UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

FLAVIO SOARES PEREIRA

Estabilidade térmica de vidros metálicos maciços $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ e $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$

São Carlos
2019

FLAVIO SOARES PEREIRA

Estabilidade térmica de vidros metálicos maciços $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ e $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$

Versão Corrigida

Original na Unidade

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

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

São Carlos
2019

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Pereira, Flavio Soares
P436e Estabilidade térmica de vidros metálicos maciços Zr48Cu46,5Al4Nb1,5 e Zr52,5Cu17,9Ni14,6Al10Ti5 / Flavio Soares Pereira; orientador Marcelo Falcão de Oliveira. São Carlos, 2019.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. Vidros metálicos. 2. Estabilidade térmica. 3. Curva de aquecimento contínuo. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **FLAVIO SOARES PEREIRA.**

Título da tese: "Estabilidade térmica de vidros metálicos maciços Zr48Cu46,5Al4Nb1,5 e Zr52,5Cu17,9Ni14,6Al10Ti5".

Data da defesa: 16/10/2019.

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira (Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovado
Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovado
Dra. **Rosa Lucia Simencio Otero** (Pós-Doutoranda CAPES/IQSC)	Aprovado
Dr. **José Manoel Marconcini** (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/EMBRAPA)	APROVADO
Prof. Titular. **Claudio Shynti Kiminami** (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira pela orientação e amizade de todos esses anos. Sempre foi a direção para a minha formação profissional.

À Amazônia Azul Tecnologias de Defesa S.A., em especial a Cristina Ibelli e Claudio A. Silveira, pela oportunidade de finalizar esse trabalho.

Aos alunos Nélson Delfino de Campos Neto e Felipe Henrique Santa Maria que foram imprescindíveis no desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais alunos do Laboratório de Solidificação da EESC-USP, em especial ao Renan Rocha, Renan Almeida e Carolina Soares, que participaram em diversas etapas deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP, em especial ao Victor Luiz Barioto, pela ajuda em todas as etapas deste projeto.

E o mais importante, à minha família, minha esposa Larissa, meus pais Antônio e Elza, minha irmã Lilian, meus diversos cunhados. Vocês são a alegria da minha vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Processo 142343/2015-3 e da empresa *Boeing*®.

RESUMO

Pereira, F. S. **Estabilidade térmica de vidros metálicos maciços $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ e $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$**. 2019. 130 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Nesta tese foram desenvolvidas as curvas de aquecimento contínuo (CHT) para a caracterização da estabilidade térmica de duas ligas de vidros metálicos maciços a base de zircônio, $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ e $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$. Primeiramente foram identificados os parâmetros de processo de síntese das ligas que afetavam a formação do vidro através da contaminação por oxigênio. A fração amorfa obtida nas amostras de ambas as ligas foram caracterizadas por microscopia ótica (MO), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios-X (DRX) em fonte de luz Síncrotron, seguida de análise comparativa entre os três métodos. As curvas obtidas por DSC foram utilizadas para a aplicação do método de Ozawa de cinética de reações não isotérmicas na construção das curvas CHT. Os resultados indicaram uma forte correlação entre os valores experimentais e o modelo proposto. As curvas CHT relatadas neste trabalho apresentam a presença de um limite cinético para a devitrificação das ligas e podem ser utilizadas como base para a soldagem de vidros metálicos sem a formação de cristais na zona termicamente afetada.

Palavras-chave: Vidros metálicos. Estabilidade térmica. Curva de aquecimento contínuo.

ABSTRACT

Pereira, F. S. **Thermal stability of bulk metallic glasses $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ and $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$**. 2019. 130 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

In this work we developed the continuous heating transformation diagrams (CHT) as a measure of thermal stability for two Zr-based alloys of bulk metallic glasses $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ e $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$. First, we identify the synthesis parameters that have deleterious effect on the glass formation such as oxygen contamination. The amorphous fractions of the samples were quantified by optical microscopy (OP), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) on a Synchrotron light source, followed by the comparative analysis among the techniques. Based on the DSC diagrams we applied the Ozawa method of kinetics of non-isothermal crystallization to build the CHT diagrams. The results shown a strong correlation between the experimental data and the model applied. The CHT diagrams reported in this work shows the presence of a kinetic limit during the alloy devitrification and can be used as a baseline for welding of bulk metallic glasses without the formation of crystals in the heat affect zone.

Keywords: Bulk metallic glasses. Thermal stability. Continuous heating transformation diagrams.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas do trabalho. 25

Figura 2 – Exemplos das principais propriedades físicas de VMM com base em metias de transição. 28

Figura 3 – Exemplos de aplicação de VMM em bens esportivos. 29

Figura 4 – Microestrutura e propriedades mecânicas da liga $Zr_{48}Cu_{47,5}Al_4Nb_{0,5}$. 30

Figura 5 – Deformação plástica presente em amostra sintetizada da liga $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$. 31

Figura 6 – Diagrama TTT esquemático da TFV 32

Figura 7 – Diagramas de Tempo-Temperatura-Transformação da liga *Vitreloy 105*® em função da concentração de oxigênio na liga. 35

Figura 8 – Diâmetro crítico em função do teor de oxigênio na liga *Vitreloy 105*®. 35

Figura 9 – Termogramas identificando os diferentes tipos de comportamento para ligas cristalinas, vítreas e amorfas. 37

Figura 10 – Diagrama CHT da liga Cu–Hf–Ti pelo método de Kissinger.....38

Figura 11 – Comparação dos diagramas CHT pelos métodos de Kissinger e VFT para liga $Nd_{60}Co_{20}Al_{20}$. 38

Figura 12 – Exemplo de gráfico de Kissinger. 39

Figura 13 – Gráfico de Kissinger de amostra de caulinita diluído com alumina. 40

Figura 14 – Taxa de aquecimento versus temperatura recíproca para taxas de conversão de nylon 6. 41

Figura 15 – Curva de DSC típica de cristalização. 42

Figura 16 – Gráfico de Ozawa da cristalização de amostra de polietileno tereftalato. 42

Figura 17 – Moldes para a fabricação dos diferentes diâmetros de amostras. Da esquerda para a direita de baixo para cima 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm e 6 mm. 54
Figura 18 – Exemplo de imagem utilizada para a quantificação da fração amorfa por microscopia ótica. Amostra da liga B2 com 2 mm de diâmetro e 1960 ppm de oxigênio. 56
Figura 19 – Esboço da técnica de linha base proporcional ao grau de conversão da reação. 58
Figura 20 – Comparação dos difratogramas obtidos para amostras da liga $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ com 2 mm de diâmetro e diferentes teores de oxigênio conforme indicado 60
Figura 21 – Análise de Linearidade da curva de baixo teor de oxigênio, α = 0,05.... 66
Figura 22 – Análise de Linearidade da curva de médio teor de oxigênio, α = 0,05. . 68
Figura 23 – Análise de Linearidade da curva de alto teor de oxigênio, α = 0,05. 69
Figura 24 – Resultados da análise das variáveis de dispersão do analisador LECO. 70
Figura 25 – Curva de Poder da Análise do Sistema de Medição. 72
Figura 26 – Correlação entre a incerteza-padrão combinada e a faixa de calibração do analisador LECO. 75
Figura 27 – Principais efeitos dos parâmetros de processamento de amostras. 77
Figura 28 – Análise das interações dos parâmetros de processamento de amostras. 78
Figura 29 – Gráfico de cubo do experimento de parâmetros de processamento de amostras. 78
Figura 30 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do experimento fatorial para a determinação dos parâmetros de processamento de amostras. 80

Figura 31 – Curva de Poder do experimento fatorial para a determinação dos parâmetros de processamento de amostras. 81
Figura 32 – Níveis do experimento para a análise de correlação entre a concentração de oxigênio e a tendência de formação vítrea. 83
Figura 33 – Valores de entalpias de cristalização de amostras 100% amorfas. a) valor encontrado para a liga B2. b) valor encontrado para a liga VIT105. 85
Figura 34 – Curvas de nível das técnicas de estimativa de fração amorfa para a liga B2. 88
Figura 35 – Curvas de nível das técnicas de estimativa de fração amorfa para a liga VIT105. 90
Figura 36 – Gráfico de Kissinger para a liga B2. 92
Figura 37 – Gráfico de Kissinger para a liga VIT105. 93
Figura 38 – Curva CHT da liga B2 com 295 ppm de oxigênio. 94
Figura 39 – Curva CHT da liga B2 com 856 ppm de oxigênio. 94
Figura 40 – Curva CHT da liga B2 com 1960 ppm de oxigênio. 95
Figura 41 – Curva CHT da liga B2 com 2930 ppm de oxigênio. 95
Figura 42 – Curva CHT da liga VIT105 com 179 ppm de oxigênio. 96
Figura 43 – Curva CHT da liga VIT105 com 529 ppm de oxigênio. 97
Figura 44 – Curva CHT da liga VIT105 com 845 ppm de oxigênio. 97
Figura 45 – Curva CHT da liga VIT105 com 1245 ppm de oxigênio. 98
Figura 46 – Curva CHT da liga B2 para diferentes concentrações de oxigênio. 99
Figura 47 – Curva CHT da liga VIT105 para diferentes concentrações de oxigênio .99
Figura 48 – Taxas de resfriamento encontradas para o eutético Al-33Cu.....101
Figura 49 – Valores das taxas de resfriamento para amostras de 6 mm de diâmetro. 103

Figura 50 – Coeficiente de determinação entre os valores experimentais e valores calculados pelo modelo numérico da liga B2 104
Figura 51 – Curva de nível gerada pelo modelo numérico da liga B2 104
Figura 52 – Coeficiente de determinação entre os valores experimentais e valores calculados pelo modelo numérico da liga VIT105 105
Figura 53 – Curva de nível gerada pelo modelo numérico da liga VIT105 105
Figura 54 – Entalpia de cristalização da liga B2 com 2 mm de diâmetro; a) 295 ppm; b) 856 ppm; c) 1960 ppm; d) 2930 ppm 122
Figura 55 – Entalpia de cristalização da liga B2 com 3 mm de diâmetro; a) 295 ppm; b) 856 ppm; c) 1960 ppm; d) 2930 ppm 123
Figura 56 – Entalpia de cristalização da liga B2 com 4 mm de diâmetro; a) 295 ppm; b) 856 ppm; c) 1960 ppm; d) 2930 ppm 124
Figura 57 – Entalpia de cristalização da liga B2 com 5 mm de diâmetro; a) 295 ppm; b) 856 ppm; c) 1960 ppm; d) 2930 ppm 125
Figura 58 – Entalpia de cristalização da liga B2 com 6 mm de diâmetro; a) 295 ppm; b) 856 ppm; c) 1960 ppm; d) 2930 ppm 126
Figura 59 – Entalpia de cristalização da liga VIT105 com 2 mm de diâmetro; a) 179 ppm; b) 529 ppm; c) 845 ppm; d) 1245 ppm 127
Figura 60 – Entalpia de cristalização da liga VIT105 com 3 mm de diâmetro; a) 179 ppm; b) 529 ppm; c) 845 ppm; d) 1245 ppm 128
Figura 61 – Entalpia de cristalização da liga VIT105 com 4 mm de diâmetro; a) 179 ppm; b) 529 ppm; c) 845 ppm; d) 1245 ppm 129
Figura 62 – Entalpia de cristalização da liga VIT105 com 5 mm de diâmetro; a) 179 ppm; b) 529 ppm; c) 845 ppm; d) 1245 ppm 130

Figura 63 – Entalpia de cristalização da liga VIT105 com 6 mm de diâmetro; a) 179 ppm; b) 529 ppm; c) 845 ppm; d) 1245 ppm 131
Figura 64 – Diagrama de Ellingham da oxidação do Zr e Al. 137
Figura 65 – Diagrama de Ellingham da oxidação do Zr e Cu. 138
Figura 66 – Certificado de análise de produto do tarugo de VIT105. 139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de oxigênio utilizados na calibração do analisador LECO.....46

Tabela 2 – Critérios de aceitação para o estudo de *GR&R*.....48

Tabela 3 – Fatores identificados para a determinação dos parâmetros de processamento das amostras 52

Tabela 4 – Matriz do experimento para determinação da correlação entre a concentração de oxigênio e a tendência de formação vítrea. 53

Tabela 5 – Propriedades e identificação das ligas utilizadas no trabalho. 54

Tabela 6 – Temperaturas e Entalpias de fusão dos padrões de calibração utilizados no equipamento de DSC. 59

Tabela 7 – Análise de Tendência da curva de baixo teor de oxigênio, α = 0,05. 67

Tabela 8 – Análise de Tendência da curva de médio teor de oxigênio, α = 0,05. 69

Tabela 9 – Análise de Tendência da curva de alto teor de oxigênio, α = 0,05. 70

Tabela 10 – ANOVA do estudo de *GR%R* do analisador LECO. 73

Tabela 11 – Resultados quantitativos das variáveis de dispersão do analisador LECO. 74

Tabela 12 – Cálculo da incerteza de medição do analisador LECO. 76

Tabela 13 – Resultados do experimento para a determinação dos parâmetros de processamento das amostras. 78

Tabela 14 – ANOVA do experimento fatorial de determinação dos parâmetros de processamento de amostras. 81

Tabela 15 – Valores de entalpia de cristalização e fração amorfa por DSC para a liga B2. 89

Tabela 16 – Valores de entalpia de cristalização e fração amorfa por DSC para a liga VIT105. 89

Tabela 17 – Valores de Energia de Ativação da liga B2 pelo método de Ozawa. 95

Tabela 18 – Valores de Energia de Ativação da liga VIT105 pelo método de Ozawa. 98

Tabela 19 – Valores de Energia de Ativação para diversas ligas. 100

Tabela 20 – Taxas de resfriamento estimadas para as ligas Al-33Cu, B2 e VIT105. 105

Tabela 21 – Valor obtidos na calibração da curva de baixo teor de oxigênio 119

Tabela 22 – Valor obtidos na calibração da curva de médio teor de oxigênio 120

Tabela 23 – Valor obtidos na calibração da curva de alto teor de oxigênio 121

Tabela 24 – Valor obtidos no estudo de GR&R. 122

Tabela 25 – Valores obtidos para a determinação dos níveis de oxigênio das ligas. 123

Tabela 26 – Valores de fração amorfa por MO, DSC e DRX para a liga B2. 134

Tabela 27 – Valores de fração amorfa por MO, DSC e DRX para a liga VIT105.... 134

Tabela 28 – Dados experimentais para a construção dos gráficos de Kissinger das ligas B2 e VIT105. 135

Tabela 29 – Parâmetros da equação de Ozawa das ligas B2 e VIT105..... 136

Tabela 30 – Valores utilizados para o modelo numérico de quantificação da fração amorfa para liga B2..... 137

Tabela 31 – Valores utilizados para o modelo numérico de quantificação da fração amorfa para liga VIT105. 138

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 25

1.1 ETAPAS DO TRABALHO.....26

2 REVISÃO DA LITERATURA 28

2.1 VIDROS METÁLICOS.....28

2.2 PRINCIPAIS SISTEMAS FORMADORES DE VIDROS METÁLICOS 29

2.3 TENDÊNCIA DE FORMAÇÃO VÍTREA 33

2.4 O EFEITO DO OXIGÊNIO NA TENDÊNCIA DE FORMAÇÃO VÍTREA DE VIDROS METÁLICOS MACIÇOS À BASE DE ZIRCÔNIO 36

2.5 QUANTIFICAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS LIGAS.....38

2.5.1 Método de Ozawa para cinética de cristalização não isotérmica.....42

3 MATERIAIS E MÉTODOS 45

3.1 ANÁLISE DO SISTEMA DE MEDIÇÃO.....45

3.1.1 Calibração do analisador LECO 45

3.1.2 Análise das variáveis de localização 46

3.1.3 Análise das variáveis de dispersão 47

3.1.4 Determinação de presença de valores aberrantes 48

3.1.5 Determinação da incerteza de medição 49

3.2 DELINEAMENTO DE EXPERIMENTO 50

3.2.1 Determinação dos parâmetros de processamento de amostras 50

3.2.2 Correlação entre a concentração de oxigênio e a tendência de formação vítrea.....52

3.3 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS 53

3.3.1 Ligas selecionadas.....53

3.3.2 Contaminação controlada de oxigênio nas amostras.....54

3.3.3 Produção de amostras 55

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 56

3.4.1 Determinação da concentração de oxigênio 56

3.4.2 Microscopia Ótica 57

3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial 59

3.4.4 Difração da Raios-X 61

3.5 MODELOS NUMÉRICOS 63

3.5.1 Diagramas de transformação em aquecimento contínuo 63

3.5.2 Estimativa das taxas de resfriamento 64

3.5.3 Modelo numérico para quantificação da fração amorfa das ligas 66

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 67

4.1 ANÁLISE DO SISTEMA DE MEDIÇÃO 67

4.1.1 Curva de baixo teor de oxigênio 67

4.1.2 Curva de médio teor de oxigênio 68

4.1.3 Curva de alto teor de oxigênio 70

4.1.4 Análise das variáveis de dispersão 72

4.1.5 Incerteza de medição das análises de oxigênio 75

4.2 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO DE AMOSTRAS 78

4.3 DETERMINAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DAS LIGAS 84

4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DAS FRAÇÕES AMORFAS DAS AMOSTRAS 86

4.4.1 Determinação da fração amorfa das amostras por Calorimetria Exploratória Diferencial 86

4.4.2 Análise entre as técnicas de quantificação da fração amorfa 89

4.5 DIAGRAMAS DE TRANSFORMAÇÃO EM AQUECIMENTO CONTÍNUO 93

4.6 ESTIMATIVA DAS TAXAS DE RESFRIAMENTO DAS AMOSTRAS COLETADAS.....103

4.7 MODELO NUMÉRICO DE QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO AMORFA 106

5 CONCLUSÕES 108

REFERÊNCIAS 109

APÊNDICES 119

ANEXOS 139

1 INTRODUÇÃO

Vidros metálicos são materiais metálicos em que sua estrutura atômica é amorfa, sem ordenação de longo alcance. De maneira análoga ao comportamento existente em vidros cerâmicos, os vidros metálicos quando aquecidos apresentam a característica de transição vítrea, onde um sólido não cristalino passa a ser um líquido super-resfriado. Essa característica é de muito interesse na indústria devido a possibilidade de conformação de peças complexas sem a necessidade de processos adicionais de correção dimensional ou acabamento superficial, conhecido como *near net shape*, pois a transição vítrea não é acompanhada de grande contração e segregação química presentes na solidificação de ligas metálicas convencionais. Além da transição vítrea, os vidros metálicos apresentam propriedades físicas, químicas e mecânicas de grande interesse para a indústria como alta resistência mecânica, alta resiliência, alguns possuem as mais elevadas combinações de tenacidade e resistência mecânica já relatadas e, além disso, são resistentes a corrosão (MILLER; LIAW, 2007; SURYANARAYANA; INOUE, 2010; XU; MA, 2014).

Os vidros metálicos são caracterizados por duas propriedades independentes apesar de pouco diferenciadas na literatura (WEINBERG, 1994), a tendência de formação vítrea e a estabilidade térmica do vidro. A primeira descreve a facilidade do material fundido possa ser resfriado e formar o vidro evitando a formação de cristais. A segunda define a resistência do vidro em devitrificar (formar cristais) quando submetido ao aquecimento, e está relacionada diretamente a capacidade de conformação do material na condição de líquido super-resfriado. Normalmente, um bom formador de vidro apresenta uma boa estabilidade térmica (DENG et al., 2015), mas isso não significa que as melhores ligas formadoras de vidro possuem as maiores estabilidades térmicas (LUO et al., 2006; PARK et al., 2006). Enquanto a literatura apresenta diversas ferramentas para a quantificação e classificação dos vidros metálicos referente a tendência de formação vítrea, pouco foi explorado, comparativamente, sobre a estabilidade térmica desses materiais.

Desta forma, esta tese teve como objetivo apresentar uma nova metodologia, baseada nos modelos cinéticos de Ozawa, para a quantificação e modelamento da estabilidade térmica de duas ligas à base de zircônio, formadoras de vidros metálicos, de interesse comercial, $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ e $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$.

1.1 ETAPAS DO TRABALHO

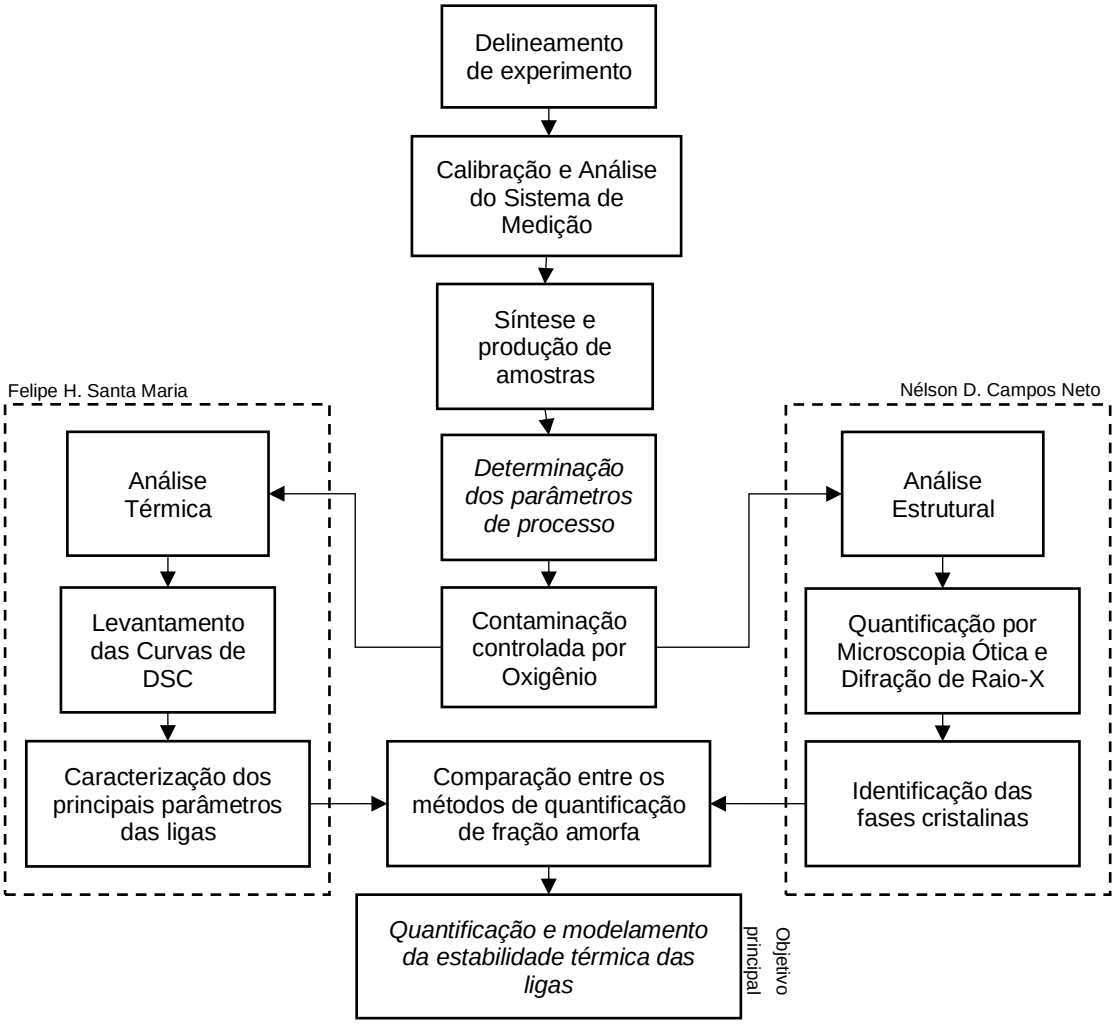
Este trabalho teve origem em uma parceria com a *Boeing*® para a pesquisa de aplicação comercial de vidros metálicos maciços na industrial aeroespacial, intitulada "*Bulk Metallic Glasses for Aerospace Application*" (ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS, 2016).

Devido à complexidade inerente ao desenvolvimento de um modelo matemático, este trabalho foi divido em etapas de menor complexidade, conforme mostra a Figura 1. A divisão do trabalho possibilitou o acompanhamento, a análise e a determinação de ajustes ao longo de todo o período, com foco no atendimento do objetivo final requerido.

Primeiramente foi realizado um delineamento de experimento para a identificação e quantificação dos parâmetros do processamento de síntese das ligas em um forno de fusão a arco elétrico, com atmosfera controlada, capaz produzir amostras de vidros metálicos (PEREIRA, 2009). A identificação dos parâmetros de processamento das ligas possibilitou a produção de amostras extremamente homogêneas em diferentes condições de histórico cinético necessários para a construção do modelo matemático.

O modelo cinético de cristalização de Ozawa depende da determinação de diversos parâmetros térmicos, além da quantificação da fração cristalizada. Desta forma, as amostras obtidas para este trabalho foram analisadas quanto suas propriedades térmicas e propriedades estruturais. A análise térmica, por calorimetria exploratória diferencia (DSC), resultou na dissertação de mestrado do aluno Felipe Henrique Santa Maria (SANTA MARIA, 2018). As propriedades estruturais foram analisadas por difração de raios-X em fonte de luz Síncrotron e resultaram na dissertação de mestrado do aluno Nélson Delfino de Campos Neto (DE CAMPOS NETO, 2018). Ambos os trabalhos, de análise térmica e propriedades estruturais, foram supervisionados e orientados pelo presente autor sendo parte integrante deste trabalho.

Figura 1 – Etapas do trabalho.



Fonte: Próprio autor.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 VIDROS METÁLICOS

O vidro é um sólido amorfo, sua estrutura atômica não apresenta ordenação de longo alcance. O vidro é formado pelo aumento contínuo da sua viscosidade através do resfriamento a partir do seu estado líquido. A distinção do comportamento de um líquido para um sólido é comumente associado a uma viscosidade de 10^{12} Pa·s (MILLER; LIAW, 2007).

Os vidros metálicos formados pelo resfriamento rápido de ligas fundidas foram relatados primeiramente no Instituto de Tecnologia da Califórnia (*Caltech*), em 1959, em uma liga binária Au-Si resfriada por um processo que resultou em uma taxa de resfriamento de aproximadamente 10^7 K/s, e espessuras de alguns mícrons (DUWEZ; WILLENS; KLEMENT, 1960). Em 1961, Cohen e Turnbull criaram um dos primeiros métodos empíricos para a quantificação da tendência de formação vítrea, equação (1), e observaram a associação da formação dos vidros metálicos com composições próximas a eutéticos profundos (COHEN; TURNBULL, 1961).

$$\tau_m = \frac{kT_m}{h_v} \tag{1}$$

Onde,

τ_m → Temperatura de fusão reduzida
k → Constante de proporcionalidade
T_m → Temperatura de fusão
h_v → Calor de vaporização

A partir de 1989, o grupo do prof. Inoue, da Universidade de Tóquio, descobriu diversos novos sistemas formadores de vidros metálicos que foram publicados no periódico *JIM Materials Transaction* (INOUE et al., 1989). A principal diferença dessas novas composições com os vidros metálicos mais convencionais é que suas taxas de resfriamento críticas, necessárias para a obtenção da estrutura amorfa, são muito menores, possibilitando a produção de amostras com maiores espessuras. Outra inovação introduzida pelos vidros metálicos relatados pelo prof. Inoue foi sua

composição química, constituída essencialmente por elementos metálicos, sem a presença de semi-metais como B, Si ou Ge. A partir destes trabalhos do prof. Inoue ficou disseminado na literatura o termo: vidros metálicos maciços (VMM), do inglês *Bulk Metallic Glasses* (BMG).

2.2 PRINCIPAIS SISTEMAS FORMADORES DE VIDROS METÁLICOS

As composições de VMM podem ser divididas em dois grandes grupos: sistema metal–metal e sistema metal–semi-metal. As principais bases metálicas, elemento de maior concentração em massa, desses dois grupos podem ser: metais alcalinos–terrosos (base Mg e Ca), metais nobres (base Pd e Pt),e metais de transição (base Ti, Zr, Fe, Co, Ni e Cu). Outros sistemas formadores de vidros metálicos como à base Al, Nb ou La não estão incluídos nessa revisão devido aos baixos diâmetros críticos obtidos, no caso à base Al (ALIAGA et al., 2011), a pequena quantidade de pesquisa relacionada as ligas à base Nb (DÉO et al., 2014) e a ausência de aplicação das ligas à base de La (ASADI KHANOUKI; TAVAKOLI; AASHURI, 2019).

