Carlos, 2013 (apresentação de pôster).
- Leonardo Pratavieira Deo, Marcelo Falcão de Oliveira. Search of alloy chemical compositions with high glass forming ability in ternary metallic systems. The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials, São Carlos-SP, 2012 (apresentação de pôster).
- Leonardo Pratavieira Deo, Marcelo Falcão de Oliveira. Prediction of alloy chemical compositions with glass forming ability in ternary systems. XI Encontro da SBPMat, Florianópolis-SC, 2012 (apresentação de pôster).

7. REFERÊNCIAS

- ALTOUNIAN, Z. et al. **The influence of oxygen and other impurities on the crystallization of NiZr_2 and related metallic glasses.** Journal of Applied Physics, v. 61, n. 1, p. 149-155, Jan 1 1987.
- AXINTE, E. **Glasses as engineering materials: A review.** Materials & Design, v. 32, n. 4, p. 1717-1732, Apr 2011.
- AXINTE, 2012. **Metallic glasses from "alchemy" to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals.** Materials & Design, v. 35, p. 518-556, Mar 2012.
- BOTTA, W. J. et al. **Topological instability and electronegativity effects on the glass-forming ability of metallic alloys.** Philosophical Magazine Letters, v. 88, n. 11, p. 785-791, 2008.
- CHANG, H. J. et al. **The effect of Zr addition in glass forming ability of Ni-Nb alloy system.** Journal of Alloys and Compounds, v. 434, p. 156-159, May 2007.
- CHANG, Q. et al. **Formation and mechanical properties of bulk glassy $(\text{Cu}_{0.55}\text{Zr}_{0.40}\text{Al}_{0.05})_{99}\text{RE}_1$ (RE = Y, Pr, Tb, Dy, Ho, Er) alloys.** Materials Transactions, v. 47, n. 4, p. 1257-1260, Apr 2006.
- CHEN, H. S.; TURNBULL, D. **Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses.** Acta Metallurgica, v. 17, n. 8, p. 1021-&, 1969.
- CHEN, H. S. **Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses.** Acta Metallurgica, v. 22, n. 12, p. 1505 - 1511, 1974.
- CHEN, H. L.; DU, Y. **Refinement of the thermodynamic modeling of the Nb-Ni system.** Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, v. 30, n. 3, p. 308-315, Sep 2006.
- CHEN, L. Y. et al. **Catching the Ni-based ternary metallic glasses with critical diameter up to 3 mm in Ni-Nb-Zr system.** Journal of Alloys and Compounds, v. 443, n. 1-2, p. 109-113, Sep 27 2007.
- CHENG, Y. Q.; MA, E. **Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses.** Progress in Materials Science, v. 56, n. 4, p. 379-473, May 2011.
- DAMONTE, L. C. et al. **Thermal evolution of the local order in amorphous $\text{Hf}_{62}\text{Ni}_{38}$.** Physical Review B, v. 46, n. 21, p. 13767-13772, Dec 1 1992.
- DE OLIVEIRA, M. F. **Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas.** 2010. (Livre Docência em Metais Amorfos). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- DE OLIVEIRA, M. F. **A simple criterion to predict the glass forming ability of metallic alloys.** Journal of Applied Physics, v. 111, n. 2, Jan 15 2012.

DEO, L. P. et al. **Applying a new criterion to predict glass forming alloys in the Zr-Ni-Cu ternary system.** Journal of Alloys and Compounds, v. 553, p. 212-215, Mar 2013.

DEO, L. P.; DE OLIVEIRA, M. F. **Accuracy of a selection criterion for glass forming ability in the Ni-Nb-Zr system.** Journal of Alloys and Compounds, v. 615, p. S23-S28, Dec 5 2014.

DEO, L. P.; DE OLIVEIRA, M. F. **Y and Er minor addition effect on glass forming ability of a Ni-Nb-Zr alloy.** Journal of Alloys and Compounds, v. 644, p. 729-733, Sep 25 2015.

DREHMAN, A. J.; GREER, A. L.; TURNBULL, D. **Bulk formation of a metallic glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀.** Applied Physics Letters, v. 41, n. 8, p. 716-717, 1982.

DU, X. H. et al. **New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses.** Journal of Applied Physics, v. 101, n. 8, Apr 15 2007.

DU, Z. M.; ZHANG, W. J. **Thermodynamic assessment of the Ni-Y system.** Journal of Alloys and Compounds, v. 245, p. 164-167, Nov 15 1996.

EGAMI, T.; WASEDA, Y. **Atomic size effect on the formability of metallic glasses.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 64, n. 1-2, p. 113-134, 1984.

FANG, T. et al. **The structure and paramagnetism of Ni₃Nb.** Journal of Physics-Condensed Matter, v. 4, n. 10, p. 2405-2414, Mar 9 1992.

FERNANDES P. JUNIOR, R.; FERREIRA DA ROSA, F. **Sumário Mineral.** MINERAL, D. N. D. P. www.dnpm.gov.br. 32: 93-94 p. 2012.

