UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

LEONARDO PRATAVIEIRA DÉO

**Verificação da precisão de um critério para a seleção de composições
formadoras de vidro em ligas metálicas do ternário Zr-Ni-Cu**

São Carlos

2011

LEONARDO PRATAVIEIRA DÉO

**Verificação da precisão de um critério para a seleção de composições
formadoras de vidro em ligas metálicas do ternário Zr-Ni-Cu**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

Agencia Financiadora: FAPESP

São Carlos

2011

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

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

D418v Déo, Leonardo Pratavieira
Verificação da precisão de um critério para a seleção
de composições formadoras de vidro em ligas metálicas do
ternário Zr-Ni-Cu. / Leonardo Pratavieira Déo; orientador
Marcelo Falcão de Oliveira. -- São Carlos, 2011.

Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação
Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais e Área
de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais) -- Escola de Engenharia de São
Carlos, Instituto de Física de São Carlos e Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. Metalurgia física. 2. Sistema Zr-Ni-Cu. 3.
Instabilidade topológica. 4. Estruturas vítreas. I.
Título.

Este exemplar foi revisado e corrigido sob
responsabilidade do orientador e aluno conforme
resolução CoPGr 6018.

DEDICATÓRIA

A Deus pelo dom da vida, a Nossa Senhora por
sua poderosa intercessão e aos meus queridos pais.
A eles minha eterna gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, de todo o coração, por dar-me todas as condições necessárias para a realização de mais este sonho. Sem a ajuda dEle, não teria conseguido vencer mais esta etapa de minha vida.

Agradeço a toda minha família pelo apoio, incentivo, paciência e compreensão, em especial meus pais Gilson e Isaura e todos meus amigos que sempre acompanharam de perto minha caminhada.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira pela orientação, amizade, conselhos, ensinamentos e discussões, as quais foram de extrema importância para minha formação pessoal e profissional.

Ao aluno de iniciação científica Nelson Delfino de Campos Neto e aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da USP São Carlos pelo auxílio a esta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami, ao doutorando Márcio Andreato, e aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos pelo fornecimento do equipamento *Melt-Spinning*, pela ajuda na produção de amostras e na realização de análises térmicas.

Ao Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes, ao doutorando Alex Matos, e aos funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da USP de Lorena pelo fornecimento do equipamento *Splat-Cooling* e pela ajuda na produção de amostras.

Aos funcionários do Laboratório de Raios-X do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) e aos funcionários do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC).

Às agências de fomento CAPES e FAPESP (processo nº 2009/13079-9) pelo suporte financeiro.

RESUMO

DÉO, L. P. **Verificação da precisão de um critério para a seleção de composições formadoras de vidro em ligas metálicas do ternário Zr-Ni-Cu.** 110p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

No presente trabalho verificou-se a precisão de um critério que prevê composições de ligas vítreas aplicado ao sistema Zr-Ni-Cu. Este critério combina o parâmetro de instabilidade topológica (λ), e o parâmetro termodinâmico (Δh) entre os elementos de liga. Os dois parâmetros correlacionam quantitativamente à composição química a tendência à formação de vidros metálicos. Este critério é uma ferramenta promissora e simples para guiar e reduzir o trabalho tedioso e intensivo de encontrar composições altas tendências a vitrificação em sistemas metálicos. Para comprovar a eficiência desta ferramenta, a metodologia foi calcular o parâmetro para o sistema de interesse e preparar ligas de acordo com algumas composições fornecidas. A metodologia de preparação das ligas seguiu a fusão a arco elétrico e subsequentemente o emprego das técnicas de resfriamento rápido, *melt-spinning* e *splat-cooling*, para a produção de fitas e discos metálicos respectivamente, e o coquilhamento para a produção de amostras maciças em forma de cunha. Para as amostras confeccionadas por *melt-spinning* e *splat-cooling*, verificou-se a precisão do critério de seleção através da quantificação das porcentagens de fases vítreas a partir de análises de difratogramas de raios-X e seus comportamentos térmicos a partir dos termogramas de análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Já para as ligas coquilhadas em cunha, obtiveram-se alguns resultados com indícios de estruturas vítreas que foram caracterizadas por difração de raios-X e metalografia. Desta forma chegou-se à conclusão que o critério de seleção aplicado ao sistema Zr-Ni-Cu pode ser utilizado para o desenvolvimento de composições favoráveis à formação de vidro antes da produção das ligas. Conclui-se que o critério que combina o parâmetro de instabilidade topológica (λ_{min}) e o parâmetro termodinâmico (Δh) é uma ferramenta que pode ser utilizada como guia para encontrar as composições mais fáceis de formar vidro, reduzindo assim o trabalho experimental de tentativa e erro.

Palavras-chave: Metalurgia física. Sistema Zr-Ni-Cu. Instabilidade topológica. Estruturas vítreas.

ABSTRACT

DÉO, L. P. **Checking the accuracy of a criterion for selection of glass forming alloys in the Zr-Ni-Cu ternary system.** 110p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

In the present work it was verified the accuracy of a proposed criterion to predict compositions of glassy alloys applied in the Zr-Ni-Cu system. This criterion combines the topological instability parameter (λ) and a thermodynamic parameter (Δh) among the alloying elements. The two parameters correlate quantitatively the chemical composition with the glass forming ability. This criterion is a promising and simple tool to guide and reduce the tedious and intensive work of finding good compositions of glasses in metallic systems. In an attempt to prove the efficiency of such tool, the methodology was to calculate the parameter for the system of interest and prepare alloys in accordance with the compositions provided by the tool. The methodology of preparation of the alloys followed the electric arc- melting and subsequent use of fast cooling techniques, *melt-spinning* and *splat-cooling* for the production of metallic ribbons and discs, respectively, and a wedge-shaped chiller mold to produce bulk metallic samples. For samples prepared from the *melt-spinning* and *splat-cooling*, it was verified the accuracy of the selection criteria by quantifying the percentage of glassy phases from X-ray diffractograms and their thermal behaviors from thermograms produced by differential scanning calorimetry (DSC). For alloys produced from the wedge-shaped mold, some results were obtained with evidence of vitreous structures that were characterized by X-ray diffraction and metallography. Therefore the conclusion is that the selection criteria applied to the system Zr-Ni-Cu can be used to develop favorable compositions for the formation of glasses before the production of the alloys. It is concluded that the selection criterion is a good tool and can be used as a guide to find the best glass forming alloys, thus reducing the experimental procedures of trial and error.

Keywords: Physical metallurgy. Zr-Ni-Cu system. Topological instability. Glass structures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comportamento da viscosidade em vidros e cristais	28
Figura 2 - Variação de volume em função da temperatura no resfriamento para a obtenção do estado amorfo e comportamento vítreo/amorfo.....	31
Figura 3 - Taxa crítica de resfriamento (R_c) e espessura máxima obtida (Z_{ce}) relacionadas com a) $T_{rg} = T_g/T_l$ e b) $\Delta T_x = T_x - T_g$	33
Figura 4 - Gráfico TTT para ligas de VMM.....	38
Figura 5 - Gráfico R_c x T_{rg} ; comparação entre vidros de óxido, vidros metálicos convencionais e VMM	39
Figura 6 - Triângulo de composições para o sistema Al– Ni–Y	43
Figura 7 - Diagrama do sistema Cu–Zr indicando as faixas de composições onde $\lambda < 0,1$ e $\lambda > 0,1$	47
Figura 8 - Critério λ aplicado a algumas ligas vítreas de pequeno e grande volume do sistema Cu-Zr-Al.....	48
Figura 9 - Mapa de λ_{min} para o sistema binário Cu-Zr.....	51
Figura 10 - Gráfico do parâmetro de mínima instabilidade topológica (λ_{min}) contra a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes	52
Figura 11 - Gráfico do parâmetro termodinâmico (Δh) contra a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes	54
Figura 12 - Gráfico do novo critério proposto ($\lambda_{min} + (\Delta h)^{1/2}$) contra a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes	55
Figura 13 – Taxas críticas de resfriamento ($\log R_c$) teoricamente previstas pela combinação dos critérios λ_{min} e Δh para o sistema Zr-Ni-Cu.....	57
Figura 14 - Localização das composições selecionadas para o estudo experimental de suas TFVs	59
Figura 15 - Sistema completo para fusão e/ou coquilhamento de VMM em forma de cunha .	61
Figura 16 - Desenho da câmara de fusão em corte.....	62
Figura 17 - Desenho do detalhe da base	62
Figura 18 - Fotografia de parte do equipamento de <i>melt-spinning</i>	63
Figura 19 - Fotografia de parte do equipamento de <i>splat-cooling</i>	65
Figura 20 - Difratomogramas de ligas amorfas do sistema Cu-Zr-Al.....	66
Figura 21 - Difratomogramas de ligas policristalinas do sistema Cu-Zr-Al	66

Figura 22 - Termograma típico da liga amorfa Pd-Ni-P-Cu	69
Figura 23 - Espectro EDS de uma das amostras analisadas do ternário Zr-Ni-Cu.....	70
Figura 24 - Amostra de fita obtida pelo processo <i>melt-spinning</i> para uma liga do sistema Zr-Ni-Cu	73
Figura 25 - Difratomogramas das fitas produzidas por <i>melt-spinning</i>	75
Figura 26 - Termogramas das fitas analisadas.....	76
Figura 27 - Termogramas das fitas analisadas para a 4ª e 6ª composições	77
Figura 28 - Gráfico dos valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS contra a porcentagem de fase vítrea para as amostras processados pelo <i>melt-spinning</i>	78
Figura 29 - Amostra de disco obtido pelo processo <i>splat-cooling</i> para uma liga do sistema Zr-Ni-Cu	79
Figura 30 - Difratomogramas dos discos produzidos por <i>splat-cooling</i> e analisados por EDS	82
Figura 31 - Difratomogramas dos discos produzidos por <i>splat-cooling</i> não analisados por EDS	83
Figura 32 - Termogramas das fitas analisadas.....	84
Figura 33 - Gráfico dos valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS contra a porcentagem de fase vítrea para as amostras processados pelo <i>splat-cooling</i>	86
Figura 34 - Aspecto externo das amostras obtidas em forma de cunha	87
Figura 35 - Difratomogramas das cunhas produzidas por coquilhamento	88
Figura 36 - Difratomogramas das cunhas com indícios de estruturas vítreas	89
Figura 37 - Amostra em formato de cunha após preparação metalográfica.....	89
Figura 38 - Micrografia da 1ª composição feita por microscopia óptica.....	90
Figura 39 - Micrografia da 1ª composição feita por microscopia eletrônica de varredura	90
Figura 40 - Micrografia da 4ª composição feita por microscopia óptica.....	91
Figura 41 - Micrografia da 6ª composição feita por microscopia óptica.....	91
Figura 42 - Gráfico com os principais resultados obtidos: valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS contra a porcentagem de fase vítrea para as amostras processadas por <i>melt-spinning</i> e <i>splat-cooling</i>	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vidros metálicos maciços encontrados na literatura	49
Tabela 3 - Intermetálicos encontrados na literatura.....	58
Tabela 4 – Raios atômicos encontrados na literatura.	58
Tabela 5 - Funções trabalho (φ) e densidades eletrônicas (n_{ws}) dos elementos utilizados na confecção das amostras.	59
Tabela 6 - Estequiometrias das composições selecionadas para o estudo das TFVs e os valores teóricos do critério de seleção que combina os parâmetros de instabilidade topológica (λ) e termodinâmico (Δh).	60
Tabela 7 - Parâmetros padrões para o processamento das fitas metálicas.....	64
Tabela 8 - Porcentagem atômica nominal e real das ligas processadas por <i>melt spinning</i>	74
Tabela 9 - Diferentes parâmetros de TFV para as amostras processadas pelo <i>melt spinning</i> ..	78
Tabela 10 - Porcentagem atômica nominal e real dos discos processados por <i>splat cooling</i> ...	80
Tabela 11 - Pressões de vapor dos elementos de liga (CRC handbook).	81
Tabela 12 - Diferentes parâmetros de TFV para as amostras processadas pelo <i>splat cooling</i> . 85	
Tabela 13 – Porcentagem de fase vítrea para as amostras processadas pelo <i>splat cooling</i> analisadas por EDS e não analisadas por EDS.	87
Tabela 14 - Porcentagens atômicas nominais e reais das cunhas.	92
Tabela 15 - Valores teóricos do critério de seleção para as cunhas a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS em ordem decrescente de TFV.	92
Tabela 16 - Resultados da análise química de oxigênio em PPM.	93
Tabela 17 - Principais resultados obtidos.	94

LISTA DE ABREVIACÕES

USP – Universidade de São Paulo;

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos;

FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo;

DRX – difração de Raios-X;

MO – microscópio óptico;

MEV – microscópio eletrônico de varredura;

VMM - vidros metálicos maciços;

TFV - tendência à formação de vidro;

BMG - bulk metallic glasses;

GFA - glass forming ability;

CCC - cúbica de corpo centrado;

CFC - cúbica de face centrada;

CS – cúbica simples;

MT - metal de transição;

TR - terras raras;

JCPDS - Joint Committee for Powder Diffraction Standards;

EDS - Espectrometria por Dispersão de Energia.

LISTA DE SÍMBOLOS

λ – critério de instabilidade topológica;

T_m – temperatura de fusão;

T_l – temperatura *liquidus*;

T_g – temperatura de transição vítrea;

R_c - taxa crítica de resfriamento;

T_{rg} – Temperatura reduzida de transição vítrea;

T_x - temperatura de início da cristalização;

ΔT_x - intervalo de líquido super-resfriado;

T_x^A - temperatura de início da cristalização anterior à temperatura de transição vítrea;

T_x^B - temperatura de início da cristalização posterior à temperatura de transição vítrea;

Z_{ce} - espessura amorfa máxima;

γ - critério de tendência de formação vítrea;

δ - critério de tendência de formação vítrea;

α - critério de tendência de formação vítrea;

ΔG – variação de energia livre;

ΔS_f - variação entropia durante a fusão;

ΔH_f - variação de entalpia durante a fusão;

ΔG_{1-x} - força motriz para nucleação;

ΔH – variação de entalpia de mistura;

S_σ – Entropia de mistura;

ΔH^{amorfo} - Entalpia de formação da fase amorfa;

ΔH^{SS} - Entalpia de formação de solução sólida;

ΔH^{inter} - Entalpia de formação de intermetálicos;

γ^* - critério termodinâmico de tendência de formação vítrea;

I - taxa de nucleação;

U - taxa de crescimento;

α – soluto;

Ω – solvente;

γ - sítios tetraédricos;

β - sítios octaédricos;

R^* - raio relativo dos átomos do soluto com relação aos raios dos átomos do solvente;

c_{min}^B - concentração mínima de soluto;
 λ_0 - parâmetro de instabilidade topológica com valor próximo a 0,1;
 r_i - raio do soluto ;
 r_0 - raio do solvente;
 V_i - volume do átomo de soluto;
 V_o - volume do átomo de solvente;
 V_m - volume molar;
 V - volume atômico;
 N - número de Avogadro;
 P_f - fator de empacotamento;
 ρ - densidade;
 m_m - massa molar do intermetálico;
 n_j - número de átomos da espécie “j”;
 V_j - volume atômico da espécie “j”;
 λ_{min} - lambda mínimo;
 $\overline{\Delta e}$ - diferença média de eletronegatividade;
 X_i - fração atômica de um elemento;
 e_i - eletronegatividade de Pauling do átomo central;
 e_j - eletronegatividade de cada átomo vizinho;
 S_j - concentração na superfície do átomo central;
 Δh - parâmetro termodinâmico;
 φ – espessura amorfa;
 ϕ - função trabalho;
 n_{ws} - densidade eletrônica.

Sumário

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	21
2	REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1	VIDROS METÁLICOS MACIÇOS	25
2.2	PARÂMETROS PARA ANÁLISE DA TFV DAS COMPOSIÇÕES	29
2.2.1	Intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x)	30
2.2.2	Temperatura reduzida de transição vítrea (T_{rg})	32
2.2.3	Outros parâmetros térmicos	33
2.3	VMM E TFV	34
2.3.1	Enfoque Termodinâmico	35
2.3.2	Enfoque Cinético	36
2.3.3	Enfoque Estrutural	39
2.4	O CRITÉRIO λ	41
2.4.1	CrITÉrio λ_{min}	50
2.5	CRITÉRIO BASEADO EM INSTABILIDADE TOPOLÓGICA E FATORES ELETRÔNICOS	52
2.6	SISTEMA Zr-Ni-Cu	56
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	PREPARAÇÃO DAS LIGAS	60
3.1.1	Processamento dos lingotes	60
3.1.2	Confecção de amostras em forma de cunhas, fitas e discos	61
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS	65
3.2.1	Difração de Raios-X (DRX)	65
3.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	68
3.2.3	Preparação Metalográfica	69
3.2.4	Microscopia óptica (Mo), microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)	70
3.2.5	Determinação do teor de oxigênio por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	71
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FITAS	73
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS DISCOS	79
4.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS VOLUMOSAS OBTIDAS POR COQUILHAMENTO	87
4.4	PRESENÇA DE OXIGÊNIO NAS LIGAS	93
4.5	RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS	94
5	CONCLUSÕES	97
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
7	DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA	101
	REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Ao resfriar lentamente uma liga metálica convencional a partir do estado líquido, o equilíbrio tende a ser alcançado durante a solidificação, produzindo uma estrutura cristalina e com os mais baixos níveis energéticos possíveis.

Se a liga metálica no estado líquido estiver sob efeito de um alto nível de super-resfriamento e apresentar baixas taxas de nucleação e cinética de crescimento, em uma determinada temperatura abaixo de seu ponto de fusão, atingirá a temperatura de transição vítrea. Nessa temperatura, o líquido super-resfriado é “congelado” sob a forma de um sólido vítreo. Não ocorrendo a cristalização, os átomos permanecem em uma distribuição amorfa, ou seja, com um empacotamento aleatório sem ordem de longo alcance (TELFORD, 2004).

Os vidros metálicos já eram preparados por evaporação antes de 1940, mas foi a partir de 1960, em universidades americanas, que os primeiros vidros metálicos por solidificação rápida foram produzidos (KLEMENT; WILLENS; DUWEZ, 1960). É de senso comum na comunidade científica que o primeiro vidro metálico obtido por resfriamento rápido do líquido foi concebido em 1960, no Instituto de Tecnologia da Califórnia, por Duwez et al. (TELFORD, 2004) com uma liga binária $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$ sob taxas de resfriamento tão altas quanto 10^6 K/s.

Nas duas décadas seguintes à obtenção do primeiro vidro metálico, outras ligas foram obtidas nesse estado, como por exemplo, ligas a base de Pd (CHEN; TURNBULL, 1969). No final da década de 80 um grupo de pesquisa japonês, liderado pelo professor Akihisa Inoue, mudou totalmente o desenvolvimento dos vidros metálicos com a introdução de ligas multicomponentes com taxas críticas de resfriamento próximas às taxas críticas de alguns vidros óxidos (1 a 100 K/s) criando assim os vidros metálicos maciços.