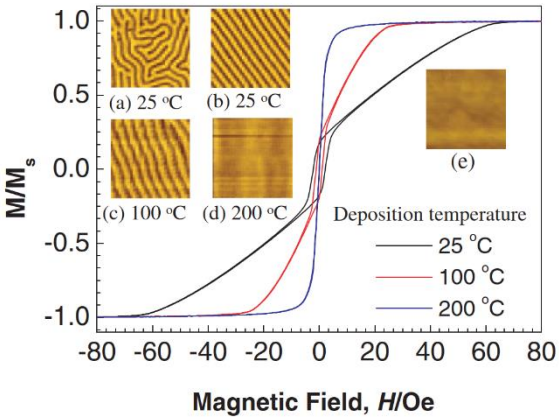
VMM à base Mg e Ca são considerados para aplicações como biomateriais (LI; ZHENG, 2016). As vantagens como biomateriais estão relacionadas à baixa densidade das ligas, a bio-compatibilidade dos elementos e a excelente resistência à corrosão. Porém, a síntese dessas ligas é extremamente complexa devido a característica reativa dos elementos Ca e Mg com o oxigênio.

Os VMM à base de metais nobres estão entre os sistemas com os maiores diâmetros críticos já encontrados e sua principal utilização é na fabricação de joias devido às suas propriedades estéticas, alta dureza e excelente resistência à corrosão (CARDINAL et al., 2015). Evidentemente, o custo de fabricação dessas ligas é altíssimo o que acaba limitando a aplicação dessas ligas.

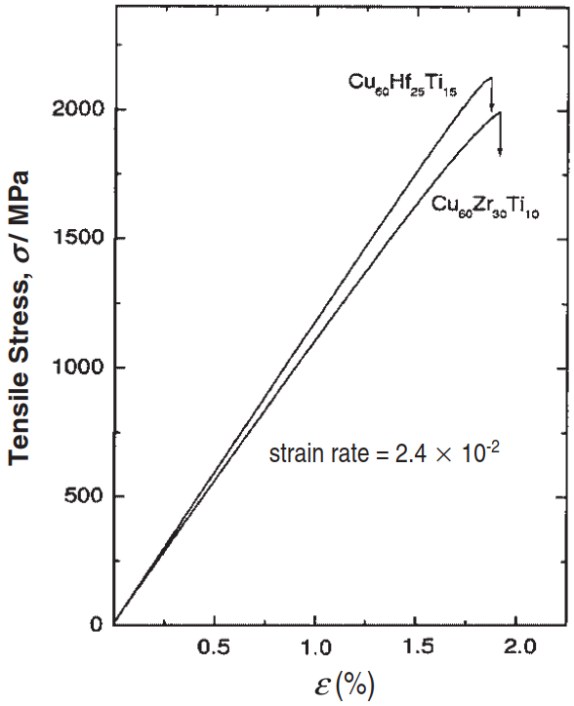
Os principais VMM com aplicações comerciais têm como base metais de transição (MILLER; LIAW, 2007), por exemplo, o Fe e Co devido às suas propriedades magnéticas, Figura 2 a), e o Ni e Cu por suas propriedades mecânicas Figura 2 b).

Figura 2 – Exemplos das principais propriedades físicas de VMM com base em metias de transição.

a) Propriedades Magnéticas de VMM a base de Co



b) Tração em VMM a base de Cu



Fonte: (INOUE; SHEN; TAKEUCHI, 2006)

A descoberta da liga $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10,0}Be_{22,5}$ por Peker e Johnson (PEKER; JOHNSON, 1993) possibilitou a comercialização dos primeiros vidros metálicos a base de Zircônio e a abertura da empresa LiquidMetal® na década de 1990 (LIQUIDMETAL, 2019). Os primeiros produtos comercializados foram bens esportivos, Figura 3, devido à grande resiliência dos materiais e consequentemente à altíssima transferência de energia de impacto. Para efeitos comparativos, um taco de golfe com a cabeça revestida com VMM transfere 99% da energia de impacto para a bola de golfe enquanto tacos de golfe com cabeças de titânio transferem, no máximo, 70% da energia (SURYANARAYANA; INOUE, 2010). Outras aplicações incluem, mas não se limitam a, engrenagens de precisão, molas em válvulas automotivas, diafragmas para sensores de pressão, espelhos para dispositivos óticos, peças estruturais em aviões, equipamentos aeroespaciais e implantes biomédicos (MILLER; LIAW, 2007).

Figura 3 – Exemplos de aplicação de VMM em bens esportivos.

a) tacos de golfe b) raquetes de tênis e taco de baseball

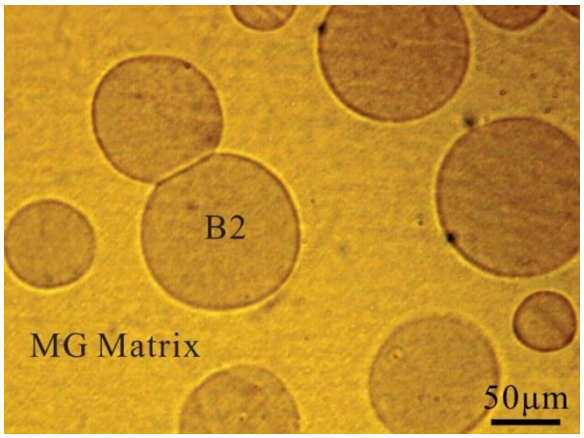
Fonte: (SURYANARAYANA; INOUE, 2010)

Apesar da liga de Johnson ser a composição a base de Zr com a maior facilidade de obtenção de estrutura amorfa, essa liga apresenta uma desvantagem com relação à toxicidade do elemento berílio (ZHU; WANG; INOUE, 2008) o que aumenta o custo de produção do material, além de não ser biocompatível. A *LiquidMetal*® desenvolveu a liga conhecida como *Vitreloy 105*® para contornar o problema de toxicidade da liga original. A liga *Vitreloy 105*® é o vidro metálico maciço sem a presença de berílio em sua composição química mais bem-sucedido comercialmente e já foi utilizado em biomateriais e em equipamentos eletrônicos (SYRYANARAYANA et al., 2011).

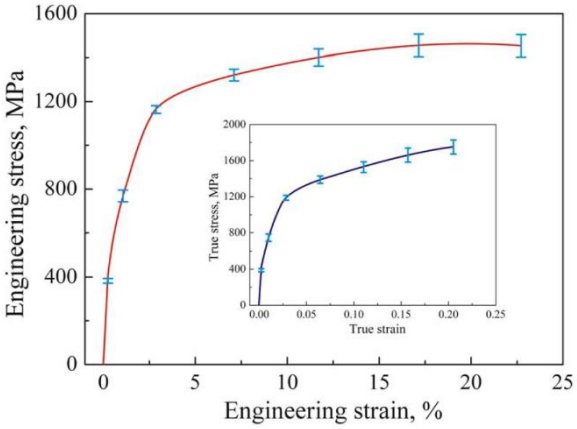
Outra característica que dificulta a ampla aplicação dos VMM é sua fragilidade (YOKOYAMA; FUKAURA; INOUE, 2004; CHANG et al., 2006; QIU et al., 2013). Na Figura 2 b) é evidente a ausência de deformação plástica do material. Uma das maneiras encontradas para resolver o problema da deficiência de ductilidade nos vidros metálicos foi o desenvolvimento de compósitos de vidro metálico maciço (*bulk metallic glass composite*) (WU et al., 2015). Nesse caso, uma segunda fase é introduzida *in-situ* na matriz amorfa da liga resultando em uma melhora significativa na ductilidade da liga, como ilustra a Figura 4.

Figura 4 – Microestrutura e propriedades mecânicas da liga $Zr_{48}Cu_{47,5}Al_4Nb_{0,5}$.

a) segunda fase dispersa em matriz amorfa



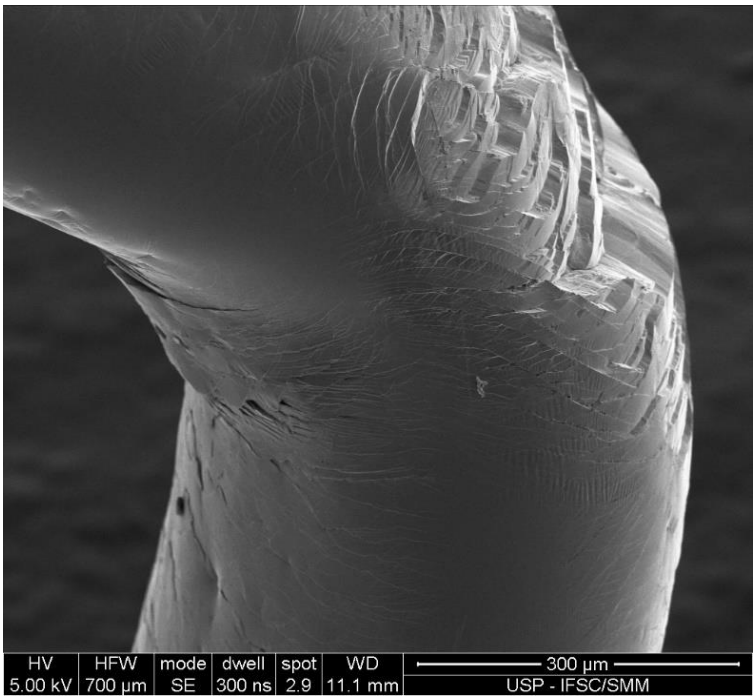
b) ensaio de tração na liga



Fonte: (WU et al., 2014)

A escolha das duas ligas descritas no título deste trabalho, $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ e $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$, está relacionada com o aspecto tecnológico fundamentado no projeto de parceria com a *Boeing*®. As ligas à base de Zr possuem o maior número de pesquisas relatadas na literatura. Dentre todos os sistemas formadores de VMM descritos anteriormente, as ligas à base de Zr fazem parte de um pequeno grupo que já apresentam composições definidas para a comercialização, e consequentemente fornecedores desses materiais, por exemplo a liga $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$ conhecida comercialmente como *Vitreloy 105*®. A liga $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ é um dos poucos exemplos de VMM que apresentam deformação plástica quando submetidos a esforços de tração. A Figura 5 mostra os primeiros testes com a liga $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ onde foram obtidos resultados com a presença de deformação plástica. Nota-se a formação de múltiplas bandas de cisalhamento na superfície do espécime conforme se espera para um VMM que apresente ductilidade considerável (LU et al., 2008; QIU et al., 2013).

Figura 5 – Deformação plástica presente em amostra sintetizada da liga $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$.

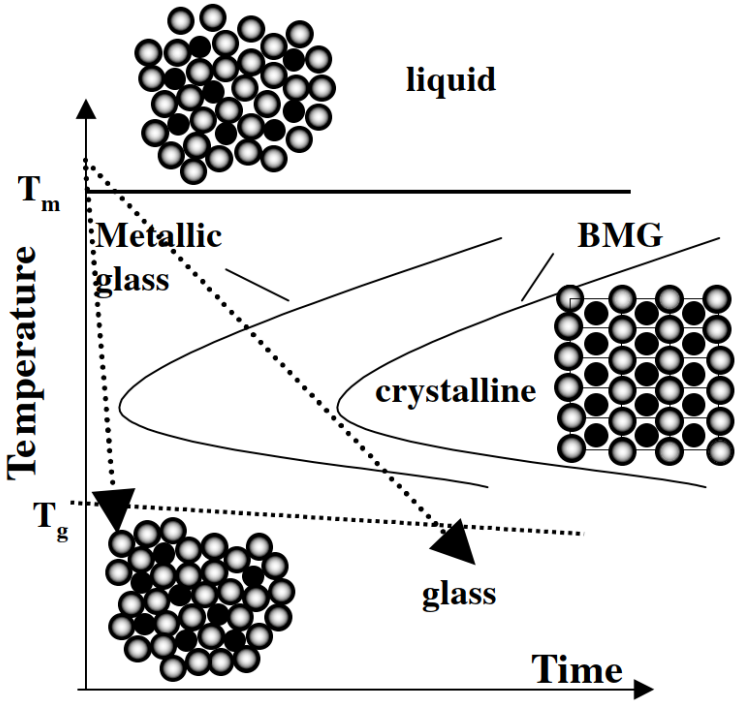


Fonte: Próprio autor.

2.3 TENDÊNCIA DE FORMAÇÃO VÍTREA

A facilidade que se encontra em uma liga metálica fundida de sofrer a supressão da formação de fases cristalinas no resfriamento e solidificar em um estado vítreo é definida como Tendência de Formação Vítrea (TFV), ou no termo original em inglês, *Glass Forming Abiltiy* (GFA). A Figura 6 ilustra a TFV através de um diagrama de Tempo–Temperatura–Transformação (TTT) onde é possível observar a principal diferença entre os vidros metálicos convencionais e os vidros metálicos maciços. Os VMM possuem taxas críticas de resfriamento muito menores quando comparados com os vidros metálicos convencionais. Essa característica dos VMM é traduzida em um deslocamento para tempos mais longos da curva de cristalização da liga. A forma e a posição dos diagramas TTT de VMM podem ser explicadas pela abordagem termodinâmica ou cinética.

Figura 6 – Diagrama TTT esquemático da TFV



Fonte: (MATTERN, 2007)

Do ponto de vista termodinâmico um sistema está em equilíbrio, em uma dada condição de pressão e temperatura, quando é obtido o menor valor possível de energia livre de *Gibbs*. Pela abordagem clássica de solidificação de ligas metálicas convencionais, a força motriz para a solidificação é representada pela equação (2):

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S_f \tag{2}$$

Onde,

ΔG → Variação na Energia Livre de *Gibbs*;
ΔH_f → Variação na Entalpia de Fusão
T → Temperatura absoluta
ΔS_f → Variação na Entropia de Fusão

Um cristal é mais estável que um vidro e quanto menor for sua força motriz, ΔG se aproximando de zero, menor será a tendência de cristalização da liga. Para que isso ocorra há duas maneiras: um valor mais baixo de entalpia ou um valor mais alto de entropia. A literatura diferencia a entropia em dois tipos: entropia térmica e entropia configuracional, porém ambos os tipos representam os mesmos processos físicos espontâneos, a matéria e a energia tendem a dispersar (LAMBERT, 2007). A equação (2) relaciona a entropia de fusão (térmica), mas olhando do ponto de vista

configuracional pode-se explicar o porquê os sistemas multicomponentes são bons formadores de vidros. A entropia configuracional é a medida dos estados microscópicos, traduzido pelas diferentes maneiras que os átomos podem ser arranjados (SURYANARAYANA; INOUE, 2010). Desta forma, a entropia desses sistemas aumenta com o aumento do número de componentes. É importante ressaltar que a fase vítrea não é a mais termodinamicamente estável, ela apresenta um estado energético maior que o estado cristalino e dado tempo suficiente o vidro irá se transformar em um cristal de menor energia livre. Quanto menor for a diferença de energia livre entre o vidro e o cristal menor será a força motriz para essa transformação e, portanto, de acordo com a abordagem termodinâmica, maior será a TFV do material.

A abordagem cinética é baseada na possibilidade de um líquido passar para um estado vítreo uma vez que a sua cristalização seja evitada devido à velocidade de resfriamento. Isso quer dizer que o vidro é formado quando um líquido é resfriado a uma taxa suficientemente alta para prevenir a formação de cristais. Portanto, um material terá maior TFV quanto menor for a taxa limítrofe de resfriamento à obtenção de uma estrutura livre de cristais. Essa taxa limítrofe de resfriamento é conhecida como “taxa crítica de resfriamento” A fundamentação da abordagem cinética é baseada na teoria clássica de nucleação, equação (3), e crescimento, equação (4) (SURYANARAYANA; INOUE, 2010).

$$I = \frac{k_n}{\eta(T)} exp\left[-\frac{b\alpha^3\beta}{T_r(\Delta T_r)^2}\right] \quad (3)$$

Onde,

I → Taxa de nucleação
b → Fator de forma, igual a $16\pi/3$ para um núcleo esférico
k_n → Constante cinética
$\eta(T)$ → Viscosidade do líquido à temperatura *T*
T_r → Temperatura reduzida, $T_r = T/T_L$
ΔT_r → Super-resfriamento reduzido, $\Delta T_r = 1 - T_r$
α → Parâmetro adimensional relacionado à energia da interface líquido/sólido
β → Parâmetro adimensional relacionado à entropia de fusão

A equação (3) mostra que o aumento dos parâmetros, $\alpha^3\beta$, relacionados à energia interfacial e entropia, respectivamente, resultam em uma redução muito rápida

na taxa de nucleação. Enquanto a equação (4) mostra uma redução na taxa de crescimento com a diminuição da entalpia de fusão.

$$U = \frac{10^2 f}{\eta}\left[1 - exp\left(-\frac{\Delta T_r \Delta H_f}{RT}\right)\right] \quad (4)$$

Onde,

U → Taxa de crescimento
f Fração de sítios na superfície do cristal onde pode ocorrer a conexão atômica
R Constante Universal dos gases

Adicionalmente às abordagens termodinâmica e cinética, a literatura reconhece a abordagem empírica de Inoue para a TFV (INOUE, 1996), conforme:

a) Sistema multicomponente consistindo em mais de três elementos;
b) Diferenças de tamanhos atômicos significativos com razões maiores que 12% entre os três principais elementos;
c) Entalpia de mistura negativa entre os três principais elementos.

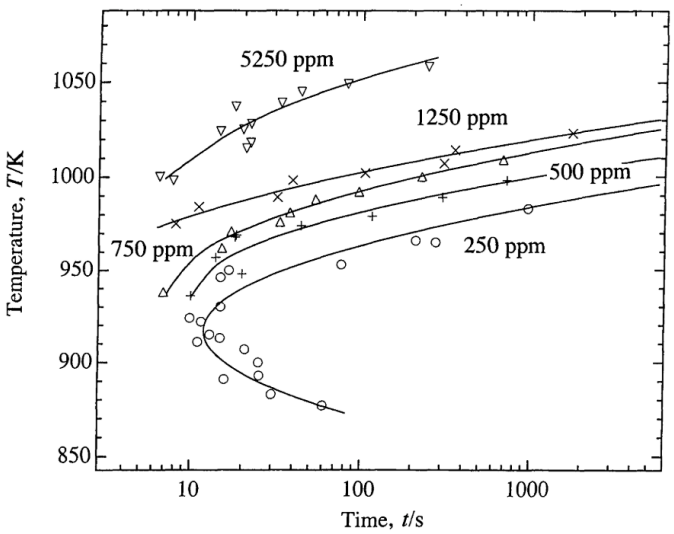
As três regras de Inoue estão intrinsicamente relacionadas com as abordagens termodinâmica e cinética da TFV. A primeira regra tem relação direta com o aumento da entropia no sistema. A segunda regra está relacionada com o aumento da energia interfacial líquido/sólido devido ao aumento da compactação dos átomos no estado líquido. E a terceira regra está relacionada à interação entre os pares atômicos, sendo que um valor negativo significa uma redução na energia interfacial entre os estados sólido e líquido, o que resulta em uma entalpia de fusão menor.

2.4 O EFEITO DO OXIGÊNIO NA TENDÊNCIA DE FORMAÇÃO VÍTREA DE VIDROS METÁLICOS MACIÇOS À BASE DE ZIRCÔNIO

O oxigênio é um elemento muito estudado nos VMM à base de Zr, pois sua presença tem efeito deletério na tendência de formação vítrea na liga. O aumento da concentração de oxigênio na liga faz com que as curvas TTT sejam deslocadas para menores tempos, conforme mostra a Figura 7, resultando na necessidade de maiores

taxas críticas de resfriamento ou na redução do diâmetro crítico máximo (CASTELLERO et al., 2006). A Figura 8 mostra o efeito do oxigênio na tendência de formação vítrea na liga *Vitreloy 105*® medido pelo do diâmetro crítico máximo obtido experimentalmente.

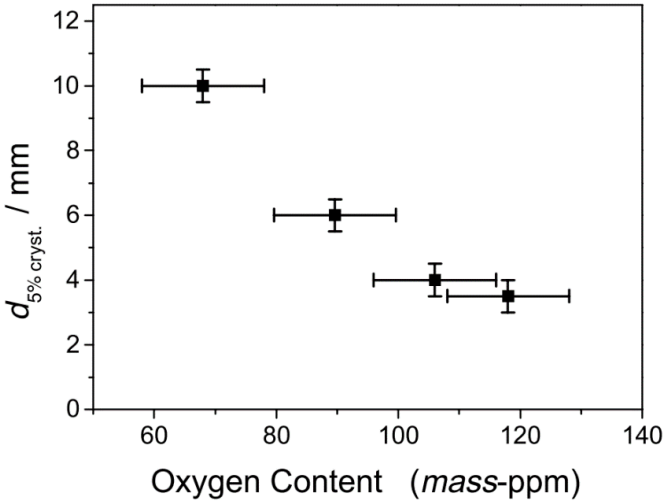
Figura 7 – Diagramas de Tempo-Temperatura-Transformação da liga *Vitreloy 105*® em função da concentração de oxigênio na liga.



Fonte: (LIN; JOHNSON; RHIM, 1997).

O oxigênio atua de duas formas: na formação de óxidos com o Zr ou outros elementos da liga, ou como *clusters* para a nucleação heterogênea de cristais que são formados na própria liga fundida (KÜNDIG et al., 2002).

Figura 8 – Diâmetro crítico em função do teor de oxigênio na liga *Vitreloy 105*®.



Fonte: (KÜNDIG et al., 2002)

A formação de óxidos é menos prejudicial à TFV da liga, pois, na maioria das vezes, atua na forma de retirar o oxigênio dissolvido na liga através da precipitação dos próprios óxidos que não atuam como agentes para a nucleação heterogênea de outras fases cristalinas na liga (LUO et al., 2006; YAN et al., 2006; YAN; ZOU; SHEN, 2006).

Porém, quando o oxigênio atua como catalisador para a nucleação heterogênea de fases cristalinas, seus efeitos na TFV da liga são pronunciados e de forma prejudicial. O oxigênio está relacionado com a estabilização de diversas fases como a Zr_2Ni, Zr_2Cu e Zr_4NiO (YAN et al., 2006). A formação dessas fases está relacionada com a concentração de oxigênio na liga. Em baixas concentrações a fase Zr_4NiO atua como sítio de nucleação heterogênea (LIU; CHISHOLM; MILLER, 2002) para as fases tetragonais $CuZr_2$ ou $NiZr_2$ seguida pela formação da fase CFC Zr_2Ni (WALL et al., 2009).

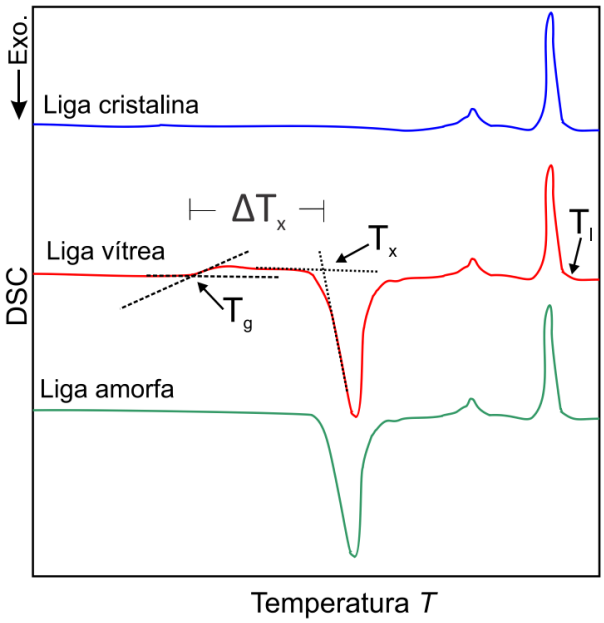
A principal fonte de contaminação de oxigênio em VMM à base de Zr é a própria matéria-prima utilizada na síntese das amostras (YAN et al., 2006). Elementos como Zr, Ti e Al têm uma energia livre de formação de óxidos muito baixa, resultando na associação desses elementos com o oxigênio em pressões parciais extremamente baixas. Deve ser ressaltado que no caso do zircônio o oxigênio tem uma alta solubilidade, de aproximadamente 30 at. %, para o Zr cristalino (CHENG et al., 2013). A obtenção de matérias-primas com baixa contaminação por oxigênio e o processamento desses elementos em sistemas de altíssima pureza aumentam o custo de manufatura dos VMM de forma acentuada.

2.5 QUANTIFICAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DAS LIGAS

Um dos parâmetros mais conhecidos de quantificação da estabilidade térmica na literatura de VMMs é o intervalo de líquido super-resfriado, $\Delta T_x = T_x - T_g$. O intervalo de líquido super-resfriado pode ser observado durante o aquecimento de um VMM através da identificação da temperatura de transição vítrea, T_g, e da temperatura de cristalização, T_x. A T_g é caracterizada pela temperatura na qual ocorre uma mudança no calor específico da amostra. A T_x é caracterizada pelo início da reação

exotérmica de cristalização da amostra. Nesse intervalo, ΔT_x, o material deverá apresentar uma diminuição na sua viscosidade suficiente para a conformação em formas complexas. Em uma liga cristalina não há a ocorrência dos fenômenos de T_g e T_x. Nas ligas amorfas, em que sua estrutura amorfa foi obtida por meios distintos ao resfriamento rápido a partir do seu estado líquido, irá ser observado apenas o fenômeno de T_x. O intervalo de líquido super-resfriado, ΔT_x, e a comparação entre ligas cristalinas, ligas vítreas (VMM) e ligas amorfas podem ser observados na Figura 9.

Figura 9 – Termogramas identificando os diferentes tipos de comportamento para ligas cristalinas, vítreas e amorfas.



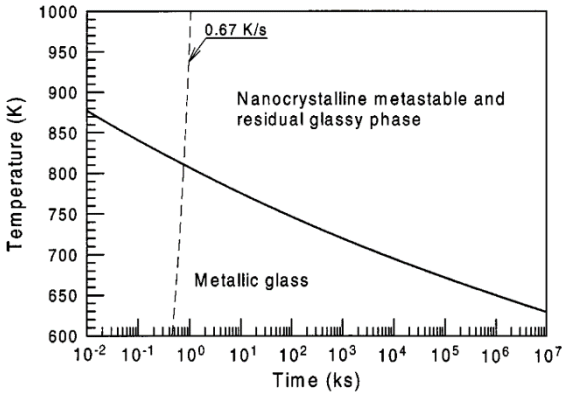
Fonte: (MENDES, 2013)

A desvantagem da utilização do parâmetro ΔT_x para a quantificação da estabilidade térmica de um material ocorre devido à cinética de reação, pois tanto T_g quanto T_x são influenciados pela taxa de aquecimento das amostras (HE et al., 2017). Desta forma, a construção de diagramas de transformação em aquecimento contínuo (CHT) é apresentada como uma melhor alternativa, em comparação à ΔT_x, para a quantificação da estabilidade térmica em uma base única para diferentes vidros metálicos (LOUZGUINE; INOUE, 2002b). Os diagramas CHT são análogos aos diagramas de transformação em resfriamento contínuo (CCT), com a diferença que os diagramas CHT são construídos com base nas transformações durante o

aquecimento da liga e os diagramas CCT são construídos com base nas transformações durante o resfriamento da liga.

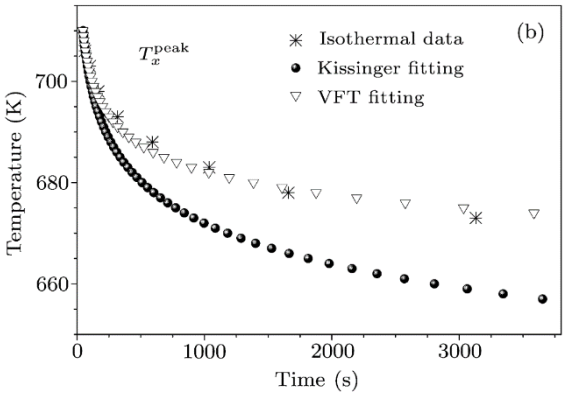
A literatura sobre VMMs apresenta dois métodos para a construção das curvas CHT, o método de Kissinger e o método de Vogel–Fulcher–Tammann (VFT), exemplificados na Figura 10 e Figura 11, respectivamente.

Figura 10 – Diagrama CHT da liga Cu–Hf–Ti pelo método de Kissinger.



Fonte: (LOUZGUINE; INOUE, 2002a)

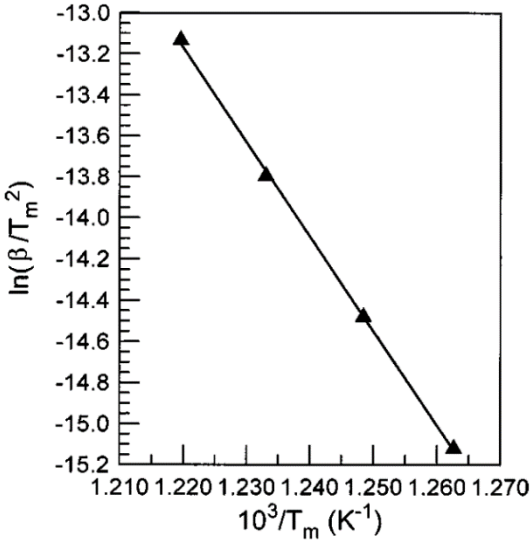
Figura 11 – Comparação dos diagramas CHT pelos métodos de Kissinger e VFT para liga $Nd_{60}Co_{20}Al_{20}$.