GIANNUZZI, L. A. et al. **Focused ion beam milling and micromanipulation lift-out for site specific cross-section TEM specimen preparation.** Symposium on Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials IV, 1997, San Francisco, Ca. 1997 Apr 02. p.19-27.

GLIMOIS, J. L. et al. **Structural investigations of the pseudo-binary compounds Ni_{10-x}Cu_xZr₇.** Journal of the Less-Common Metals, v. 78, n. 1, p. 45-50, 1981.

GUO, F. Q.; POON, S. J.; SHIFLET, G. J. **Metallic glass ingots based on yttrium.** Applied Physics Letters, v. 83, n. 13, p. 2575-2577, Sep 2003.

GUO, S.; LU, Z. P.; LIU, C. T. **Identify the best glass forming ability criterion.** Intermetallics, v. 18, n. 5, May 2010.

HAYNES, W. M. **CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data.** Boca Raton, FL.: CRC Press, 2011.

HIRATA, A. et al. **Direct observation of local atomic order in a metallic glass.** Nature Materials, v. 10, n. 1, p. 28-33, Jan 2011.

INOUE, A. **Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys.** Acta Materialia, v. 48, n. 1, Jan 1 2000.

INOUE, A. et al. **An amorphous $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ alloy prepared by water quenching.** Materials Transactions Jim, v. 30, n. 9, p. 722-725, Sep 1989.

INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; KIMURA, H. **Preparation and thermal stability of bulk amorphous $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ alloy cylinder of 72 mm in diameter.** Materials Transactions Jim, v. 38, n. 2, p. 179-183, Feb 1997.

INOUE, A.; TAKEUCHI, A. **Recent development and application products of bulk glassy alloys.** Acta Materialia, v. 59, n. 6, p. 2243-2267, Apr 2011.

JOUBERT, J. M. et al. **Refinement of the crystal structure of zirconium nickel, $\text{Zr}_8\text{Ni}_{21}$.** Zeitschrift Fur Kristallographie-New Crystal Structures, v. 213, n. 1, p. 227-228, 1998.

KAUFMAN, M. J.; SHULL, R. D. **Nature of large $\text{Ti}_4\text{Cu}_{20}$ particles formed during annealing of $\text{Cu}_{55}\text{Ti}_{45}$ metallic-glass ribbons.** Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, v. 17, n. 4, p. 575-581, Apr 1986.

KIMINAMI, C. S. et al. **Topological instability as a criterion for design and selection of easy glass-former compositions in Cu-Zr based systems.** Materials Transactions, v. 48, n. 7, p. 1739-1742, Jul 2007.

KIRKPATRICK, M. E.; BAILEY, D. M.; SMITH, J. F. **The structures of NiZr_2 , NiZr and their hafnium analogs:** Acta Crystallographica. 15: 252-255 p. 1962.

KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. **Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys.** Nature, v. 187, n. 4740, p. 869-870, 1960.

LI, D. et al. **Effect of Sn addition on the glass-forming ability and mechanical properties of Ni-Nb-Zr bulk metallic glasses.** Chinese Science Bulletin, v. 56, n. 36, p. 3926-3931, Dec 2011.

LIEBERMANN, H. H.; GRAHAM, C. D. **Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions.** Ieee Transactions on Magnetics, v. 12, n. 6, p. 921-923, 1976.

LOUZGUINE-LUZGIN, V.; MIRACLE, D. B.; INOUE, A. **Intrinsic and Extrinsic Factors Influencing the Glass-Forming Ability of Alloys.** Advanced Engineering Materials, v. 10, n. 11, p. 1008-1015, Nov 2008.

LUO, J. et al. **Effects of yttrium and erbium additions on glass-forming ability and mechanical properties of bulk glassy Zr-Al-Ni-Cu alloys.** Materials Transactions, v. 47, n. 2, p. 450-453, Feb 2006.

MACKAY, R.; MILLER, G. J.; FRANZEN, H. F. **New oxides of filled- Ti_2Ni type-structure.** Journal of Alloys and Compounds, v. 204, n. 1-2, p. 109-118, Feb 1994.

MIEDEMA, A. R.; DE BOER, F. R.; DE CHATEL, P. F. **Empirical description of the role of electronegativity in alloy formation**. Journal of Physics F: Metal Physics, v. 3, n. 8, p. 1558, 1973.

MIRACLE, D. B. **A structural model for metallic glasses**. Nature Materials, v. 3, n. 10, p. 697-702, Oct 2004.

MIRACLE, D. B.; SANDERS, W. S.; SENKOV, O. N. **The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses**. Philosophical Magazine, v. 83, n. 20, p. 2409-2428, Jul 11 2003.

MUELLER, M.; KNOTT, H. **Crystal structures of Ti_2Cu , Ti_2Ni , Ti_4Ni_2O , and Ti_4Cu_2O** . Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 227: 674 - 678 p. 1963.