Sem dúvida nenhuma, a descoberta de Duwez et al. (1960) foi um marco importante na ciência e engenharia de materiais, e esse novo tipo de material despertou o interesse de muitos pesquisadores de todo o mundo nos últimos anos devido às suas propriedades excepcionais. De maneira geral, os pesquisadores têm como principal objetivo produzir ligas mais espessas sob taxas de resfriamento menores. Assim, materiais com dimensões na escala de milímetros ou até mesmo centímetros, e que apresentem excelentes propriedades, possuem grandes e concretas perspectivas de aplicações industriais e tecnológicas nunca antes atingidas por ligas policristalinas (INOUE; SHIBATA; ZHANG, 1995; KAWAZOE et al., 1993).

Após 50 anos de estudos e desenvolvimento, 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, uma vez que existe dificuldade de se manter as altas taxas críticas de resfriamento necessárias para a obtenção desse tipo de estrutura ao longo de toda a peça.

No presente trabalho serão utilizados os termos “vidros metálicos maciços (VMM)” e “tendência à formação de vidro (TFV)”, da literatura específica em língua inglesa que os denomina como “*bulk metallic glasses* (BMG)” e “*glass forming ability* (GFA)”, respectivamente.

O significado do primeiro termo está relacionado com dimensões superiores às aquelas que normalmente são encontrados nos produtos obtidos pelos processos clássicos de solidificação rápida que são fitas ou pós com espessuras micrométricas. Já o significado para o segundo termo está relacionado diretamente com taxas de resfriamento críticas mais baixas, ou seja, é a facilidade de evitar o processo de cristalização em determinada liga por processos de fundição.

Devido às características, como a ausência de periodicidade translacional em nível atômico e a presença da homogeneidade composicional, os metais vítreos apresentam altos valores para propriedades mecânicas (ANDRADE, 2008), que combinados com outras propriedades, como por exemplo, resistência à corrosão e propriedades de magneto-mole, faz com que esses materiais se tornem amplamente utilizados em aplicações de engenharia.

Desde o início da década de 1990, muitos pesquisadores vêm desenvolvendo famílias de ligas metálicas que exibem excepcional resistência à cristalização no estado de líquido super-resfriado (INOUE et al., 1993). Atualmente as duas correntes de pesquisa para o desenvolvimento de VMM são: determinar composições em sistemas que apresentem alta TFV e desenvolver novos processos, ou melhorar os já existentes, para a obtenção de materiais vítreos em dimensões que viabilizem seu uso em projetos de engenharia.

Nas duas últimas décadas, muitas ligas de VMM foram descobertas por meio de extensivos experimentos, alguns critérios empíricos foram propostos a fim de avaliar novas composições. No entanto, embora esses critérios forneçam boa concordância com grande parte dos sistemas, eles não são universais. Geralmente são conhecidos como regras empíricas de Inoue (INOUE, 2002) e são enunciados como: 1) grande diferença no tamanho atômico

dos principais componentes de liga; 2) entalpias de mistura bastante negativas no líquido; e 3) sistemas multicomponentes com mais de três elementos.

As propriedades mecânicas excepcionais dos VMM se dão devido à não ocorrência dos mecanismos de deformação plástica através de movimentos de discordâncias pela inexistência de ordenação atômica de longo alcance. Muitos vidros metálicos apresentam alta resistência mecânica, acima de 2 GPa, e alto limite elástico (2%, comparado com 0,2% dos metais cristalinos em geral), que, combinadas com sua boa tenacidade à fratura, os torna materiais de grande interesse para algumas aplicações estruturais. Os elementos constituintes dos VMM são caracterizados pelas grandes diferenças entre os raios atômicos, entalpia de mistura negativa e alta densidade de empacotamento atômico, que dificultam a cristalização por motivos termodinâmicos e cinéticos (MATTERN, 2007).

Os VMM 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 TFV.

Atualmente vários grupos de pesquisa em todo o mundo desenvolvem trabalhos na tentativa de obter novas ligas e dominar técnicas de processamento para a fabricação de VMM. 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. 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 mostram que a utilização de critérios de seleção teórico-empíricos, bem como a combinação destes critérios tem se mostrado uma ferramenta útil para a seleção de novas ligas com alta TFV (BOTTA et al., 2008; KIMINAMI et al., 2007; SÁ LISBOA et al., 2005).

Dentro do contexto apresentado acima, o presente trabalho teve como objetivo a verificação da precisão de um critério que prevê composições de ligas vítreas, que combina o parâmetro empírico de instabilidade topológica, ou critério λ , e um parâmetro termodinâmico (Δh); aplicando esse critério ao sistema Zr-Ni-Cu. A verificação da precisão desse critério é fundamental para que o mesmo possa ser utilizado no desenvolvimento de composições antes da produção das ligas, ou seja, servirá como guia para encontrar as composições mais fáceis de formar vidro, reduzindo assim o trabalho experimental de tentativa e erro.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 VIDROS METÁLICOS MACIÇOS

O estudo dos mecanismos envolvidos na geração de uma estrutura vítrea é importante não só para a produção de ligas vítreas, mas também para os processos subseqüentes que podem ser aplicados a elas como a cristalização e a nanocristalização.

A configuração dos átomos, em um sólido qualquer, pode ser classificada em três categorias, sendo elas: cristalina, quasicristalina e amorfa. No cristal, os átomos estão arranjados periodicamente, ou seja, cada posição atômica no espaço é descrita por um número finito de funções periódicas. Já um quasicristal possui uma ordem não periódica que corresponde à ausência de simetria translacional, porém com simetria rotacional, chamada de quase-periodicidade. Por fim, nos sólidos amorfos, não há periodicidade na estrutura, a configuração atômica é aleatória e não existe uma ordem de longo alcance. A expressão “não cristalino” também é utilizada para se referir ao estado amorfo (KAWAZOE et al., 1997).

A facilidade com que os materiais atingem o estado amorfo depende fundamentalmente do tipo de ligação química existente, da estrutura com que os átomos podem se arranjar no espaço e da composição química (KAWAZOE et al., 1997). Devido à não-direcionalidade apresentada pelas ligações metálicas, o rearranjo atômico em ligas metálicas se dá de forma muito rápida. Dessa maneira, são necessárias altas taxas de resfriamento para a formação de metais amorfos, de modo que, durante o resfriamento, parte do processo de cristalização seja omitido mantendo assim a estrutura sem periodicidade, similar à de um líquido “congelado”.

A formação de vidro em um sistema metálico consiste essencialmente em reter a estrutura líquida e evitar a cristalização, para isso pode-se diminuir a difusão atômica e reduzir a diferença de energia entre o líquido super-resfriado e o cristal (POON et al., 2003). Foi demonstrado que esses dois componentes, isto é, a estabilidade do líquido e a resistência à cristalização, devem ser considerados para avaliar a T_g da liga.

A estabilidade do líquido possui dois aspectos (LU et al., 2007): a estabilidade termodinâmica da fase líquida e a estabilidade relativa da fase amorfa em comparação com a fase cristalina. A resistência à cristalização é determinada pelos mecanismos de cristalização,

isto é, nucleação e crescimento. A complexidade topológica também é considerada como uma das causas da dificuldade de cristalização em ligas multicomponentes.

Normalmente, quando um metal líquido é resfriado a certa temperatura abaixo da temperatura de fusão (T_m), para o caso de metais puros, ou abaixo da temperatura *liquidus* (T_l), para o caso de ligas, ocorre o processo de nucleação e crescimento e o metal solidifica apresentando estrutura cristalina.

Entretanto, caso a taxa de resfriamento seja suficientemente alta para impedir que os átomos do metal formem núcleos ou que os núcleos formados cresçam, e uma vez ultrapassada a temperatura de transição vítrea, T_g , o metal solidifica apresentando estrutura desordenada, similar à do estado líquido, porém com mobilidade atômica extremamente reduzida. A transição vítrea depende da taxa de resfriamento imposta, assim não é uma propriedade intrínseca do material. A cristalização é uma transição de fase de primeira ordem e exibe uma mudança brusca na curva representativa de alguma das propriedades físicas extensivas como volume V , entalpia, H , e entropia S . Em contraste, o estado de líquido super-resfriado é caracterizado por uma mudança contínua destas variáveis termodinâmicas com um leve desvio de suas derivadas durante a transição vítrea.

Desde o descobrimento das ligas de estrutura amorfa, várias tentativas foram feitas para compreender os mecanismos de formação vítrea e prever as composições de ligas com melhores TFV. Como mencionado anteriormente, foram definidas três regras empíricas para os sistemas de ligas de VMM com alta TFV (SENKOV; MIRACLE, 2001): 1) grande diferença no tamanho atômico dos principais componentes de liga (maior que 10%); 2) entalpias de mistura bastante negativas no líquido entre os três principais constituintes; e 3) sistemas multicomponentes com mais de três elementos. Além disso, as composições que formam vidros normalmente estão próximas da composição eutética (SENKOV; SCOTT, 2004).

O critério que considera as ligas multicomponentes e que apresentam grande diferença no tamanho atômico dos principais componentes é bem conhecido por muitos pesquisadores, por isso é considerado como um dos principais motivos que conduz um sistema a formar vidros.

Experimentalmente é notável que vários sistemas com razoável TFV, apresentam um aumento significativo desta quando algum elemento específico é colocado no sistema, o que justifica o critério de ligas multicomponentes (FU et al., 2006; JIN; LÖFFLER, 2005; KIM et al., 2006; LEE et al., 2006; SUNG et al., 2004; XU; DUAN; JONSON, 2004; YUAN; INOUE, 2005). Apesar disso, nem todos os elementos levam à melhora da TFV do sistema

base (GUO; POON; SHIFLET, 2000; LU; LIU, 2004), pois a TFV pode ser influenciada por vários fatores, como por exemplo, a distribuição do tamanho dos átomos no novo sistema (GUO et al., 2000). Assim, fica evidente a importância de uma adequada distribuição das frações atômicas nos sistemas formadores de VMM.

Na prática, muitas experiências indicam que determinadas razões entre os tamanhos atômicos dos principais elementos de liga favorecem a formação de metais vítreos. Se o raio atômico do elemento metálico base é aproximadamente 10 %, menor ou superior aos raios dos demais elementos de liga, há uma baixa tendência à formação de solução sólida (HAASEN; JAFFEE, 1985). Se a diferença entre os raios atômicos for grande, isso implica em valores negativos de entalpia, ou em casos extremos, apenas baixos valores positivos de entalpia no estado sólido, impedindo a extensiva formação de solução sólida.

Essa pequena tendência à formação de solução sólida, termodinamicamente favorece a formação de vidros. Em contrapartida, a diferença de raios também atrasa a cinética, reduzindo a difusão nas ligas líquidas.

Vários modelos topológicos, como os modelos de Egami (1984), Miracle (2004), Miracle e Senkov (2003), Sá Lisboa et al. (2005) e Yan et al. (2003) refletem a importância do critério “diferença nos raios atômicos”.

O modelo de entalpia de mistura negativa foi proposto por Turnbull (1974) e Yavari (1983) e se refere às diferenças de eletronegatividade entre os principais elementos de liga. O modelo de Miedema também é comumente utilizado com esse propósito, trata-se de uma relação semi-empírica que relaciona valores de volumes atômicos e parâmetros eletrônicos para a formação de intermetálicos (BOOM; DE BÔER; MIEDEMA, 1976).

Embora essas regras ajudem no desenvolvimento de novas ligas, em geral, o trabalho continua sendo de alto custo e acaba consumindo muito tempo.

Os metais amorfos são similares aos outros materiais vítreos, ou seja, resultante de um aumento contínuo em sua viscosidade quando resfriado a partir de seu estado líquido em equilíbrio, até que atinja a temperatura de transição vítrea (T_g) possuindo uma viscosidade da ordem de 10^{12} Pa.s. Essa viscosidade corresponde a de um material no estado sólido, onde a mobilidade atômica é de tal ordem reduzida que não se processa nenhuma transformação de fase que dependa da difusão, no caso, a cristalização. Assim, é dito que o material se solidificou no estado vítreo ou amorfo. No caso de, durante o resfriamento, ocorrer um processo de cristalização, isto é, ordenação atômica seguindo um empacotamento atômico regular tridimensional, um brusco aumento na viscosidade é observado e a cristalização ocorre rapidamente em uma isoterma (no caso de substância pura).

Uma maneira de se entender a formação de um sólido amorfo a partir do líquido encontra-se ilustrada pela Figura 1 (WANG; DONG; SHEK, 2004).

Figura 1 - Comportamento da viscosidade em vidros e cristais (adaptado)
Fonte – Wang, Dong e Shek (2004)

Em 1991, Inoue et al. da Tohoku University no Japão descobriram que com diversas ligas multicomponentes poderiam ser produzidas, com taxas de resfriamento relativamente baixas, 1 a 100 K/s, volumes amorfos metálicos com espessuras de até 30 mm para ligas Zr-Al-Ni-Cu (INOUE; ZHANG, 1996) e de até 40 mm para ligas Pd-Ni-Cu-P (INOUE; NISHIYAMA; MATSUDA, 1996). Outras ligas estudadas por esse grupo são Mg-Ln-(Ni, Cu), Ln-Al-TM, Zr-Al-TM, Hf-Al-TM, Ti-Zr-Al-TM-Be, Fe-(Al, Ga)-(P, B, C, Si, Ge), Pd-Ni-Cu-P, Nd-Al-Fe e Pr-Al-Fe, onde Ln = lantanídeos e TM = metal de transição (INOUE; NISHIYAMA, 1997).

Johnson et al. (1996), nos EUA, também desenvolveram outras ligas apresentando fácil amorfização com base no sistema Zr-Ti-TM-Be.

As ligas mais usadas na preparação de VMM são à base de Cu (ZHANG et al., 2006), Zr (IQBAL et al., 2006) e possuem adições de elementos como Al (LI; YI, 2007) e terras raras (Li et al., 2008) para melhorarem a TFV.

Essas ligas possuem algumas vantagens como (ZHANG et al., 2007):

1. Alta TFV e peças de VMM com diâmetros acima de 3 mm;
2. Grande região de líquido super-resfriado excedendo 70 K, durante o aquecimento;
3. Boas propriedades mecânicas, alta resistência à fratura e alta dureza;
4. Boa resistência à corrosão;
5. Resistência ao desgaste (BHATT et al., 2007).

Também se observa que as ligas de VMM retêm as suas características mesmo em amostras com diferentes espessuras (INOUE; ZHANG, 1996).

2.2 PARÂMETROS PARA ANÁLISE DA TFV DAS COMPOSIÇÕES

A maneira mais eficaz de se estabelecer a TFV em metais é através da taxa crítica de resfriamento (R_c), porém a realização experimental desta medida é difícil. O parâmetro R_c está relacionado diretamente com a vitrificação do líquido e é a mínima taxa de resfriamento necessária para levar o metal líquido à amorfização completa. Quanto menor é R_c , maior a TFV de uma liga; porém, esse parâmetro é difícil de ser medido experimentalmente para taxas maiores que 10°C/s e, teoricamente, se fazem algumas estimativas tendo em conta a questão cinética envolvida na transformação de fase do sistema (INOUE; TAKEUCHI, 2004).

Um critério bastante usado para avaliar a TFV é a temperatura de transição vítrea reduzida, T_{rg} , razão entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura liquidus (T_l). Embora experimentos para a determinação de R_c sejam mais adequados que os experimentos para a determinação de T_{rg} e alguns outros parâmetros térmicos, eles são mais caros e requerem muito tempo para serem concluídos.

O termo TFV não está relacionado apenas com a facilidade com que um vidro metálico pode ser obtido a partir do líquido, mas também com a sua resistência à cristalização sob subsequente exposição à temperatura, ou seja, estabilidade térmica (NASCIMENTO et al., 2005). Assim, existe relação da TFV com três temperaturas principais, sendo elas: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início da cristalização durante aquecimento (T_x) e temperatura liquidus (T_l). Diversas combinações dessas temperaturas permitem estimar a TFV (GUO; LU; LIU, 2010). A seguir encontram-se as descrições detalhadas dos principais critérios para avaliar a TFV e que foram utilizados neste trabalho.

2.2.1 Intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x)

A Figura 2 ilustra uma maneira de se entender a solidificação com a formação de estrutura amorfa, fenômeno também conhecido como vitrificação. Nesta figura pode-se notar o comportamento do volume específico em função da temperatura tanto no resfriamento quanto no aquecimento.

A solidificação convencional de um líquido metálico em equilíbrio é caracterizada por uma transição de fase de primeira ordem. Núcleos cristalinos aleatórios surgem tornando-se estáveis e crescem posteriormente, quando seu tamanho crítico e as condições térmicas existentes na fase líquida são favoráveis, ocasionando a liberação do calor latente de fusão.

Para que os núcleos cristalinos possam sobreviver na fase líquida de maneira estável, torna-se termodinamicamente necessário que a fase líquida esteja a uma temperatura inferior à temperatura de fusão do metal. Em outras palavras, o líquido precisa estar submetido a um super-resfriamento térmico. Estando a fase líquida super-resfriada termicamente, a fase sólida apresentará maior estabilidade termodinâmica por possuir um valor de energia livre menor que o da fase líquida (PRATES; DAVIES, 1978).

Se o líquido metálico em equilíbrio for resfriado rápido o suficiente a ponto de conter a nucleação e crescimento da fase cristalina, haverá uma mudança na inclinação da curva de volume específico, sendo este ponto indicado pela temperatura de transição vítrea (T_g). Na prática, a transição vítrea não é um ponto e sim um intervalo, porém didaticamente considera-se o ponto de inflexão da primeira derivada, ou seja, o pico da derivada de segunda ordem. A partir daí a difusão atômica é baixa de tal ordem a não permitir nenhuma transformação de fase por difusão, estando assim o sólido no estado amorfo (KAWAZOE et al., 1997).

Figura 2 - Variação de volume em função da temperatura no resfriamento para a obtenção do estado amorfo e comportamento vítreo/amorfo (adaptado)

Fonte - KAWAZOE et al. (1997)

O comportamento de uma liga ou metal que possui uma estrutura amorfa frente à cristalização durante o aquecimento é o que permite classificá-la entre vítreo e amorfo. Estes dois tipos de comportamento estão evidenciados na Figura 2. Se no aquecimento, a temperatura de início da cristalização (T_x^A) ocorrer antes de se atingir a temperatura de transição vítrea (T_g), as ligas com esse tipo de comportamento são denominadas de ligas amorfas (ou metais amorfos). Por outro lado, se durante o aquecimento, a temperatura de início da cristalização (T_x^B) ocorrer à temperatura acima da temperatura de transição vítrea (T_g), apresentando um intervalo de temperatura em que se tem um estado de líquido super-resfriado (intervalo de temperatura entre a transição vítrea, T_g , e a temperatura de início da cristalização, T_x^B), tem-se as ligas vítreas. É conveniente notar que essa classificação não é um consenso na literatura da área, que usa os dois termos indistintamente. Porém, essa classificação é adotada pelo grupo de pesquisas do DEMa-UFSCar que trabalha com esses materiais há quase duas décadas e se aproxima da definição proposta inicialmente dentro da comunidade mais antiga e que pesquisa vidros de óxidos (GUPTA, 1996). Essas ligas, as vítreas, e diferentemente das amorfas, apresentam a importante característica de poderem ser conformadas no estado de líquido super-resfriado.

Valores das temperaturas de transição vítrea, T_g , são determinados experimentalmente durante o aquecimento do metal com estrutura amorfa. Ela ocorre em uma faixa de

temperaturas e depende do histórico térmico do sistema durante a medida. Os valores de T_g são proporcionais à taxa de aquecimento, ou seja, quanto menor a taxa de aquecimento, menor é o valor da temperatura de transição. Esta proporcionalidade é um indicativo de que a transição vítrea é dominada por fatores cinéticos e dinâmicos (JONES, 2003).