Fonte: (DING et al., 2008)

O método de Kissinger foi utilizado com sucesso por Louzguine e Inoue em VMMs de diversas bases: Hf; Ni; Ti e Zr (LOUZGUINE; INOUE, 2002b) e no ternário $Cu_{60}Hf_{25}Ti_{15}$ (LOUZGUINE; INOUE, 2002a). A principal característica do método de Kissinger é que a energia de ativação, E_a, é válida somente no caso onde a taxa da reação do evento exotérmico, no caso a cristalização, for igual a zero ($ln\left[d\left(f(\alpha)\right)/dt\right] = 0$). Isso é traduzido em uma reta quando é construído o gráfico de Kissinger, Figura 12, $ln(\beta/T_m^2)$ versus $1/T_m$, onde β é a taxa de aquecimento em $K{\cdot}s^{-1}$ e T_m é a temperatura do pico exotérmico em K.

Figura 12 – Exemplo de gráfico de Kissinger.



Fonte: (LOUZGUINE; INOUE, 2002a)

O método de Vogel-Fucher-Tammann (VFT) (XIA et al., 2007; DING et al., 2008; HE et al., 2017) segue a equação não linear (5).

$$\ln(\phi) = \ln B - \frac{D^* T_x^0}{T_x^{peak} - T_x^0} \tag{5}$$

Onde,

- ϕ → Taxa de aquecimento, em K/min
- B → Constante, adimensional
- D^* → Parâmetro que descreve o quão adequado é o modelo à equação de Arrhenius, adimensional
- T_x^0 → Temperatura ideal de início de cristalização para uma taxa de aquecimento próxima a zero, em K
- T_x^{peak} → Temperatura de pico de cristalização, em K

O método VFT parte do princípio da evidência de linearidade nos gráficos de Kissinger, $\ln(T^2/\phi)\ vs\ 1/T$. Além disso, para a utilização desse método são necessárias diversas suposições para a identificação dos parâmetros B, D^*, e T_x^0, o que torna muito difícil de ser replicado experimentalmente.

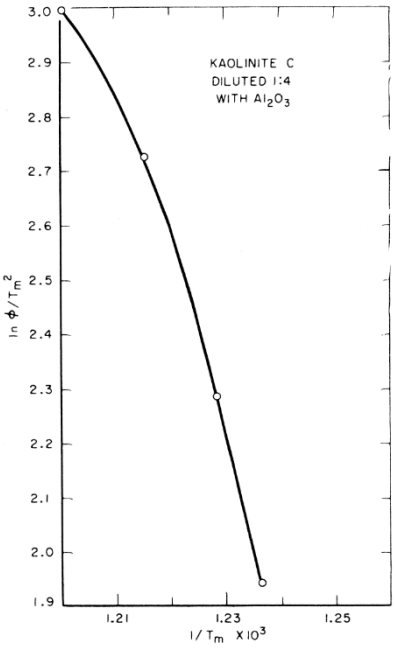
A publicação dos diagramas CHT apresenta uma tendência de crescimento devido aos esforços de utilização de vidros metálicos em processos de manufatura aditiva para obtenção de dimensões muito maiores em comparação aos processos convencionais de fundição e resfriamento rápido (WANG et al., 2018).

Além disso, o estudo da estabilidade térmica dos VMM, através da criação de novos modelos para a construção dos diagramas CHT, irá responder outras questões de processamento desses materiais. Enquanto a literatura mostra claramente que o oxigênio tem um efeito prejudicial na TFV em VMM à base de Zr, não há um consenso com relação aos efeitos do oxigênio na estabilidade térmica dessas ligas. É possível encontrar referências contraditórias entre si, mostrando o efeito prejudicial do oxigênio (GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998), ou a melhoria (HE et al., 2008) na estabilidade térmica.

2.5.1 Método de Ozawa para cinética de cristalização não isotérmica

Em 1956, Kissinger publicou um artigo para descrever a correção da temperatura de pico exotérmico de acordo com a taxa de aquecimento durante a análise térmica (KISSINGER, 1956). Nesse mesmo artigo é ilustrado o exemplo de uma amostra de caulinita diluída com alumina onde o autor não soube explicar o motivo da amostra não atender o critério no gráfico de Kissinger, conforme mostra a Figura 13.

Figura 13 – Gráfico de Kissinger de amostra de caulinita diluído com alumina.

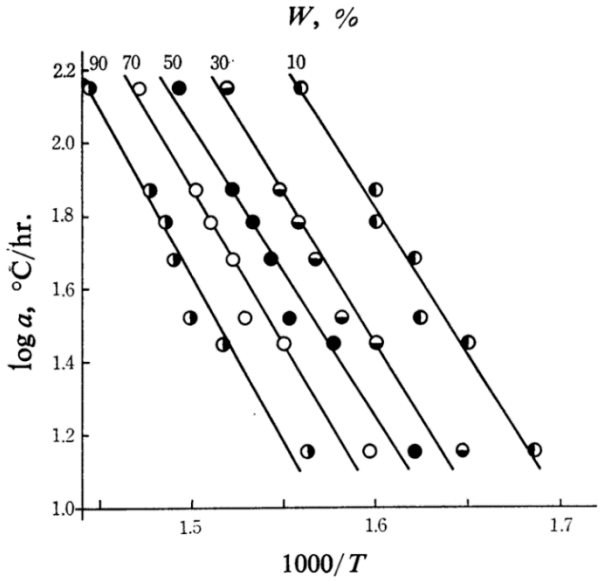


Fonte: (KISSINGER, 1956).

Existem diversas razões para a cinética de reação não atender os critérios de Kissinger como, a combinação de nucleação homogênea e heterogênea, a sobreposição de cristalização secundária, o tempo de atraso para o início da reação, a suposição que a cinética de reação é igual para qualquer taxa de aquecimento (MANDELKERN, 2004).

Para contornar as deficiências no método de Kissinger, Ozawa identificou que alguns materiais que não apresentam o critério linearidade na temperatura de pico exotérmico mostram uma correlação linear entre a taxa de aquecimento e a temperatura recíproca para diferentes taxas de conversão das reações (OZAWA, 1965), ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Taxa de aquecimento versus temperatura recíproca para taxas de conversão de nylon 6.



Fonte: (OZAWA, 1965).

Essa descoberta mostra que para alguns materiais a energia de ativação, inclinação das retas, é constante ao longo da reação, porém, o parâmetro pré-exponencial muda conforme o desenvolvimento da reação.

Com a continuação de seu trabalho, Ozawa publicou o artigo que descreveria um dos primeiros trabalhos sobre a cinética de cristalização não isotérmica (OZAWA, 1971). Basicamente, o método descrito por Ozawa é uma extensão da equação de Avrami, baseado nos mesmos princípios de nucleação e crescimento. O método de Ozawa consiste na análise das curvas de DSC, durante o evento exotérmico de cristalização, para diferentes taxas de resfriamento, ilustrado na Figura 15. Para cada

temperatura é possível identificar a fração de conversão da reação de cristalização em diferentes taxas de resfriamento. Os resultados dos pares fração de cristalização e taxa de resfriamento são plotados em um gráfico de Ozawa, $\log\left[-ln\left(1-\alpha(T)\right)\right]$ vs $\log\beta$, conforme ilustra a Figura 16.

Figura 15 – Curva de DSC típica de cristalização.

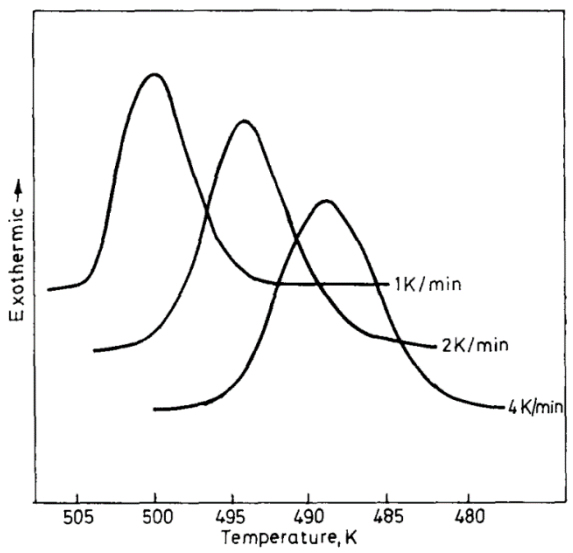
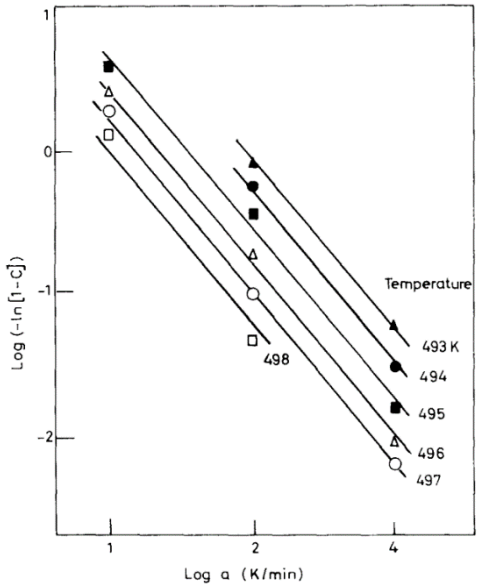


Figura 16 – Gráfico de Ozawa da cristalização de amostra de polietileno tereftalato.



Fonte: (OZAWA, 1971)

A partir do gráfico de Ozawa é possível identificar o expoente de Ozawa, m, pela inclinação das retas e a função que descreve o processo de cristalização, $K_0(T)$, pelo intercepto das retas. Detalhes sobre a equação que descreve o método de Ozawa para a cinética de cristalização não isotérmica estão disponíveis na seção 3.5.1.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ANÁLISE DO SISTEMA DE MEDIÇÃO[1]

O principal sistema de medição estudado neste trabalho foi o analisador de oxigênio LECO, modelo RO-400. O objetivo desta análise foi a quantificação da variabilidade do sistema de medição e a confirmação de conformidade de acordo com os critérios descritos no manual da AIAG (AUTOMOTIVE INDUSTRY ACTION GROUP, 2010). As técnicas utilizadas são baseadas em testes de hipóteses, sendo o principal critério de aceitação utilizado nesse trabalho a comparação do *valor-p* com o nível de significância α (*alfa*) igual a 0,05.

Para a identificação dos parâmetros de processamento das ligas que afetam diretamente a formação da estrutura amorfa, através da contaminação por oxigênio, em vidros metálicos à base de zircônio, fez-se necessária a confirmação da robustez técnica dos ensaios de determinação da concentração de oxigênio nas amostras.

3.1.1 Calibração do analisador LECO

A calibração do analisador LECO foi executada com base nos requisitos apresentados nas normas ASTM E1019 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011a) e ASTM E1409 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2016a). A utilização das duas normas foi necessária devido à falta de normas específicas para as composições e concentrações de oxigênio deste trabalho. A ASTM E1019 é uma norma bastante abrangente indicada para detecção de oxigênio entre 5 e 300 ppm em massa em ligas ferrosas, de níquel e cobalto, enquanto a ASTM E1409 é indicada para a detecção de oxigênio em titânio e suas ligas nas faixas de concentração de oxigênio entre 100 e 5000 ppm em massa.

[1] O texto pertencente a este item, e seus subitens, foi retirado e adaptado de uma monografia produzida pelo próprio autor em (PEREIRA, 2012).

A calibração foi executada após a configuração dos parâmetros do equipamento como tempo de desgaseificação, pré-aquecimento do cadinho, tempo de análise, potência elétrica, entre outros parâmetros específicos do modelo do analisador. Além dos parâmetros de configuração foi feita a determinação do *branco* do conjunto cadinho-cesto de níquel puro, para a compensação do valor de oxigênio presente nesses materiais nos valores de leitura das amostras. Os padrões utilizados na calibração estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Padrões de oxigênio utilizados na calibração do analisador LECO.

Part No.	**Peso (g)**	**Elemento Base**	**Oxigênio (ppm)**	**Incerteza-padrão (ppm)**
502-197	1,002	Fe	10	1,5
502-198	1,001	Fe	38	2,5
501-664	1,001	Fe	82	3,0
501-148	1,002	Cu	346	2,5
501-149	1,003	Cu	541	4,0
502-047	0,108	Zr	1280	15,0

Fonte: Próprio autor.

Foram criadas três curvas de calibração, conforme:

a) Curva de baixo teor de oxigênio – utilizados os padrões 502-197, 502-198 e 501-664 e faixa de calibração entre 10 e 82 ppm em massa;
b) Curva de médio teor de oxigênio – utilizados os padrões 501-664, 501-148 e 501-149 e faixa de calibração entre 82 e 541 ppm em massa;
c) Curva de alto teor de oxigênio – utilizados os padrões 501-148, 501-149 e 502-047 e faixa de calibração entre 346 e 1280 ppm em massa.

3.1.2 Análise das variáveis de localização

As variáveis de localização estão relacionadas com a exatidão de medição, que pelo Vocabulário Internacional de Metrologia (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2012) é definido como: *"grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro dum mensurando"*. As

variáveis de localização estão divididas em (AUTOMOTIVE INDUSTRY ACTION GROUP, 2010; PEREIRA, 2012):

a) Tendência – diferença entre a média das medições observadas e o valor de referência;
b) Linearidade – mede como a mudança no tamanho do mensurando afeta a tendência do sistema de medição ao longo da faixa de operação.

O teste de hipóteses foi verificado através de dos métodos estatísticos *valor-p*, estatística *t* e intervalo de confiança.

3.1.3 Análise das variáveis de dispersão

As variáveis de dispersão estão relacionadas com a precisão de medição, que pelo Vocabulário Internacional de Metrologia (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA, 2012) é definido como: *"grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas"*. As variáveis de dispersão estão divididas em (AUTOMOTIVE INDUSTRY ACTION GROUP, 2010; PEREIRA, 2012):

a) Repetitividade – variabilidade do sistema de medição quando uma mesma característica de uma mesma peça, ou peça similar, é medida diversas vezes pelo mesmo operador. A variação entre sucessivas medições feitas sob condições fixas e definidas. É a variação dentro do sistema;
b) Reprodutibilidade – variação das médias das medições feitas por diferentes avaliadores, utilizando um mesmo instrumento de medição, enquanto medindo uma mesma característica de uma mesma peça, ou peça similar. É denominada como a variação entre sistemas, e pode incluir, além dos avaliadores, a variação entre dispositivos de medição, laboratórios ou ambientes.

O experimento para a determinação das variáveis de dispersão é conhecido como estudo da repetitividade e reprodutibilidade do sistema de medição e

denominado pela sigla *GR&R* (do original em inglês *"Gauge Repeatability and Reproducibility Study"*). O *GR&R* do analisador LECO foi executado da seguinte forma:

a) Três operadores, identificados como OP-A, OP-B e OP-C
b) Três padrões de concentração de oxigênio:
   - 502-198H: oxigênio nominal de 66 ppm (m/m) analisado na curva de baixo teor de oxigênio;
   - 501-148: oxigênio nominal de 346 ppm (m/m) analisado na curva de médio teor de oxigênio;
   - 501-149: oxigênio nominal de 541 ppm (m/m) analisado na curva de alto teor de oxigênio;
c) Três repetições de medição de cada padrão por cada operador.

Os critérios de aceitação para as variáveis de dispersão foram os mesmos descritos no manual da AIAG (AUTOMOTIVE INDUSTRY ACTION GROUP, 2010), conforma a Tabela 2.

Tabela 2 – Critérios de aceitação para o estudo de *GR&R*.

GR&R	**Critério**
≤ 10%	Sistema de medição aceitável
10% ≤ *GR&R* ≤ 30%	Sistema de medição marginal, aceitável para algumas aplicações
> 30%	Sistema de medição inaceitável
Número de categorias distintas (n.d.c.)	> 5

Fonte: (AUTOMOTIVE INDUSTRY ACTION GROUP, 2010).

3.1.4 Determinação de presença de valores aberrantes

A determinação de valores aberrantes, conhecido do inglês como *outliers*, foi determinada pelo método de Grubbs (MILLER, 2015) conforme a equação (6):

$$G = \frac{|\hat{o} - \bar{x}|}{\sigma_a} \tag{6}$$

Onde,

G → Teste estatístico de Grubbs
$\hat{o}$ → Valor suspeito
$\bar{x}$ → Média da amostra
σ_a → Desvio-padrão da amostra

Os critérios de classificação dos dados foram adaptados de acordo com as recomendações da norma ABNT NBR ISO 5725-2 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2018), conforme:

a) O dado experimental é aceito como correto se o valor de *G* for menor ou igual ao valor crítico da estatística *t* (2 caudas) ao nível de 5% de significância;
b) O dado experimental é chamado de discrepante se o valor *G* estiver entre o valor crítico da estatística *t* (2 caudas) ao nível de 5% e 1% de significância;
c) O dado experimental é chamado de aberrante se o valor *G* for maior que o valor crítico da estatística *t* (2 caudas) ao nível de 1% de significância.

Os valores discrepantes foram conservados como dados corretos e os dados aberrantes foram descartados, sendo considerados resultantes de eventos específicos não aleatórios e, portanto, interferências no experimento.

3.1.5 Determinação da incerteza de medição

A determinação da incerteza de medição foi realizada com base no “Guia para a expressão de incerteza de medição” (BUREAU INTERNATIONAL DES POIS ET MESURES, 2008). Outras referências (JUN, 2011; RAMANJANEYULU et al., 2013) também fizeram parte do referencial bibliográfico, especialmente para a determinação da incerteza de medição nos ensaios de determinação da concentração de oxigênio nas amostras. As incertezas calculadas e demonstradas neste trabalho são incertezas-padrões combinadas, expressas na forma de um desvio-padrão.

As incertezas do Tipo A foram estimadas no próprio estudo através de observações independentes obtidas sob as mesmas condições de medição de uma quantidade que variou aleatoriamente. O cálculo das incertezas-padrões do Tipo A foi obtido pela divisão do desvio-padrão calculado pelo número de observações feitas,

no caso de estudos de reprodutibilidade o número de observações feitas foi igual ao número de observadores.

As incertezas do Tipo B são incertezas que não foram obtidas através de observações repetidas, nas mesmas condições, nesse estudo. Elas foram fornecidas de várias formas, mas as principais foram: especificações do fabricante, certificados de calibração, dados de incerteza fornecidos em livros de referência.

3.2 DELINEAMENTO DE EXPERIMENTO

A técnica de delineamento de experimentos (MONTGOMERY, 2012) foi utilizada em duas etapas diferentes neste trabalho. Primeiramente, um experimento foi elaborado para a determinação dos principais parâmetros de processamento, e suas configurações, para que fosse minimizada a contaminação por oxigênio nas amostras. O segundo experimento teve foco na correlação entre a concentração de oxigênio nas amostras e a tendência de formação vítrea, quantificadas pela fração amorfa nas amostras, por três metodologias diferentes: microscopia ótica, calorimetria exploratória diferencial e difração de raios-X.

3.2.1 Determinação dos parâmetros de processamento de amostras

São inúmeras as fontes de contaminação de oxigênio durante o processamento de vidros metálicos à base de Zircônio, as principais são:

a) Pureza da matéria-prima dos componentes da liga (JIANG et al., 2005);
b) Utilização de alto vácuo, menor que 10^{-3} Pa (XI et al., 2004), ou gases inertes de altíssima pureza (ZHAO et al., 2014);
c) Gases adsorvidos ou absorvidos nos materiais presentes no equipamento de síntese ou processamento das ligas (SURYANARAYANA, 2002; LEE et al., 2014);

Desta forma, o experimento para a determinação dos parâmetros de processamento teve como objetivo quantificar quais parâmetros presentes no equipamento de síntese e processamento de ligas utilizado neste trabalho foram estatisticamente significativos, alterando a concentração final de oxigênio nas amostras estudadas.

Cada um dos itens descritos anteriormente como fontes de contaminação de oxigênio pode ser traduzido em inúmeros parâmetros de processamento, o que pode inviabilizar a execução de um experimento devido ao grande número de amostras e ensaios necessários. Os principais fatores identificados foram:

a) *Matéria-prima*: relacionado à pureza da matéria na síntese das amostras. A liga VIT105 foi escolhida devido ao fato que a qualidade e homogeneidade da matéria-prima foram certificadas pelo fabricante (*Materion*);
b) *Corrente do arco elétrico*: tem relação direta com a temperatura à qual a amostra foi exposta. Foram escolhidos dois níveis, 200 A e 350 A, de acordo com os valores mínimo e máximo da própria fonte geradora do arco elétrico. A liga VIT105 possui uma temperatura de fusão de aproximadamente 1100 K (SANTA MARIA, 2018) e a essa temperatura qualquer pressão parcial de oxigênio maior que 10^{-42} já é suficiente para a oxidação do zircônio, conforme mostrado no ANEXO A;
c) *Tempo de fusão*: está relacionado com a cinética das reações que tem como efeito a contaminação das amostras com oxigênio. Essas reações podem ser, mas não se limitam a, oxidação e redução, adsorção e absorção. O nível mais baixo, de 11 s, foi o menor tempo para que as amostras fossem fundidas totalmente, em uma corrente de 200 A. O nível mais alto, de 22 s, foi o maior tempo possível antes que a energia do arco elétrico, em uma corrente de 350 A, fosse capaz de causar algum dano ao cadinho de cobre que suporta as amostras. Ambos os níveis foram determinados experimentalmente;
d) *Pressão na câmara de fusão*: está relacionado com a contaminação da atmosfera de fusão exposta às amostras. A pressão foi fixada em 170 kPa absolutos para que o a câmara de fusão mantivesse uma pressão interna maior que a pressão externa, evitando uma possível contaminação devido a vazamentos no sistema;
e) *Getter*: está relacionado com a capacidade de um sistema de purificação baseado em um *getter* de estado sólido (hidreto de lítio), quando ativado, em

absorver impurezas como oxigênio e água da linha de argônio. Esse fator ficou fixado, sendo que para todas as fusões o argônio passou por este sistema de purificação.

Dos cinco fatores identificados apenas dois fatores não foram fixos, conforme mostra a Tabela 3. O bloqueio de fatores do experimento teve como objetivo melhorar a capacidade de predição dos dados do modelo estatístico (MONTGOMERY, 2012). Desta forma, ficou determinado um experimento fatorial completo, 2^2, com duas réplicas. Deve-se ressaltar que os fatores do experimento são os mesmos parâmetros de processamento, portanto, os dois termos são utilizados indistintamente nesse trabalho.

Tabela 3 – Fatores identificados para a determinação dos parâmetros de processamento das amostras

Fator	**Níveis**	
	-1 (baixo)	**+1 (alto)**
Corrente do arco elétrico	200 A	350 A
Tempo de fusão	11 s	22 s
Matéria-prima	Fixo (VIT105)	
Pressão na câmara de fusão	Fixo (170 kPa)	
Getter	Fixo (LiH)	

Fonte: Próprio autor.

3.2.2 Correlação entre a concentração de oxigênio e a tendência de formação vítrea

O experimento para a determinação da correlação entre a concentração de oxigênio e a tendência de formação vítrea teve como base dois fatores: a concentração de oxigênio na amostra e o diâmetro da amostra. O primeiro fator contou com 4 níveis e o segundo com 5 níveis. Desta forma, para cada liga selecionada foram produzidas 20 amostras, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Matriz do experimento para determinação da correlação entre a concentração de oxigênio e a tendência de formação vítrea.

		Concentração de oxigênio na amostra			
		N1 (ppm)	**N2 (ppm)**	**N3 (ppm)**	**N4 (ppm)**
Diâmetro da amostra	D1 (2 mm)	N1D1	N2D1	N3D1	N4D1
	D2 (3 mm)	N1D2	N2D2	N3D2	N4D2
	D3 (4 mm)	N1D3	N2D3	N3D3	N4D3
	D4 (5 mm)	N1D4	N2D4	N3D4	N4D4
	D5 (6 mm)	N1D5	N2D5	N3D5	N4D5

Fonte: Próprio autor.

Os níveis de concentração de oxigênio variaram para cada liga selecionada e estão descritos na seção de resultados e discussões. Os níveis referentes aos diâmetros das amostras são resultantes do formato dos moldes de solidificação utilizados.

É importante ressaltar que para esse segundo experimento outros fatores estão bloqueados como a composição química das ligas e os parâmetros de processamento das amostras, sendo que esse resultado foi obtido através do experimento anterior. Desta forma, procurou-se diminuir ao máximo o ruído que outros fatores pudessem acrescentar na interpretação dos resultados deste trabalho.

3.3 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Ligas selecionadas

Foram selecionadas duas ligas à base de Zircônio para este trabalho. As principais propriedades físicas das ligas utilizadas neste trabalho e suas identificações estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades e identificação das ligas utilizadas no trabalho.

Propriedade	Unidade	Identificação da liga	
		B2	VIT105
Composição atômica	at.%	$Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$	$Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$
Composição em massa	wt.%	$Zr_{57,8}Cu_{39}Al_{1,1}Nb_{1,4}$	$Zr_{65,9}Cu_{15,5}Ni_{11,7}Al_{3,7}Ti_{3,2}$
Densidade[2], ρ	kg/m^3	6680	6600
Calor específico[3], c_p	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	328	346
Temp. de transição vítrea[4], T_g,	K	686	667
Temperatura de fusão[4], T_l	K	1194	1094

Fonte: Próprio autor.

A liga B2 foi sintetizada no próprio laboratório a partir da fusão e mistura dos elementos de alta pureza: Zircônio (99,95 wt.%); Cobre (99,999 wt.%); Alumínio (99,9995 wt.%); Nióbio (99,99 wt.%).

A liga VIT105 foi comprada diretamente do fornecedor *Materion* (MATERION, 2017) na forma de um tarugo cilíndrico com aproximadamente 19 mm de diâmetro. O tarugo de VIT105 foi entregue com um certificado de produto onde relata uma concentração de oxigênio de 180 ppm e de carbono de 190 ppm, em peso, disponível no ANEXO C.

3.3.2 Contaminação controlada de oxigênio nas amostras

A contaminação controlada de oxigênio nas amostras foi feita com pequenas adições de óxido de cobre II (CuO 99,9 wt. %). A escolha do CuO foi baseada na presença significativa de cobre na composição química das ligas selecionadas, também no fato de ser um óxido de maior energia livre (menor entalpia de formação) em comparação com outros óxidos dos elementos presentes nas ligas, como o zircônio e o alumínio (ver ANEXO B), e ser um óxido de baixo ponto de fusão em comparação com outros óxidos dos constituintes das ligas.

A contaminação proposital foi feita a partir da refusão das amostras das ligas selecionadas junto com pequenas quantidades de CuO, exceto para o nível mais

[2] Valores descritos pelo fabricante Heraeus (HERAEUS, 2019)
[3] Valores estimados pela regra das misturas conforme (GREEN; PERRY, 2007)
[4] Valores obtidos em (SANTA MARIA, 2018)

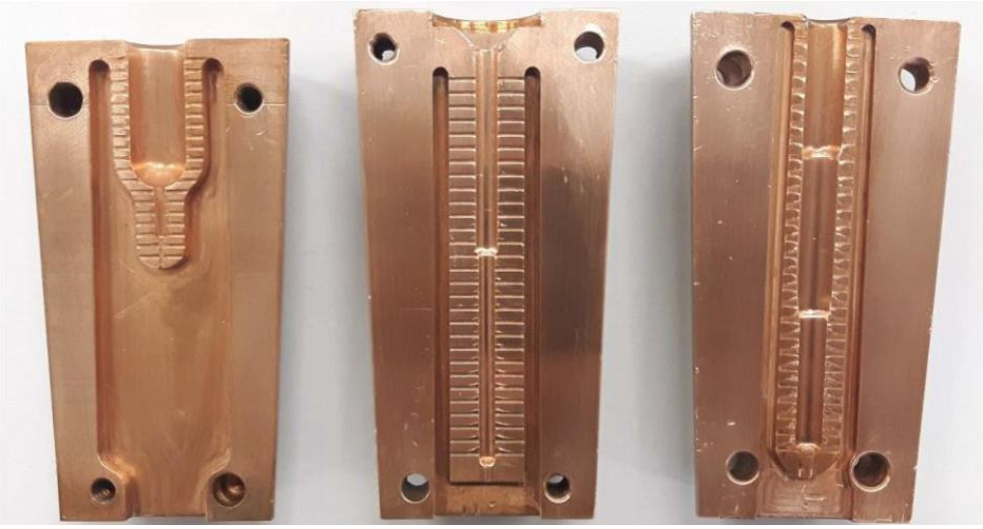
baixo de contaminação que não participou dessa etapa. A menor concentração de oxigênio foi resultante da qualidade da matéria-prima e do processo de síntese. Com a fusão das amostras, o CuO foi incorporado às ligas através de uma reação de redução deixando o oxigênio livre para formar outros óxidos mais estáveis, ou solubilizar na liga em estado líquido. A pequena quantidade de cobre incorporada foi desprezível em comparação ao teor de cobre das ligas.