NASH, P.; NASH, A. **The Nb-Ni (Niobium-Nickel) system**. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, v. 7, n. 2, p. 124-130, 1986.

OKAMOTO, H. **Er-Ni (erbium-nickel)**. Journal of Phase Equilibria, v. 22, n. 5, p. 596-597, Oct 2001.

PEREPEZKO, J. H. **Nucleation-controlled reactions and metastable structures**. Progress in Materials Science, v. 49, n. 3-4, p. 263-284, 2004.

PONNAMBALAM, V.; POON, S. J.; SHIFLET, G. J. **Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter**. Journal of Materials Research, v. 19, n. 5, p. 1320-1323, May 2004.

SA LISBOA, R. D. et al. **Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys**. Applied Physics Letters, v. 86, n. 21, p. 3, May 2005.

SAKURAI, J. et al. **Searching for noble Ni-Nb-Zr thin film amorphous alloys for optical glass device molding die materials**. Precision Engineering-Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology, v. 35, n. 4, p. 537-546, Oct 2011.

SANTOS, F. S. et al. **Evaluation of glass forming ability in the Ni-Nb-Zr alloy system by the topological instability (λ) criterion**. Journal of Alloys and Compounds, v. 495, n. 2, p. 313-315, Apr 2010.

SENKOV, O. N. **Correlation between fragility and glass-forming ability of metallic alloys**. Physical Review B, v. 76, n. 10, Sep 2007.

SLATER, J. C. **Atomic radii in crystals**. Journal of Chemical Physics, v. 41, n. 10, p. 3199-&, 1964.

SRIVASTAVA, A.; CHAUHAN, M.; SINGH, R. K. **Pressure induced phase transitions in transition metal nitrides: Ab initio study**. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, v. 248, n. 12, p. 2793-2800, Dec 2011.

SUO, Z. Y. et al. **A new parameter to evaluate the glass-forming ability of bulk metallic glasses.** Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v. 528, n. 1, p. 429-433, Nov 25 2010.

TAKEUCHI, A.; INOUE, A. **Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys.** Intermetallics, v. 18, n. 9, p. 1779-1789, Sep 2010.

TELFORD, M. **The case for bulk metallic glass.** Materials Today, v. 7, n. 3, p. 36-43, Mar 2004.

TOKUNAGA, T. et al. **Thermodynamic analysis of the phase equilibria in the Nb-Ni-Zr system.** Materials Transactions, v. 48, n. 9, p. 2263-2271, Sep 2007.

TURNBULL, D. **Under what conditions can a glass be formed?** Contemporary Physics, v. 10, n. 5, p. 473-488, 1969.

WANG, A. P.; WANG, J. Q. **A topological approach to design Ni-based bulk metallic glasses with high corrosion resistance.** Journal of Materials Research, v. 22, n. 1, p. 1-4, Jan 2007.

WANG, N. et al. **Experimental study and thermodynamic re-assessment of the Ni-Zr system.** Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, v. 31, n. 4, p. 413-421, Dec 2007.

WANG, W. H. et al. **Role of addition in formation and properties of Zr-based bulk metallic glasses.** Intermetallics, v. 10, n. 11-12, p. 1249-1257, Nov-Dec 2002.

WEI-HUA, T. et al. **Binary Cu-Zr Bulk Metallic Glasses.** Chinese Physics Letters, v. 21, n. 5, p. 901, 2004.

XIA, L. et al. **Thermodynamic modeling of glass formation in metallic glasses.** Applied Physics Letters, v. 88, n. 17, Apr 24 2006.

XU, D. H.; DUAN, G.; JOHNSON, W. L. **Unusual glass-forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary metal copper.** Physical Review Letters, v. 92, n. 24, Jun 18 2004.

YAMAURA, S. et al. **Hydrogen permeation and structural features of melt-spun Ni-Nb-Zr amorphous alloys.** Acta Materialia, v. 53, n. 13, p. 3703-3711, Aug 2005.

YANG, B.; DU, Y.; LIU, Y. **Recent progress in criteria for glass forming ability.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 19, n. 1, p. 78-84, Feb 2009.

ZHANG, Y. et al. **Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys.** Advanced Engineering Materials, v. 10, n. 6, p. 534-538, Jun 2008.

ZHU, S. Y. et al. **N-type Schottky barrier source/drain mosfet using ytterbium silicide.** Ieee Electron Device Letters, v. 25, n. 8, p. 565-567, Aug 2004.

ZHU, Z. W. et al. Synthesis and properties of bulk metallic glasses in the ternary Ni-Nb-Zr alloy system. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 492, n. 1-2, p. 221-229, Sep 25 2008.

ZHU, Z. W et al. **Effect of Zr addition on the glass-forming ability and mechanical properties of Ni-Nb alloy**. Journal of Materials Research, v. 22, n. 02, p. 453-459, 2007.