Assim, em um metal vítreo, o intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x) nada mais é que a diferença entre a temperatura de início da cristalização e a temperatura de transição vítrea: $T_x - T_g$. Este intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x) é um indicativo da resistência à devitrificação de um vidro quando aquecido acima da T_g (INOUE; ZHANG; MASUMOTO, 1993). A região do líquido super-resfriado, ΔT_x , é uma característica térmica muito importante (CHEN, 1980; LU; LIU, 2002), e na maioria dos casos, T_x e T_g são determinadas mediante medidas de análise térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC).

Um grande valor para ΔT_x indica que um líquido super-resfriado pode existir em um largo intervalo de temperaturas sem que ocorra a cristalização e que este possui alta resistência à nucleação e crescimento da fase cristalina. Em ligas metálicas vítreas, a taxa crítica de resfriamento (R_c) diminui com o aumento do intervalo de líquido super-resfriado (INOUE; ZHANG; MASUMOTO, 1993). Na Figura 3b é indicada a correlação existente entre intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x), taxa crítica de resfriamento (R_c) e espessura amorfa máxima (Z_{ce}) obtida para diferentes sistemas metálicos.

2.2.2 Temperatura reduzida de transição vítrea (T_{rg})

Outra maneira de determinar a TFCV de ligas metálicas é a razão entre a temperatura de transição vítrea (T_g) pela temperatura liquidus (T_l), definindo assim a chamada temperatura reduzida de transição vítrea (T_{rg}) (TURNBULL, 1969). Para valores elevados de T_{rg} ($\approx 2/3$) o intervalo de temperatura entre T_l e T_g é menor, sendo possível, através da utilização de taxas de resfriamento adequadas, passar pelo intervalo de líquido super-resfriado de forma mais rápida, atingindo o estado amorfo mais facilmente.

O comportamento existente entre a temperatura reduzida de transição vítrea (T_g/T_l), a taxa crítica de resfriamento (R_c) e a espessura máxima para a estrutura amorfa (Z_{ce}) é indicado na Figura 3a, onde nota-se um comportamento inverso entre T_{rg} e R_c , e direto entre T_{rg} e Z_{ce} .

Figura 3 - Taxa crítica de resfriamento (R_c) e espessura máxima obtida (Z_{ce}) relacionadas com a) $T_{rg} = T_g/T_l$ e b) $\Delta T_x = T_x - T_g$

Fonte – Inoue (2000)

A T_{rg} é um dos parâmetros empíricos mais utilizados para mensurar a TFCV de ligas (CHEN et al., 2006), pois é facilmente determinada por análise térmica e apresenta uma correlação bem estabelecida com a TFCV de vários VMM (TELFORD, 2004). Tanto a região do líquido super-resfriado, ΔT_x , quanto a temperatura de transição vítrea reduzida, T_{rg} , são características térmicas importantes (LU et al., 2000; TURNBULL, 1969). Essas temperaturas características, obtidas da cristalização pelo aquecimento do metal amorfo, embora apresentem discrepância em alguns casos, de maneira geral fornecem informação útil para efeitos de avaliação da TFCV.

2.2.3 Outros parâmetros térmicos

É possível encontrar na literatura mais de uma dezena de parâmetros térmicos como forma de se analisar e quantificar a TFCV das composições obtidas no estado amorfo (GUO; LU; LIU, 2010), porém o mais conhecido é a temperatura de transição vítrea reduzida.

Em 2005 Zanotto e colaboradores (NASCIMENTO et al. 2005) fizeram uma extensa revisão sobre os critérios até então disponíveis, analisando quatorze aplicados em vidros de óxidos e concluíram que três deles, K_w (WEINBERG, 1994), K_H (HRUBY, 1972) e γ (LU; LIU, 2002) eram os mais adequados, sendo que este último apresentava a melhor correlação com as taxas críticas de resfriamento, como já havia observado para vidros metálicos.

$$K_W = \frac{\Delta T_X}{T_l} \quad (1)$$

$$K_H = \frac{\Delta T_X}{T_l - T_X} \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{T_X}{T_g + T_l} \quad (3)$$

Em 2007 Du et al. propuseram um novo critério, γ_m , afirmando que a correlação com as taxas críticas era ainda melhor.

$$\gamma_m = \frac{2T_X - T_g}{T_l} \quad (4)$$

Finalmente, em 2010 (GUO; LU; LIU, 2010), foi apresentada uma análise mais criteriosa do ponto de vista estatístico e também de condições de contorno bem estabelecidas para nove critérios da literatura. Os autores concluíram que γ_m é a melhor opção para avaliar a TFV de vidros metálicos (OLIVEIRA, 2010a).

2.3 VMM E TFV

Os VMM são caracterizados por apresentarem alta TFV, ou seja, a estrutura totalmente vítrea se forma sob taxas de resfriamento inferiores a 10^2 K/s, o que possibilita a produção de amostras espessas, com dimensões na escala de milímetros ou mesmo centímetros, simplesmente pelo vazamento do metal fundido em coquilha de cobre.

O motivo físico pelo qual determinados sistemas metálicos formam estrutura vítrea com maior facilidade, ou seja, apresentam maiores TFVs quando comparados com outros sistemas, é de extrema importância científica e tecnológica. Isso é considerado como um dos maiores desafios na ciência e engenharia de materiais. Embora algumas regras empíricas tenham sido formuladas e se mostrem razoavelmente satisfatórias em explicar a TFV em certos casos, não há uma regra geral que possa ser universalmente usada para prever a TFV. Tal questão vem sendo abordada sob diferentes enfoques: termodinâmico, cinético e estrutural.

2.3.1 Enfoque Termodinâmico

Em uma condição de pequena mudança de energia livre, ΔG , é possível obter a formação de estrutura amorfa no estado sólido, sem a ocorrência da transformação da fase líquida para a fase cristalina. Em outras palavras, quanto menor a força motriz para a transformação líquido $\rightarrow$ cristal maior será a “estabilidade” do líquido em temperaturas mais baixas permitindo que a cristalização seja suprimida.

Pela teoria clássica da termodinâmica, em temperaturas abaixo da temperatura *liquidus* para um metal puro, tem-se (YAN et al., 2003):

$$\Delta G_{1-x} = \Delta H_f - T\Delta S_f \quad (5)$$

e a entropia de fusão ΔS_f é dada por:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} \quad (6)$$

onde ΔH_f é a variação de entalpia durante a fusão e T_f é a temperatura *liquidus*.

A equação pode ser escrita como:

$$\Delta G_{1-x} = \Delta H_f \left(\frac{1-T}{T_f} \right) \quad (7)$$

se $T < T_f$ então $1-T/T_f < 0$. Assim, quanto menor o valor absoluto de ΔH_f , menor também é a força motriz para nucleação ΔG_{1-x} . Outra variável que pode influenciar a cristalização, transição vítrea e relaxação estrutural dos vidros metálicos, é a pressão externa quando assume valores muito elevados, pois diminui a mobilidade atômica (SETYAWAN et al., 2007).

Um modelo termodinâmico foi proposto com o objetivo de determinar as composições de maior TFV (XIA et al., 2006a). Foram calculadas a entalpia de mistura (ΔH) e a entropia (S_σ) para as diversas fases e a partir disso foi feita a relação com os sistemas de maior TFV.

Nesse caso admite-se que a contribuição da entropia é muito menor quando comparada com a entalpia de formação dos componentes sólidos e pode ser desconsiderada (XIA et al., 2006b).

No entanto, como a formação vítrea é um processo concorrente entre o líquido super-resfriado e as fases cristalinas, é necessário considerar as entalpias de formação das fases cristalinas. Existe a possibilidade das ligas serem amorfas quando $\Delta H^{amorfo} < \Delta H^{SS}$, onde ΔH^{amorfo} é a entalpia de formação de estrutura amorfa e ΔH^{SS} é a entalpia de formação de solução sólida cristalina super-saturada. Dessa forma, termodinamicamente, a formação de um estado amorfo metaestável deve envolver dois aspectos: (1) a força motriz ($-\Delta H^{amorfo}$) para a formação do vidro e (2) a resistência ($\Delta H^{amorfo} - \Delta H^{inter}$) do vidro contra a cristalização, que é a diferença da força motriz entre o vidro e o componente intermetálico cristalino. Em uma composição entre dois intermetálicos adjacentes, a entalpia de formação de intermetálicos ΔH^{inter} , é calculada através da regra da tangente. Através desses princípios foi criado o parâmetro de TFV, γ^* , descrito por:

$$\gamma^* = TFV \propto \frac{-\Delta H^{amorfo}}{\Delta H^{amorfo} - \Delta H^{inter}} = \frac{\Delta H^{amorfo}}{\Delta H^{inter} - \Delta H^{amorfo}} \quad (8)$$

2.3.2 Enfoque Cinético

Ao se formar estruturas amorfas, há sempre a competição entre o super-resfriamento cada vez maior do metal fundido e a formação de fases cristalinas. Para a preparação e formulação dos VMM, é necessário considerar três fatores importantes, sendo eles: 1) a estabilidade da fase líquida; 2) o empacotamento da fase líquida; 3) a resistência à cristalização. Esses fatores estão relacionados, porém seus aspectos são diferentes. A estabilidade do líquido está relacionada com a ordenação estrutural e química de curto alcance que por sua vez reflete diretamente em sua viscosidade (LU; LIU, 2004).

O empacotamento do líquido define o volume livre da estrutura, ou seja, quanto maior o volume livre, maior também será a mobilidade dos átomos e dessa maneira seu rearranjo facilita a cristalização (YAVARI, 1984). As taxas de nucleação e crescimento das fases cristalinas estão diretamente relacionadas com a resistência à cristalização, assim, devem ser baixas o suficiente para inviabilizar a cristalização durante o resfriamento da liga fundida até a temperatura de transição vítrea, T_g .

Com base na teoria clássica de nucleação e crescimento, a taxa de nucleação, I , e a taxa de crescimento, U , de uma fase cristalina formada a partir de um líquido sob resfriamento, podem ser expressas por (CHEN et al., 2006):

$$I = \frac{10^{30}}{\eta} \exp \left[\frac{-16\pi}{3} \frac{\alpha_*^3 \Delta S_f T^2}{R(T_l - T)^2} \right] \quad (9)$$

$$U = \frac{10^2 f}{\eta} \left[1 - \exp \left(- \frac{\Delta S_f (T_l - T)}{RT} \right) \right] \quad (10)$$

onde η é a viscosidade do líquido, f a fração de núcleos na interface de crescimento, α_* é o fator que depende do alinhamento atômico na interface e tem valor próximo à unidade, ΔS_f é a variação da entropia durante a fusão, T a temperatura do líquido super-resfriado, T_l a temperatura *liquidus* da liga e R a constante universal dos gases.

De acordo com as Equações 9 e 10, basicamente os parâmetros η , ΔS_f e $T/(T_l - T)$ controlam as taxas de nucleação e crescimento, que por sua vez são inversamente proporcional a esses parâmetros. Por outro lado, a TFV é inversamente proporcional às taxas de nucleação e crescimento de fases cristalinas que tendem a se formar durante o resfriamento, assim a TFV é diretamente proporcional a η , ΔS_f e $T/(T_l - T)$. Como a contribuição de ΔS_f é pequena para os VMM, assume-se ΔS_f como constante (CHEN et al., 2006; XIA et al., 2006a). Em vista disso, os principais parâmetros que controlam a TFV são η e $T/(T_l - T)$. Assumindo que a formação da estrutura vítrea ocorre em T_g , então:

$$TFV \propto \eta \times \exp \left[\frac{T_g}{(T_l - T_g)} \right] \quad (11)$$

A Figura 4 ilustra que quanto maior a viscosidade maior é a diferença $\Delta T_x = T_x - T_g$ (GUN et al., 2006). O aumento na viscosidade durante o resfriamento implica no aumento da dificuldade de rearranjos estruturais do líquido super-resfriado. Se a viscosidade atinge valores próximos de 10^{12} Pa.s, normalmente ocorre a vitrificação do líquido (BUSCH et al., 1998).

Figura 4 - Gráfico TTT para ligas de VMM (adaptado)
Fonte – Mattern (2007)

Quanto maior ΔT_x maior é a estabilidade do líquido super-resfriado e espera-se também que a TFV de muitas ligas aumente com a elevação de ΔT_x , porém isso nem sempre se verifica.

A temperatura de transição vítrea reduzida, T_{rg} , é outro fator que pode ser obtido pelo gráfico da Figura 4. Quando $T_{rg} > 2/3$ a estrutura amorfa é facilmente obtida (XING et al., 2004), pois T_g está precisamente relacionada com a viscosidade do líquido super-resfriado. Quanto maior o valor de T_{rg} , mais rápido é o aumento da viscosidade do líquido com o resfriamento de T_l até T_g o que resulta na omissão da nucleação ou crescimento dos cristais em meio ao líquido super-resfriado. O aumento da viscosidade também desloca a curva TTT para a direita e consequentemente ocorre a diminuição de R_c e o aumento da TFV.

A TFV de uma liga pode ser determinada de maneira eficiente pelo diâmetro máximo de formação de vidro, Z_{ce} , que é o tamanho máximo de um fundido super-resfriado com estrutura amorfa sem a precipitação de cristais durante a solidificação. A TFV do material é diretamente proporcional a Z_{ce} , ou seja, quanto maior o Z_{ce} maior é a TFV.

A espessura amorfa máxima, Z_{ce} pode ser estimada quando a composição e a técnica de fabricação são conhecidas, bem como a taxa crítica de resfriamento R_c , que é definida como a tangente do nariz das curvas TTT (LIU et al., 2007).

A Figura 5 ilustra a relação entre R_c e T_{rg} de vidros de diferentes classes.

Figura 5 - Gráfico $R_c \times T_{rg}$; comparação entre vidros de óxido, vidros metálicos convencionais e VMM (adaptado)
Fonte – Mattern (2007)

2.3.3 Enfoque Estrutural

Em 1960, Bernal apresentou uma discussão sobre o enfoque topológico em estruturas aleatórias, como em líquidos e em materiais não cristalinos de grande volume.

Através do modelo de esferas rígidas, esse artigo descreve um empacotamento atômico aleatório nos líquidos. Assim, nesse modelo os átomos maiores, ou seja, os átomos de solvente estão densamente empacotados e os átomos menores, ou seja, os átomos de soluto, menores, são comprimidos nas cavidades disponíveis de acordo com seu tamanho. Em vista disso, a estrutura do líquido é definida por exclusão de volume. Esse modelo está em concordância com várias observações empíricas nas ligas de VMM. Supõe-se que deve existir, pelo menos, um átomo “grande” e um átomo “pequeno” como elementos da liga (LIU, et al., 2006) para que se tenha alta TFV. Verifica-se que a diferença de tamanhos atômicos influencia na viscosidade do líquido e, por conseguinte, na formação de fase amorfa.

Experimentalmente observa-se que as ligas que possuem o elemento de maior tamanho em maior concentração, e o elemento de menor tamanho com a menor concentração, possuem uma maior TFV (SENKOV; MIRACLE, 2001). Nos estudos realizados por Miracle (2006), foi desenvolvido o modelo de empacotamento eficiente de clusters (EEC) para a

validação das estruturas dos vidros metálicos. Os quatro aspectos a seguir resumem as principais características do modelo EEC:

1. A estrutura básica formada é caracterizada por um cluster atômico de empacotamento eficiente com um soluto centrado, α , envolvido por átomos de solvente, Ω , na primeira camada de coordenação. De acordo com dados experimentais gera-se um empacotamento de *clusters* na forma de uma célula CFC quando existem mais de 12 átomos de solvente Ω na primeira camada de coordenação. Quando existem menos de 12 átomos de solvente Ω na primeira camada de coordenação um empacotamento na forma de uma célula CS é adotado. Os *clusters* formados possuem sítios octaédricos, β , e tetraédricos, γ , onde outros átomos podem preencher os espaços aumentando o empacotamento.
2. *Clusters* adjacentes se sobrepõem nas camadas de coordenação. O compartilhamento de vértices é preferencial para minimizar as tensões internas. O compartilhamento de arestas e vértices existem entre *clusters* diferentes.
3. Não existe ordem rotacional entre os clusters. Essa regra reforça a aleatoriedade dos átomos de solvente que é uma característica básica dos vidros metálicos.
4. Todos os solutos possuem um raio relativo aos átomos de solvente, R^* , e, portanto todos os solutos são centrais em clusters altamente empacotados. Átomos com diferenças de raios menores que 2% são considerados como topologicamente equivalentes.

Os clusters de átomos dos VMM, em escala nanométrica, estão interligados formando uma estrutura conhecida como superclusters (YAVARI, 2006). Cada cluster, com um soluto central, compartilha seus átomos de solvente com outros 12 vizinhos formando um super icosaedro de 70 a 80 átomos que tem um diâmetro aproximado de 1,5 nm. Nesse modelo de empacotamento os icosaedros geram cavidades similares àquelas descritas por Bernal onde outros solutos podem ocupá-las. Para manter uma desordem em longo alcance um fator de tensão foi introduzido no modelo o que limita a coerência da rede em uma escala de 1 à 1,5 nm (PEREIRA, 2009).

2.4 O CRITÉRIO λ

Dentro do contexto de átomos diferentes, uma notável aproximação para ligas binárias foi obtida por Boudreaux e Gregor (1977) e, em seguida por Egami (2006), Egami, Aur (1988) e Egami e Waseda (1984). O modelo de Egami-Waseda foi baseado na análise da deformação microscópica local induzida pela adição de um átomo de soluto de diferente tamanho na matriz metálica.

De acordo com esse modelo, a amorfização ocorre quando a deformação atômica local, causada pela diferença dos raios atômicos, atinge um nível crítico, assim passa a existir uma instabilidade topológica na rede cristalina. Desta forma, existe uma concentração mínima de soluto (c_{min}^B , dado em % at.) no ponto em que as tensões elásticas médias a nível atômico alcançam um valor mínimo para a instabilidade topológica de uma fase de solução sólida cristalina de mesma composição do líquido.

A formação de estrutura amorfa para as composições acima da crítica (hipercrítica) ($c^B \geq c_{min}^B$) se torna possível se uma taxa de resfriamento alta o suficiente for aplicada de modo que as segregações de soluto para a ocorrência da formação da fase primária ou solidificação eutética sejam evitadas. Apoiados pelos resultados de mais de 60 ligas binárias formadoras de fase amorfa, esses pesquisadores concluíram que a razão entre os raios do soluto (B) e do solvente (A), isto é, a relação de raios (r_B/r_A) pode ser empírica e teoricamente relacionada a um valor de concentração mínima de átomos de soluto necessária para formação de estrutura amorfa, c_{min}^B , através de um parâmetro de instabilidade topológica λ_0 , de tal maneira que $\lambda_0 \approx 0,1$, ou seja, ligas binárias amorfas possuem λ_0 em torno de 0,1. Assim λ_0 é dado pela seguinte equação:

$$\lambda_0 = c_{min}^B \left| \left(r_B / r_A \right)^3 - 1 \right| \approx 0.1 \quad (12)$$

A partir do modelo proposto por Egami e Waseda (1984) para sistemas binários, Sá Lisboa et al. (2005), apresentaram um modelo de instabilidade topológica (Critério λ) com o objetivo de prever o comportamento da cristalização de ligas multicomponentes formadoras de vidros Al-MT-TR (MT: Metal de Transição; TR: Terras Raras), independentemente da identidade ou número de elementos MT e TR. A condição de instabilidade topológica expressa pela equação (12) para sistemas binários pode ser estendida para ligas multicomponentes a base de alumínio de composições genéricas $AlB_{cB}C_{cC}D_{cD}...Z_{cZ}$, onde B

até Z representa diferentes elementos solutos MT e/ou TR, com correspondentes concentrações atômicas c_i e raios atômicos r_i , assim da definição de λ_0 , o Critério λ foi definido como:

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z \lambda_0^i = \sum_{i=B}^Z c_i \cdot \left| \left(r_i / r_{Al} \right)^3 - 1 \right| \quad (13)$$

Deste modo, apenas a composição química e raio atômico dos elementos constituintes são necessários para o cálculo de λ .