3.3.3 Produção de amostras

O equipamento para a produção de amostras foi um forno a arco elétrico com atmosfera controlada que foi desenvolvido pelo autor deste trabalho durante seu projeto de mestrado (PEREIRA, 2009) com apoio financeiro da FAPESP proveniente de um projeto regular, processo 2006/00675-4. O equipamento é composto basicamente por uma câmara de fusão com uma base de cobre resfriada a água, um eletrodo de tungstênio ligado a uma fonte de corrente contínua tipicamente utilizada em soldagem ao arco tungstênio com atmosfera controlada (SATG), uma bomba de vácuo para a limpeza/diferencial de pressão para a sucção das amostras nos moldes e um sistema de alimentação de gases ligados a um filtro de estado sólido (*getter* baseado em hidreto de lítio). Para maiores detalhes do sistema é recomendável a leitura da dissertação “Desenvolvimento de um processo para a produção de peças metálicas vítreas” (PEREIRA, 2009).

Os parâmetros de processamento das amostras fazem parte dos resultados deste trabalho e estão descritos posteriormente. Os diferentes diâmetros das amostras foram produzidos em três tipos de moldes diferentes, conforme mostra a Figura 17.

Figura 17 – Moldes para a fabricação dos diferentes diâmetros de amostras. Da esquerda para a direita de baixo para cima 2 mm, 3 mm, 4 mm, 5 mm e 6 mm.



Fonte: (SANTA MARIA, 2018)

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1 Determinação da concentração de oxigênio

A quantificação da concentração de oxigênio nas amostras foi feita em um analisador de fusão em gás inerte da marca LECO, modelo RO-400 (LECO, 2017). As amostras foram seccionadas através de corte em serra manual e pesadas em uma balança da marca Sartorius, modelo CPA 1245, com precisão de 0,1 mg. A massa obtida de cada amostra coletada foi de aproximadamente 100 mg. Após o corte as amostras foram limpas em acetona de pureza analítica sob agitação em ultrassom, seguidas de secagem por soprador térmico manual.

Devido à natureza refratária dos componentes das ligas, Zr, Ti e Nb, as amostras foram fundidas dentro de cestos de Níquel puro (*ultra high purity Nickel Basket*) em conjunto com os cadinhos de grafite. O gás inerte utilizado durante o ensaio foi Hélio de altíssima pureza, 99,9999% em massa, conhecido comercialmente como He 6.0.

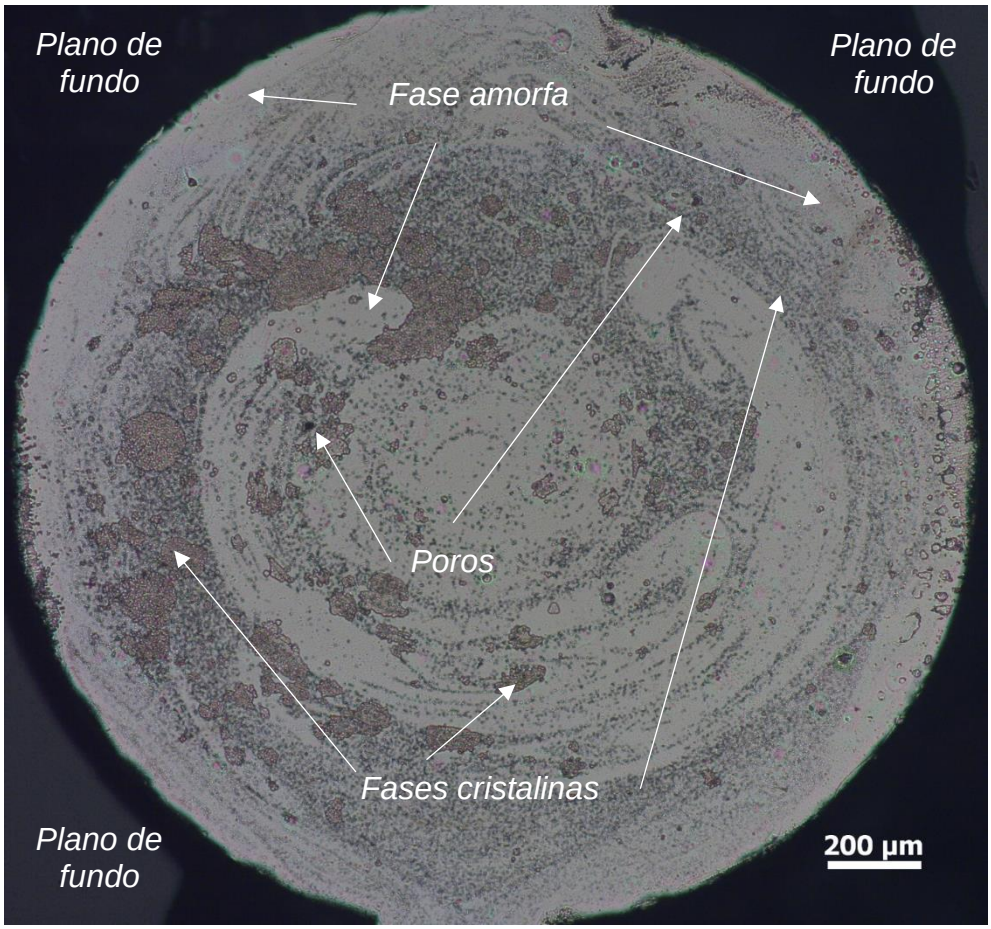
3.4.2 Microscopia Ótica

As amostras metalográficas foram preparadas de acordo com o “Guia para Preparação de Amostras Metalográficas”, norma ASTM E-3 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011b). Os principais procedimentos foram:

- Corte transversal das amostras cilíndricas em disco de corte diamantado;
- Embutimento a frio das amostras cortadas em resina de poliéster;
- Lixamento manual das amostras em lixas d’água nas granulometrias de 220, 320, 400, 500, 600 *mesh* de SiC, 800 e 1200 *mesh* de Al_2O_3;
- Polimento manual das amostras em pano de polimento com dispersão aquosa de alumina com 1 µm médio de granulometria;
- Ataque químico das amostras por imersão durante 5 segundos em uma solução de 50 ml contendo 10% de ácido fluorídrico (HF) e 90% de ácido nítrico (HNO_3) diluída em 200 ml de água destilada.

O objetivo da preparação metalográfica das amostras foi a quantificação da fração amorfa das amostras por meio de técnicas de microscopia ótica. A análise das imagens e subsequente quantificação foi baseada na norma ASTM E-1245 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2003). Uma vez que a fase amorfa é muito resistente à corrosão (MILLER; LIAW, 2007; SYRYANARAYANA et al., 2011), as fases cristalinas e a interface entre diferentes fases sofrem mais com a ação do ataque químico o que resulta em um diferente contraste com a luz visível em comparação com a fase amorfa. Desta forma, a quantificação foi feita com a identificação e separação de artefatos nas imagens como plano de fundo e poros das regiões com fases cristalinas e fase amorfa, conforme mostra a Figura 18:

Figura 18 – Exemplo de imagem utilizada para a quantificação da fração amorfa por microscopia ótica. Amostra da liga B2 com 2 mm de diâmetro e 1960 ppm de oxigênio.



Fonte: Adaptado de (DE CAMPOS NETO, 2018)

O cálculo da fração amorfa (FA) foi feito através da equação (7):

$$FA_{MO} = \frac{A_{fa}}{A_T - \left(A_{bg} + A_p\right)} \tag{7}$$

Onde,

FA_{MO} → Fração amorfa por microscopia ótica
A_{fa} → Área da fase amorfa
A_T → Área total da imagem
A_{bg} → Área do plano de fundo da imagem
A_p → Área dos poros

Observa-se que o denominador na equação (7) é a soma das áreas das fases cristalinas e da fase amorfa.

A coleção de imagens e os detalhes do trabalho de quantificação das amostras por microscopia ótica está disponível na referência (DE CAMPOS NETO, 2018).

3.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram feitos em equipamento do fabricante NETZSCH, modelo DSC 404 F3. A calibração do equipamento foi feita para a temperatura e entalpia nas taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 K/min, de acordo com as recomendações do fabricante. A Tabela 6 mostra os padrões de alta pureza utilizados durante a calibração.

Tabela 6 – Temperaturas e Entalpias de fusão dos padrões de calibração utilizados no equipamento de DSC.

Elemento	Temperatura de fusão (ºC)	Entalpia de fusão (J/g)
In	156,5	28,6
Sn	231,9	60,5
Bi	271,4	53,1
Al	660,3	397,0
Au	1064,2	63,7
Ni	1455,0	290,4

Fonte: Próprio autor.

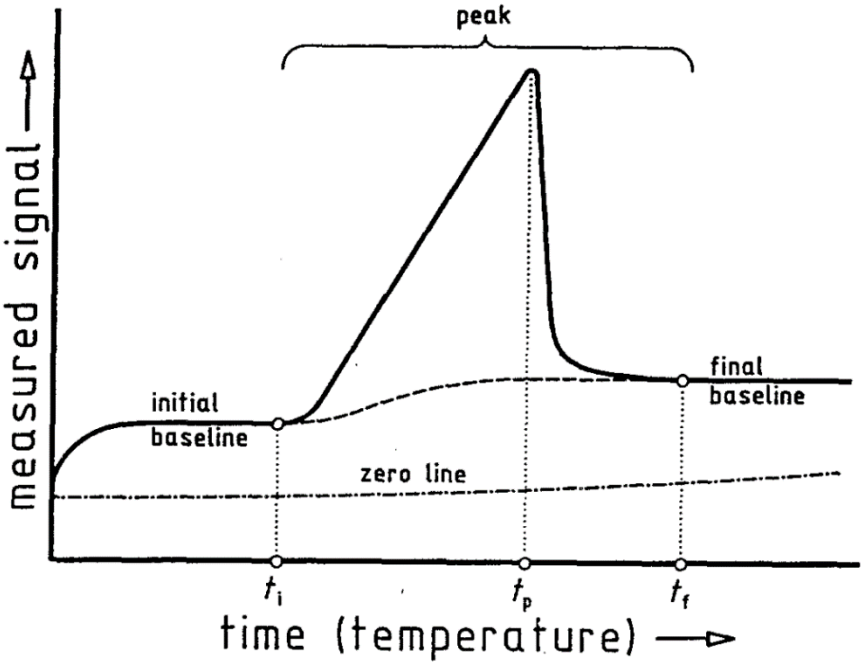
As amostras utilizadas nos ensaios de DSC foram cortadas, limpas em acetona de pureza analítica sob agitação com ultrassom e secadas posteriormente. A massa de cada uma das amostras foi de aproximadamente 10 mg. Os ensaios foram feitos em cadinhos de alumina com tampa furada sob uma atmosfera de argônio de ultra pureza (Ar 99,9999 wt.%).

O trabalho inicial das análises dos dados das amostras de DSC está disponível na referência (SANTA MARIA, 2018), onde estão relatadas as características térmicas das amostras como, temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e energia de ativação, esta última pelo método de Ozawa-Flynn-Wall (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2016b) e pelo método de Kissinger-Akahira-Sunose (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2012).

A quantificação da fração amorfa das amostras de DSC foi feita através da determinação da entalpia de cristalização para cada evento exotérmico primário aparente durante o aquecimento das amostras. Para tanto, foi necessária a determinação da linha base através da técnica de proporcionalidade ao grau de

conversão da reação (HEMMINGER; SARGE, 1991). A Figura 19 mostra um esboço da construção da linha base referente.

Figura 19 – Esboço da técnica de linha base proporcional ao grau de conversão da reação.



Fonte: (HEMMINGER; SARGE, 1991)

A construção desta linha base proporcional ao grau de conversão da reação durante o DSC não isotérmico foi feito através de método iterativo desenvolvido em linguagem Python. A necessidade de método iterativo deve-se ao fato de que a cada iteração a linha base vai sendo modificada e, consequentemente, o grau de conversão deve ser quantificado novamente. Partindo-se de uma linha base linear inicial, a iteração prosseguiu até que a diferença entre a iteração i + 1 e i fosse menor que 10^{-6} de acordo com a equação (8) (HEMMINGER; SARGE, 1991):

$$\Delta P_{bl}(t) = C_s(t) \cdot \beta = (1-\alpha) \cdot C_s' \cdot \beta + \alpha \cdot C_s'' \cdot \beta \tag{8}$$

Onde,

$\Delta P_{bl}(t)$ → Distância da linha base a linha medida no instante t
$C_s(t)$ → Calor específico no instante t
β → Taxa de aquecimento
α → Grau de conversão da reação
C_s' → Calor específico no início da reação
C_s'' → Calor específico no final da reação

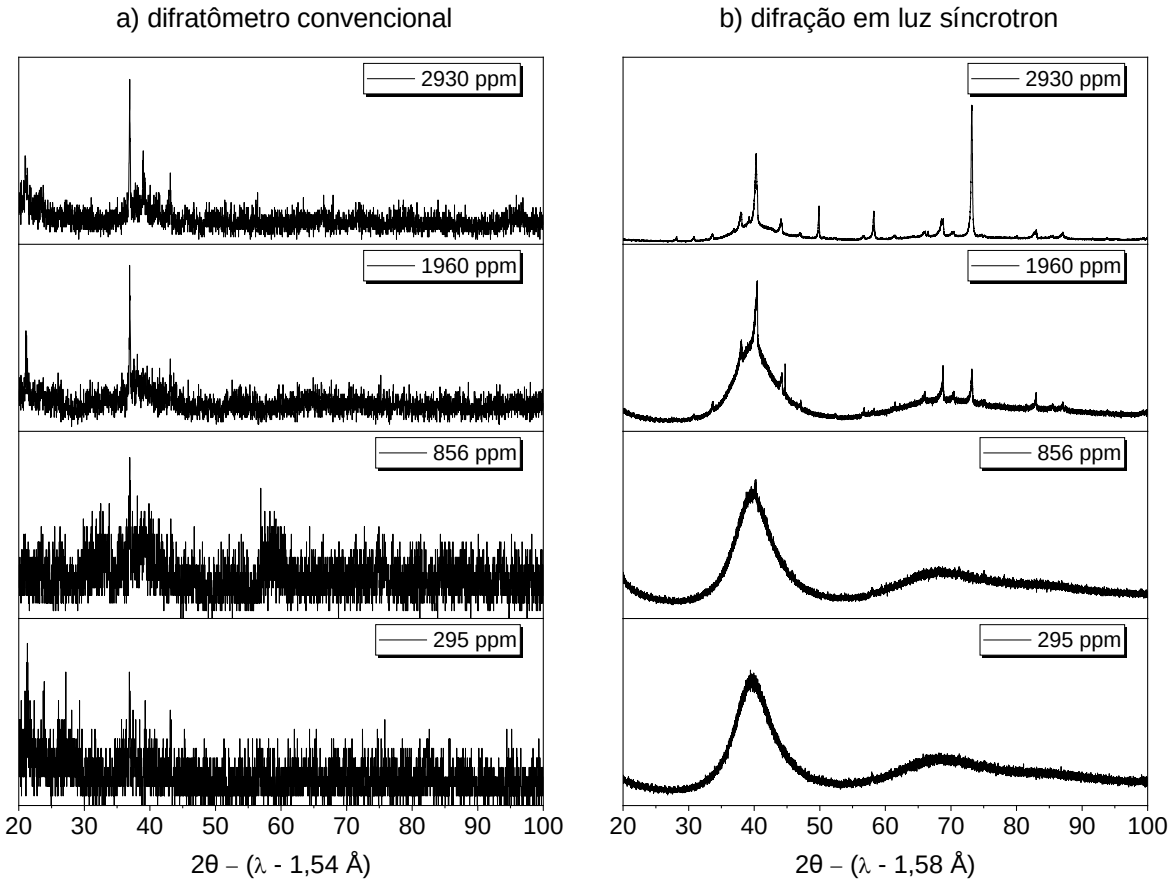
Com a determinação da linha base a entalpia de cristalização foi calculada pela integral do evento exotérmico pelo tempo. A fração amorfa foi calculada pela razão entre a entalpia de cristalização da amostra e maior entalpia de cristalização encontrada entre todas as amostras de uma determinada liga.

3.4.4 Difração da Raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para a identificação e quantificação de fases cristalinas nas amostras deste trabalho. A coleção de análises de difração de raios-X está disponível na referência (DE CAMPOS NETO, 2018). Inicialmente pensou-se em utilizar equipamentos convencionais de difração de raios-X como o equipamento RIGAKU, modelo RINT 2000, pertencente ao Laboratório de Difração de Raios-X, do Instituto de Química da UNESP, no campus de Araraquara/SP. Os primeiros resultados mostraram que a razão sinal/ruído estava muito aquém do necessário para atender a proposta deste trabalho. Além disso, o tempo de análise era demasiadamente alto com uma previsão de aproximadamente 2000 horas para a conclusão da análise das 40 amostras.

A alternativa encontrada pelo grupo de pesquisa envolvido no projeto foi a submissão de uma proposta de pesquisa para utilização de uma das linhas de Difração de Raios-X, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O projeto aprovado, número 20170671, foi realizado entre os dias 20 e 22/03/2018. A Luz Síncrotron permitiu a obtenção de difratogramas com uma relação sinal/ruído muito superior em comparação ao difratômetro convencional, conforme mostra a Figura 20, além de permitir a realização de todas as análises em aproximadamente 30 horas.

Figura 20 – Comparação dos difratogramas obtidos para amostras da liga $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$ com 2 mm de diâmetro e diferentes teores de oxigênio conforme indicado



Fonte: Adaptado de (DE CAMPOS NETO, 2018).

Os ensaios de difração de raios-X foram na linha de feixe para difração de pós (XPD) onde foi utilizado um detector linear MYTHEN, modelo 1K, sendo a energia do feixe estimada em 7,8 keV. A correta quantificação do comprimento de onda do feixe disponível na linha de XPD durante os ensaios foi feita através de calibração com um padrão NIST de alumina (NIST, 2015). O feixe de luz síncrotron foi colimado de tal forma a atingir uma área de aproximadamente 3 mm de diâmetro sobre as amostras. As amostras foram posicionadas sobre um porta-amostra motorizado com rotação de 440 rpm para minimizar os efeitos de textura das amostras.

A identificação das fases cristalinas foi feita com a utilização do *software X'Pert High Score Plus* (PANALYTICAL, 2009) através do banco de dados cristalográficos presente no programa em conjunto com a Base de Estruturas Cristalinas (COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR, 2019), do Portal de Periódicos da CAPES.

A quantificação das fases cristalinas por difração de raios-X foi feita através de duas técnicas, o método de refinamento de Rietveld (RIETVELD, 1969) e o método do grau de cristalinidade de Ruland (RULAND, 1961). O método de Rietveld é baseado na construção de uma função contínua com um grau de ajuste de dados (*Goodness of Fit*) maximizado pela utilização de técnica de minimização de erros por mínimos quadrados para cada fase encontrada nas amostras. O método de Ruland foi utilizado para a determinação da área correspondente à fase amorfa das amostras e consequente construção de uma função contínua relacionada a ela a partir de uma amostra 100% amorfa. Com a identificação de todas as fases, ruído de fundo e fase amorfa, o cálculo da fração amorfa nas amostras foi feito pela razão da área da fase amorfa pela área total de todas as fases identificadas.

3.5 MODELOS NUMÉRICOS

3.5.1 Diagramas de transformação em aquecimento contínuo

A partir dos dados coletados nos ensaios de DSC foi aplicada a equação de cinética de cristalização não isotérmica de Ozawa (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2015), conforme mostra a equação (9):

$$\log\left[-ln\left(1-\alpha(T)\right)\right] = \log K_0(T) - m\log\beta \tag{9}$$

Onde,

$\alpha(T)$ → Cristalinidade relativa na temperatura T, adimensional
β → Taxa de aquecimento, em K/s
$K_0(T)$ → Função que descreve o processo de cristalização
m → Expoente de Ozawa, adimensional

A equação (9) descreve uma equação da reta com a inclinação igual ao expoente de Ozawa, m, e com o intercepto igual ao valor da função $K_0(T)$. Para intervalos regulares de 5 K nas temperaturas entre 700 K e 800 K foi obtido o valor correspondente de $\alpha(T)$, através do método descrito na seção 3.4.3, para cada uma das quatro taxas de aquecimento, 10, 20, 30 e 40 K/min. Nesse intervalo foram

selecionados apenas os valores de T, m e $K_0(T)$ em que a equação da reta obtida resultasse em um coeficiente de determinação, R^2, maior que 0,9.

A função $K_0(T)$ foi aproximada por uma equação de Arrhenius (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2008):

$$K_0(T) = Aexp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \tag{10}$$

Onde,

$K_0(T)$ → Função que descreve o processo de aquecimento
A → Fator pré-exponencial
E_a → Energia de ativação, em $J \cdot mol^{-1}$
R → Constante universal dos gases, em $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
T → Temperatura, em K

Aplicando o logaritmo natural na equação (10) é possível obter uma equação da reta onde a energia de ativação, E_a, é calcula a partir de sua inclinação e o fator pré-exponencial, A, a partir do seu intercepto. Vale ressaltar que os valores de T são os mesmos que atenderam o critério de R^2 maior que 0,9.

Com os valores de E_a, A e m definidos, a equação (9) foi novamente utilizada para a construção das curvas de transformação em aquecimento contínuo. Porém, agora com o valor $\alpha(T)$ fixo em 1% e 99%, no intervalo entre 700 K e 800 K, e com o tempo estimado a partir da T_g média de cada liga.

3.5.2 Estimativa das taxas de resfriamento

A estimativa das taxas de resfriamento obtidas durante a preparação das amostras cilíndricas foi realizada Soares (2018)[5], do grupo de pesquisa do Laboratório de Solidificação do SMM-EESC-USP. A metodologia usada foi baseada em um artigo escrito por Srivastava e colaboradores (SRIVASTAVA et al., 2002).

A liga eutética Al-33Cu (wt. %) foi produzida de maneira análoga às amostras deste trabalho. Os elementos alumínio e cobre de alta pureza, ≥ 99,999%, foram fundidos em um forno a arco elétrico sob uma atmosfera de argônio e succionados

[5] Informação fornecida por Carolina Soares durante a realização de experimentos no LNLS, Campinas, 2018.

nos mesmos moldes utilizados para as amostras da liga B2 e VIT105. Para cada cilindro produzido uma amostra da sua seção transversal foi retirada por corte em disco diamantado, embutida em resina poliéster, lixadas e polidas. As amostras foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV), do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP, fabricante FEI, modelo Inspect F-50. As imagens coletadas foram obtidas pela técnica de elétrons retroespalhados.

A técnica para a estimativa das taxas de resfriamento foi baseada na distância interlamelar da microestrutura eutética formada no centro das amostras, através da equação (11) (SRIVASTAVA et al., 2002):

$$\dot{T} = \frac{\Delta h_f}{c_p} \times \frac{4K}{\lambda^2 d} \tag{11}$$

Onde,

$\dot{T}$ → Taxa de resfriamento, em K/s
Δh_f → Calor latente de fusão, em $kJ \cdot kg^{-1}$
c_p → Calor específico, em $kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
K[6] → Constante igual a $2{,}75 \times 10^{-17}$ $m^3 \cdot s^{-1}$
λ → Distância interlamelar, em m
d → Diâmetro da amostra, em m

Para as medidas da distância interlamelar foram utilizadas as técnicas de análise de imagens descritas na norma ASTM E1245 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2003).

Foram utilizados os seguintes valores para a liga eutética Al-33Cu (wt.%):

— $\rho_{Al-33Cu} = 2700\ \frac{kg}{m^3}$ (GANESAN; POIRIER, 1987);

— $c_{p_{Al-33Cu}} = 733\ \frac{J}{kg \cdot K}$ estimados pela regra das misturas conforme (GREEN; PERRY, 2007).

[6] Determinado em experimento de solidificação unidirecional para o eutético Al-Al_2Cu (SRIVASTAVA et al., 2002).

3.5.3 Modelo numérico para quantificação da fração amorfa das ligas

A metodologia utilizada para a construção de um modelo numérico para o cálculo da fração amorfa das ligas foi baseada na hipótese de que a equação (9) também é válida para o resfriamento contínuo das ligas nas taxas de resfriamento estimadas conforme foi descrito na seção 3.5.2. Desta forma, o par fração amorfa (F.A.) – Taxa de resfriamento ($\dot{T}$), para cada concentração de oxigênio, pode ser correlacionado numa simples equação de reta e assim fornecer os valores de m e $K_0(T)$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DO SISTEMA DE MEDIÇÃO

4.1.1 Curva de baixo teor de oxigênio

A Tabela 7 mostra os resultados de tendência obtidos na calibração da curva de baixo teor de oxigênio. Os valores obtidos mostram que para os três pontos de calibração $H_{0\ tendência} = 0$ não pode ser rejeitada. Essa afirmação é comprovada por três métodos distintos: 1) o valor absoluto de *t* calculado é menor que o valor da distribuição *t* bicaudal; 2) o valor-*p* encontrado é maior que o nível de significância; e 3) o valor 0 (zero) está dentro dos limites inferior e superior para o intervalo de confiança.

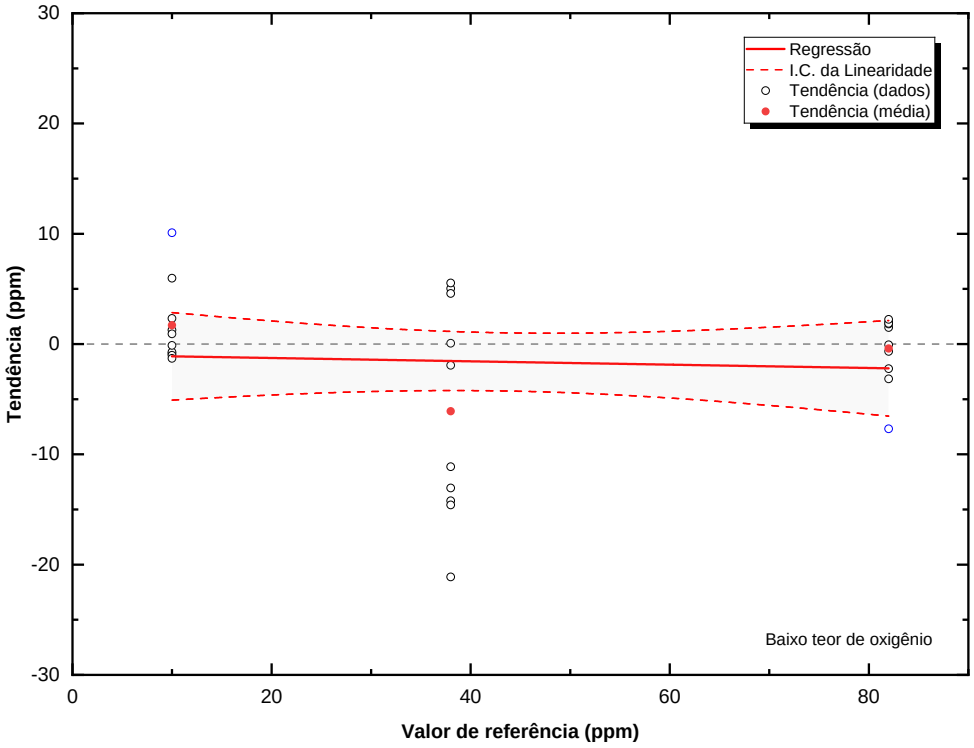
Tabela 7 – Análise de Tendência da curva de baixo teor de oxigênio, α = 0,05.

Padrão	μ (ppm)	$\bar{x}$ (ppm)	σ_a (ppm)	G.L.	*t* calculado	Valor *t* (2 caudas)	Valor-*p*	I.C. da Tendência	
								Inferior	Superior
502-197	10	11,7	3,7		1,42		0,19	-1,0	4,3
502-198L	38	31,9	9,8	9	-1,96	2,26	0,08	-13,1	0,9
501-644	82	81,6	3,2		-0,44		0,67	-2,7	1,8

Fonte: Próprio autor.

A Figura 21 mostra a análise gráfica da linearidade de medição da curva de baixo teor de oxigênio. A figura mostra que $H_{0\ linearidade} = 0$ não pode ser rejeitada. O intercepto da regressão linear, b = -0,969, valor-*p* = 0,67, e o intervalo de confiança igual a [-5,6 ; 3,7]. A inclinação da regressão linear, m = -0,015, valor-*p* = 0,73, e o intervalo de confiança igual a [-0,1 ; 0,1]. Desta forma, tanto para o intercepto quanto para a inclinação a afirmação sobre a hipótese nula é confirmada.

Figura 21 – Análise de Linearidade da curva de baixo teor de oxigênio, α = 0,05.



Fonte: Próprio autor.

Deve ser ressaltado que a área dentro do I.C. da Figura 21 é válida para a análise sobre a linearidade da curva de calibração, onde o valor 0 (zero) deve estar situado dentro da faixa. O valor da média para o ponto de calibração de 38 ppm fora desta faixa não invalida as análises anteriores, pois já foi demonstrado que esse ponto atende os requisitos de tendência. Os pontos em azul são identificados como dados discrepantes. A lista completa dos dados obtidos durante a calibração da curva de baixo teor de oxigênio está disponível no APÊNDICE A.