De acordo com observações experimentais, quando $\lambda > 0.1$ tem-se ligas amorfas que cristalizam após uma evidente temperatura de transição vítrea, T_g , exibindo assim uma região de temperaturas onde o material é um líquido super-resfriado, $\Delta T_x = T_x - T_g$, onde T_x é a temperatura da primeira manifestação de cristalização. Ligas com esse comportamento foram classificadas como ligas vítreas ou de comportamento vítreo. Esse comportamento é encontrado experimentalmente em ligas de alumínio ricas em MT ou TR, embora seja observado ocasionalmente em ligas ricas em alumínio tais como $Al_{88}Ni_4La_6Gd_2$. Por outro lado, ligas amorfas com $\lambda < 0.1$, são classificadas como ligas precursoras de nanocristais imersos numa matriz amorfa, e são caracterizadas por cristalização primária de alumínio que precede e impede a observação da temperatura de transição vítrea. Esse comportamento de cristalização primária é empiricamente relacionado com composições ricas em alumínio (> 88% Al) e é chamado pelos autores de comportamento nanocristalino. Um comportamento intermediário, denominado comportamento nanovítreo, é observado para a nanocristalização de fase primária que é precedida por uma transição vítrea de ligas amorfas com $\lambda \approx 0.1$.

Os comportamentos nanocristalino, vítreo, e nanovítreo de ligas metálicas a base de Al são definidos na prática a partir de análises térmicas efetuadas com um calorímetro de exploração diferencial sob contínuo aquecimento e reações de cristalização que são determinadas por difração de raios-X ou de elétrons (KIMINAMI et al., 2007). Essa correlação foi observada em mais de 42 diferentes sistemas ternários Al-MT-TR envolvendo mais de 200 diferentes composições reportadas na literatura (SÁ LISBOA et al., 2005).

Estendendo o critério λ para ser usado na seleção de composições de ligas com alta TFV, existe uma correlação entre os valores de λ com a tendência de formação de amorfo de ligas para outros sistemas (KIMINAMI et al., 2007). Assim em determinadas ligas é possível evitar os campos composicionais associados com cristalização primária, onde cristalização primária é definida como a primeira fase a ser formada, seja ela solução sólida ou composto

intermetálico, a aparecer durante a cristalização do amorfo. De acordo com o Critério λ , os campos composicionais associados com cristalização primária que precisam ser evitados são aqueles intervalos de composições que apresentam $\lambda < 0,1$ por estarem dentro do limite de estabilidade topológica ($\lambda \approx 0,1$) de compostos cristalinos estáveis ou não. A figura a seguir apresenta um exemplo do triângulo de composições definido para o sistema Al–Ni–Y e a localização de ligas segundo o critério λ .

Figura 6 - Triângulo de composições para o sistema Al– Ni–Y (adaptado)
Fonte - Oliveira et al. (2009)

A linha de composições cujo valor de λ é exatamente igual a 0,1 é plotada na figura e descreve a “linha $\lambda^{0,1}$ ”, as extremidades que são definidas por c_{min}^{Ni} e c_{min}^Y são calculadas usando a Equação original (1) com $\lambda_0 = 0,1$. A linha $\lambda^{0,1}$ divide o triângulo de composições em regiões onde λ é maior ou menor que 0,1, acima ou abaixo da linha $\lambda^{0,1}$, respectivamente. Essa fácil representação gráfica que correlaciona o parâmetro λ e o comportamento de cristalização também é válida para sistemas com mais de dois elementos solutos, como por exemplo, ligas do tipo $Al_{88}Ni_4(La,Er)_{8-x}Gd_x$.

Um grande número de resultados experimentais disponíveis na literatura favorece a correlação entre λ e o comportamento de cristalização em ligas amorfas multicomponentes Al-MT-TR (SÁ LISBOA et al., 2005). A partir do gráfico, que estabelece a relação entre o critério λ e o modo como a cristalização ocorre, é possível supor que o critério λ também possa servir para prever a capacidade de formação de vidro.

Da definição, o critério λ pode ser calculado usando os raios atômicos do soluto e solvente ou os correspondentes volumes atômicos (Equações 20 e 21). Para o cálculo dos valores de λ , também é possível o uso do volume molar ao invés de volumes atômicos com a

suposição de que cada composto intermetálico atua agora como um solvente, ou seja, fase primária a ser desestabilizada. Para qualquer matriz metálica, a Equação 13 pode ser escrita como:

$$\lambda = \sum c_i \left| \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^3 - 1 \right| \quad (14)$$

onde r_i é o raio do soluto e r_0 é o raio do solvente. A Equação 14 pode ser reescrita usando os volumes atômicos:

$$\lambda = \sum c_i \left| \frac{V_i}{V_0} - 1 \right| \quad (15)$$

onde V_i é o volume do átomo de soluto e V_0 é o volume do átomo de solvente. O volume molar (V_m) de um metal puro pode ser escrito como:

$$V_m = N \frac{V}{P_f} \quad (16)$$

onde V é o volume atômico, N o número de Avogadro e P_f o fator de empacotamento. Colocando o volume atômico em evidência na equação (16) e substituindo na Equação 15, obteve-se:

$$\lambda = \sum c_i \left| \frac{V_{m_i} \cdot P_{f_i}}{V_{m_0} \cdot P_{f_0}} - 1 \right| \quad (17)$$

Assumindo que a Equação 17 é válida para qualquer tipo de rede cristalina então é possível aplicá-la também no cálculo da instabilidade topológica em compostos intermetálicos. Trata-se de uma aproximação.

O volume molar de um composto também pode ser calculado a partir dos volumes dos átomos que o compõe, uma vez conhecido o fator de empacotamento e considerando que não há mudança substancial dos raios atômicos dos elementos:

$$V_m = N \frac{\sum n_j V_j}{P_f} \quad (18)$$

onde n_j é o número de átomos da espécie “j” e V_j é o volume atômico da espécie “j”, ambos na fórmula unitária do composto intermetálico. Substituindo a Equação 18 na Equação 17:

$$\lambda = \sum c_i \left| \frac{V_{m_i} \cdot P_{f_i}}{N \sum n_j V_j} - 1 \right| \quad (19)$$

Finalmente, usando a Equação 16 em 19:

$$\lambda = \sum c_i \left| \frac{V}{\sum n_j V_j} - 1 \right| \quad (20)$$

Ou simplesmente:

$$\lambda = \sum c_i \left| \frac{r_i^3}{\sum n_j r_j^3} - 1 \right| \quad (21)$$

A Equação 21 é mais adequada do que a originalmente apresentada em 2007 (KIMINAMI et al., 2007) que considerava os fatores de empacotamento, dos elementos metálicos e dos compostos intermetálicos, aproximadamente iguais:

$$\lambda \cong \sum c_i \left| \frac{V_{m_i}}{V_{m_0}} - 1 \right| \quad (22)$$

Uma vez estabelecida a composição química de uma liga o cálculo de λ para qualquer fase (A) pode ser facilmente realizado sabendo-se qual a fração molar de cada elemento em solução nessa fase ou composto. Supondo-se, é claro, que essa fase é capaz de suportar toda a instabilidade provocada pela introdução desses solutos.

A determinação das frações molares, c_i , pode ser feita por geometria analítica, o que se torna bastante complexo em sistemas com mais de 2 elementos, ou simplesmente utilizando-se o algoritmo a seguir (OLIVEIRA, 2010a):

1. Calcular a razão entre a fração atômica de todos os elementos, i , na liga e a fração desses mesmos elementos no composto ou fase estequiométrica: $rz_i = xL_i / xF_i$, 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.
2. Encontrar a mínima razão calculada no passo anterior: $rz_{\min} = \text{mínimo}(rz_i)$.
3. A fração molar, c_i , de cada soluto na fase de interesse é simplesmente dada por:

$$c_i = xL_i - rz_{\min} \cdot xF_i.$$

É fácil notar geometricamente, ou pelo algoritmo acima, que o número de solutos presentes em qualquer fase de um sistema com n elementos é, no máximo, igual a $n-1$.

O critério de instabilidade topológica, através da Equação 22, foi aplicado ao diagrama do sistema binário Cu-Zr e ao ternário Cu-Zr-Al, e estão apresentados na Figura 7 e Figura 8, respectivamente. A Figura 7 ilustra esquematicamente o diagrama binário Cu-Zr indicando as faixas de composições onde $\lambda < 0,1$ (intervalos com traço preto) e também onde $\lambda > 0,1$ (intervalos cinza). O composto intermetálico binário CuZr não foi considerado para a realização do cálculo, pois este só se mostra estável em temperaturas maiores que 988 K, portanto não foi considerado como uma fase cristalina que concorre com a formação do amorfo em temperaturas próximas a T_g (KIMINAMI et al., 2007).

Figura 7 - Diagrama do sistema Cu–Zr indicando as faixas de composições onde $\lambda < 0,1$. As faixas em cor cinza indicam as janelas onde as composições possuem $\lambda > 0,1$ e, segundo o critério λ , apresentam alta TFFV. Os resultados experimentais reportados na literatura estão indicados (X); os números acima dos dados experimentais indicam a espessura máxima em milímetros da amostra completamente amorfa produzida (adaptado)

Fonte - Kiminami et al. (2007)

Na Figura 8 é apresentada a localização no ternário Cu-Zr-Al de cada uma das ligas de grande e pequeno volume obtidas no estado amorfo encontradas na literatura e indicadas na Tabelas 1 e 2 respectivamente. Nessa figura também é indicado o critério λ aplicado ao sistema, onde $\lambda < 0,1$ (interior das áreas cinza e hachuradas), $\lambda = 0,1$ (em cima dos contornos) e $\lambda > 0,1$ (fora das áreas cinza e hachuradas). De um total de 62 ligas, 7 possuem valores de $\lambda < 0,1$, 3 possuem valores de $\lambda = 0,1$ e 52 possuem valores para $\lambda > 0,1$, o que corresponde a 11%, 5% e 84%, respectivamente. As áreas hachuradas correspondem às áreas cinza, porém as áreas hachuras facilitam a visualização dos pontos referentes as ligas de grande e pequeno volume.

Figura 8 - Critério λ aplicado a algumas ligas vítreas de pequeno e grande volume do sistema Cu-Zr-Al. As regiões composicionais fora das áreas cinza e hachuradas possuem valores para λ maiores que 0,1, assim segundo a teoria, possuem também maior T_{FFV} do que as regiões no interior das áreas cinza e hachuradas

Fonte – Andrade (2008)

Tabela 1 - Vidros metálicos maciços encontrados na literatura

Composição (% at)				Composição (% at)			
Cu	Zr	Al	φ	Cu	Zr	Al	φ
23,1	60,5	16,4	3*	45,0	49,0	6,0	5
23,6	61,9	14,5	3*	45,0	45,0	10,0	3
24,4	64,1	11,5	3*	45,0	50,0	5,0	8*
25,3	66,3	8,4	3*	46,0	48,0	6,0	5
26,1	68,5	5,4	3*	46,0	46,0	8,0	5*
30,0	60,0	10,0	8*	46,0	47,0	7,0	3
32,2	61,0	7,0	3	46,5	46,5	7,0	3*
33,1	53,9	13,0	3*	47,0	47,0	6,0	5
33,7	55,0	11,3	3*	47,5	47,5	5,0	2*
34,4	56,1	9,5	3*	48,0	48,0	4,0	5
35,0	55,0	10,0	8*	48,5	48,5	3,0	3*
35,3	57,6	7,1	3*	49,0	45,0	6,0	5
36,0	56,0	8,0	5	50,0	43,0	7,0	4
36,0	58,7	5,3	3*	50,0	45,0	5,0	3
37,5	52,5	10,0	8*	51,5	40,5	8,0	3*
37,5	50,0	12,5	8*	52,4	41,1	6,5	3*
38,0	54,0	8,0	5	52,5	42,5	5,0	3
39,7	47,1	13,2	4	53,2	41,8	5,0	3*
40,0	50,0	10,0	8*	54,0	42,5	3,5	3*
40,7	48,4	10,9	3*	55,0	40,0	5,0	3
41,8	49,6	8,6	3*	58,0	36,0	6,0	3
42,0	54,5	3,5	3	58,1	35,9	6,0	4
42,5	47,5	10,0	8*	58,7	36,3	5,0	3*
42,5	50,0	7,5	8*	59,6	36,9	3,5	3*
42,8	50,9	6,3	3*	60,2	33,8	6,0	3*
43,9	52,1	4,0	3*	60,3	37,2	2,5	3*
44,0	49,0	7,0	5	61,4	34,6	4,0	3*
45,0	48,0	7,0	8	62,7	35,3	2,0	3*

Fonte – Andrade (2008)

Obs. Os valores de φ são expressos em mm. * indica a espessura obtida declarada, não mencionada se máxima possível ou não.

Tabela 2 - Metais amorfos de pequeno volume encontrados na literatura

Composição (% at)			
Cu	Zr	Al	Φ
27,5	65,0	7,5	-
45,0	48,0	7,0	-
46,0	47,0	7,0	45
50,0	45,0	5,0	20
54,5	33,5	12,0	70
55,0	40,0	5,0	20

Fonte – Andrade (2008)

Obs. Os valores de Φ são expressos em μm .

De acordo com esse critério, as composições com $\lambda > 0,1$ apresentam maiores TFV. Os resultados experimentais obtidos pela literatura estão também indicados na Figura 8, com as respectivas espessuras máximas alcançadas da amostra completamente amorfa produzida, podendo então ser observada uma correlação entre a previsão do critério λ e os resultados da literatura.

2.4.1 Critério $\lambda_{\min}$

A Figura 9 mostra o binário Cu-Zr com uma forma de representação do critério λ chamada de mapa de lambda mínimo ($\lambda_{\min}$) (BOTTA et al., 2008). Vale destacar que a maneira de efetuar os cálculos, assim como a teoria utilizada é a mesma desenvolvida no Critério λ , porém a única diferença é a forma de representação. Na figura 9, a linha contínua descreve a alteração do valor do critério λ com relação à composição. Essa forma de representar o critério λ é assim denominada, pois o valor de λ para cada ponto composicional do binário é o mínimo valor possível de λ para aquela composição, levando em conta todas as fases, metálicas ou intermetálicas, dando origem a um mapa de valores mínimos de λ em todo o binário. Os três maiores picos da figura correspondem às composições de liga com maiores valores para $\lambda_{\min}$, sendo elas: $\text{Cu}_{26}\text{Zr}_{74}$ (%at.), $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{52}$ (%at.) e $\text{Cu}_{85}\text{Zr}_{15}$ (%at.). Os valores para $\lambda_{\min}$ são respectivamente: 0.127, 0.172 e 0.143.

Figura 9 - Mapa de λ_{min} para o sistema binário Cu-Zr (adaptado)
 Fonte - Kiminami et al. (2007)

Em uma liga metálica com uma composição química fixa, para cada fase concorrente à cristalização existe um valor de λ . Considerando que o sistema irá cristalizar muito rapidamente através de uma transformação polimórfica, ou seja, o soluto não será segregado e o cristal possui a mesma composição do líquido, é aceitável admitir por hipótese que a fase que irá cristalizar é aquela que apresenta o menor valor de λ , pois é a fase menos instável e com menores distorções causadas pelo excesso de soluto.

Define-se assim, para cada composição, uma instabilidade topológica mínima possível, isto é um λ *mínimo* que caracteriza a cristalização polimórfica. Isso permite a construção de gráficos ou mapas num diagrama de fases que mostram as regiões onde o λ *mínimo* atinge valores máximos locais. Essas regiões são aquelas onde a cristalização polimórfica é menos favorecida para o sistema em questão e, portanto a fase amorfa (ou vítrea) tem mais chance de surgir durante um processo de resfriamento rápido. Tem-se assim um critério quantitativo para a seleção de composições mais susceptíveis à formação de vidro.

2.5 CRITÉRIO BASEADO EM INSTABILIDADE TOPOLÓGICA E FATORES ELETRÔNICOS.

A Figura 10 mostra a relação existente entre $\lambda_{\min}$ e a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas em 31 sistemas diferentes. Os dados relativos às ligas foram selecionados de compilações realizadas em muitos trabalhos (OLIVEIRA, 2010a). Observa-se na Figura 10 que a correlação entre a taxa crítica de resfriamento (R_c) e o parâmetro de mínima instabilidade topológica ($\lambda_{\min}$) é pequena, embora exista uma tendência. Isso confirma a necessidade de se adotar outro parâmetro além da instabilidade topológica para prever a TFV.

Figura 10 - Gráfico do parâmetro de mínima instabilidade topológica ($\lambda_{\min}$) contra a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes

Fonte – Oliveira (2010a)

Considerando que a mínima instabilidade topológica ($\lambda_{\min}$) não representa adequadamente a TFV, inicialmente foi proposto o uso da diferença média de eletronegatividade de Pauling ($\overline{\Delta e}$) como um parâmetro importante a ser considerado num critério de previsão (BOTTA et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009, 2010b). O uso da diferença média de eletronegatividade de Pauling entre os elementos que compõem a liga é razoável já que a entalpia de mistura depende, empiricamente, dessa diferença (MIEDEMA;BOER; CHATEL, 1973).

Com o intuito de usar um critério termodinâmico a ser usado em conjunto com o critério λ decidiu-se utilizar uma equação mais próxima daquela do modelo original de Miedema para a entalpia de mistura ou de formação:

$$\Delta H \propto (-a. (\Delta\phi)^2 + b. \left(\Delta n_{ws}^{1/3}\right)^2 + R) \quad (23)$$

Onde ϕ é a função trabalho e n_{ws} a densidade eletrônica, a, b e R são constantes empíricas. Buscando simplificar o modelo ao máximo o seguinte parâmetro termodinâmico foi então proposto (OLIVEIRA, 2010a):

$$\Delta h = (\Delta\phi)^2 - k. \left(\Delta n_{ws}^{1/3}\right)^2 \quad (24)$$

Onde k é uma constante a ser determinada de acordo com a correlação entre Δh e a taxa crítica de resfriamento (R_c). O sinal foi trocado em relação à Equação 23 para que o parâmetro seja proporcional à TFV, uma vez que esta aumenta com a entalpia de mistura (OLIVEIRA, 2010a). As diferenças da função trabalho e da densidade eletrônica são dadas pelas Equações 25 e 26:

$$\Delta\phi = \sum X_i (\sum C_{sj} |\phi_i - \phi_j|) \quad (25)$$

$$\Delta n_{ws}^{1/3} = \sum X_i (\sum C_{sj} |n_i^{1/3} - n_j^{1/3}|) \quad (26)$$

A concentração superficial de vizinhos sobre um átomo central é dada por:

$$C_{sj} = \frac{X_j (V_{mj})^{2/3}}{\sum X_j (V_{mj})^{2/3}} \quad (27)$$

onde x_j é a fração atômica de cada elemento na liga e V_{mj} é o volume molar (BOTTA et al., 2008).

A concentração superficial, apresentada na Equação 27, pode, por sua vez, ser convenientemente expressa em função dos raios atômicos (r_j), como mostra a Equação 28, considerando que o volume da célula de Wigner-Seitz (ou de Voronoi) é proporcional ao volume atômico, o que é conveniente pois há dados sobre os raios atômicos comumente encontrados em ligas amorfas.

$$C_{sj} = \frac{x_j \cdot r_j^2}{\sum x_j \cdot r_j^2} \quad (28)$$

A Figura 11 mostra a correlação existente entre o parâmetro termodinâmico (Δh) e a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas.

Figura 11 - Gráfico do parâmetro termodinâmico (Δh) contra a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes

Fonte – Oliveira (2010a)

Observa-se no gráfico da Figura 11 uma correlação muito boa entre a raiz quadrada de Δh e $\log(R_c)$. Essa alta correlação entre Δh e R_c indica que uma entalpia de mistura negativa entre os elementos da liga é mesmo um fator determinante para a TFV.

A partir da regressão linear feita no gráfico da Figura 11 encontrou-se a constante empírica, k , da Equação 25: $k \approx 5$.

A princípio um critério que combine os dois parâmetros anteriores parece desnecessário uma vez a correlação de Δh com a R_c (Figura 11) é muito melhor do que a correlação encontrada para $\lambda_{\min}$ (Figura 10). Porém a Equação 24 produz uma curva, ou superfície, parabólica num diagrama de fases, a exemplo da entalpia de mistura, com seu vértice variando de posição de acordo com as diferenças de tamanhos atômicos. Sabe-se que a TFV das ligas, contudo, não segue esse padrão, pelo contrário observam-se altos e baixos (WANG; TAN; LI, 2005; XIA et al., 2006b), às vezes com pequenas variações da composição química, como sugere o gráfico de $\lambda_{\min}$ na Figura 9.

Com o objetivo de encontrar a expressão matemática que melhor relaciona os critérios $\lambda_{\min}$ e Δh , várias equações foram testadas (OLIVEIRA, 2010a) e a simples soma de $\lambda_{\min}$ com a raiz quadrada de Δh foi a que apresentou melhor resultado como mostra a Figura 12.

É interessante notar, na Figura 12, que a soma dos parâmetros, $\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2}$, não reduz significativamente a correlação encontrada para $(\Delta h)^{1/2}$ na Figura 11, apesar de ambos

possuírem a mesma ordem de grandeza e a correlação encontrada para $\lambda_{\min}$, na Figura 10, ser muito pior. Note que $\lambda_{\min}$ varia entre 0 e 0,25 enquanto que $(\Delta h)^{1/2}$ varia entre 0 e 0,55. Isso indica que os parâmetros se complementam na previsão da TFV.

Figura 12 - Gráfico do novo critério proposto ($\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2}$) contra a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes

Fonte – Oliveira (2010a)

É importante lembrar também que o cálculo de $\lambda_{\min}$ pode ser consideravelmente prejudicado em sistemas com muitos componentes, simplesmente porque algumas fases cristalinas não são conhecidas, bem como a solubilidade entre elas. Outra provável fonte de erros no cálculo de $\lambda_{\min}$ é fato de se considerar que a instabilidade topológica cresce linearmente com a introdução de solutos, com o aumento da concentração a interação dos campos de deformação entre os átomos de soluto certamente levam a um comportamento não linear (OLIVEIRA, 2010a).

A partir da regressão linear realizada no gráfico da Figura 12 foi possível então estabelecer uma equação que representa um novo critério para a TFV:

$$\log(R_c) = 10,081 - 18,116. [\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2}] \quad (29)$$

Pela Equação 29 verifica-se que, quando o termo que contém os parâmetros $\lambda_{\min}$ e Δh se iguala a zero a taxa crítica de resfriamento fica em torno de 10^{10} K/s, o que concorda muito bem com as taxas críticas previstas para metais puros como o Ni, que é de 3×10^{10} K/s (DAVIES, 1978). O critério proposto talvez nada possa dizer a respeito de ligas que possuem

entalpia de mistura positiva porque Δh poderia ser negativo, o que conseqüentemente impediria seu uso na Equação 29 (OLIVEIRA, 2010a).

2.6 SISTEMA Zr-Ni-Cu

No final da década de 70 e início da década de 80, foram realizados os primeiros trabalhos sobre metais amorfos do sistema binário Cu-Zr (BUSCHOW, 1981; REED; VANDER, 1978). Dentro desse contexto destaca-se o trabalho de Altounian e co-autores (ALTOUNIAN; GUO-HUA; STROM-OLSEN, 1982), no qual é investigada a cristalização de fitas amorfas obtidas no intervalo composicional atômico de $\text{Cu}_{70}\text{Zr}_{30}$ a $\text{Cu}_{25}\text{Zr}_{75}$. A partir de 2004, vários trabalhos retomaram o estudo do sistema binário Cu-Zr (TANG et al., 2004; WANG et al., 2004; XU et al., 2004). Com os resultados mais significativos a partir da técnica de fundição em coquilha de cobre, obteve-se espessuras críticas da fase amorfa de até 2 mm.

Ao se adicionar um terceiro elemento apropriado ao sistema binário Cu-Zr, espera-se um aumento da TFV, ou seja, é esperado também que ocorra uma redução da taxa de resfriamento crítico (R_c) necessária para a supressão da nucleação e crescimento dos cristais a partir do estado líquido. O elemento mais comum nesse caso é o Al que possui considerável diferença de raio atômico e de eletronegatividade. As ligas do sistema Zr-Ni-Cu-Al, por exemplo, produzem VMMs bastante conhecidos e estudados. Para a verificação do critério de seleção proposto escolheu-se, nessa dissertação, o elemento químico Ni para ser adicionado ao sistema binário Cu-Zr de modo a formar o sistema ternário Zr-Ni-Cu.

A escolha deste sistema se deu devido à similaridade química entre Ni e Cu e às limitadas informações experimentais referentes ao diagrama ternário de fases presente na literatura (LIU et al., 2006). Conseqüentemente também não há estudos relacionados à produção de VMMs deste sistema ternário reportados na literatura, assim este trabalho possui caráter inédito. Além disso, se o critério proposto for capaz de prever satisfatoriamente as diferenças na TFV de ligas com composições diferentes mesmo contendo dois elementos similares então será possível concluir que o critério de seleção tem grande potencial de aplicação prática.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Com a utilização de uma linguagem de programação, calculou-se o critério de seleção de acordo com a Equação 29 e a partir dos cálculos, gerou-se um mapa em todo o ternário Zr-Ni-Cu para facilitar a identificação das composições com as melhores TFVs segundo este critério.

A Figura 13 mostra o mapa do critério que combina o parâmetro de instabilidade topológica (λ) e o parâmetro termodinâmico (Δh) aplicado ao sistema Zr-Ni-Cu.

Figura 13 – Taxas críticas de resfriamento ($\log Rc$) teoricamente previstas pela combinação dos critérios λ_{min} e Δh para o sistema Zr-Ni-Cu

As fases intermetálicas são de extrema importância para a realização dos cálculos do critério λ_{min} , assim foi necessária a realização de um levantamento dos compostos intermetálicos binários e ternários disponíveis na literatura. Na Tabela 3 estão apresentados os resultados referentes ao levantamento, onde também estão incluídos os elementos puros Zr, Ni e Cu.

Tabela 3 - Intermetálicos encontrados na literatura

Fórmula	Referências
Zr	JCPDS 050665
Ni	JCPDS 451027
Cu	JCPDS 043836
ZrNi ₅	JCPDS 100229
Zr ₂ Ni ₇	JCPDS 710543
ZrNi ₃	JCPDS 290946
Zr ₈ Ni ₂₁	LIU et al., 2006
Zr ₇ Ni ₁₀	JCPDS 471027
ZrNi	JCPDS 120478
Zr ₂ Ni	JCPDS 190857
Zr ₂ Cu ₉	GUPTA, 1996
Zr ₁₄ Cu ₅₁	JCPDS 421185
Zr ₃ Cu ₈	JCPDS 421186
Zr ₇ Cu ₁₀	JCPDS 421187
Zr ₂ Cu	LIU et al., 2006
Zr ₂ Ni ₅ Cu ₃	LIU et al., 2006
Zr ₃ Ni ₁₂ Cu ₅	LIU et al., 2006

Os raios atômicos dos três elementos de liga também são de extrema importância para a realização dos cálculos do critério λ_{min} . Na Tabela 4 estão apresentados os valores dos raios atômicos dos elementos Zr, Ni e Cu.

Tabela 4 – Raios atômicos encontrados na literatura

Elemento	Raio atômico (nm)	Referências
Zr	0,158	MIRACLE; SANDERS, 2003
Ni	0,128	MIRACLE; SANDERS, 2003
Cu	0,127	MIRACLE; SANDERS, 2003

Desta forma, para o cálculo dos valores de λ , utilizou-se a Equação 21, os raios atômicos presentes na Tabela 4 e consideraram-se os intermetálicos presentes na Tabela 3.

Já para o cálculo do parâmetro termodinâmico (Δh) utilizou-se a Equação 24, com os valores das funções trabalho (ϕ) e das densidades eletrônicas (n_{ws}) indicados na Tabela 5.

Tabela 5 - Funções trabalho (ϕ) e densidades eletrônicas (n_{ws}) dos elementos utilizados na confecção das amostras

	Função trabalho (ϕ) (eV)	Densidade eletrônica (n_{ws}) (e/au ³)	Referências
Zircônio	4,05	2,8	CRC HANDBOOK, 1998
Níquel	5,195	5,36	CRC HANDBOOK, 1998
Cobre	4,815	3,18	CRC HANDBOOK, 1998

Sete composições foram selecionadas para o estudo experimental de suas TFVs, de acordo com o critério que combina o parâmetro de instabilidade topológica (λ) e o parâmetro termodinâmico (Δh). Os símbolos na Figura 14 representam as composições selecionadas e na Tabela 6 encontram-se as estequiometrias destas composições e seus respectivos valores calculados do critério de seleção.

Figura 14 - Localização das composições selecionadas para o estudo experimental de suas TFVs

Tabela 6 - Estequiometrias das composições selecionadas para o estudo das TFVs e os valores teóricos do critério de seleção que combina os parâmetros de instabilidade topológica (λ) e termodinâmico (Δh)

Composição	Estequiometria da liga	Log R_c segundo o critério de seleção
1 ^a	Zr _{38,5} Ni ₂₂ Cu _{39,5}	-2,804
2 ^a	Zr ₂₈ Ni ₄₄ Cu ₂₈	0,010
3 ^a	Zr _{28,5} Ni _{27,5} Cu ₄₄	-0,955
4 ^a	Zr ₅₄ Ni ₂₃ Cu ₂₃	-1,283
5 ^a	Zr ₁₈ Ni ₅₉ Cu ₂₃	4,417
6 ^a	Zr _{51,5} Ni _{31,5} Cu ₁₇	-0,657
7 ^a	Zr ₂₉ Ni ₄₅ Cu ₂₆	0,162

De acordo com o critério de seleção estudado, quanto menores seus valores teóricos, isto é, quanto menor log R_c teórico, maiores são as TFVs das ligas.

3.1 PREPARAÇÃO DAS LIGAS

3.1.1 Processamento dos lingotes

Foram produzidos lingotes na forma de botões com as composições selecionadas a partir dos elementos metálicos individuais puros (Zr 99,99%, Ni 99,95+% e Cu 99,99%).

O cobre foi decapado quimicamente para a remoção de óxidos superficiais. A solução utilizada na decapagem foi a seguinte: H₂O (70% v.), HNO₃ (20% v.) e HF (10% v.). Não houve necessidade da decapagem do zircônio e do níquel, pois estes apresentavam poucos óxidos superficiais, uma vez que suas superfícies tinham aspecto brilhante. Posteriormente à decapagem do cobre, todos os elementos metálicos foram pesados nas devidas proporções em uma balança semi-analítica e na sequência lavados com álcool isopropílico sob agitação ultrassônica.

Os lingotes foram obtidos através da utilização do forno a arco elétrico equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, câmara de fusão controlada capaz de atingir 10⁻³ mbar e coquilha de cobre refrigerada a água. O forno permite a injeção de argônio, sendo este de alta pureza (99,998%). Apesar do argônio de alta pureza ser utilizado na confecção dos lingotes, o

gás atravessa um purificador antes de ser injetado no forno. O purificador utilizado é WHITE MARTINS modelo TTE 750 e permite um nível de impureza máxima de oxigênio da ordem de 2ppb.

Anteriormente à fusão dos elementos em atmosfera de argônio e na presença de “*getters*” de titânio (que são fundidos anteriormente à liga), foram realizados três ciclos de “lavagem” da câmara, que constituem em uma sequência de vácuo seguido de injeção de argônio. Com o intuito de garantir a homogeneidade composicional, os lingotes foram fundidos e refundidos 5 vezes cada um, sempre fundindo os “*getters*” de titânio anteriormente a eles. Após o preparo dos lingotes, os mesmos foram pesados novamente, observando-se que a máxima perda em massa foi de 0,5%, o que provavelmente se deve à volatilização de algum(ns) elemento(s).

3.1.2 Confecção de amostras em forma de cunhas, fitas e discos

O equipamento utilizado para a produção dos lingotes e das amostras em forma de cunha é mostrado na Figura 15 e encontra-se no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos da USP. O sistema é composto pela câmara de fusão; por um gerador de corrente contínua; o mesmo utilizado em soldagem SATG; por uma bomba mecânica de vácuo; por uma pré-câmara (cuja função é gerar a diferença de pressão entre a câmara de fusão e o molde, fazendo com que o metal fundido vaze para dentro deste); por um sistema de válvulas e pelo sistema de arrefecimento do eletrodo e da câmara de fusão.

Figura 15 - Sistema completo para fusão e/ou coquilhamento de VMM em forma de cunha
Fonte – Silva (2008)

Na Figura 16 está esquematizado o interior da câmara de fusão. Nesta, destaca-se a base da câmara, onde se realizam a fusão dos lingotes e suas posteriores re-fusões no intuito de se garantir uma maior homogeneização da liga. Na Figura 17, destaca-se o alojamento da coquilha de cobre (situado abaixo da bacia de vazamento), além do desenho esquemático de meia coquilha, mostrando assim, o local de injeção do metal líquido e o formato em cunha da cavidade do molde.

Figura 16 - Desenho da câmara de fusão em corte
Fonte – Silva (2008)

Figura 17 - Desenho do detalhe da base
Fonte – Silva (2008)

A partir da técnica de fundição em coquilha na forma de cunha, atingem-se diversas taxas de resfriamento em diferentes espessuras que podem então ser relacionadas com a evolução microestrutural da liga.

Utilizou-se a técnica de *melt-spinning* para a produção de fitas metálicas, com espessuras da ordem de 30 μm , a partir dos lingotes previamente preparados no forno a arco elétrico. Para a produção das fitas, os lingotes foram fundidos por indução eletromagnética em cadinhos de quartzo em atmosfera de argônio e ejetados sobre uma roda de cobre que gira em alta velocidade, sendo assim possível a obtenção de uma alta taxa de resfriamento da ordem de 10^5 - 10^6 K/s. A temperatura de ejeção do metal líquido foi medida através de um pirômetro óptico digital e a pressão de ejeção pôde ser controlada entre 0 e 1000 mbar. A Figura 18 mostra parte do equipamento de *melt-spinning* utilizado para o processamento das fitas, onde é possível ver o cadinho de quartzo no qual está localizada a amostra, a bobina de indução e a roda de cobre utilizada. O equipamento de *melt-spinning* encontra-se no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

Figura 18 - Fotografia de parte do equipamento de *melt-spinning*
Fonte – Andrade (2008)

Para o processamento de todas as fitas deste trabalho, foram utilizados os parâmetros de processo indicados na tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros padrões para o processamento das fitas metálicas

Parâmetros do processamento	Valor utilizado
Ciclos de “lavagem”	3 ciclos
Limite de vácuo atingido	10^{-5} mbar
Pureza do argônio	99,998%
Distância: ponta do cadinho - roda de Cu	0,75 mm
Abertura na ponta cadinho	Aproximadamente 1 mm
Velocidade de rotação da roda de Cu	70 Hz (vel. tangencial de ~ 47 m/s)
Pressão de ejeção do metal líquido	200 mbar
Temperatura de ejeção do metal líquido	1350 °C (~ 50 °C acima das maiores T_f das composições estudadas)

Para a produção de discos metálicos, utilizou-se a técnica solidificação rápida *splat-cooling*, a partir de amostras esféricas de aproximadamente 0,1g produzidas previamente no forno a arco elétrico com as fitas processadas pelo *melt-spinning*. Na confecção dos discos, colocou-se a esfera entre a bobina indutora por meio do porta-amostra. Na sequência a esfera foi levitada e fundida por indução eletromagnética dentro da bobina indutora em atmosfera de argônio. Neste momento o porta-amostra foi retirado.

Após a fusão da esfera, cortou-se, manualmente, a corrente elétrica da bobina indutora e conseqüentemente anulou-se o campo eletromagnético responsável pela levitação e fusão da amostra. Imediatamente após o corte do campo eletromagnético, a amostra fundida e ainda no estado líquido, caiu passando pelo sistema óptico do equipamento e este por sua vez acionou o sistema mecânico responsável em prensar o metal líquido e produzir um disco metálico muito fino. Obtêm-se, nesse caso, altas taxas de resfriamento da ordem de 10^6 K/s ou maiores. A partir da Figura 19, que mostra parte do equipamento de *splat-cooling* utilizado para o processamento dos discos, é possível compreender parte deste processo de solidificação rápida. O equipamento de *splat-cooling* encontra-se no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena da USP.

Figura 19 - Fotografia de parte do equipamento de *splat-cooling*

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS

As cunhas obtidas foram caracterizadas através da aplicação das seguintes técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS) e determinação do teor de oxigênio por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (EAI). Para a caracterização das cunhas por MO e MEV, foram necessárias preparações metalográficas prévias. Já as fitas e discos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS).

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A partir dos difratogramas obtidos por meio da técnica de Difração de Raios-X, foi possível identificar algumas fases cristalinas presentes nas amostras. Essa identificação foi feita através da utilização do software do difratômetro que contém as fichas cristalográficas do banco de dados “*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*” (JCPDS).

Neste trabalho, o emprego da Difração de Raios-X teve como objetivo a identificação da presença da fase amorfa nas amostras confeccionadas, devido ao padrão característico apresentado por essa fase. Na Figura 20 estão apresentados exemplos de difratogramas característicos de ligas amorfas. Já na Figura 21, estão apresentados exemplos de difratogramas característicos de ligas policristalinas.