4.1.2 Curva de médio teor de oxigênio

A Tabela 8 mostra os resultados de tendência obtidos na calibração da curva de médio teor de oxigênio. Os valores obtidos mostram que para os três pontos de calibração $H_{0\ \text{tendência}} = 0$ não pode ser rejeitada. A mesma análise feita para a curva de baixo teor de oxigênio é válida neste caso.

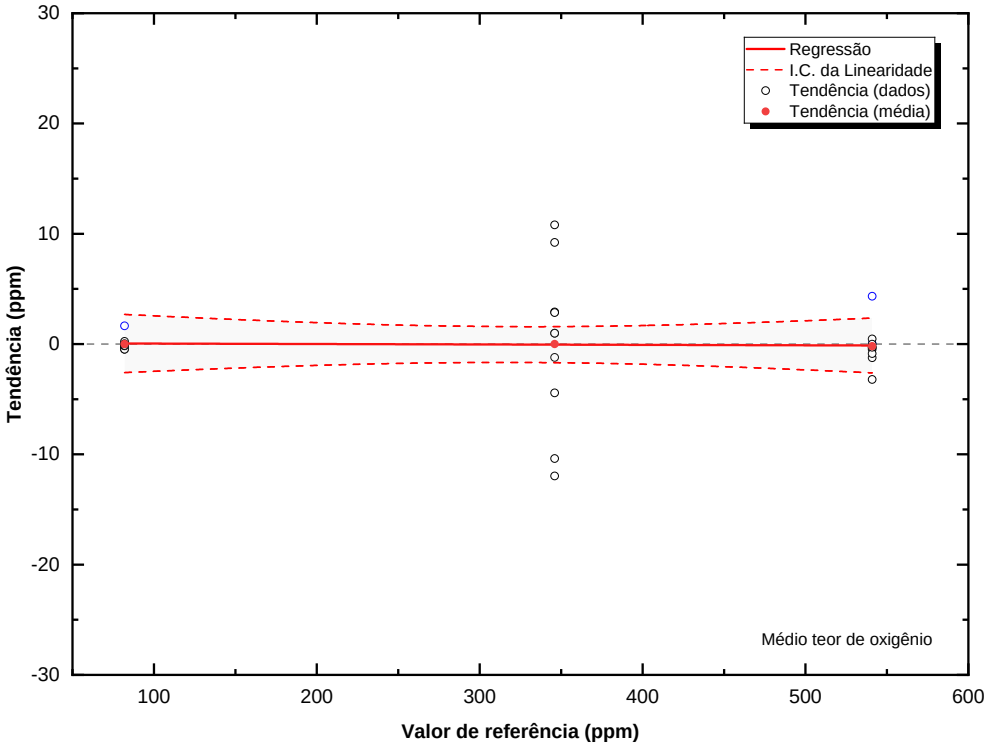
Tabela 8 – Análise de Tendência da curva de médio teor de oxigênio, α = 0,05.

Padrão	μ (ppm)	$\bar{x}$ (ppm)	σ_a (ppm)	G.L.	*t* calculado	Valor *t* (2 caudas)	Valor-*p*	I.C. da Tendência	
								Inferior	Superior
501-644	82	82,0	0,6		0,15		0,88	-0,4	0,5
501-148	346	346,0	7,4	9	-0,01	2,26	0,99	-5,3	5,3
501-149	541	540,8	1,9		-0,26		0,80	-1,5	1,2

Fonte: Próprio autor.

A Figura 22 mostra a análise gráfica da linearidade de medição da curva de médio teor de oxigênio. A figura mostra que $H_{0\ \text{linearidade}} = 0$ não pode ser rejeitada. O intercepto da regressão linear, b = 0,076, valor-*p* = 0,96, e o intervalo de confiança igual a [-3,1 ; 3,3]. A inclinação da regressão linear, m = -0,0004, valor-*p* = 0,93, e o intervalo de confiança igual a [-0,009 ; 0,008]. Desta forma, tanto para o intercepto quanto para a inclinação a afirmação sobre a hipótese nula é confirmada. Nesta curva foram encontrados dados discrepantes nos pontos de menor e maior concentração da curva de médio teor de oxigênio. A lista completa dos dados obtidos durante a calibração da curva de médio teor de oxigênio está disponível no APÊNDICE B. Como ocorreu na curva de baixo teor de oxigênio, nesta curva o ponto de calibração intermediário apresenta uma maior dispersão em comparação aos outros dois pontos. Porém, essa maior dispersão não invalida as análises de tendência e linearidade para a curva de médio teor de oxigênio.

Figura 22 – Análise de Linearidade da curva de médio teor de oxigênio, α = 0,05.



Fonte: Próprio autor.

4.1.3 Curva de alto teor de oxigênio

A Tabela 9 mostra os resultados de tendência obtidos na calibração da curva de alto teor de oxigênio. Os valores obtidos mostram que para os três pontos de calibração $H_{0\ tendência} = 0$ não pode ser rejeitada. As mesmas análises feitas para as curvas anteriores são válidas neste caso.

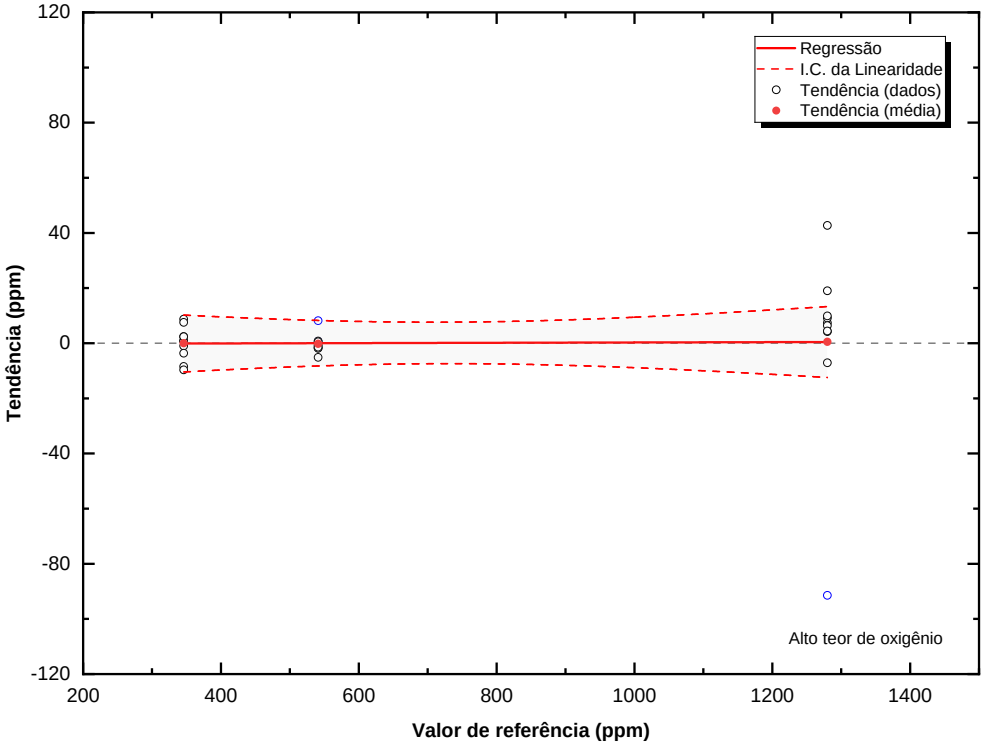
Tabela 9 – Análise de Tendência da curva de alto teor de oxigênio, α = 0,05.

Padrão	μ (ppm)	$\bar{x}$ (ppm)	σ_a (ppm)	G.L.	*t* calculado	Valor *t* (2 caudas)	Valor-*p*	I.C. da Tendência	
								Inferior	Superior
501-148	346	346,0	6,0		0,00		1,00	-4,3	4,3
501-149	541	540,8	3,4	9	-0,16	2,26	0,87	-2,6	2,3
502-047	1280	1280,5	34,8		0,04		0,97	-24,5	25,4

Fonte: Próprio autor.

A Figura 23 mostra a análise gráfica da linearidade de medição da curva de alto teor de oxigênio. A figura mostra que $H_{0\ linearidade} = 0$ não pode ser rejeitada. O intercepto da regressão linear, b = -0,337, valor-*p* = 0,96, e o intervalo de confiança igual a [-15,8 ; 15,1]. A inclinação da regressão linear, m = -0,0005, *valor-p* = 0,95, e o intervalo de confiança igual a [-0,02 ; 0,02]. Desta forma, tanto para o intercepto quanto para a inclinação a afirmação sobre a hipótese nula é confirmada. Nesta curva foram encontrados dados discrepantes no ponto intermediário e de maior concentração de oxigênio. A lista completa dos dados obtidos durante a calibração da curva de alto teor de oxigênio está disponível no APÊNDICE C.

Figura 23 – Análise de Linearidade da curva de alto teor de oxigênio, α = 0,05.



Fonte: Próprio autor.

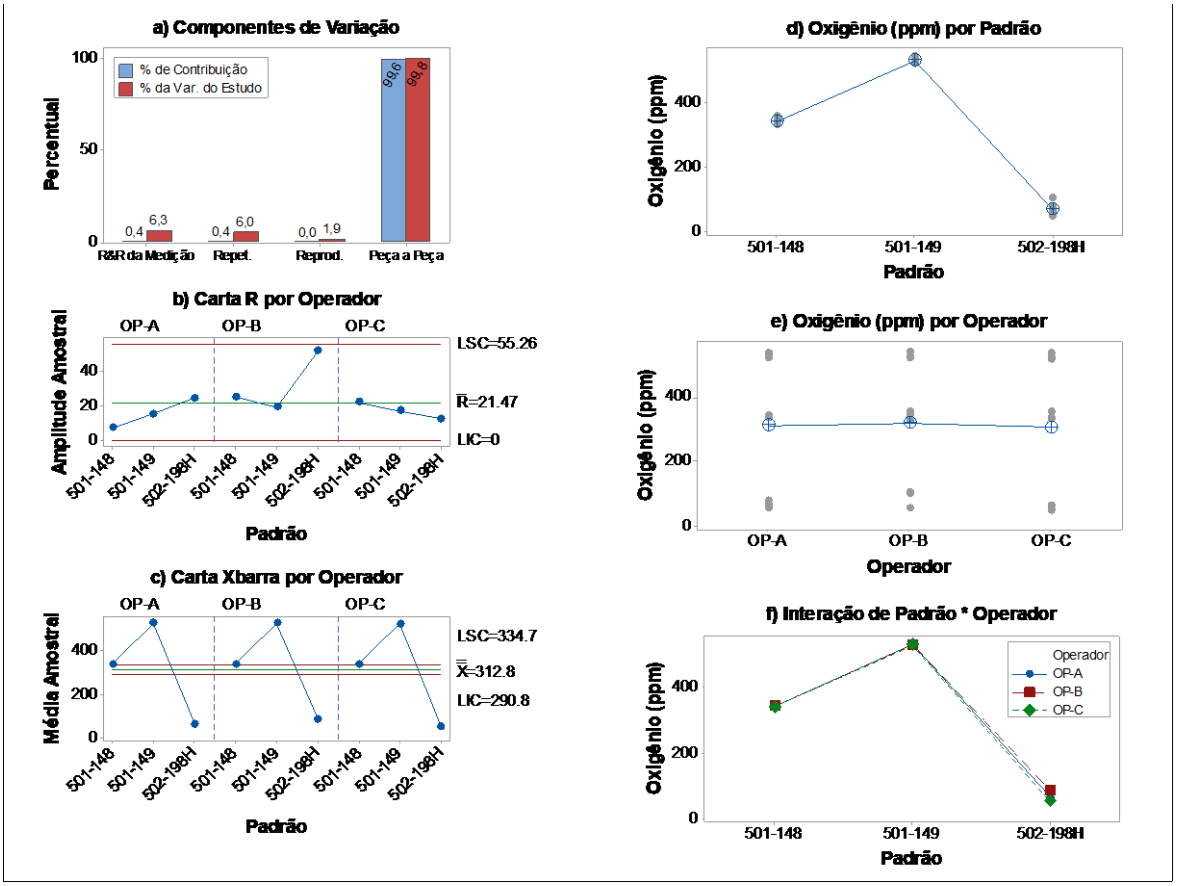
Nas três curvas de calibração foram identificados poucos pontos discrepantes e nenhum ponto aberrante. Nos respectivos apêndices, com a lista completa de dados obtidos durante a calibração das três curvas, é possível ver que o *valor-p* está entre 0,05 e 0,03 para os pontos discrepantes. Além disso, as figuras de análise de linearidade mostram claramente que a exclusão desses pontos teria um efeito positivo no resultado desejado de aceitação para a tendência e linearidade. Desta forma, as

afirmações feitas para as três curvas são válidas mesmo com a existência desses pontos discrepantes.

4.1.4 Análise das variáveis de dispersão

A Figura 24 mostra uma coleção de análises gráficas do estudo de repetitividade e reprodutibilidade do sistema de medição (*GR&R*). A Figura 24 a) mostra que o sistema de medição representa 6,3% da variabilidade total do estudo e, portanto, está dentro do critério de aceitação. A Figura 24 b) mostra que todos os pontos, de cada operador, da carta das amplitudes estão dentro dos limites de controle indicando que a variabilidade de cada operador é consistente.

Figura 24 – Resultados da análise das variáveis de dispersão do analisador LECO.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 24 c) mostra que os padrões selecionados para o estudo de *GR&R* possuem uma variação muito maior que a variação da repetitividade, sendo que os pontos fora dos limites de controle indicam um sistema de medição com baixa variação. A Figura 24 d) mostra que cada padrão individual varia muito pouco do seu valor médio e as médias de cada um dos padrões são suficientemente diferentes para representarem um grande intervalo de medição do sistema. A Figura 24 e) mostra claramente uma linha horizontal indicando que a medições médias de cada operador são muito próximas. Além disso, os pontos individuais deste gráfico são semelhantes e, portanto, as medições de cada operador são consistentes entre eles. Finalmente, a Figura 24 f) mostra o que não há interação entre os padrões e os operadores sendo que as linhas coincidentes indicam a consistência das medidas entre os operadores.

A Tabela 10 mostra os resultados numéricos da análise de variância, ANOVA, com dois fatores, padrão e operador, do estudo de *GR%R*. Os resultados mostram que a hipótese nula só pode ser rejeitada para os padrões, *valor-p* < 0,05, que pôde ser verificado na Figura 24 c). Não há a indicação de interação, *valor-p* > 0,05, visto anteriormente na Figura 24 f). E a consistência das medidas entre operadores, visto anteriormente na Figura 24 b) d) e), é confirmada pelo *valor-p* igual a 0,35.

Tabela 10 – ANOVA do estudo de *GR%R* do analisador LECO.

Fonte	**G.L.**	**SQ**	**QM**	**Valor F**	***Valor-p***
Padrão	2	964662	482331	1795,3	0,00
Operador	2	736	368	1,37	0,35
Padrão * Operador	4	1075	269	1,53	0,24
Repetitividade	18	3161	176		
Total	26	969634			

Fonte: Próprio autor.

A análise quantitativa das variáveis de dispersão está representada na Tabela 11.

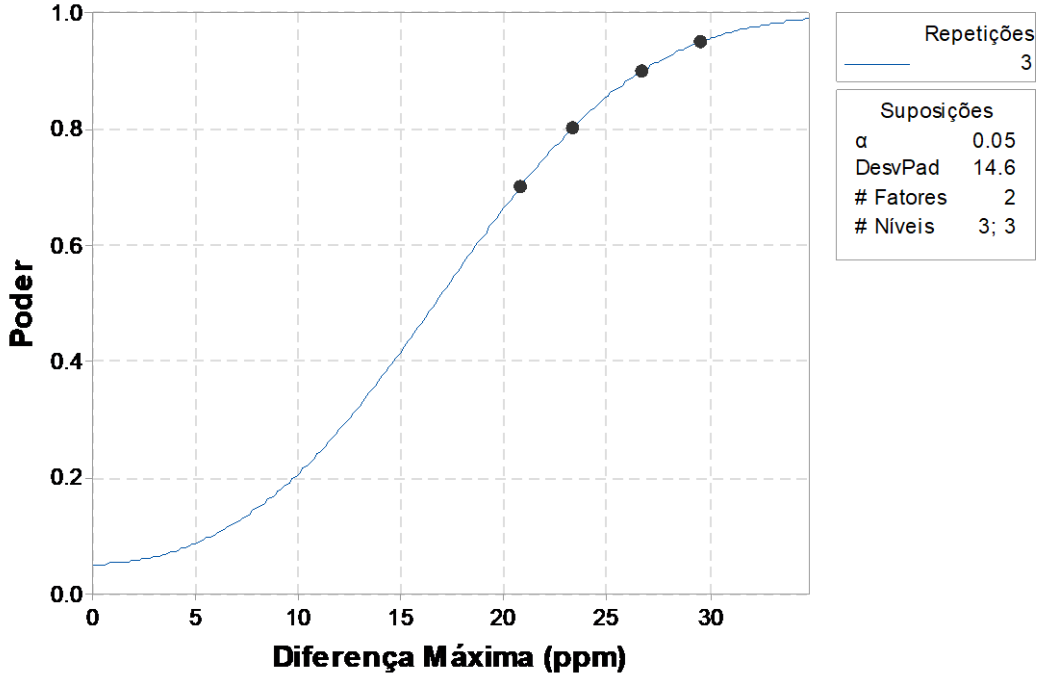
Tabela 11 – Resultados quantitativos das variáveis de dispersão do analisador LECO.

Fonte de variabilidade	Desvio-padrão (ppm)	Variação do Estudo (%)
Sistema de Medição (GR&R)	14,6	6,3
Repetitividade	13,9	6,0
Reprodutibilidade	4,4	1,9
Entre os padrões	231,5	99,8
Variação total	231,9	100,0

Fonte: Próprio autor.

Os valores do percentual da variação do estudo foram representados anteriormente na Figura 24 a). O valor do desvio-padrão da reprodutibilidade será útil para o cálculo da incerteza de medição do analisador LECO demonstrado no decorrer deste trabalho. O valor do desvio-padrão do sistema de medição permite o cálculo da curva de poder do sistema de medição, conforme mostra a Figura 25.

Figura 25 – Curva de Poder da Análise do Sistema de Medição.



Fonte: Próprio autor.

Os pontos destacados na Figura 25 são valores de poder de 0,7; 0,8; 0,9 e 0,95. Com a construção da curva de poder é evidente que o sistema de medição possui uma probabilidade de 95% de identificar diferenças maiores que 30 ppm, valor este pequeno o suficiente para atender as necessidades deste trabalho.

Para finalizar a análise das variáveis de dispersão do sistema de medição temos que o número de categorias distintas é igual a 22 atendendo o critério do manual da AIAG (AUTOMOTIVE INDUSTRY ACTION GROUP, 2010). A lista completa dos dados coletados durante o estudo de *GR&R* está disponível no APÊNDICE D.

Resultados parciais:

- ✓ O sistema de medição foi calibrado em três faixas distintas de concentração de oxigênio identificadas como baixo, médio e alto teor de oxigênio, atendendo uma amplitude de 10 a 1280 ppm, em massa;
- ✓ O sistema de medição foi aceito em todas as análises das variáveis de localização e de dispersão;
- ✓ O sistema de medição apresenta um valor de poder de no mínimo 0,95 para diferenças maiores que 30 ppm de oxigênio;
- ✓ O analisador de oxigênio LECO, modelo RO-400, é um sistema de medição aceito e confiável.

4.1.5 Incerteza de medição das análises de oxigênio

A Tabela 12 mostra os dados utilizados para a estimativa da incerteza de medição do analisador LECO. Para cada ponto de calibração foram identificadas três fontes de incerteza:

a) Incerteza do padrão de calibração – essa incerteza é fornecida em um certificado do padrão, pelo próprio fabricante, e está descrita na Tabela 1;
b) Incerteza da curva de calibração – para cada curva de calibração foi determinado o desvio-padrão de cada ponto de calibração que estão disponíveis na Tabela 7, Tabela 8 e Tabela 9;
c) Incerteza da reprodutibilidade do ensaio – obtido no estudo de *GR&R*, disponível na Tabela 11.

Tabela 12 – Cálculo da incerteza de medição do analisador LECO.

Ponto de calibração (ppm)	Fonte da Incerteza	Tipo de Incerteza	Incerteza- padrão (ppm)	Incerteza-padrão combinada (ppm)
10	Padrão de calibração 502-197	B	1,5	3,2
	Curva de baixo teor de oxigênio	A	1,2	
	Reprodutibilidade GR&R	A	2,5	
38	Padrão de calibração 502-198	B	2,5	4,7
	Curva de baixo teor de oxigênio	A	3,1	
	Reprodutibilidade GR&R	A	2,5	
82	Padrão de calibração 501-664	B	3,0	4,0
	Curva de baixo teor de oxigênio	A	1,0	
	Reprodutibilidade GR&R	A	2,5	
346	Padrão de calibração 501-148	B	2,5	4,2
	Curva de médio teor de oxigênio	A	2,3	
	Reprodutibilidade GR&R	A	2,5	
541	Padrão de calibração 501-149	B	4,0	4,8
	Curva de alto teor de oxigênio	A	1,1	
	Reprodutibilidade GR&R	A	2,5	
1280	Padrão de calibração 502-047	B	15,0	18,8
	Curva de alto teor de oxigênio	A	11,0	
	Reprodutibilidade GR&R	A	2,5	

Fonte: Próprio autor.

No caso de pontos de calibração que existem em mais de uma curva de calibração o maior valor encontrado foi utilizado para o cálculo. Essa é uma recomendação do próprio guia da BIPM (BUREAU INTERNATIONAL DES POIS ET MESURES, 2008).

A Figura 26 mostra que a incerteza-padrão combinada e os pontos de calibração apresentam uma forte correlação na forma de uma equação polinomial de segundo grau. O coeficiente de determinação, R^2, entre os pontos experimentais e a regressão polinomial é maior que 0,99.

Para a facilidade de cálculo na determinação da incerteza-padrão de um valor de concentração de oxigênio medido neste estudo, a seguinte equação foi utilizada:

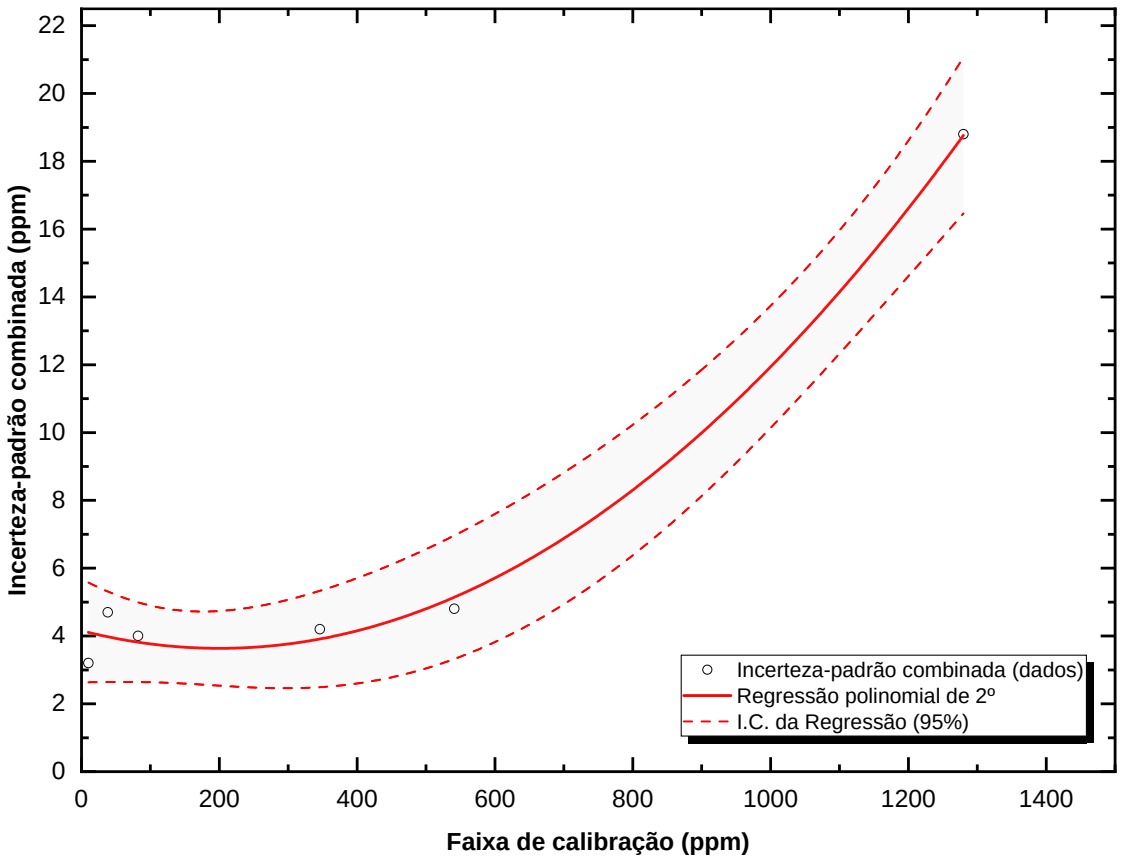
$$u_{leco} = 1{,}2 \times 10^{-5} \times \left(O_{ppm}\right)^2 - 3{,}5 \times 10^{-3} \times O_{ppm} + 5{,}1 \qquad (12)$$

Onde,

u_{leco} → Incerteza-padrão combinada do analisador LECO, em ppm (m/m)
O_{ppm} → Concentração de oxigênio mensurada, em ppm (m/m)

A Equação (12) foi obtida pela curva de limite de confiança superior representada na Figura 26. Desta forma, há uma probabilidade de 97,5% do valor de incerteza ser menor ou igual ao valor obtido por essa equação.

Figura 26 – Correlação entre a incerteza-padrão combinada e a faixa de calibração do analisador LECO.



Fonte: Próprio autor.

4.2 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO DE AMOSTRAS

A Tabela 13 mostra os resultados coletados durante o experimento fatorial completo. Os dados estão ordenados de acordo com os menores níveis de cada fator, auxiliando a comparação entre as réplicas do experimento. Deve-se ressaltar, que a execução do experimento fatorial foi feita de maneira aleatória para evitar a presença de erros sistemáticos no experimento.

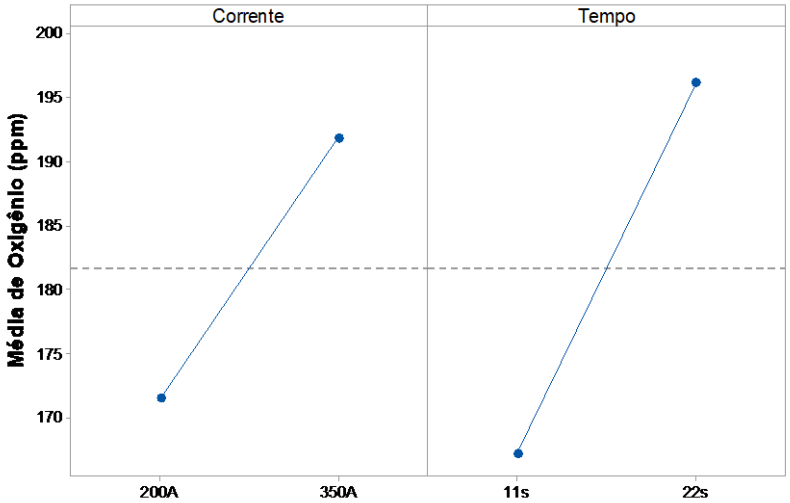
Tabela 13 – Resultados do experimento para a determinação dos parâmetros de processamento das amostras.

Fatores		**Resposta**
Corrente do arco elétrico	**Tempo de fusão**	**Concentração de oxigênio (ppm)**
200 A	11 s	148 ± 11
200 A	11 s	161 ± 12
200 A	22 s	187 ± 27
200 A	22 s	190 ± 24
350 A	11 s	171 ± 5
350 A	11 s	188 ± 21
350 A	22 s	195 ± 12
350 A	22 s	213 ± 19

Fonte: Próprio autor.

Como base nos dados da Tabela 13 foi possível construir a Figura 27 que mostra o comportamento da resposta de acordo com os parâmetros escolhidos no experimento. O eixo de ordenada mostra os valores médios da reposta, concentração de oxigênio, em ppm. O eixo de abscissa indica os valores dos níveis mínimo e máximo escolhidos para fator. Os pontos representados em cada fator são calculados através da média dos resultados dos experimentos que atendam o par fator-nível, disponíveis na Tabela 13.

Figura 27 – Principais efeitos dos parâmetros de processamento de amostras.