Figura 20 - Difratogramas de ligas amorfas do sistema Cu-Zr-Al
Fonte - Fernández, Carrasco e Zúñiga (2010)

Figura 21 - Difratogramas de ligas policristalinas do sistema Cu-Zr-Al
Fonte - Fernández, Carrasco e Zúñiga (2010)

Para a obtenção dos difratogramas das amostras, utilizou-se um difratômetro RIGAKU ROTAFLEX modelo RU200B pertencente ao laboratório de raios-X do Instituto de Física de São Carlos (IFSC). Empregou-se radiação de Cu-K α , com intervalo de varredura (2θ) entre 10 a 100 graus e a uma velocidade de 2,0 graus por minuto.

A cristalinidade de um sólido é um importante parâmetro que define suas propriedades físicas e químicas. A determinação da fração cristalina ou da fração amorfa em um sólido pode ser realizada por diversos métodos, tais como medidas de densidade, calorimetria exploratória diferencial e difração de raios-X.

A utilização de difração de raios-X para determinar a fração amorfa foi intensamente estudada durante a década de 1960. Matematicamente a quantificação da fração cristalina ou da fração amorfa é dada pela simples relação entre as áreas do(s) pico(s) cristalino(s) e o halo amorfo de um difratograma de raios-X. Esta simples relação matemática é conhecida como método de Ruland (CANEVAROLO, 2003). Os primeiros materiais nos quais se quantificou a fração amorfa foram os polímeros. Em 1996, Yusheng e colaboradores utilizaram o método de Ruland para quantificar a fração cristalina em ligas nanocristalinas e amorfas do sistema Fe-Cu-Nb-Mo-Si-B (YUSHENG et al., 1996).

Para os cálculos das áreas do(s) pico(s) cristalino(s) e do halo amorfo de um difratograma de raios-X torna-se necessária a utilização de aplicativos computacionais adequados. Diversos aplicativos conseguem apresentar bons resultados, embora sua utilização muitas vezes requeira extremos cuidados e senso crítico apurado, especialmente com as opções padronizadas ou “default” que os mesmos apresentam, e que podem não ser a melhor alternativa para o caso estudado. Normalmente estes aplicativos apresentam ainda opções de auto detecção de picos, o que, muitas vezes, não é aplicável. Finalmente o ajuste ou “fitting” de uma curva pode produzir um excelente resultado matemático, mas com a geração de curvas pouco relacionadas ao difratograma estudado.

Um Módulo de Ajuste de Picos, do inglês “Peak Fitting Module (PFM)” embutido no software Microcal Origin 7.5 foi utilizado para a decomposição dos picos cristalinos e dos halos amorfos presentes nos difratogramas das amostras para os cálculos de suas respectivas áreas e frações amorfas. Através do PFM, curvas Gaussianas foram utilizadas para os tratamentos matemáticos dos difratogramas (TROVATI, 2010).

O emprego do método de Ruland se trata apenas de uma estimativa para a determinação da fração cristalina ou da fração amorfa em um sólido, portanto os erros nas estimativas são proporcionais ao senso crítico no momento do ajuste das curvas Gaussianas que melhor representam os picos cristalinos e os halos amorfos nos difratogramas.

3.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A partir da técnica de análise térmica, calorimetria exploratória diferencial, DSC, foi possível identificar qualquer variação de calor exotérmico ou endotérmico provocada por transformações de fases ou mudanças químicas e estruturais ocorridas nas amostras em função da variação da temperatura.

A análise de DSC foi empregada com a finalidade de determinar as temperaturas T_g e T_x das fitas e discos metálicos. Os valores de T_l não foram determinados, pois os equipamentos disponíveis permitiam aquecimentos até 590 °C e 780 °C. Segundo informações contidas em uma seção isotérmica a 1300 °C de um diagrama de fases do ternário Zr-Ni-Cu, todas as composições de ligas estudadas permanecem no estado sólido nesta temperatura (LIU et al., 2006). Assim, para a determinação dos valores de T_l , seriam necessários equipamentos de análise de DSC que permitissem aquecimentos superiores a 1300 °C.

Desta forma o único parâmetro térmico de análise de TFCV do qual foi possível calcular seus valores foi o ΔT_x . Para as composições nas quais não foram possíveis as visualizações dos valores de T_g , conforme mostram as Figuras 26 e 31 (termogramas), estes foram considerados iguais aos valores de T_x para os cálculos de ΔT_x .

Deste modo, foi possível a comparação entre as TFCVs das ligas nas quais foram possíveis as visualizações de T_g através do critério térmico ΔT_x , e do critério de seleção que combina os parâmetros de instabilidade topológica (λ) e termodinâmico (Δh).

A partir da análise térmica por DSC, determinou-se também a presença de fase amorfa nas amostras processadas nos equipamentos *melt-spinning* e *splat-cooling*, pois essa presença é evidenciada por reações exotérmicas de cristalização no termograma. Os equipamentos de DSC empregados nas análises térmicas foram o STA 449 C Jupiter e o 200F3 Maia, ambos da Netzsch. Utilizaram-se cadinhos de alumínio. As amostras foram aquecidas até 780 °C no primeiro equipamento e até 590 °C no segundo equipamento com uma taxa de aquecimento de 40 K/min. Um termograma típico da análise de DSC para uma liga amorfa a base de Pd (INOUE, NISHIYAMA, KIMURA, 1997) é representado na Figura 22. Nesta ilustração encontram-se indicadas as temperaturas T_g , T_x e T_l .

Figura 22 - Termograma típico da liga amorfa Pd-Ni-P-Cu
Fonte - Inoue, Nishiyama e Kimura (1997)

3.2.3 Preparação Metalográfica

A caracterização microestrutural foi realizada em cunhas solidificadas rapidamente após a obtenção dos difratogramas. Para tal caracterização, foram adotadas as seguintes técnicas metalográficas para a preparação das amostras.

Primeiramente foi feito o embutimento das amostras com uma resina polimérica para embutimento a frio, devido à necessidade de manterem-se inalteradas suas microestruturas metaestáveis. Em seguida, o lixamento mecânico das amostras foi realizado com lixas d'água com granulometria de 80 a 1200 *mesh*. Utilizaram-se as lixas intermediárias: 120, 220, 320, 400, 600 e 800. Por último realizou-se o polimento com pasta de diamante de 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm em uma politriz universal para polimento com diamante. A limpeza das peças foi realizada através da imersão em álcool isopropílico sob agitação ultra-sônica seguida de ataques químicos com a seguinte solução: H_2O (70%), HNO_3 (20%) e HF (10%). Tal ataque químico proporciona a obtenção de contraste topográfico visível em microscopia óptica.

Posteriormente às preparações metalográficas, as amostras foram submetidas à microscopia óptica. Para a realização de microscopia eletrônica de varredura e da micro-análise por EDS foi necessário o “desembutimento” das cunhas para a facilitar o fluxo de elétrons.

3.2.4 Microscopia óptica (Mo), microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS)

A microscopia óptica é uma técnica simples e conseqüentemente rápida, assim permite a análise de áreas relativamente grandes nas amostras. Através dos microscópios ópticos, torna-se possível identificar facilmente estruturas cristalinas em ligas metálicas, tais como os contornos de grãos. No presente trabalho, empregou-se um microscópio óptico da marca Olympus BX60M acoplado a uma câmera fotográfica Sony Cyber-Shot 10.1 megapixels DSC-N2. Essa técnica limita-se às profundidades de foco pequenas dos microscópios ópticos.

Já o microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresenta excelente profundidade de foco, o que permite a análise de superfícies regulares e irregulares. Essa técnica tem seu princípio baseado nas possíveis interações que ocorrem entre o elétron e a matéria durante a incidência de um feixe de elétrons, produzindo assim informações sobre a matéria, possibilitando identificar e quantificar os elementos e possivelmente as fases presentes.

Com a utilização da técnica de Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS), realizaram-se análises químicas qualitativas e semi-quantitativas das amostras processadas, com o objetivo de verificar a exatidão composicional inicialmente selecionada. A Figura 23 apresenta um exemplo de espectro típico de análise por EDS.

Figura 23 - Espectro EDS de uma das amostras analisadas do ternário Zr-Ni-Cu

As fotomicrografias de MEV foram obtidas em um equipamento LEO (modelo 440) com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 20 kV. A análise por dispersão de energia (EDS) foi realizada em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 200), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV a 5,9 keV, acoplado ao microscópio eletrônico. Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 950 pA .

3.2.5 Determinação do teor de oxigênio por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.

A determinação do teor de oxigênio foi realizada pela técnica de absorção de radiação no infravermelho, em equipamento LECO TC 436 DR (IT AQ-244 rev010). Tal equipamento tem a capacidade de medir o teor de oxigênio (e nitrogênio) em uma ampla variedade de metais, refratários, e outros materiais inorgânicos. Para a realização da análise, o princípio da fusão com gás inerte foi empregado. A amostra pesada foi colocada em um cadinho de grafite de alta pureza e fundida sob um fluxo de gás hélio a uma temperatura suficiente para liberar os gases de interesse. O oxigênio presente na amostra se combina com o carbono do cadinho para formar CO₂, que foi determinado por absorção de infravermelho. A faixa de concentração detectável teórica para o oxigênio é: 0,00001 % até 4,5%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FITAS

A Figura 24 mostra uma das fitas obtidas pelo processo de *melt-spinning*.

Figura 24 - Amostra de fita obtida pelo processo *melt-spinning* para uma liga do sistema Zr-Ni-Cu

As fitas foram processadas para todas as composições indicadas na Tabela 6. Com a utilização da técnica de Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS), realizaram-se análises químicas quantitativas nas superfícies das amostras processadas, com o objetivo de verificar a exatidão composicional inicialmente selecionada. Na Tabela 8 estão apresentadas as estequiometrias reais obtidas através do EDS.

Tabela 8 - Porcentagem atômica nominal e real das ligas processadas por *melt-spinning*

Composição	Porcentagem atômica nominal	Porcentagem atômica real dos elementos determinada por EDS		
		Zr	Ni	Cu
1 ^a	Zr _{38,5} Ni ₂₂ Cu _{39,5}	35,6 ± 0,6	23,2 ± 0,5	41,2 ± 0,7
2 ^a	Zr ₂₈ Ni ₄₄ Cu ₂₈	26,7 ± 0,5	44,8 ± 0,5	28,5 ± 0,5
3 ^a	Zr _{28,5} Ni _{27,5} Cu ₄₄	25,7 ± 0,5	29,1 ± 0,5	45,2 ± 0,6
4 ^a	Zr ₅₄ Ni ₂₃ Cu ₂₃	52,2 ± 0,6	23,4 ± 0,4	24,3 ± 0,5
5 ^a	Zr ₁₈ Ni ₅₉ Cu ₂₃	15,8 ± 0,8	60,8 ± 1,0	23,4 ± 1,0
6 ^a	Zr _{51,5} Ni _{31,5} Cu ₁₇	48,6 ± 1,1	32,3 ± 0,9	19,0 ± 1,0
7 ^a	Zr ₂₉ Ni ₄₅ Cu ₂₆	26,8 ± 0,7	46,4 ± 0,8	26,7 ± 0,8

Nota-se uma diminuição nas porcentagens atômicas reais do elemento Zr com relação às porcentagens atômicas nominais em todas as amostras. Tais diferenças se devem ao fato de parte da massa do Zr reagir com as paredes de quartzo dos cadinhos utilizados durante a confecção das amostras.

Na Figura 25 são apresentados os difratogramas de cada uma das sete composições de liga aqui investigadas. A 1^a composição apresentou um difratograma típico de uma amostra completamente vítrea, pois não há presença de picos de difração referentes às fases cristalinas. Por outro lado os difratogramas da 2^a a 7^a composições apresentaram indicativos de uma microestrutura parcialmente vítrea com a presença de fases cristalinas. A fase cristalina Ni_{0,83}Zr_{0,17} presente na 5^a composição foi identificada através das fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS. Os demais picos de difração referentes a outras fases cristalinas não puderam ser identificadas pelos arquivos JCPDS.

Todos os picos do difratograma da 5^a composição se referem ao intermetálico Ni_{0,83}Zr_{0,17}. A 5^a composição possui porcentagem atômica nominal de 23% de Cu, porém nenhum dos picos do difratograma se refere à intermetálicos que contém o elemento Cu. Não foi possível a identificação de nenhuma fase cristalina com o elemento Cu através dos arquivos JCPDS, pois este elemento forma solução sólida extensiva com o Ni. Assim pode-se concluir que dos 83% de Ni no intermetálico identificado, apenas aproximadamente 59% se refere realmente ao elemento Ni.

Figura 25 - Difratomogramas das fitas produzidas por *melt-spinning*

O método de Ruland foi utilizado para estimar os valores das porcentagens vítreas em cada composição de liga.

Os termogramas das sete fitas solidificadas rapidamente são apresentados na Figura 26. A maioria apresentou reações exotérmicas, indicando a cristalização da estrutura amorfa presente em todas as ligas, confirmando o resultado obtido pelos difratogramas. A partir dos termogramas obtiveram-se os valores de T_x para todas as composições e de T_g para a 4^a e 6^a composições.

Figura 26 - Termogramas das fitas analisadas

Apenas nos termogramas da 4ª e da 6ª composições foi possível a identificação de T_g . Assim para melhor visualização de T_g , os termogramas destas duas composições estão apresentados na Figura 27.

Figura 27 - Termogramas das fitas analisadas para a 4ª e 6ª composições

Com os valores de T_g e T_x determinados a partir dos termogramas, foi possível calcular os valores de ΔT_x para a 4ª e 6ª composições. Para as demais composições considerou-se $T_g = T_x$.

Desta forma, torna-se possível comparar os TFVs do critério de seleção calculado a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS, com as porcentagens de fase vítrea através das razões entre as áreas dos halos e dos picos nos difratogramas bem como com os valores de ΔT_x .

Através das estequiometrias reais determinadas por EDS e com a utilização do programa de cálculo mencionado anteriormente, calcularam-se os valores do critério apenas para as sete estequiometrias selecionadas. Na Tabela 9 encontram-se os valores do critério de seleção em ordem decrescente de TFV, porcentagens vítreas, T_g , T_x e ΔT_x das sete composições.

Tabela 9 - Diferentes parâmetros de T_g para as amostras processadas pelo *melt-spinning*

Composição	Valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS $\log(R_c)$	Porcentagem de fase vítrea	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT_x (°C)
1 ^a	-2,481	100 %	475	475	0
4 ^a	-1,164	95 %	409	453	44
6 ^a	-0,781	94 %	434	467	33
3 ^a	-0,015	79 %	526	526	0
2 ^a	0,376	63 %	498	498	0
7 ^a	0,778	95 %	520	520	0
5 ^a	5,332	5 %	-	-	-

A Figura 28 mostra a correlação existente entre os valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS e a porcentagem de fase vítrea.

Figura 28 - Gráfico dos valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS contra a porcentagem de fase vítrea para as amostras processados pelo *melt-spinning*

Observa-se no gráfico da Figura 28 uma correlação quantitativa entre os valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS e a porcentagem de fase vítrea. Portanto, esta correlação indica que o critério de seleção pode ser utilizado para o desenvolvimento de composições favoráveis à formação de vidro antes da produção das ligas.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 9, apenas a porcentagem de fase vítrea da 7ª composição não coincidiu com o que seria esperado segundo o critério teórico calculado, pois segundo o critério, esta composição deveria possuir a segunda menor TFV. A 7ª composição apresentou porcentagem de fase vítrea igual a da 4ª composição, ou seja, a liga com a segunda melhor TFV de acordo com o critério de seleção.

Devido a não disponibilidade de equipamentos para a determinação dos valores de T_l das composições de liga estudadas, o único parâmetro térmico indicador de TFV possível de ser calculado foi ΔT_x . Para as duas composições nas quais se determinou T_g , as TFVs do critério ΔT_x mostram-se coerentes com os valores das TFVs do critério de seleção e do critério de quantificação de fase vítrea a partir dos difratogramas.

A variação que ocorreu entre um valor da TFV do critério de seleção e um resultado obtido da TFV da porcentagem de fase vítrea (7ª composição) se deve ao fato do critério de seleção ser apenas uma ferramenta para indicar possíveis TFVs, portanto a correlação do critério não é perfeita (OLIVEIRA, 2010a).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DISCOS

A Figura 29 mostra um dos discos obtidos pelo processo *splat-cooling*.

Figura 29 - Amostra de disco obtido pelo processo *splat-cooling* para uma liga do sistema Zr-Ni-Cu

Assim como as fitas processados pelo *melt-spinning*, foram processados dois discos pelo *splat-cooling* para cada composição de liga indicada na Tabela 10. Na Tabela 10 encontram-se as estequiometrias reais obtidas através do EDS de um disco de cada composição.

Tabela 10 - Porcentagem atômica nominal e real dos discos processados por *splat-cooling*

Composição	Porcentagem atômica nominal	Porcentagem atômica real dos elementos determinada por EDS		
		Zr	Ni	Cu
1 ^a	Zr _{38,5} Ni ₂₂ Cu _{39,5}	41,2 ± 1,0	26,5 ± 0,9	32,2 ± 1,0
2 ^a	Zr ₂₈ Ni ₄₄ Cu ₂₈	34,2 ± 0,7	57,9 ± 0,8	7,9 ± 0,7
3 ^a	Zr _{28,5} Ni _{27,5} Cu ₄₄	33,3 ± 0,8	36,2 ± 0,8	30,5 ± 0,9
4 ^a	Zr ₅₄ Ni ₂₃ Cu ₂₃	55,8 ± 1,4	27,3 ± 1,1	16,9 ± 1,2
5 ^a	Zr ₁₈ Ni ₅₉ Cu ₂₃	22,4 ± 0,7	70,7 ± 0,9	6,9 ± 0,7
6 ^a	Zr _{51,5} Ni _{31,5} Cu ₁₇	59,8 ± 1,3	34,8 ± 1,1	5,3 ± 1,0
7 ^a	Zr ₂₉ Ni ₄₅ Cu ₂₆	35,3 ± 0,9	55,0 ± 0,9	9,7 ± 0,8

Nota-se uma diminuição considerável entre as porcentagens atômicas nominais e reais do elemento cobre em todas as composições de liga estudadas. Tais diferenças provavelmente devem-se ao fato de haver perdas de massa no prato de fusão do forno a arco elétrico durante o processamento das esferas de aproximadamente 0,1 g.

O motivo plausível para tais diferenças entre as porcentagens atômicas nominais e reais do elemento cobre é o fato do cobre possuir a maior pressão de vapor quando comparado aos elementos zircônio e níquel. Como não houve controle da temperatura de fusão das amostras, torna-se razoável aceitar que em temperaturas superiores a 1300 °C (temperatura líquidas das amostras) (LIU et al., 2006), ocorreu a volatilização de parte da massa do cobre. Na Tabela 11 encontram-se as pressões de vapor dos elementos de liga presentes nas amostras. Como as amostras eram muito pequenas, 0,1 g, sua superfície era consideravelmente grande em relação ao volume.

Tabela 11 - Pressões de vapor dos elementos de liga

Elemento	Pressão de vapor (Pa) a 1800K
Zr	$8,68 \cdot 10^{-6}$
Ni	1,37
Cu	54,4

Fonte - CRC HANDBOOK (1998)

Na Figura 30 são apresentados os difratogramas dos discos analisados por EDS. A 2^a, 3^a e 4^a composições apresentaram difratogramas típicos de amostras completamente vítreas, pois não há presença de picos de difração referentes às fases cristalinas. Por outro lado os difratogramas da 1^a, 5^a, 6^a e 7^a composições apresentaram indicativos de uma microestrutura parcialmente vítrea com a presença de fases cristalinas. As fases cristalinas Cu₅Zr e Zr₂Ni foram identificadas na 1^a, 5^a e 6^a composições respectivamente através das fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS. Os demais picos de difração referentes a outras fases cristalinas não foram identificadas pelos arquivos JCPDS.