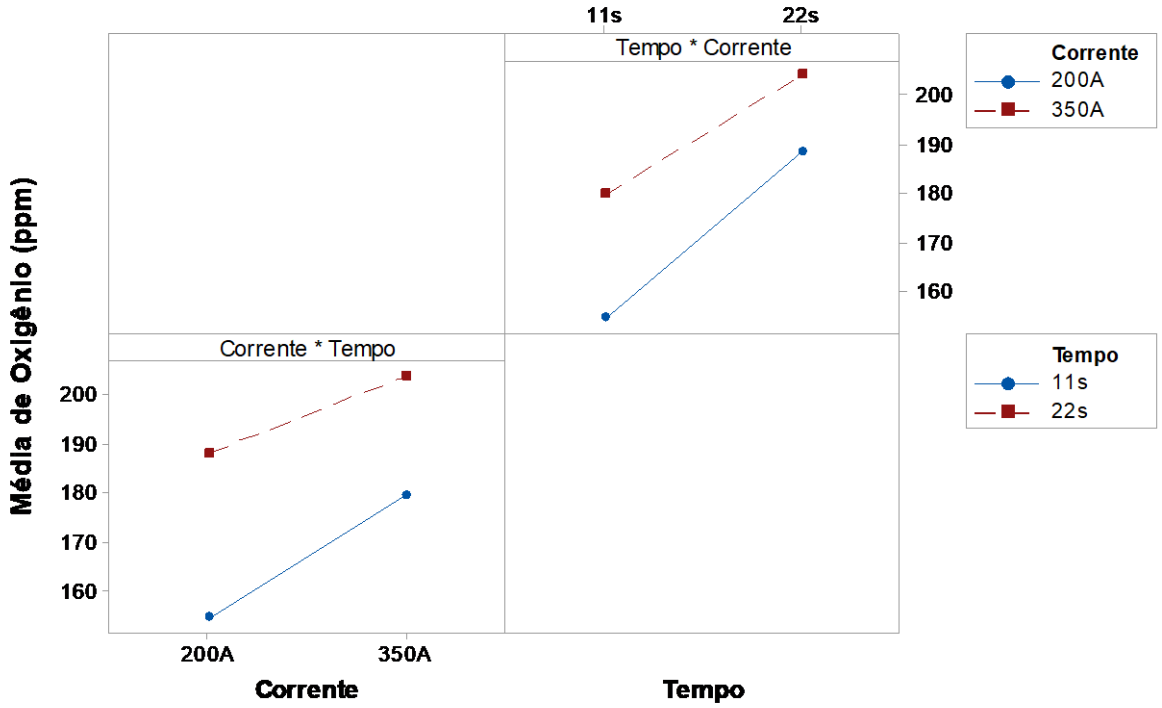


Fonte: Próprio autor.

Na análise dos principais efeitos dos parâmetros de processamento de amostras fica evidente que ambos os fatores, corrente do arco elétrico e tempo de fusão, têm uma resposta similar. O fator, corrente do arco elétrico, apresenta uma diferença de aproximadamente 20 ppm entre o menor e maior nível. Para o fator, tempo de fusão, a diferença entre os níveis é de aproximadamente 29 ppm. Outra evidência clara é que para cada fator, o maior nível resulta em um aumento na concentração de oxigênio nas amostras.

A análise dos fatores isoladamente mostra apenas parte da análise total do experimento. A Figura 28 mostra a matriz de interações dos dois fatores. Lembrando que a evidência da indicação de interação entre os fatores é obtida quando as linhas não forem paralelas. Observa-se que para o par de fatores, corrente do arco elétrico * tempo de fusão, não há indicação de interação entre os fatores. Da mesma forma como ocorreu para os principais efeitos, o maior nível indica um aumento na concentração de oxigênio nas amostras.

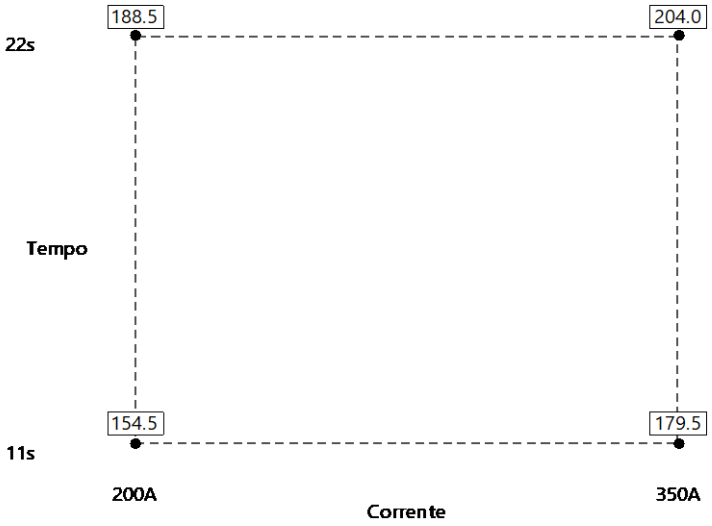
Figura 28 – Análise das interações dos parâmetros de processamento de amostras.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 29 mostra o gráfico de cubo do experimento para a identificação dos parâmetros de processamento de amostras onde é possível observar a relação entre os fatores e a resposta do experimento. Através da Figura 29, fica evidente que a menor resposta na concentração final de oxigênio nas amostras foi obtida nos níveis mais baixos para os fatores corrente e tempo.

Figura 29 – Gráfico de cubo do experimento de parâmetros de processamento de amostras.



Fonte: Próprio autor.

Em complementação às análises gráficas, a Tabela 14 mostra os resultados numéricos da ANOVA do experimento fatorial.

Tabela 14 – ANOVA do experimento fatorial de determinação dos parâmetros de processamento de amostras.

Fonte	**G.L.**	**SQ**	**QM**	**Valor F**	***Valor-p***
Modelo	3	2552,4	850,8	8,3	0,034
Linear	2	2508,9	1254,4	12,3	0,020
Corrente do arco elétrico	1	826,9	826,9	8,1	0,047
Tempo de fusão	1	1682,0	1682,0	16,5	0,015
Interações de 2 fatores	1	43,6	43,6	0,4	0,549
Corrente * Tempo	1	43,6	43,6	0,4	0,549
Erro	4	408,2	102,1		
Total	7	2960,7			

Fonte: Próprio autor.

A hipótese nula indica um coeficiente no modelo igual a zero. Ao compararmos o *valor-p* de cada fator, e interações, com o nível de significância de 0,05 vemos que a hipótese nula não é aceita para os fatores, corrente do arco elétrico e tempo de fusão, porém não há indicação de interação entre os fatores, corroborando com as análises gráficas feitas anteriormente. A equação (13) descreve o modelo linear obtido como resultado da ANOVA do experimento fatorial.

$$O_2 = 74{,}5 + 0{,}23 \cdot C + 4{,}24 \cdot T - 0{,}00576 \cdot C \cdot T \tag{13}$$

Onde,

O_2 → Concentração de oxigênio na amostra, em ppm (m/m)
C → Corrente do experimento (válido entre 200A e 350A), em A
T → Tempo de fusão do experimento (válido entre 11s e 22s), em s

Além da análise de significância estatística dos fatores, foram determinadas as seguintes métricas:

a) Coeficiente de determinação (R^2) – calculado por:

$$R^2 = \frac{SQ_{modelo}}{SQ_{total}} = \frac{2552{,}4}{2960{,}7} \cong 0{,}86 \tag{14}$$

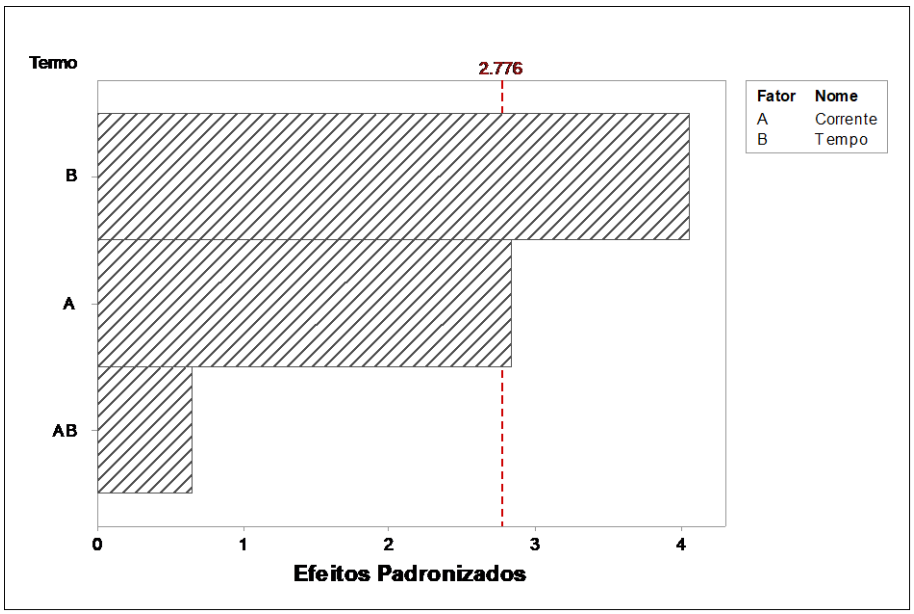
b) Desvio-padrão do experimento (S) – calculado por:

$$S = \sqrt{\frac{SQ_{erro}}{GL_{erro}}} = \sqrt{\frac{408{,}2}{4}} \cong 10{,}1\ ppm \qquad (15)$$

O valor de R^2 mostra que existe uma boa correlação entre o modelo e os pontos experimentais. Já o valor do desvio-padrão do experimento será utilizado posteriormente para a construção da Curva de Poder.

A Figura 30 mostra o gráfico de Pareto (JURAN; GODFREY, 1999) dos efeitos padronizados pela estatística *t-student* com nível de significância de 0,05.

Figura 30 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados do experimento fatorial para a determinação dos parâmetros de processamento de amostras.



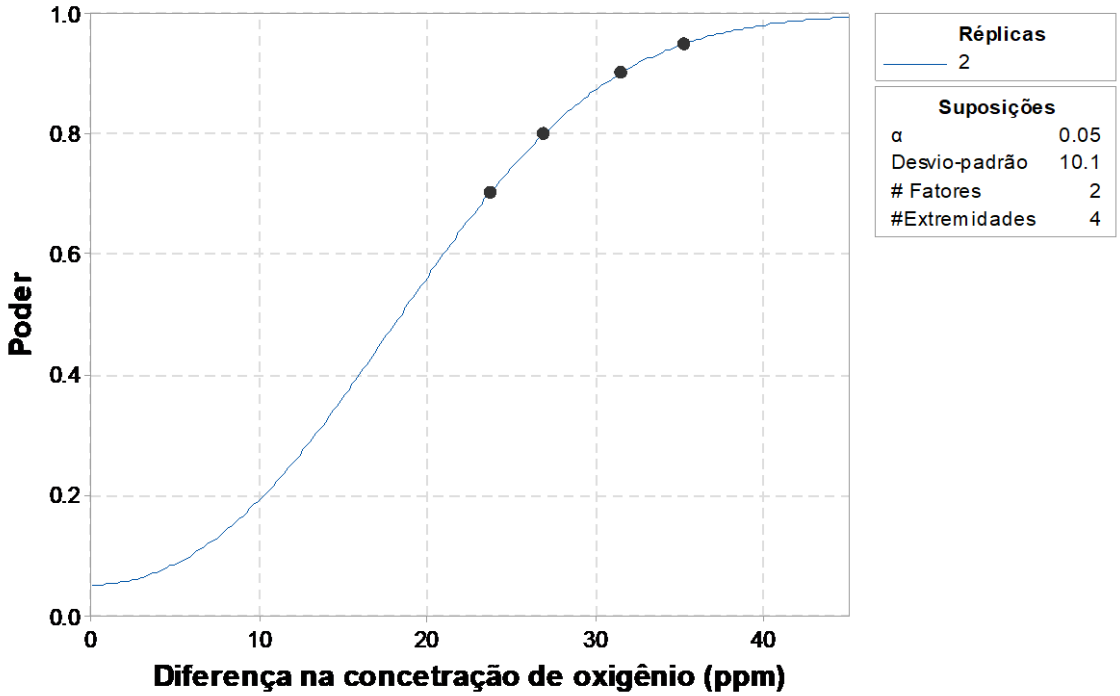
Fonte: Próprio autor.

O valor da estatística *t* de cada parâmetro foi calculado através do *valor-p* disponível na Tabela 14, e G.L = 4. O valor crítico, igual a 2,776, é o valor da distribuição *t* (2 caudas) com α = 0,05 e G.L. = 4. Qualquer fator, ou interação, com um valor de estatística *t* maior que o valor crítico indica, neste experimento, que a alteração de sua configuração irá resultar em uma mudança na concentração final de oxigênio nas amostras.

A Curva de Poder, Figura 31, foi construída com base em um experimento com 2 fatores, 2 réplicas, e desvio-padrão igual a 10,1 ppm, conforme demonstrado anteriormente. Os pontos destacados na curva são valores de poder de 0,7; 0,8; 0,9

e 0,95. A Curva de Poder deste experimento mostra que há uma probabilidade de 95% de identificar diferenças maiores que 35 ppm. Este valor de poder é suficientemente alto e reforça que as análises feitas nesse capítulo têm uma probabilidade muito pequena de estarem equivocadas (erro do tipo II).

Figura 31 – Curva de Poder do experimento fatorial para a determinação dos parâmetros de processamento de amostras.



Fonte: Próprio autor.

Resultados parciais:

- ✓ Está demonstrado que os parâmetros, corrente do arco elétrico, e tempo de fusão, têm influência na concentração final de oxigênio das amostras;
- ✓ Em uma atmosfera de argônio purificada por um *getter* de LiH, a uma pressão absoluta de 170 kPa, a concentração de oxigênio na liga à base de Zircônio aumenta com o aumento da corrente do arco elétrico ou aumento do tempo de fusão;
- ✓ Ficou assim definido para todas as amostras processadas neste trabalho os seguintes parâmetros: Corrente do arco elétrico (**200 A**); Tempo de fusão (**11 s**); Pressão na câmara de fusão (**170 kPa** abs.); Utilização do sistema de purificação (**LiH**).

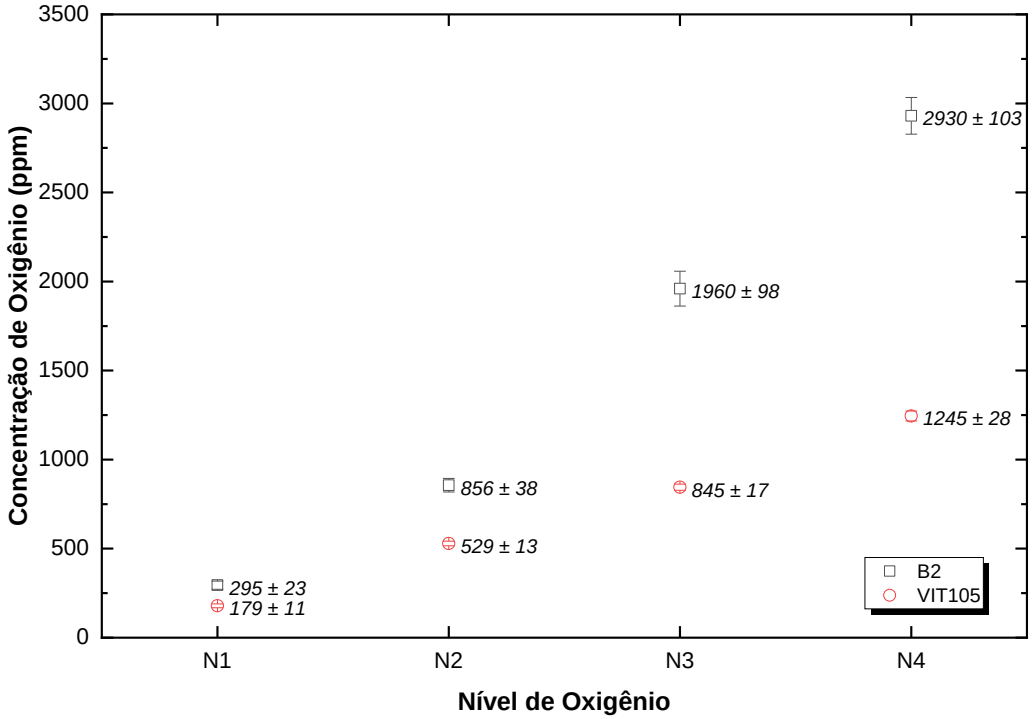
4.3 DETERMINAÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO DAS LIGAS

A Figura 32 mostra os níveis de oxigênio e suas respectivas incertezas encontradas para cada liga estudada neste trabalho. Cada nível foi medido em três amostras distintas, para garantir a homogeneidade das amostras, por três operadores diferentes, para verificar a reprodutibilidade das medições, num total de nove medições para cada nível, conforme mostra o APÊNDICE E.

O nível de menor concentração de oxigênio, N1, é referente às ligas sem a contaminação de oxigênio por CuO. Pode-se perceber que o reprocessamento da liga VIT105 não causou qualquer aumento na concentração de oxigênio na liga em comparação com o valor certificado do material comercializado pela MATERION (MATERION, 2016). Esse resultado corrobora com os resultados obtidos no experimento para a determinação dos parâmetros de processamento das ligas. O valor de N1 para a liga B2 também está dentro do esperado, uma vez que essa liga foi completamente sintetizada no próprio Laboratório de Solidificação. A literatura mostra que a concentração de oxigênio dos vidros metálicos à base de zircônio produzidos em laboratório é de aproximadamente 300 ppm (BOSSUYT et al., 2004), podendo chegar a valores ao redor de 100 ppm em condições muito controlados de matéria-prima e processamento (KÜNDIG et al., 2002). Normalmente, o valor de contaminação de oxigênio em Zr-*crystal bar* é na ordem 50 ppm e Zr esponja na ordem de 1000 ppm (WANG et al., 2010).

Deve ser ressaltado o cuidado durante o processamento das ligas concomitantemente com óxido de cobre II na forma de pó devido à possibilidade de o próprio arco-elétrico afastá-lo da liga devido sua característica paramagnética. Na literatura foram encontradas referências de ligas de composições próximas à B2 com concentrações de oxigênio entre 350 e 1000 ppm (OUYANG et al., 2004; CONNER; MAIRE; JOHNSON, 2006; DU et al., 2012). Para a liga VIT105 foram encontradas concentrações desde 130 ppm até 3500 ppm de oxigênio (LIU; CHISHOLM; MILLER, 2002; WALL et al., 2008b, 2009).

Figura 32 – Níveis do experimento para a análise de correlação entre a concentração de oxigênio e a tendência de formação vítrea.



Fonte: Próprio autor.

A contaminação de oxigênio das ligas à base de Zircônio com a utilização de CuO é uma técnica difundida na literatura (SCUDINO et al., 2007; QIU et al., 2013) devido sua facilidade de processamento, seu baixo ponto de fusão em comparação com outros elementos refratários presentes nas ligas à base de Zr e a facilidade de redução do composto quando processado com elementos com menor energia livre de oxidação.

Resultados parciais:

- ✓ A técnica de contaminação controlada das ligas à base de Zircônio através do coprocessamento com CuO foi replicada com sucesso neste trabalho;
- ✓ Para as duas ligas selecionadas neste trabalho foi possível obter quatro níveis distintos de concentrações de oxigênio com uma dispersão média aproximadamente 4% do nível obtido, e máxima de 8%;
- ✓ A amplitude dos valores de contaminação de oxigênio neste trabalho é similar aos valores encontrados na literatura.

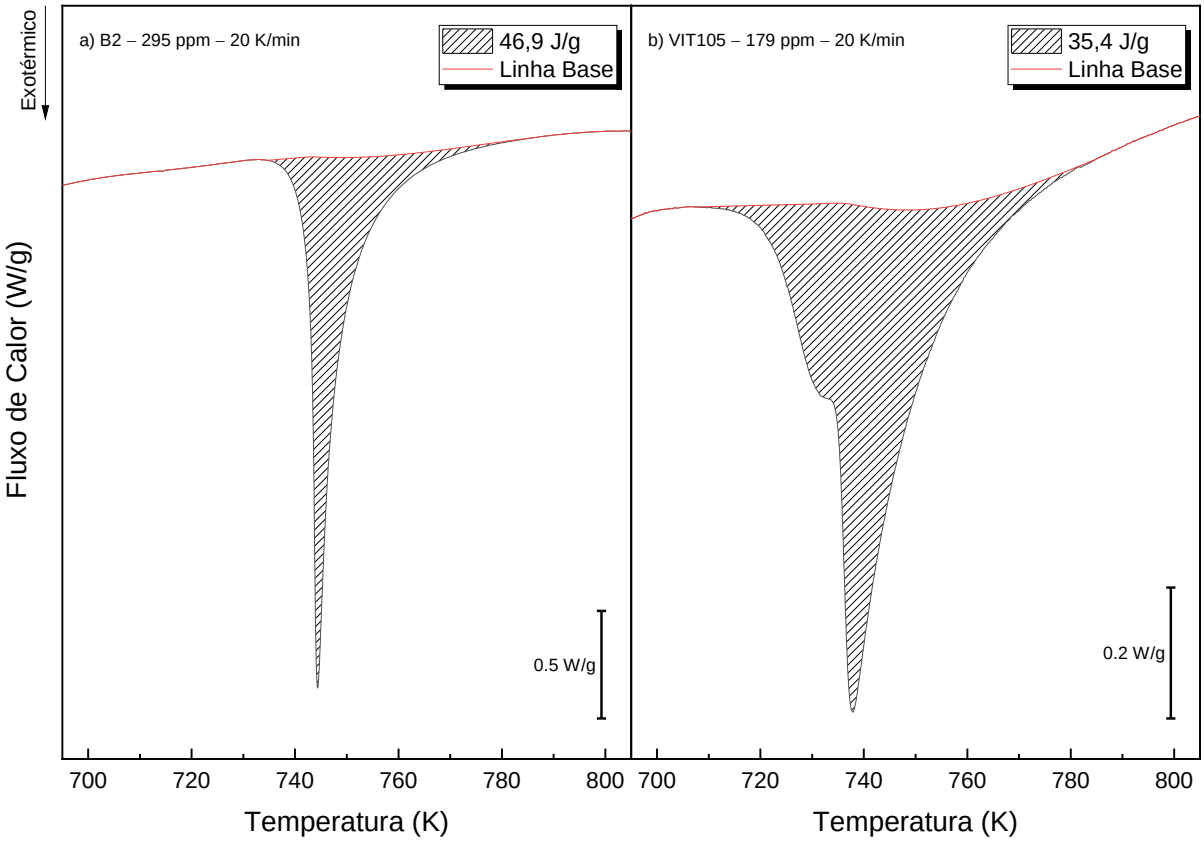
4.4 COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DAS FRAÇÕES AMORFAS DAS AMOSTRAS

Foram utilizadas três técnicas para a quantificação da fração amorfa (F.A.) das amostras: microscopia ótica (seção 3.4.2), calorimetria exploratória diferencial (seção 3.4.3) e difração de raios-x (seção 3.4.4). Vale ressaltar que os resultados obtidos pelas técnicas de MO e DRX estão disponíveis na referência (DE CAMPOS NETO, 2018). Desta forma, essa seção começa com a apresentação dos resultados obtidos de F.A. da técnica por DSC e é finalizada pela análise entre as técnicas de quantificação da fração amorfa.

4.4.1 Determinação da fração amorfa das amostras por Calorimetria Exploratória Diferencial

A quantificação da fração amorfa das amostras por calorimetria exploratória diferencial não pôde ser totalmente concluída na referência ligada a este trabalho (SANTA MARIA, 2018). Entretanto, todos os resultados disponíveis nesta seção, e apêndices relacionados, foram obtidos através das curvas levantadas na referência citada. Foi necessário o desenvolvimento de técnicas de construção de linha base conforme indicado na seção 3.4.3. A Figura 33 mostra o valor considerado como entalpia de cristalização para uma amostra 100% amorfa para cada liga estudada. Essas curvas foram obtidas em amostras com diâmetros menores que 1,0 mm. Todos os ensaios de DSC desta seção foram realizados sob aquecimento constante e igual a 20 K/min.

Figura 33 – Valores de entalpias de cristalização de amostras 100% amorfas. a) valor encontrado para a liga B2. b) valor encontrado para a liga VIT105.



Fonte: Próprio autor.

Os maiores valores de entalpia de cristalização foram obtidos nas amostras com menor concentração de oxigênio. Nota-se a diferença nas curvas entre a liga B2 e VIT105. Enquanto a liga B2 demonstra uma curva característica de cristalização de uma única fase a liga VIT105 mostra a ocorrência de formação de no mínimo duas fases distintas durante a cristalização. A caracterização da formação de fases para ambas as ligas estudadas foi explorada na referência ligada a este trabalho (DE CAMPOS NETO, 2018).

A liga B2 apresenta a formação de três fases: a fase CuZr de estrutura cúbica B2, grupo espacial ($Pm\bar{3}m$) (DE CAMPOS NETO, 2018); uma fase CuZr de estrutura B19' monoclínica, grupo espacial ($P2_1/m$); e uma fase cúbica de face centrada, protótipo Zr_4Ni_2O, com um grupo espacial ($Fd\bar{3}m$), conhecida como "*Big Cube*" (LIU; CHISHOLM; MILLER, 2002). A fase B19' é consequência de uma transformação reversível martensítica da fase B2 para B19' ocorrendo através de cisalhamento (WU et al., 2014; COURY et al., 2015). Já a fase "*Big Cube*" é estabilizada com o aumento da concentração de oxigênio na liga (WALL et al., 2008a).

A liga VIT105 apresenta a formação de duas fases distintas: uma fase tetragonal, protótipo Al_3Zr_2 com um grupo espacial ($P4_2/mnm$) (WALL et al., 2009) e a mesma fase "*Big Cube*" descrita para a liga B2.

Desta forma, as diferenças na morfologia das curvas das reações de cristalização para as duas ligas estudadas são justificadas pelas estruturas cristalinas formadas. Enquanto para a liga B2, tem-se duas fases compatíveis que se sobrepõem no sinal de DSC, uma cúbica simples (B2) e outra cúbica face centrada ("*Big Cube*"), a liga VIT105 apresenta duas estruturas menos compatíveis e distintas no sinal de DSC, a tetragonal (Al_3Zr_2) e a cúbica de face centrada ("*Big Cube*").

Apesar da análise descrita nesta seção comparar estruturas cristalinas formadas durante o resfriamento das ligas com a morfologia das curvas de DSC resultantes de aquecimento contínuo, que obviamente apresentam diferentes caminhos de cristalização, a literatura especializada mostra que estudos *in-situ* de caracterização estrutural durante o aquecimento das ligas estão em acordo com as afirmações aqui descritas. Com relação a liga VIT105 foram encontrados três estudos que evidenciaram a formação das fases tetragonal e "*Big Cube*", sendo que a formação da fase "*Big Cube*" é auxiliada pelo aumento do teor de oxigênio na liga (MOTYKA et al., 2002; WALL et al., 2008a; YANG et al., 2009). Porém, para a liga B2 não foi encontrada uma referência na literatura com a mesma composição química, mas há o trabalho publicado por Gargarella *et al.* em vidros metálicos com memória de forma a base de Ti que apresentam a formação da fase B2 durante o aquecimento (GARGARELLA et al., 2015).

O resumo de todos os valores de entalpia de cristalização (ΔH_x) e suas frações amorfas por calorimetria exploratória diferencial estão descritas na Tabela 15 para a liga B2 e Tabela 16 para a liga VIT105.

Tabela 15 – Valores de entalpia de cristalização e fração amorfa por DSC para a liga B2.

∅ (mm)	Oxigênio (ppm)	ΔH_x (J/g)	F.A. (%)	Ref.
2	295	46,9	100,0	Figura 54 a)
	856	46,2	98,5	Figura 54 b)
	1960	40,0	85,3	Figura 54 c)
	2930	2,7	5,8	Figura 54 d)
3	295	44,9	95,7	Figura 55 a)
	856	2,8	6,0	Figura 55 b)
	1960	3,0	6,4	Figura 55 c)
	2930	5,8	12,4	Figura 55 d)
4	295	42,3	90,2	Figura 56 a)
	856	5,4	11,5	Figura 56 b)
	1960	0,8	1,7	Figura 56 c)
	2930	11,2	23,9	Figura 56 d)
5	295	11,3	24,1	Figura 57 a)
	856	1,4	3,0	Figura 57 b)
	1960	0,2	0,4	Figura 57 c)
	2930	6,5	13,9	Figura 57 d)
6	295	0,3	0,6	Figura 58 a)
	856	0,6	1,3	Figura 58 b)
	1960	1,5	3,2	Figura 58 c)
	2930	1,2	2,6	Figura 58 d)

Fonte: Próprio autor.

Tabela 16 – Valores de entalpia de cristalização e fração amorfa por DSC para a liga VIT105.