Na Figura 30 são apresentados os difratogramas dos discos que não foram analisados por EDS. Comparando as Figuras 30 e 31, nota-se certa similaridade entre os difratogramas de cada composição estudada, porém com algumas diferenças. Tais diferenças se devem provavelmente as alterações nas composições químicas das amostras, uma vez que há grandes perdas de cobre durante a confecção das amostras.

Figura 30 - Difrátogramas dos discos produzidos por *splat-cooling* e analisados por EDS

Figura 31 - Difratomogramas dos discos produzidos por *splat-cooling* não analisados por EDS

Assim como nas amostras processadas pelo *melt-spinning*, o método de Ruland foi utilizado para estimar os valores das porcentagens vítreas em cada composição de liga.

Os termogramas dos sete discos solidificados rapidamente e analisados por EDS são apresentados na Figura 32. Assim como os termogramas das fitas, a maioria apresenta reações exotérmicas, indicando a cristalização da estrutura amorfa presente nas ligas, confirmando o resultado obtido pelos difratogramas. A partir dos termogramas obtiveram-se os valores de T_x para todas as composições e de T_g para a 2ª composição.

Figura 32 - Termogramas das fitas analisadas

Com os valores de T_g e T_x determinados a partir dos termogramas, foi possível calcular os valores de ΔT_x apenas para a 2ª composição. Para as demais composições considera-se $T_g = T_x$.

Desta forma, foi possível comparar os TFVs do critério de seleção calculado a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS com as porcentagens de fase vítrea através das razões entre as áreas dos halos e dos picos dos difratogramas. Não foi possível comparar os TFVs do critério de seleção com os valores de ΔT_x , pois se determinou T_g em apenas uma das composições de liga estudadas.

Na Tabela 12 encontram-se os valores do critério de seleção em ordem decrescente de TFV, porcentagens vítreas, T_g , T_x e ΔT_x das sete composições. Analogamente as fitas processadas pelo *melt-spinning*, os valores do critério de seleção para os sete discos processados pelo *splat-cooling* foram calculados a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS.

Tabela 12 - Diferentes parâmetros de TFV para as amostras processadas pelo *splat-cooling*

Composição	Valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS $\log(Rc)$	Porcentagem de fase vítrea	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT_x (°C)
1ª	-1,836	82%	471	471	0
3ª	-0,088	100%	539	539	0
4ª	0,247	100%	443	443	0
2ª	0,256	100%	386	571	185
7ª	0,516	95%	557	557	0
6ª	1,787	53%	472	472	0
5ª	3,027	29%	-	-	-

A Figura 33 mostra a correlação existente entre os valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS e a porcentagem de fase vítrea.

Figura 33 - Gráfico dos valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS contra a porcentagem de fase vítrea para as amostras processados pelo *splat-cooling*

Como no gráfico apresentado na Figura 28 para as amostras processadas pelo *melt-spinning*, observa-se no gráfico da Figura 33 uma correlação quantitativa entre os valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS e a porcentagem de fase vítrea para as amostras processadas pelo *splat-cooling*. Assim como a Figura 28, a partir da Figura 33 é possível afirmar que a correlação apresentada indica que o critério de seleção pode ser utilizado para o desenvolvimento de composições favoráveis à formação de vidro antes da produção das ligas.

Apenas a porcentagem de fase vítrea da 1ª composição não coincide com o critério teórico calculado, pois segundo o critério, esta composição deveria possuir a maior TFV. A 1ª composição apresentou porcentagem de fase vítrea menos que porcentagem de fase vítrea da 7ª composição, ou seja, a liga com a quinta melhor TFV segundo o critério de seleção.

Devido a não disponibilidade de equipamentos para a determinação dos valores de T_l das composições de liga estudadas, o único parâmetro térmico indicador de TFV possível de ser calculado foi ΔT_x . Como se determinou o valor de T_g apenas para uma composição de liga estudada, não foram possíveis as comparações entre as TFVs do critério ΔT_x com o critério de seleção.

A variação que ocorreu entre um valor da TFV do critério de seleção e um resultado obtido da TFV da porcentagem de fase vítrea se deve ao fato do critério de seleção ser apenas uma ferramenta para indicar possíveis TFVs, portanto não se trata de uma ferramenta com correlação perfeita (OLIVEIRA, 2010a).

Na Tabela 13 encontram-se os valores das porcentagens vítreas das amostras analisadas por EDS e das amostras não analisadas por EDS cujos difratogramas encontram-se nas Figuras 29 e 30 respectivamente.

Tabela 13 – Porcentagem de fase vítrea para as amostras processadas pelo *splat-cooling* analisadas por EDS e não analisadas por EDS

Composição	Porcentagem de fase vítrea (amostras analisadas por EDS)	Porcentagem de fase vítrea (amostras não analisadas por EDS)
1 ^a	82%	57%
2 ^a	100%	100%
3 ^a	100%	77%
4 ^a	100%	100%
5 ^a	29%	67%
6 ^a	53%	48%
7 ^a	95%	100%

4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS AMOSTRAS VOLUMOSAS OBTIDAS POR COQUILHAMENTO

Foram produzidas amostras a partir do coquilhamento em forma de cunha das sete composições listadas na Tabela 5. A Figura 34 representa o aspecto geral final das amostras obtidas neste formato.

Figura 34 - Aspecto externo das amostras obtidas em forma de cunha

Após a confecção das cunhas, suas pontas foram submetidas à difração de raios-X e os difratogramas encontram-se apresentados na Figura 35. Apenas os difratogramas da 4ª e da 6ª composição apresentaram indícios de estruturas vítreas nas ligas. A fase cristalina Cu_5Zr foi identificada na 5ª composição e a fase cristalina NiO foi identificada na 1ª composição através das fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS. Os demais picos de difração referentes a outras fases cristalinas não foram identificadas pelos arquivos JCPDS.

Figura 35 - Difratogramas das cunhas produzidas por coquilhamento

Apenas os difratogramas da 4ª e da 6ª composição apresentaram indícios de estruturas vítreas nas ligas. Para melhor visualização, os difratogramas destas duas composições estão apresentados na Figura 36.

Figura 36 - Difratogramas das cunhas com indícios de estruturas vítreas

Assim, com o objetivo de identificar as estruturas vítreas, realizaram-se preparações metalográficas para análise em microscópio óptico e MEV. A Figura 37 ilustra uma amostra preparada metalograficamente.

Figura 37 - Amostra em formato de cunha após preparação metalográfica

As Figuras 38 e 39 foram obtidas respectivamente por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Estas imagens ilustram as estruturas dendríticas encontradas em todas as regiões da cunha referente à 1ª composição. Espera-se que este tipo de estrutura apareça em todas as amostras que apresentaram difratogramas típicos de ligas policristalinas.

Figura 38 - Micrografia da 1ª composição feita por microscopia óptica

Figura 39 - Micrografia da 1ª composição feita por microscopia eletrônica de varredura

Já as Figuras 40 e 41 mostram que há diferenças estruturais nas extremidades das amostras referentes à 4ª e à 6ª composições respectivamente, sendo estas as amostras que apresentaram difratogramas com indícios de estruturas vítreas. Possivelmente as estruturas

vítreas, se estiverem presentes nessas amostras, encontram-se em suas extremidades, nas quais não é possível observar estruturas dendríticas características de ligas policristalinas. É razoável supor que as estruturas vítreas encontram-se nas extremidades das cunhas, pois aí a taxa de resfriamento é maior e assim a vitrificação é favorecida. Convém notar que essa variação microestrutural só foi observada nessas amostras.

Figura 40 - Micrografia da 4ª composição feita por microscopia óptica

Figura 41 - Micrografia da 6ª composição feita por microscopia óptica

Uns dos parâmetros que influenciam no resultado final é a fidelidade da composição real comparada à composição nominal. Assim como para as amostras produzidas pelas

técnicas de solidificação rápida *melt-spinning* e *splat-cooling*, nas cunhas também foram realizadas análises químicas por EDS. A partir das estequiometrias reais determinadas por EDS, calcularam-se os valores do critério de seleção para as sete composições estudadas. Na Tabela 14 encontram-se os valores das porcentagens atômicas reais das cunhas determinadas por EDS e na Tabela 15 encontram-se os valores do critério de seleção calculados a partir dos resultados do EDS.

Tabela 14 - Porcentagens atômicas nominais e reais das cunhas

Composição	Porcentagem atômica nominal	Porcentagem atômica real dos elementos determinada por EDS		
		Zr	Ni	Cu
1 ^a	Zr _{38,5} Ni ₂₂ Cu _{39,5}	41,5 ± 0,6	18,1 ± 0,4	40,4 ± 0,6
2 ^a	Zr ₂₈ Ni ₄₄ Cu ₂₈	28,5 ± 0,7	44,4 ± 0,8	27,0 ± 0,8
3 ^a	Zr _{28,5} Ni _{27,5} Cu ₄₄	25,9 ± 0,7	29,5 ± 0,7	44,6 ± 0,8
4 ^a	Zr ₅₄ Ni ₂₃ Cu ₂₃	54,3 ± 0,6	22,1 ± 0,5	23,1 ± 0,5
5 ^a	Zr ₁₈ Ni ₅₉ Cu ₂₃	17,2 ± 0,4	59,8 ± 0,5	23,0 ± 0,4
6 ^a	Zr _{51,5} Ni _{31,5} Cu ₁₇	52,2 ± 0,4	31,3 ± 0,3	16,5 ± 0,3
7 ^a	Zr ₂₉ Ni ₄₅ Cu ₂₆	27,7 ± 0,7	47,4 ± 0,8	24,8 ± 0,8

Tabela 15 - Valores teóricos do critério de seleção para as cunhas a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS em ordem decrescente de T_{TFV}

Composição	Valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS $\log(R_c)$
1 ^a	-2,625
4 ^a	-1,242
6 ^a	-0,477
2 ^a	0,067
3 ^a	0,078
7 ^a	0,922
5 ^a	4,649

Nota-se que as composições de liga (4^a e 6^a composições) que apresentaram indícios de estruturas vítreas conforme indicam as Figuras 36, 40 e 41 estão entre as três melhores T_{TFV}s segundo o critério de seleção. Os resultados referentes às amostras em forma de cunhas não se mostraram tão satisfatórios quando comparados aos resultados das amostras obtidas pelas técnicas *melt-spinning* e *splat-cooling*. Tais resultados não tão satisfatórios se devem ao fato das taxas de resfriamento na confecção das cunhas não serem altas suficientes para a obtenção de estruturas completamente vítreas, mesmo que o critério de seleção preveja taxas

críticas da ordem de 10^{-2} a 10 K/s (OLIVEIRA, 2010a). As taxas de resfriamento na produção das cunhas são da ordem de 10^2 K/s enquanto as taxas de resfriamento para a produção das amostras através do *melt-spinning* e *splat-cooling* são da ordem de 10^6 K/s.

Para as composições de liga do sistema ternário Zr-Ni-Cu aqui estudadas, aparentemente só é possível a obtenção de estruturas vítreas com taxas da ordem de 10^5 a 10^6 K/s, ou seja, há uma discrepância de 5 ordens de grandeza com relação as taxas críticas de resfriamento previstas pelo critério de seleção. Embora o critério classifique razoavelmente as TFVs entre as ligas ele não foi capaz de prever adequadamente as taxas críticas de resfriamento. Porém esse aspecto pode ser drasticamente afetado pela presença de oxigênio nas amostras (HE; BIAN; CHEN, 1999).

4.4 PRESENÇA DE OXIGÊNIO NAS LIGAS

O controle da presença de oxigênio é de extrema importância para o sucesso na obtenção de metais vítreos, uma vez que sua presença favorece a cristalização heterogênea. Em especial esse controle deve ser realizado quando o objetivo de estudo são as ligas à base de zircônio com cobre e/ou níquel. O Zr tem grande afinidade com o oxigênio a altas temperaturas e quando combinado com Cu e Ni produzem facilmente uma fase conhecida como “big-cube” que prejudica muito a TFV. Realizaram-se análises de oxigênio para três composições de liga aqui estudadas e os resultados encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultados da análise química de oxigênio em PPM

Composição	Estequiometria	Quantidade em ppm
3 ^a	Zr _{28,5} Ni _{27,5} Cu ₄₄	700 ± 4
4 ^a	Zr ₅₄ Ni ₂₃ Cu ₂₃	540 ± 6
5 ^a	Zr ₁₈ Ni ₅₉ Cu ₂₃	770 ± 6

Tais composições foram selecionadas para a análise de oxigênio, pois dentre as composições estudadas, a 3^a é a que apresenta a maior porcentagem atômica de cobre, a 4^a é a que apresenta a maior porcentagem atômica de zircônio e a 5^a é a que apresenta a maior porcentagem atômica de níquel.

As três amostras analisadas foram as volumosas em forma de cunha. Optou-se em escolher amostras apenas desta técnica de resfriamento para as análises de oxigênio, pois estas apresentaram os resultados menos promissores com relação à vitrificação. Segundo a literatura (HE; BIAN; CHEN, 1999), ligas à base de zircônio com níveis de oxigênio em torno de 700 ppm podem apresentar fases cristalinas contendo oxigênio como, por exemplo, NiO presente na 1ª composição volumosa em forma de cunha. Esse deve ser o principal motivo pelo qual houve uma discrepância tão grande entre as taxas críticas teóricas para vitrificação e aquelas observadas na prática (cerca de 5 ordens de grandeza), sem considerar os erros de aproximação do critério de seleção.

4.5 RESUMO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS OBTIDOS

A seguir estão representados os principais resultados obtidos no presente trabalho. Na Tabela 17 encontram-se os valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS das amostras processadas pelo *melt-spinning* e pelo *splat-cooling* e suas respectivas porcentagens de fase vítrea.

Tabela 17 - Principais resultados obtidos

Composição de liga	Valores teóricos do critério de seleção (<i>melt-spinning</i>).	Porcentagem de fase vítrea (<i>melt-spinning</i>).	Valores teóricos do critério de seleção (<i>splat-cooling</i>).	Porcentagem de fase vítrea (<i>splat-cooling</i>).
1ª	-2,481	100 %	-1,836	82%
2ª	0,376	63 %	0,256	100%
3ª	-0,015	79 %	-0,088	100%
4ª	-1,164	95 %	0,247	100%
5ª	5,332	5 %	3,027	29%
6ª	-0,781	94 %	1,787	53%
7ª	0,778	95 %	0,516	95%

A Figura 42 mostra uma correlação linear quantitativa entre os valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS e a porcentagem

de fase vítrea para as amostras confeccionadas pelas técnicas de solidificação rápida *melt-spinning* e *splat-cooling*. Observa-se também na Figura 42 que das 14 ligas produzidas 4 não concordaram com o critério (observa-se apenas 13 pontos no gráfico, pois um dos pontos está sobreposto). Tal discrepância ocorre, pois o critério de seleção é apenas uma ferramenta para indicar possíveis TFVs, portanto a correlação do critério não é perfeita (OLIVEIRA, 2010a).

Figura 42 - Gráfico com os principais resultados obtidos: valores teóricos do critério de seleção a partir das estequiometrias reais determinadas por EDS contra a porcentagem de fase vítrea para as amostras processadas por *melt-spinning* e *splat-cooling*

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos através das amostras confeccionadas por meio de três diferentes técnicas de solidificação, verifica-se o critério de seleção que combina o parâmetro empírico de instabilidade topológica, ou critério lambda mínimo (λ_{min}), e o parâmetro termodinâmico (Δh).

O critério de seleção é melhor verificado nas amostras obtidas por solidificação rápida com espessuras micrométricas pelos processos de *melt-spinning* e *splat-cooling*. A composição de liga com maior TFV prevista pelo critério de seleção corresponde à composição de liga com maior TFV confeccionada experimentalmente através do *melt-spinning*. O mesmo ocorre com a composição de liga com a pior TFV. Das sete composições confeccionadas pelo *melt-spinning*, em apenas uma a TFV teórica não coincidiu com a TFV experimental determinada pela análise dos difratogramas de raios-X.

O critério de seleção também é verificado nas amostras obtidas através do *splat-cooling*, pois, assim como nas amostras obtidas por meio do *melt spinning*, apenas um valor experimental de TFV não coincidiu com o valor teórico da TFV segundo o critério.

Os resultados menos satisfatórios foram obtidos através das amostras maciças em forma de cunha. Nenhuma das sete amostras apresentou estrutura totalmente vítrea, porém duas destas amostras apresentaram indícios de vitrificação que foram observados a partir dos difratogramas de raios-X e metalografia da ponta das cunhas, mas sem confirmação conclusiva. As duas amostras nas quais foram observados indícios de vitrificação, estão entre as composições de liga com os três melhores TFVs segundo o critério de seleção.

De acordo com o critério de seleção, é possível a obtenção de estruturas completamente vítreas com taxas críticas de resfriamento da ordem de 10^{-2} a 10 K/s. Obtiveram-se estruturas completamente vítreas apenas com taxas críticas de resfriamento da ordem de 10^5 a 10^6 K/s, nas amostras produzidas através do *melt-spinning* e *splat-cooling*. Assim houve discrepâncias de 5 ordens de grandeza entre as taxas críticas de resfriamento teóricas e as observadas experimentalmente. Tais discrepâncias ocorrem provavelmente devido presença de oxigênio nas amostras (HE; BIAN; CHEN, 1999).

Desta forma chega-se à conclusão que o critério de seleção aplicado ao sistema Zr-Ni-Cu pode ser utilizado para o desenvolvimento de composições favoráveis à formação de vidro antes da produção das ligas. Conclui-se que o critério que combina o parâmetro de instabilidade topológica (λ_{min}) e o parâmetro termodinâmico (Δh) é uma boa ferramenta e que

pode ser utilizada como guia para encontrar as composições mais fáceis de formar vidro, reduzindo assim o trabalho experimental de tentativa e erro.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Processar maior quantidade de amostras com diferentes composições do ternário Zr-Ni-Cu para melhor avaliar o critério que combina o parâmetro de instabilidade topológica ($\lambda_{\min}$) e o parâmetro termodinâmico (Δh).
2. Identificar as fases cristalinas presentes nas amostras por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão para aperfeiçoar os cálculos referentes ao parâmetro de instabilidade topológica ($\lambda_{\min}$).
3. Aplicar o critério que combina o parâmetro de instabilidade topológica ($\lambda_{\min}$) e o parâmetro termodinâmico (Δh) em outros sistemas metálicos para verificar sua precisão na seleção de composições com altas TFVs.
4. Confrontar as TFVs das ligas metálicas calculadas pelo critério que combina o parâmetro de instabilidade topológica ($\lambda_{\min}$) e o parâmetro termodinâmico (Δh) com as TFVs destas mesmas ligas determinadas por outros modelos teóricos.

7 DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

Os seguintes trabalhos foram apresentados em encontros de Pós-graduação e Iniciação Científica durante o desenvolvimento do projeto:

- Leonardo Pratavieira Déo, Marcelo Falcão de Oliveira. Verificação da precisão de um novo critério para seleção de composições formadoras de vidro em ligas metálicas. 12°. Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais – SICEM, USP, São Carlos, 2009.
- Leonardo Pratavieira Déo, Nelson Delfino de Campos Neto, Marcelo Falcão de Oliveira. Verificação da precisão de um critério que prevê composições com tendência de formação vítrea aplicado ao sistema Zr-Ni-Cu. 13°. Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais – SICEM, USP, São Carlos, 2010.
- Leonardo Pratavieira Déo, Nelson Delfino de Campos Neto, Marcelo Falcão de Oliveira. Verificação no sistema Zr-Ni-Cu da precisão de um critério que prevê composições com tendência de formação vítrea. 66°. Congresso ABM (Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração), São Paulo, 2011.
- Leonardo Pratavieira Déo, Nelson Delfino de Campos Neto, Marcelo Falcão de Oliveira. Checking the Accuracy of a Criterion to Predict Glass Forming Compositions in the Zr-Ni-Cu System. The 14th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, Salvador, 2011.
- Nelson Delfino de Campos Neto, Leonardo Pratavieira Déo, Marcelo Falcão de Oliveira. Busca de estrutura amorfa em ligas a base de Zr-Ni-Cu. 13°. Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais – SICEM, USP, São Carlos, 2010.
- Nelson Delfino de Campos Neto, Leonardo Pratavieira Déo, Marcelo Falcão de Oliveira. Busca de estrutura amorfa em ligas a base de Zr-Ni-Cu. 18°. Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP – SIICUSP, 2010.
- Nelson Delfino de Campos Neto, Marcelo Falcão de Oliveira, Leonardo Pratavieira Déo. Estudo de ligas amorfas no sistema Zr-Ni-Cu. 66°. Congresso ABM (Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração), São Paulo, 2011.

REFERÊNCIAS

- ALTOUNIAN, Z.; GUO-HUA, T.; STROM-OLSEN, J.O. (1982). Crystallization characteristics of Cu-Zr metallic glasses from $\text{Cu}_{70}\text{Zr}_{30}$ to $\text{Cu}_{25}\text{Zr}_{75}$. **Journal of Applied Physics**, Menasha, v.53, p.4755-4760.
- ANDRADE, A.R. (2008). **Seleção de ligas do sistema Cu-Zr-Al com alta tendência de formação de estrutura amorfa**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- BERNAL, J.D. (1960). Geometry of the structure of monatomic liquids. **Nature**, London, v.185, p.68-70.
- BHATT, J. et al. (2007). Tribological behaviour of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ bulk metallic glass. **Materials Science & Engineering A**, Amsterdam, v.458, n.1/2, p.290-294, June 2007.
- BOOM, R.; DE BOER, F.R.; MIEDEMA, A.R. (1976). On The heat of mixing of liquid alloys – I. **Journal of the Less-Common Metals**, Amsterdam, v.45, n.2, p.237-245.
- BOTTA, W.J. et al. (2008). Topological instability and electronegativity effects on the glass-forming ability of metallic alloys. **Philosophical Magazine Letters**, London, v.88, n.11, p.785-791.
- BOUDREAUX, D.S.; GREGOR, J.M. (1977). Structure simulation of transition metal-metalloid glasses. **Journal of Applied Physics**, Menasha, v.48, p.152.
- BUSCH, R. et al. (1998). Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ bulk metallic glass forming alloy. **Acta Materialia**, Amsterdam, v.46, n.13, p.4725-4732, Aug.
- BUSCHOW, K.H.J. (1981). Thermal stability of amorphous Zr-Cu alloys. **Journal of Applied Physics**, Menasha, v.52, p.3319.
- CANEVAROLO JR., S.V. (2003). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber. p.50-51.
- CHEN, H.S. (1980). Glassy metals. **Reports Progress in Physics**, Bristol, v.43, n.4, p.353-432, Apr.
- CHEN, H.S.; TURNBULL, D. (1969). Formation, stability and structure of palladiumsilicon based alloy glasses. **Acta Metallurgica**, Amsterdam, v.17, n.8, p.1021-1031, Aug.
- CHEN, Q. et al. (2006). A New criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses. **Materials Science & Engineering A**, Amsterdam, v.433, n.1/2, p.155-160, Oct.
- DU, X.H. et al. (2007). New Criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, Menasha, v.101, n.8, p.086108.

EGAMI, T. (2006). Formation and deformation of metallic glasses: atomistic theory. **Intermetallics**, Amsterdam, v.14, n.8/9, p.882-887, Aug./Sept.

EGAMI, T.; AUR, S. (1988). Local atomic structure of amorphous and crystalline alloys: computer simulation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.89, n.1/2, p.60-74, Jan.

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

FECHT, H.J.; JOHNSON, W.L. (2004). Thermodynamic properties and metastability of bulk metallic glasses. **Materials Science & Engineering A**, Amsterdam, v.375/377, p.2-8, July.

FERNÁNDEZ, R.; CARRASCO, W.; ZÚÑIGA, A. (2010). Structure and crystallization of amorphous Cu-Zr-Al powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.356, n.33/34, p.1665-1669, July.

FREED, R.L.; VANDER SANDE, J.B. (1978). Study of the crystallization of two non-crystalline Cu-Zr alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.27, n.1, p.9-28, Jan.

FU, H.M. et al. (2006). The Effect of Gd addition on the glass-forming ability of Cu-Zr-Al alloy. **Scripta Materialia**, Amsterdam, v.55n.2, p.147-150, July.

GUN, B. et al. (2006). Superplastic flow of a Mg-based bulk metallic glass in the supercooled liquid region. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.352, n.36/37, p.3896-3902, Oct.

GUO, F.Q.; POON, S.J.; SHIFLET, G.J. (2000). Glass formability in Al-based multinary alloys. **Materials Science Forum**, Switzerland, v.331/337, p.31-42.

GUO, S.; LU, Z.P.; LIU, C.T. (2010). Identify the best glass forming ability criterion. **Intermetallics**, Amsterdam, v.18, n.5, p.883-888, May.

GUO, F.Q. et al. (2000). Role of atomic size on glass formability and thermal stability of Al-based amorphous alloys. **Materials Transactions JIM**, Sendai, v.41, n.11, p.1406-1409.

GUPTA, P.K. (1996). Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.195, n.1/2, p.158-164, Feb.

HAASEN, P.; JAFFEE, R.I. (1985). **Amorphous metals and semiconductors**: proceedings of the acta-scripta workshop, Coronado, 1985. Oxford: Pergamon. p.178.

HE, G.; BIAN, Z.; CHEN, G.L. (1999). Structures and properties of a Zr-based bulk glass alloy after annealing. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, v.270, n.2, p.291-298, Sept.

HRUBÝ, A. (1972). Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA. **Czechoslovak Journal of Physics**, Praha, v.22, n.11, p.1187-1193.

INOUE, A. (2000). Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, Amsterdam, v.48, n.1, p.279-306, Jan.

INOUE, A.; ZHANG, T. (1996). Fabrication of bulk glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method. **Materials Transactions JIM**, Sendai, v.37, n.2, p.185-187, Feb.

INOUE, A.; NISHIYAMA, N. (1997). Extremely low critical cooling rates of new Pd- Cu-P base amorphous alloys. **Materials Science Engineering A**, Amsterdam, v.226/228, p.401-405, June.

INOUE, A.; TAKEUCHI, A. (2004). Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, v.375/377, p.16, July.

INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. (1993). Glass-forming ability of alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.156/158, pt.2, p.473-480, May.

INOUE, A.; SHIBATA, T.; ZHANG, T. (1995). Effect of additional elements on glass transition behavior and glass formation tendency of Zr-Al-Cu-Ni alloys. **Materials Transactions JIM**, Sendai, v.36, n.12, p.1420-1426.

INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; MATSUDA, T. (1996). Preparation of bulk glass $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ alloy of 40mm in diameter by water quenching. **Materials Transactions JIM**, Sendai, v.37, n.2, p.181-184.

INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; KIMURA, H. (1997). Preparation and thermal stability of bulk amorphous $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ Alloy Cylinder of 72 mm in diameter. **Materials Transaction JIM**, Sendai, v.38, n.2, p.179-183.

INOUE, A. et al. (1993). Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous $Zr_{65}Al_{17.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy. **Materials Transactions JIM**, Sendai, v.34, n.12, p.1234-1237.

INOUE, A. et al. (2002). Cu-based bulk glassy alloys with high tensile strength of over 2000 MPa. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.304, n.1/3, p.200-209, June.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (1998). **JCPDS-PCPDSWin version 2.0**. Newtown Square.

IQBAL, M. et al. (2006). Synthesis and characterization of bulk amorphous $Zr_{65}Cu_{18}Ni_9Al_8$ and $[Zr_{0.65}Cu_{0.18}Ni_{0.09}Al_{0.08}]_{98}Er_2$ alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.352, n.30/31, p.3290-3294, Sept.

JIN, K.; LÖFFLER, J. F. (2005). Bulk metallic glass formation in Zr-Cu-Fe-al alloys. **Applied Physics Letters**, New York, v.86, n.84, p.241909-241911.

JOHNSON, W.L. (1996). Fundamental aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys. **Materials Science Forum**, Switzerland, v.225/227, p.35-49.

JONES, R.A.L. (2003). Glasses with liquid-like surfaces. **Nature Materials**, London, v.2, n.10, p.645-646, Oct.

KAWAZOE, Y. et al. (1997). **Phase diagrams and physical properties of nonequilibrium alloys**. Subvolume a – nonequilibrium phase diagrams of ternary amorphous alloys. Berlin: Landolt-Börnstein; Springer Verlag.

KIM, Y.C. et al. (2006). Enhanced glass forming ability and mechanical properties of new Cu-based bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, v.437, n.2, p.248-253, Nov.

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

KLEMENT JUN, K.; WILLENS, R.H.; DUWEZ, P. (1960). Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. **Nature**, London, v.187, p.869-870.

LEE, S.W. et al. (2006). Crystallization-induced plasticity of Cu-Zr containing bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, Amsterdam, v.54, n.2, p.349-355, Jan.

LIDE, DAVID R. **Handbook of Chemistry and Physics** (87 ed.), Boca Raton, FL: CRC Press, 1998.

LI, H. ; YI, S. (2007). Fabrication of bulk metallic glasses in the alloy system Fe C Si B P Cr Mo Al using hot metal and industrial ferro-alloys. **Materials Science & Engineering A**, Amsterdam, v.449/451, p.189-192, Mar.

LI, R. et al. (2008). Misch metal based metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v.450, n.1/2, p.181-184, Feb.

LIU, C.H. et al. (2006). Phase equilibrium in the Cu-Ni-Zr system at 800 8°C. **Intermetallics**, Amsterdam, v.14, n.8/9, p.1011-1013, Aug./Sept.

LIU, L. et al. (2006). Formation and thermal stability of Pd-based bulk metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.352, n.52/54, p.5487-5491, Dec.

LIU, W.Y. et al. (2007). New criteria of glass forming ability, thermal stability and characteristic temperatures for various bulk metallic glass systems. **Materials Science & Engineering A**, Amsterdam, v.459, n.1/2, p.196-203, June.

LU, Z.P.; LI, Y.; NG, S.C. (2000). Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.270, n.1/3, p.103-114, May.

LU, Z.P.; LIU, C.T. (2002). A New glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. **Acta Materialia**, v.50, n.13, p.3501-3512, Aug.

- LU, Z.P.; LIU, C.T. (2004). A New approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials. **Intermetallics**, Amsterdam, v.12, n.10/11, p.1035-1043, Oct.
- LU, Z.P.; LIU, C.T. (2004). Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: review. **Journal of Materials Science**, Berlin, v.39, n.12, p.3965-3974, June.
- LU, Z.P. et al. (2000). The Correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses. **Scripta Materialia**, Amsterdam, v.42, n.7, p.667-673, Mar.
- LU, Z.P. et al. (2007). Recent progress in quantifying glass-forming ability of bulk metallic glasses. **Intermetallics**, Amsterdam, v.15, n.5/6, p.618-624, May.
- MATTERN, N. (2007). Structure formation in liquid and amorphous metallic alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.353, n.18/21, p.1723-1731, Mar.
- MIEDEMA, A.R.; BOER, F.R.; CHATEL, P.F. (1973). Empirical description of the role of electronegativity in alloy formation. **Journal of Physics F**, Bristol, v.3, n.8, p.1558-1576, Aug.
- MILLER, M.; LIAW, P. (Ed.). (2008). **Bulk metallic glasses: an overview**. New York: Springer.
- MIRACLE, D.B. (2004). A Structural model for metallic glasses. **Nature Materials**, London, v.3, n.10, p.697-702, Oct.
- MIRACLE, D.B. (2006). The Efficient cluster packing model – an atomic structural model for metallic glasses. **Acta Materialia**, Amsterdam, v.54, n.16, p.4317-4336, Sept.
- MIRACLE, D.B.; SANDERS, W. S. (2003). The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses. **Philosophical Magazine**, London, v. 83, n.20, p. 2418, Jul.
- MIRACLE, D.B.; SENKOV, O.N. (2003). Topological criterion for metallic glass formation. **Materials Science and Engineering A**, Amsterdam, v.347, n.1/2, p.50-58, Apr.
- NASCIMENTO, M.L.F. et al. (2005). Can glass stability parameters infer glass forming ability?. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.351, n.40/42, p.3296-3308, Oct.
- OLIVEIRA, M.F. et al. (2009). **Topological instability, average electronegativity difference and glass forming ability of amorphous alloys**. São Carlos: EESC/USP; DEMa/UFSCar.
- OLIVEIRA, M.F. (2010a). **Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas**. Tese (Livre-Docência) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- OLIVEIRA, M.F. et al. (2010b). Glass formation of alloys selected by lambda and electronegativity criteria in the Ti-Zr-Fe-Co system. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v.495, n.2, p.316-318, Apr.

PEREIRA, F.S. (2009). **Desenvolvimento de um processo para a produção de peças metálicas vítreas**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2009.

POON, S.J. et al. (2003). Glass formability of ferrous- and aluminum-based structural metallic alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v.317, n.1/2, p.1-9, Mar. 2003.

PRATES, M.C.F.; DAVIES, G.J. (1978). **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos; Editora da Universidade de São Paulo. p.11.

SÁ LISBOA, R.D. et al. (2005). Topological instability as criterion for desing and selection of aluminum-based glass-former alloys. **Applied Physics Letters**, New York, v.86, n.21, p.211904-211906.

SENKOV, O.N.; MIRACLE, D.B. (2001). Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. **Materials Research Bulletin**, Amsterdam, v.36, n.12, p.2183-2198, Oct.

SENKOV, O.N.; SCOTT, J.M. (2004). Formation and thermal stability of Ca Mg Zn and Ca Mg Zn Cu bulk metallic glasses. **Materials Letters**, Amsterdam, v.58, n.7/8, p.1375-1378, Mar.

SETYAWAN, A.D. et al. (2007). Evidence for effect of hydrostatic pressure during casting on glass-forming ability in $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5-x}Pd_x$ ($x = 0-17.5$) alloys. **Materials Science & Engineering A**, Amsterdam, v.449/451, p.903-906, Mar.

SILVA, L.A. (2008). **Produção de peças metálicas amorfas por fusão a arco elétrico e resfriamento em coquilha**. São Carlos. (Relatório de iniciação científica FAPESP, processo 2008/01820-3 – USP, São Carlos, 2008).

SUNG, D. et al. (2004). Enhancement of the Glass Forming Ability of Cu-Zr-Al Alloys by Ag addition. **Metals and Materials International**, v.10, n.6, p.575.

TANG, M.B. et al. (2004). Binary Cu-Zr bulk metallic glasses. **Chinese Physics Letters**, Bristol, v.21, n.5, p.901-903, May.

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

TROVATI, G. et al. (2010). Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v.115, n.1, p.263-268, Jan.

TURNBULL, D. (1974). Amorphous solid formation and interstitial solution behavior in metallic alloy systems. **Journal de Physique**, Paris, v.35, p.C4.1-C4.10.

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

WANG, W.H.; DONG, C.; SHEK, C.H. (2004). Bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering R**, Amsterdam, v.44, n.2/3, p.45-89, June.

WANG, D.; TAN, H.; LI, Y. (2005). Multiple maxima of GFA in three adjacent eutectics in Zr–Cu–Al alloy system – a metallographic way to pinpoint the best glass forming alloys. **Acta Materialia**, Amsterdam, v.53, n.10, p.2969-2979, June.

WANG, D. et al. (2004). Bulk metallic glass formation in the binary Cu-Zr system. **Applied Physics Letters**, New York, v.84, n.20, p.4029-4031, May.

WEINBERG, M.C. (1994). An Assessment of glass stability criteria. **Physics and Chemistry of Glasses**, Sheffield, v.35, p.119-123.

XIA, L. et al. (2006a). The Glass forming ability of Cu-rich Cu Hf binary alloys. **Journal of Physics: condensed matter**, Bristol, v.18, n.15, p.3543-3548, Mar.

XIA, L. et al. (2006b). Binary Ni-Nb bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, Menasha, v.99, n.2, p.3, Jan.

XING, D. et al. (2004). The Relations between ΔT_x and the glass forming ability of bulk amorphous Zr Cu Ni Al Hf Ti and $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v.375, n.1/2, p.239-242, July.

XU, D. et al. (2004). Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series – $Cu_{100-x}Zr_x$ ($x = 34, 36, 38.2, 40$ at.%) and mechanical properties of bulk $Cu_{64}Zr_{36}$ glass. **Acta Materialia**, Amsterdam, v.52, n.9, p.2621-2624, May.

XU, D.; DUAN, G.; JONSON, W.L. (2004). Unusual glass forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary metal copper. **Physical Review Letters**, Ridge, v.92, n.24, p.245504-245507.

YAN, Z.J. et al. (2003). Effect of repeated melting of the ingots on the glass-forming ability of Zr-based alloys. **Materials Letters**, Amsterdam, v.57, n.19, p.2829-2833, June.

YAVARI, A.R. (1983). Small volume change on melting as a new criterion for easy formation of metallic glasses. **Physics Letters A**, Amsterdam, v.95, n.3/4, p.165-168, Apr.

YAVARI, A.R. (1984). A New look at the kinetics of formation and the stability of metallic glasses. In: VON ALLMEN, M. (Ed.). **Amorphous metals and non-equilibrium processing**. Les Ulis: Les Editions de Physique. p.31-44. (E-MRS Symposia Proceedings, v.2).

YAVARI, A.R. (2006). Materials science: a new order for metallic glasses. **Nature**, London, v.439, n.7075, p.405-406, Jan.

YUAN, G.; INOUE, A. (2005). The Effect of Ni substitution on the glass-forming ability and mechanical properties of Mg–Cu–Gd metallic glass alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v.387, n.1/2, p.134-138, Jan.

YUSHENG, X. et al. (1996). The Radio frequency effects and the soft magnetic property of amorphous and nanocrystalline FeCuNbMoSiB alloys. **Solid State Communications**, Amsterdam, v.98, n.12, p.1081-1085, June.

ZHANG, W. et al. (2007). Effects of additional noble elements on the thermal stability and mechanical properties of Cu Zr Al bulk glassy alloys. **Materials Science & Engineering A**, Amsterdam, v.449/451, p.631-635, Mar.

ZHANG, Q. et al. (2006). New Cu Zr-based bulk metallic glasses with large diameters of up to 1.5 cm. **Scripta Materialia**, Amsterda, v.55, n.8, p.711-713, Oct.