∅ (mm)	Oxigênio (ppm)	ΔH_x (J/g)	F.A. (%)	Ref.
2	179	34,4	97,2	Figura 59 a)
	529	32,7	92,4	Figura 59 b)
	845	35,1	99,2	Figura 59 c)
	1245	26,0	73,4	Figura 59 d)
3	179	34,4	97,2	Figura 60 a)
	529	35,4	100,0	Figura 60 b)
	845	32,3	91,2	Figura 60 c)
	1245	19,0	53,7	Figura 60 d)
4	179	31,9	90,1	Figura 61 a)
	529	33,9	95,8	Figura 61 b)
	845	32,8	92,7	Figura 61 c)
	1245	22,6	63,8	Figura 61 d)
5	179	31,0	87,6	Figura 62 a)
	529	31,7	89,5	Figura 62 b)
	845	17,2	48,6	Figura 62 c)
	1245	32,6	92,1	Figura 62 d)
6	179	28,4	80,2	Figura 63 a)
	529	35,1	99,2	Figura 63 b)
	845	14,4	40,7	Figura 63 c)
	1245	23,5	66,4	Figura 63 d)

Fonte: Próprio autor.

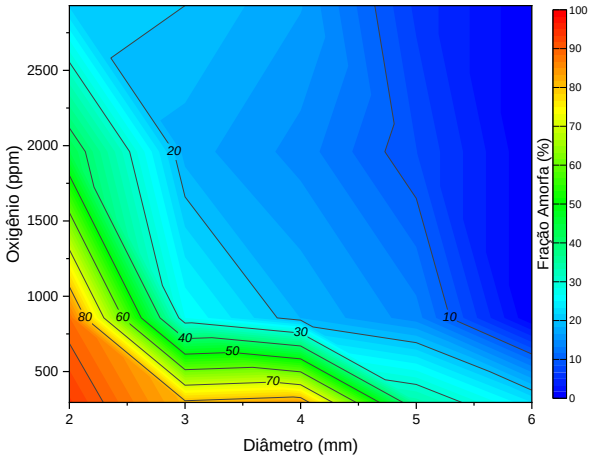
4.4.2 Análise entre as técnicas de quantificação da fração amorfa

Com a quantificação da fração amorfa das amostras pela técnica de calorimetria exploratória diferencial foi possível a comparação das quantificações feitas por três técnicas distintas: MO, DSC e DRX.

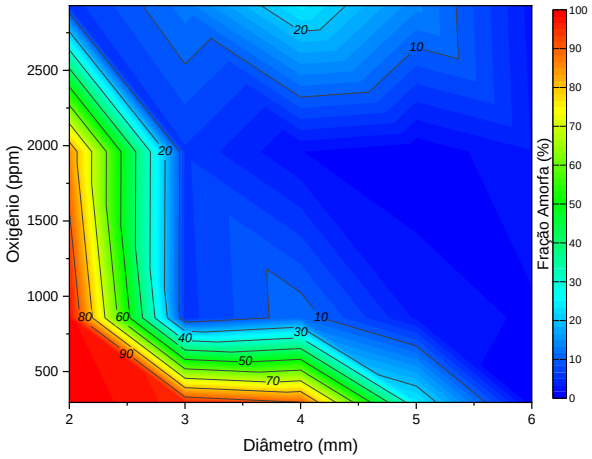
A Tabela 26, disponível no APÊNDICE P, mostra os valores obtidos das frações amorfas para as amostras da liga B2. Para auxílio na interpretação dos dados optou-se pela criação de curvas de níveis para cada técnica empregada, conforme mostra a Figura 34. As linhas representam as fronteiras dos percentuais de fração amorfa.

Figura 34 – Curvas de nível das técnicas de estimativa de fração amorfa para a liga B2.

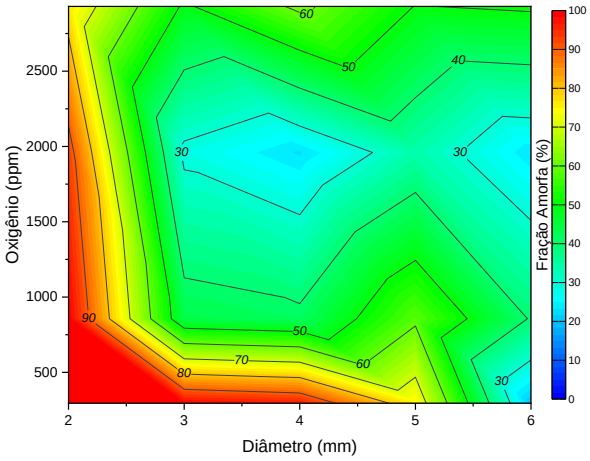
a) Microscopia ótica



b) Calorimetria exploratória diferencial



c) Difração de raios-X



Fonte: Próprio autor

As três figuras mostram um comportamento análogo entre os resultados das técnicas. O mais evidente, e esperado, é que as amostras apresentam uma quantidade maior de fração amorfa em baixas concentrações de oxigênio e menores diâmetros. A liga B2 mostra que a tendência de formação vítrea da liga diminui rapidamente se imaginado um vetor com origem no menor diâmetro e menor concentração de oxigênio com direção e sentido para o maior diâmetro e maior concentração de oxigênio. É interessante ressaltar que o efeito na fração amorfa por causa do aumento do diâmetro da amostra é similar ao efeito criado pelo aumento na concentração de oxigênio. As curvas de nível indicam uma forma muito próxima à projeção no plano de um paraboloide. Quando comparadas as técnicas, fica claro que o método por DSC apresentou resultados mais próximos aos encontrados pela técnica de MO do que aos resultados da técnica por DRX. A técnica de quantificação por DRX,

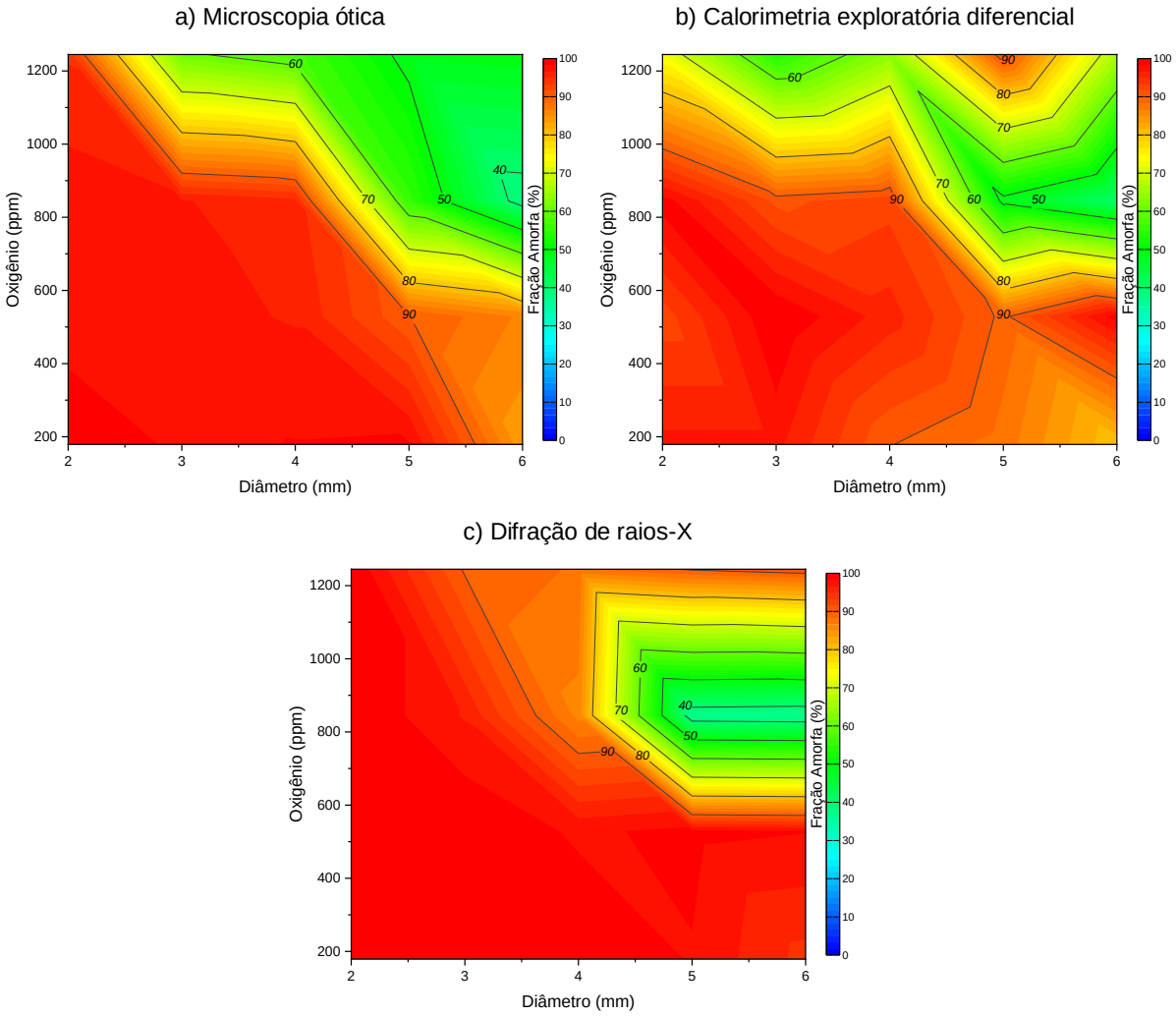
com a utilização de refinamento de Rietveld, mostra uma liga com uma TFV maior do que as outras duas técnicas. Conforme relatado anteriormente, a liga B2 é uma liga em que é desejada a presença de cristais dispersos, do tipo B2, na matriz amorfa para a obtenção de uma ductilidade superior (WANG et al., 2014), em comparação com outros vidros metálicos convencionais, como a liga VIT105. A presença da fase B2 quando formada a partir de amostras fundidas resfriadas rapidamente mostra uma dispersão de tamanhos desde nanocristais, entre 2 e 5 nm (MURTY; HONO, 2001; PAULY et al., 2010), a tamanhos micrométricos, entre 20 e 50 µm (WU et al., 2014), sendo que todos os trabalhos citados foram quantificados por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão. Dessa forma, a TFV maior indicada pela técnica de DRX deve ser, provavelmente, resultado da presença de nanocristais que não foram resolvidos nos experimentos realizados no LNLS e foram computados como parte da fase amorfa pela técnica de refinamento de Rietveld. É usual o confronto das duas técnicas nas publicações na literatura (OUYANG et al., 2004; QIU et al., 2013), DRX e DSC, com a preferência da quantificação da fração amorfa por DSC, justamente para evitar falsas interpretações.

Os valores obtidos para a liga VIT105 estão descritos na Tabela 27, disponível no APÊNDICE P. As curvas de nível para cada técnica utilizada na quantificação da fração amorfa das amostras estão representadas na Figura 35.

Novamente, é possível perceber um comportamento análogo entre as curvas formadas pelas diferentes técnicas. Observa-se que não é possível uma comparação direta com as curvas obtidas nas amostras da liga B2, principalmente pelo fato que o valor máximo de concentração de oxigênio obtido nas amostras da liga VIT105 é praticamente a metade do valor máximo na liga B2. Porém, há várias similaridades como as maiores frações amorfas estarem localizadas em amostras com menores diâmetros e menores concentrações de oxigênio e a rápida deterioração da TFV seguindo o mesmo vetor descrito para a liga B2. Para a liga VIT105 as curvas de nível indicam uma forma muito próxima à projeção no plano de uma superfície plana inclinada. Como relatado para a liga B2, os resultados da técnica por DSC estão mais próximos aos resultados da técnica por MO que os resultados pela técnica de DRX. Entretanto, não foi observada uma maior TFV segunda a técnica de DRX, com exceção da região entre 1200 ppm de oxigênio e 4 milímetros de diâmetro. Diferentemente da liga B2, a liga VIT105 apresenta a cristalização de fases com dimensões maiores a partir de 300 nm (BIAN; HE; CHEN, 2000) até 20 µm (GEBERT;

ECKERT; SCHULTZ, 1998), portanto é menos provável que a presença de cristais na liga VIT105 tenha sido computada como parte da fase amorfa pelo refinamento de Rietveld.

Figura 35 – Curvas de nível das técnicas de estimativa de fração amorfa para a liga VIT105.



Fonte: Próprio autor

Um dos principais resultados desta seção é a comprovação experimental que a técnica de medição utilizada neste trabalho para a quantificação da fração amorfa a partir de microscopia ótica é uma técnica robusta com resultados próximos aos resultados obtidos por DSC. Normalmente tratada como uma técnica menos nobre, a MO é sim uma técnica rápida, reprodutível e barata, quando utilizada de maneira padronizada e sistemática.

Resultados parciais:

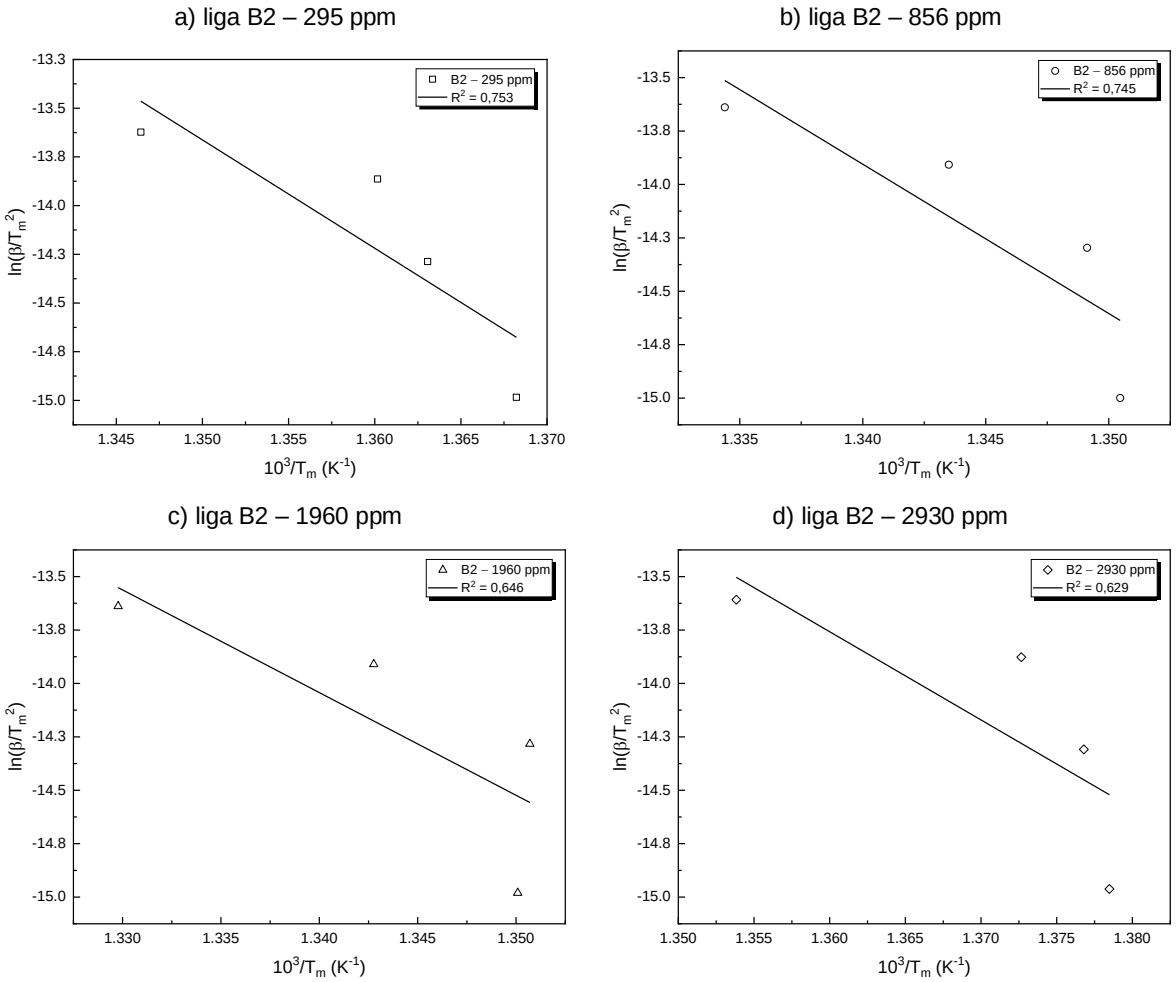
- ✓ A representação gráfica dos resultados de quantificação da fração amorfa nas ligas B2 e VIT105 pelas técnicas de MO, DSC e DRX mostram resultados com comportamentos similares entre as técnicas;
- ✓ Para a liga B2 o comportamento é semelhante à projeção no plano de uma superfície paraboloide;
- ✓ Para a liga VIT105 o comportamento é semelhante à projeção no plano de uma superfície plana inclinada;
- ✓ Os resultados de DRX para a liga B2 indicam uma TFV maior em comparação a outras técnicas. Essa diferença pode ser explicada pela provável presença de nanocristais que não foram resolvidos durante os ensaios;
- ✓ A quantificação da fração amorfa por MO mostra que a técnica é tão válida quanto as quantificações feitas por DSC e DRX.

4.5 DIAGRAMAS DE TRANSFORMAÇÃO EM AQUECIMENTO CONTÍNUO

A primeira tentativa para a construção dos diagramas de transformação em aquecimento contínuo (CHT) das ligas foi baseada no método de Kissinger (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2012). Os valores experimentais coletados para a construção dos gráficos de Kissinger da ligas B2, Figura 36, e VIT105, Figura 37, estão disponíveis na Tabela 28, do APÊNDICE Q.

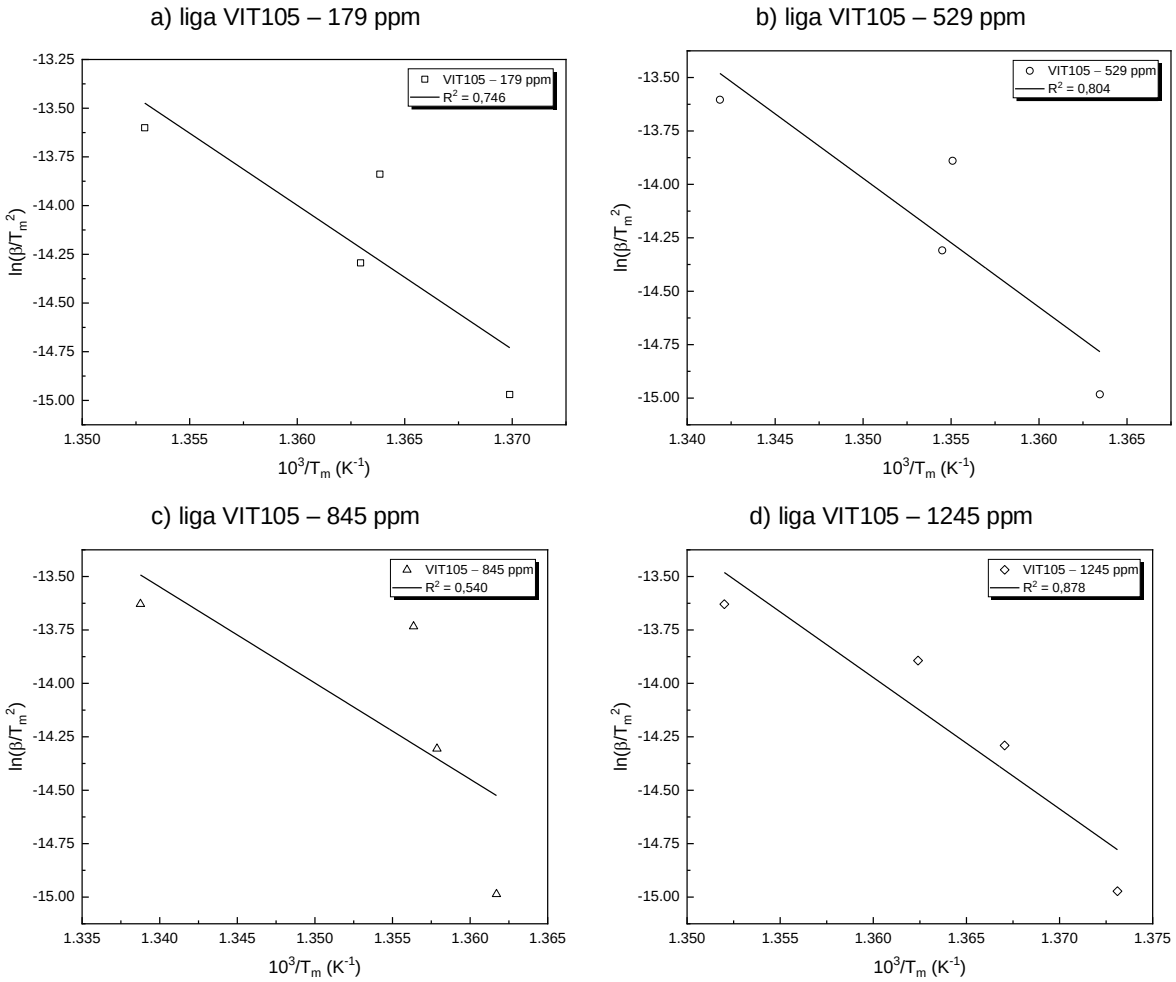
As figuras mostram claramente que o critério de validade para utilização do método de Kissinger não foi atendido.

Figura 36 – Gráfico de Kissinger para a liga B2.



Fonte: Próprio autor.

Figura 37 – Gráfico de Kissinger para a liga VIT105.



Fonte: Próprio autor.

Esses resultados levaram a escolha do método de Ozawa para reações de cristalização não isotérmicas. A Tabela 17 resume os valores de Energia de Ativação calculados para a liga B2 através do método de Ozawa. Os valores utilizados para a realização dos cálculos estão disponíveis na Tabela 29, do APÊNDICE R.

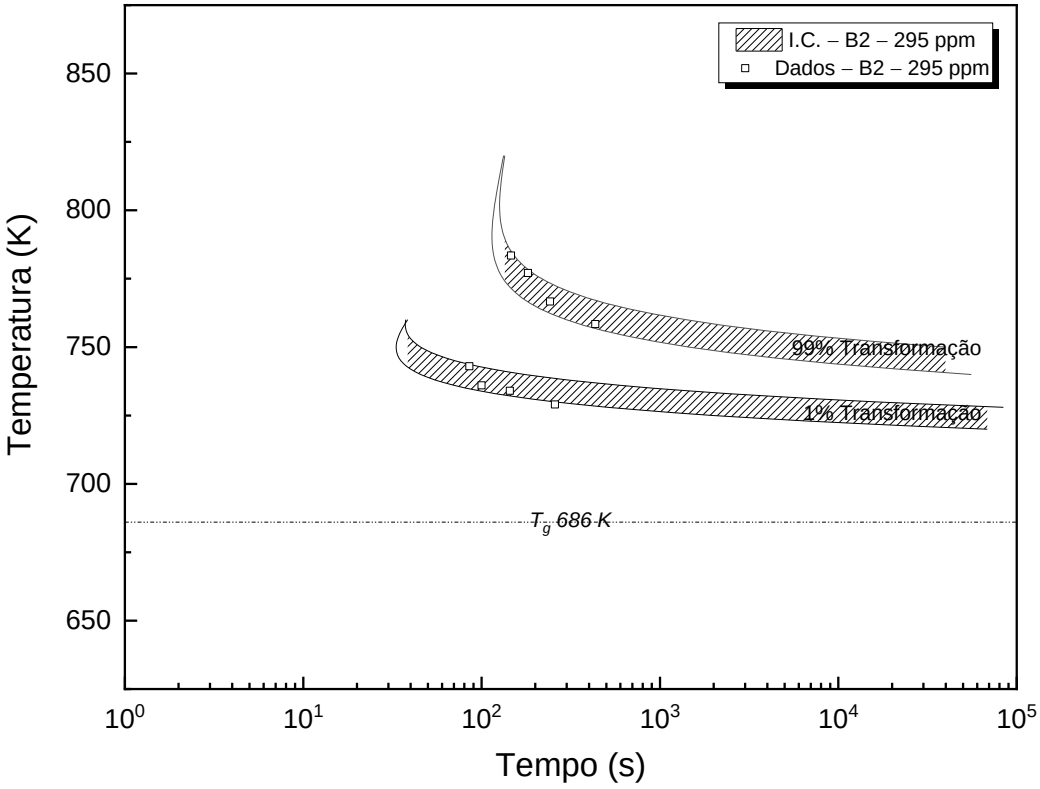
Tabela 17 – Valores de Energia de Ativação da liga B2 pelo método de Ozawa.

Energia de Ativação			
295 ppm	**856 ppm**	**1960 ppm**	**2930 ppm**
588,4 ± 6 kJ·mol^{-1}	512,7 ± 5 kJ·mol^{-1}	501,6 ± 5 kJ·mol^{-1}	490,1 ± 6 kJ·mol^{-1}

Fonte: Próprio autor.

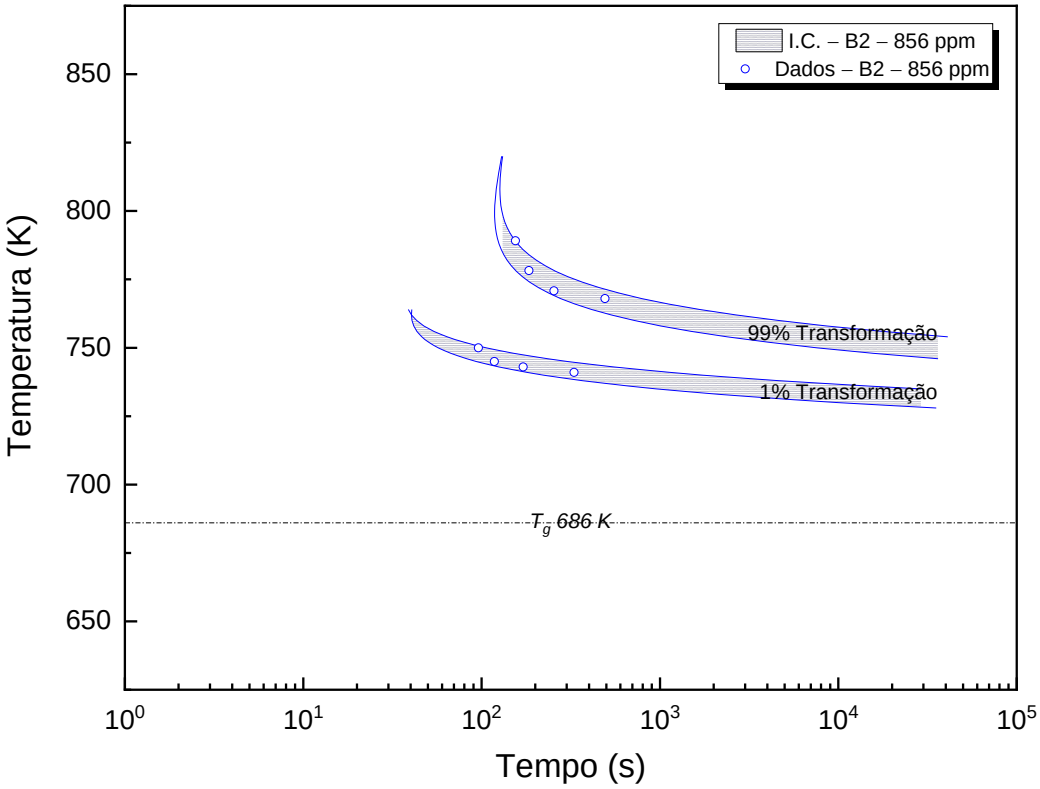
As curvas CHT resultantes dos cálculos pelo método de Ozawa para a liga B2 estão disponíveis na Figura 38 à Figura 41.

Figura 38 – Curva CHT da liga B2 com 295 ppm de oxigênio.



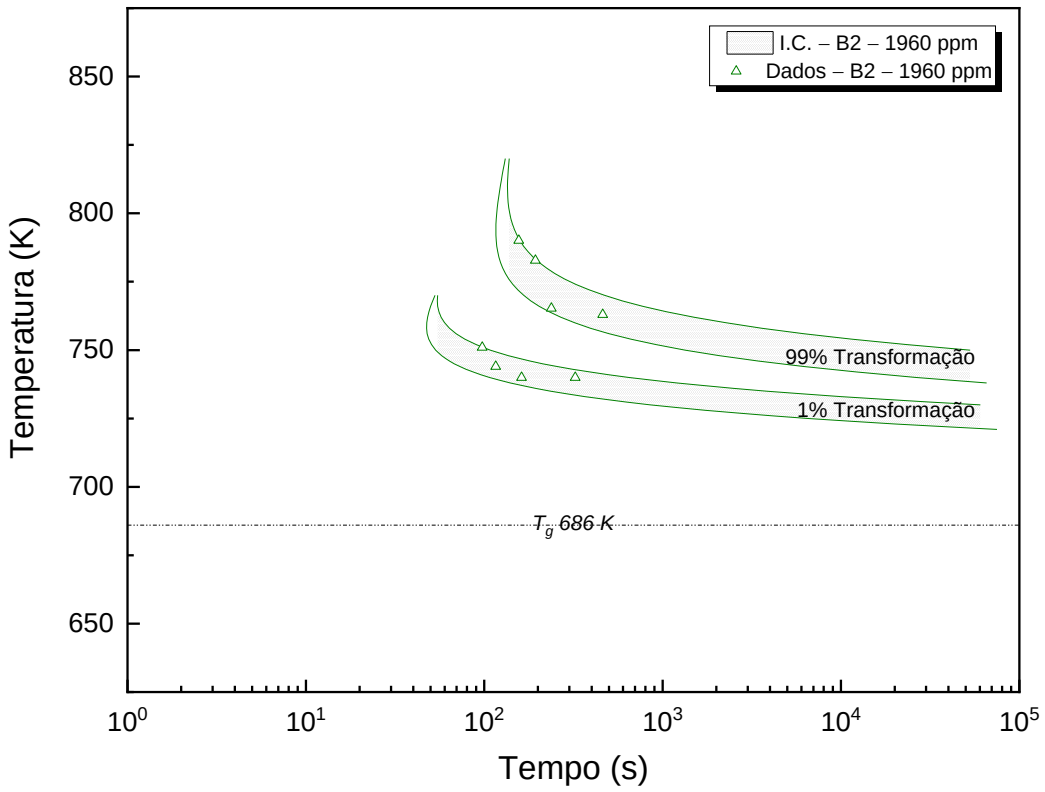
Fonte: Próprio autor.

Figura 39 – Curva CHT da liga B2 com 856 ppm de oxigênio.



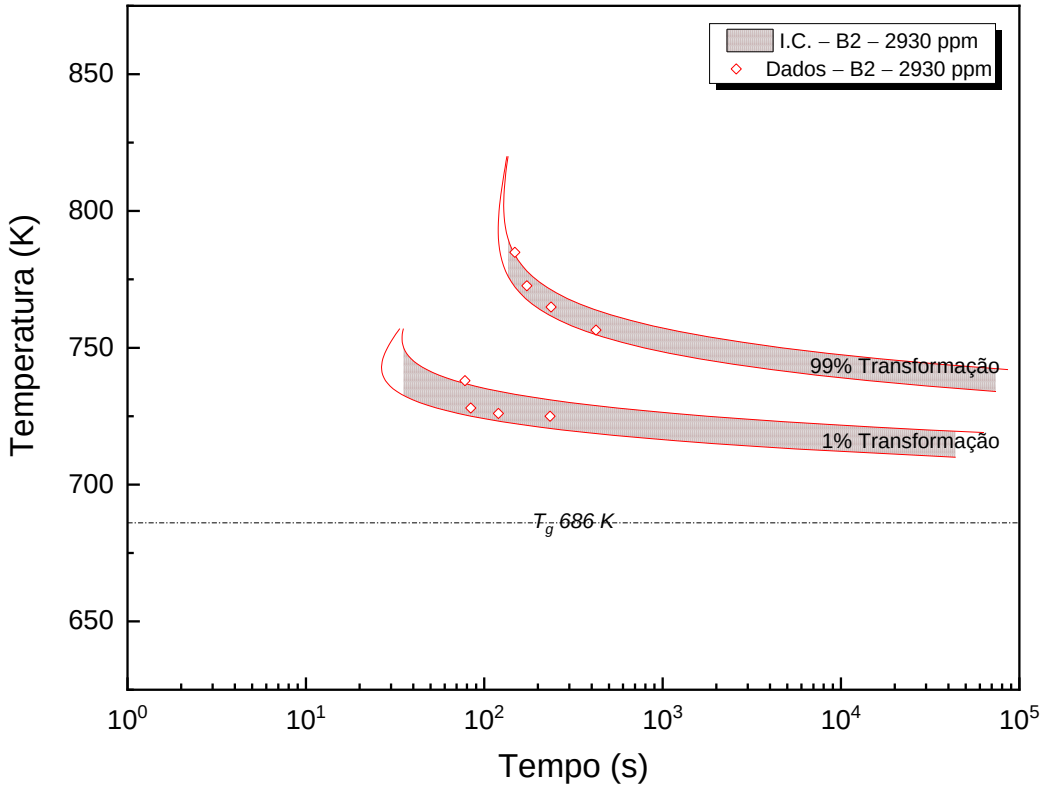
Fonte: Próprio autor.

Figura 40 – Curva CHT da liga B2 com 1960 ppm de oxigênio.



Fonte: Próprio autor.

Figura 41 – Curva CHT da liga B2 com 2930 ppm de oxigênio.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 18 resume os valores de Energia de Ativação calculados para a liga VIT105 através do método de Ozawa. Os valores utilizados para a realização dos cálculos estão disponíveis na Tabela 29, do APÊNDICE R.

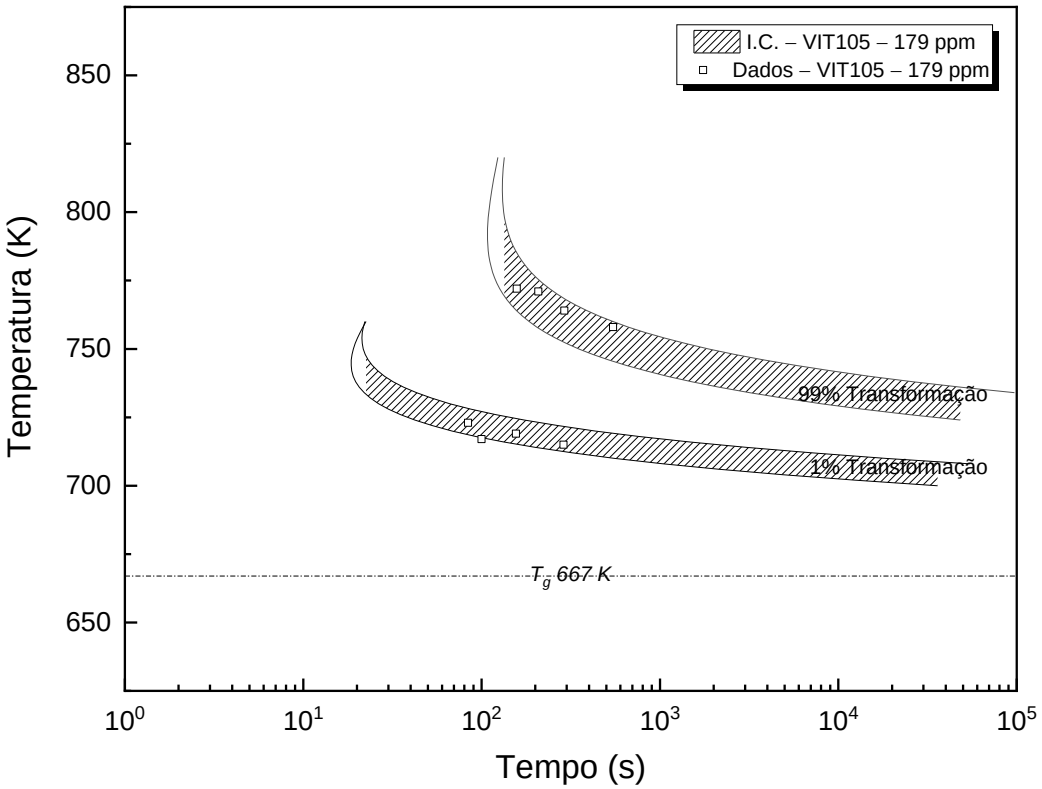
Tabela 18 – Valores de Energia de Ativação da liga VIT105 pelo método de Ozawa.

Energia de Ativação			
179 ppm	**529 ppm**	**845 ppm**	**1245 ppm**
310,3 ± 4 $kJ \cdot mol^{-1}$	379,7 ± 5 $kJ \cdot mol^{-1}$	352,4 ± 4 $kJ \cdot mol^{-1}$	316,9 ± 3 $kJ \cdot mol^{-1}$

Fonte: Próprio autor.

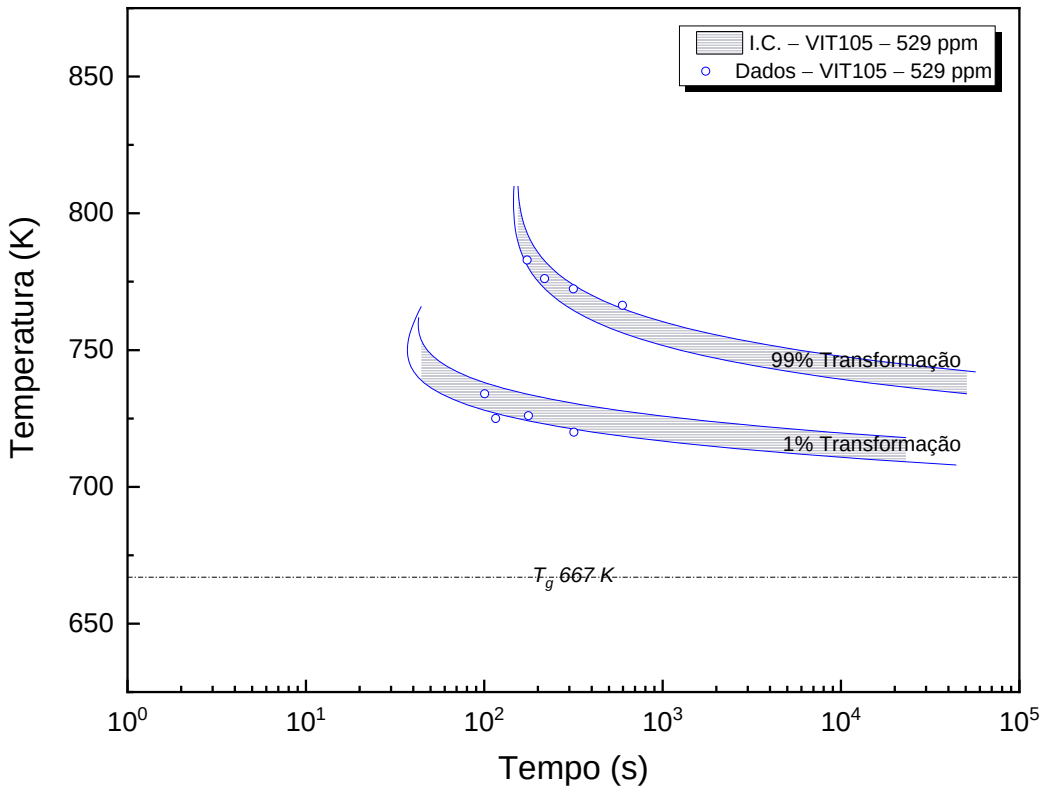
As curvas CHT resultantes dos cálculos pelo método de Ozawa para a liga VIT105 estão disponíveis na Figura 42 à Figura 45.

Figura 42 – Curva CHT da liga VIT105 com 179 ppm de oxigênio.



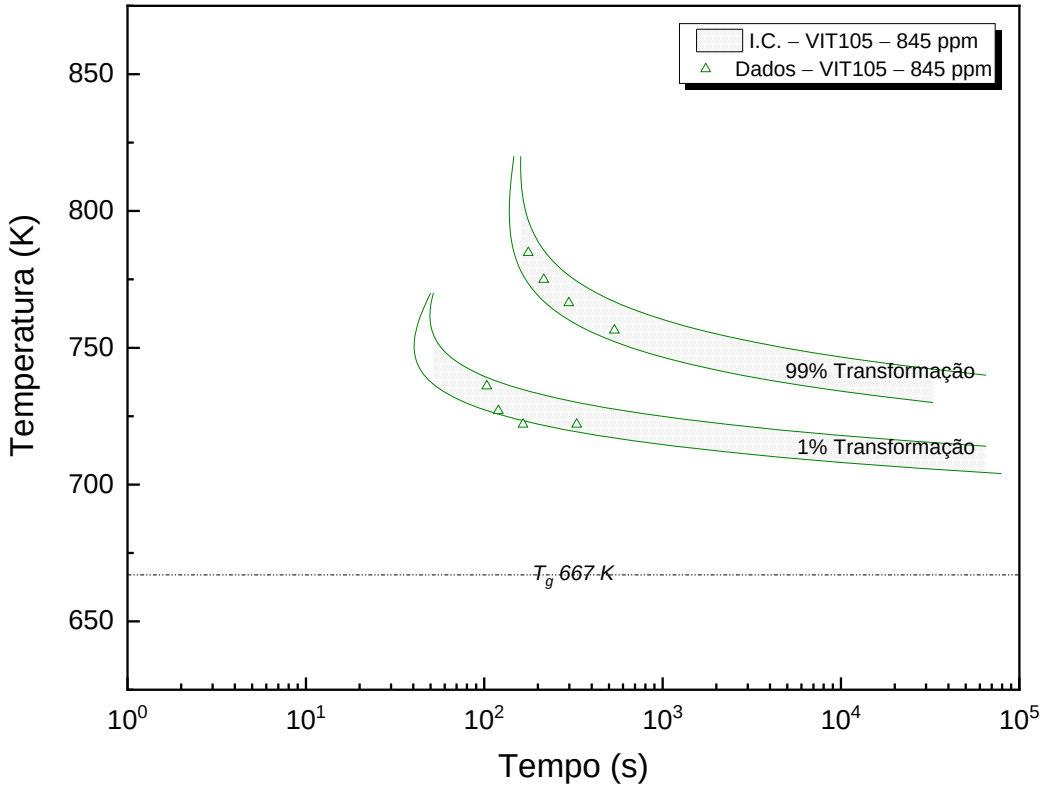
Fonte: Próprio autor.

Figura 43 – Curva CHT da liga VIT105 com 529 ppm de oxigênio.



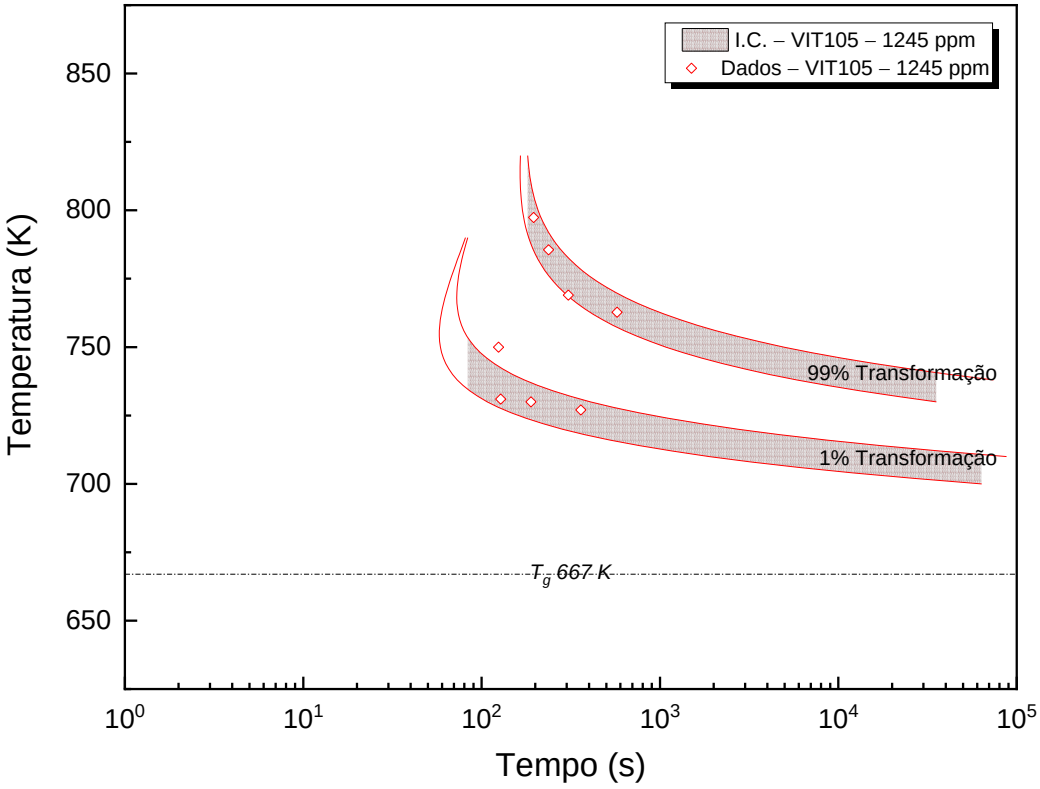
Fonte: Próprio autor.

Figura 44 – Curva CHT da liga VIT105 com 845 ppm de oxigênio.



Fonte: Próprio autor.

Figura 45 – Curva CHT da liga VIT105 com 1245 ppm de oxigênio.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 19 serve para efeitos comparativos entre os valores de Energia de Ativação encontrados nesse trabalho com valores relatados na literatura.

Tabela 19 – Valores de Energia de Ativação para diversas ligas.

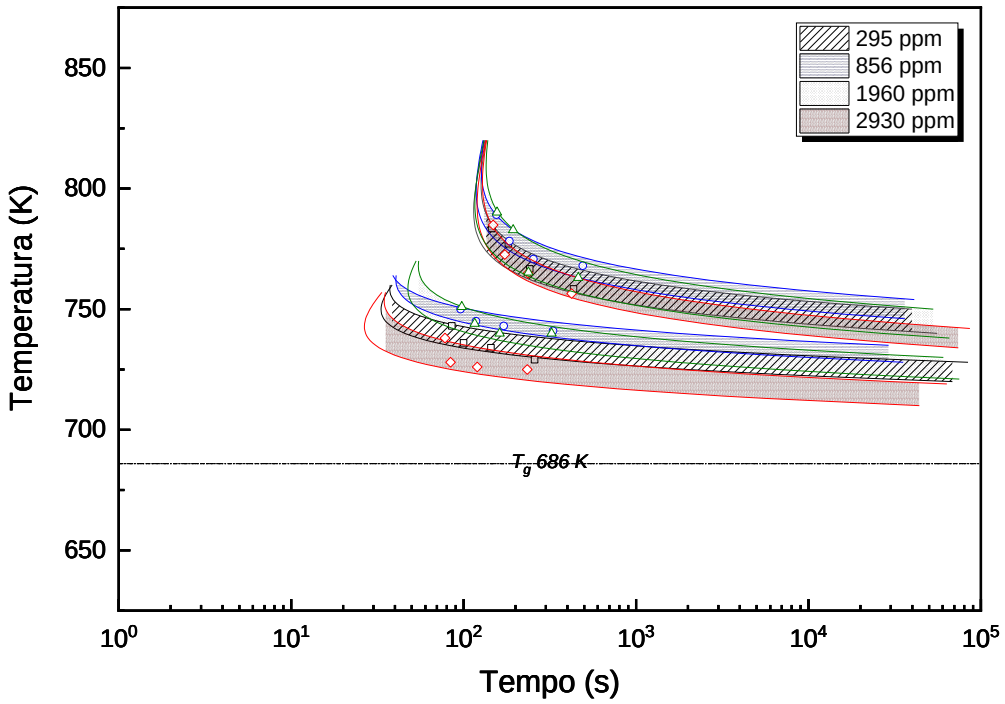
Liga	E_a (kJ·mol^{-1})	Referência
$Cu_{46}Zr_{42}Al_7Gd_5$	211,3	(XIE et al., 2010)
$Cu_{47}Zr_{47}Al_6$	336 ± 5	(RASHIDI; MALEKAN; GHOLAMIPOUR, 2018)
$Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$	1052	(SIEGRIST; SIEGFRIED; LÖFFLER, 2006)
$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$	560	(BOSSUYT et al., 2004)
$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$	350	(YAMASAKI et al., 2005)
$Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$	394,6	(HE et al., 2008)
$Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$	270	(MURTY et al., 2000a)
$Zr_{65}Cu_{27,5}Al_{7,5}$	313,4	(HAN et al., 2009)
$Zr_{65}Cu_{27,5}Al_{7,5}$	280	(MURTY et al., 2000b)

Fonte: Próprio autor.

As figuras com as curvas CHT para ambas as ligas mostram que o modelo proposto está em excelente concordância com valores experimentais coletados. A

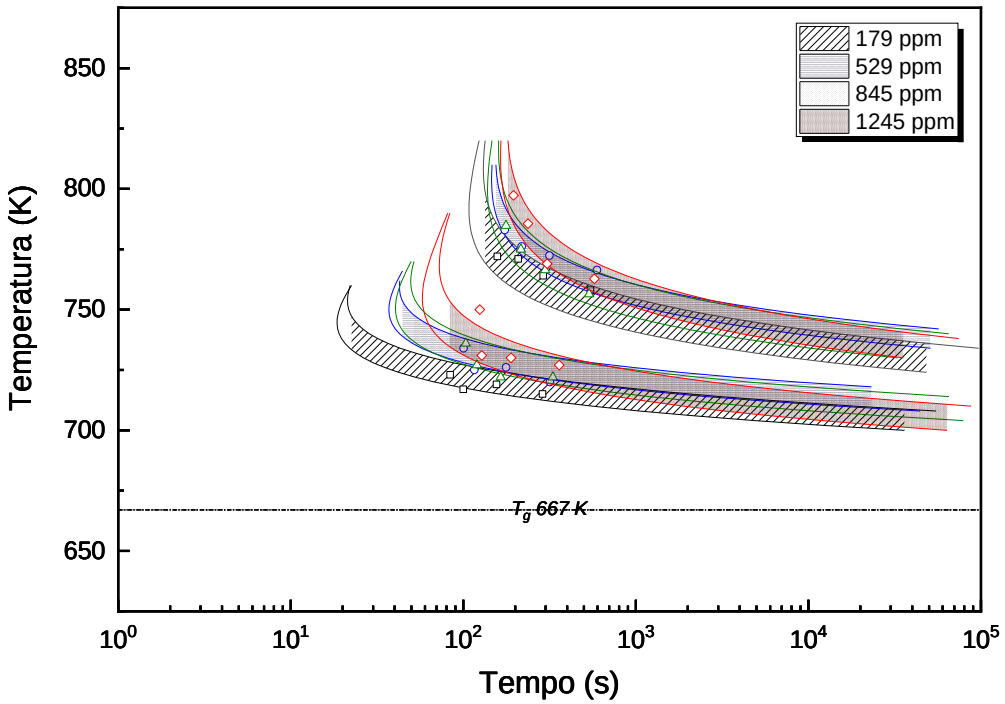
Figura 46 e Figura 47 foram criadas para auxiliar na análise da influência do oxigênio na estabilidade térmica da liga B2 e VIT105, respectivamente.

Figura 46 – Curva CHT da liga B2 para diferentes concentrações de oxigênio.



Fonte: Próprio autor.

Figura 47 – Curva CHT da liga VIT105 para diferentes concentrações de oxigênio



Fonte: Próprio autor.

Esses resultados indicam que o efeito do oxigênio na estabilidade térmica das ligas tem um impacto maior no início da cristalização (1% de transformação) do que no final da transformação (99% de transformação). Além disso, o efeito do oxigênio no início da cristalização apresenta um comportamento muito mais acentuado em maiores taxas de aquecimento, sendo que esse efeito desaparece conforme a taxa de aquecimento diminui. Essas características obtidas no modelo proposto neste trabalho não foram observadas em outras publicações, e os modelos relatados na literatura são limitados a apenas ao início de cristalização (1% de transformação).

O modelo deste trabalho, através da equação de Ozawa, mostra a presença do "cotovelo" de transformação, que não é relatado na literatura com o modelo de Kissinger ou com o modelo VFT. Essa característica indica que em aquecimentos suficientemente rápidos é possível evitar a cristalização nas ligas, o que pode justificar as diversas evidências de soldagem com VMM através da utilização de métodos de soldagem rápidos e localizados.

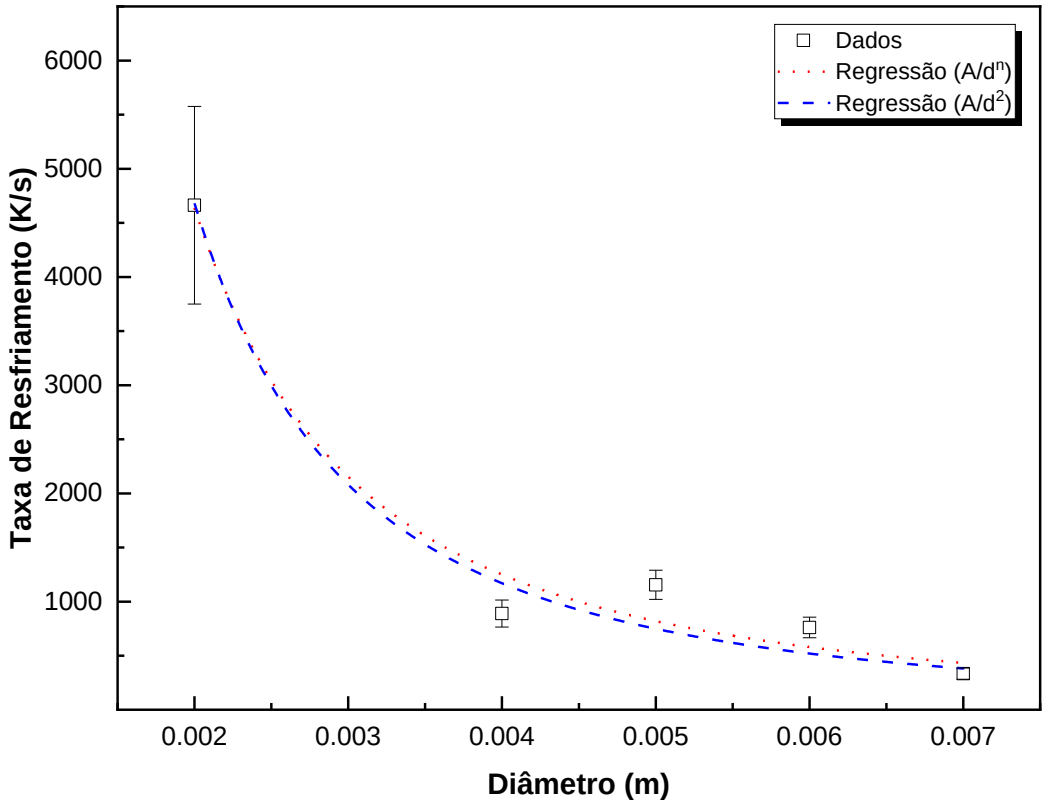
Resultados parciais:

- ✓ O modelo de Kissinger para a construção dos diagramas de transformação em aquecimento contínuo não é válido para as ligas estudadas;
- ✓ Os valores de Energia de Ativação de ambas as ligas através do modelo proposto neste trabalho, baseado no método de Ozawa para reações não isotérmicas, estão na mesma ordem de grandeza dos relatados na literatura;
- ✓ As curvas CHT desenvolvidas neste trabalho são o principal produto desta tese. Demonstram uma forte correlação com valores experimentais e possibilitam a quantificação da estabilidade térmica das ligas estudadas em diferentes concentrações de oxigênio;
- ✓ As curvas CHT deste trabalho demonstram a presença de um limite cinético para a cristalização das ligas estudas que não está relatada na literatura e que podem explicar como é possível a soldagem de vidros metálicos sem a formação de cristais na zona termicamente afetada.

4.6 ESTIMATIVA DAS TAXAS DE RESFRIAMENTO DAS AMOSTRAS COLETADAS

A Figura 48 mostra os valores encontrados de taxas de resfriamento das amostras do eutético Al-33Cu com 2 mm, 4 mm, 5 mm, 6 mm e 7 mm de diâmetro.

Figura 48 – Taxas de resfriamento encontradas para o eutético Al-33Cu.



Fonte: Adaptado (SOARES, 2018)[7].

Foram calculadas duas regressões não lineares de acordo com a equação (16):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{A}{d^n} \tag{16}$$

Onde,

$\frac{dT}{dt}$ → Taxa de resfriamento, em K/s
A → Constante
d → Diâmetro da amostra, em m
n → Expoente, adimensional

[7] Informação fornecida por Carolina Soares durante a realização de experimentos no LNLS, Campinas, 2018.

Na regressão com o expoente *n* livre foram encontrados os seguintes valores: constante *A* = 0,04 ± 0,05, expoente *n* = 1,9 ± 0,2, e coeficiente de determinação R^2 = 0,977. Porém, quando o expoente *n* foi fixado em 2, tem-se: constante *A* = 0,019 ± 0,001 e coeficiente de determinação R^2 = 0,975. Fica clara a vantagem do uso do expoente *n* fixo em 2, pois, desta forma, a equação (16) pode ser aproximada pela equação fundamental da calorimetria, $\dot{Q} = mc_p\dot{T}$, (GREEN; PERRY, 2007), com a constante *A* resultando em uma unidade dimensional $\left(\frac{K \cdot m^2}{s}\right)$. A aproximação sugerida permite a estimativa dos valores da constante *A* para cada uma das ligas estudadas através da equação (17):

$$A_{liga} = A_{Al-33Cu} \cdot \frac{\rho_{Al-33Cu} \cdot c_{p_{Al-33Cu}}}{\rho_{liga} \cdot c_{p_{liga}}} \tag{17}$$

Onde,

A_{liga} → Constante *A* da liga de VMM, em $K \cdot m^2 \cdot s^{-1}$
$A_{Al-33Cu}$ → Constante *A* da liga Al-33Cu, em $K \cdot m^2 \cdot s^{-1}$
$\rho_{Al-33Cu}$ → Densidade da liga Al-33Cu, em $kg \cdot m^{-3}$
ρ_{liga} → Densidade da liga de VMM, em $kg \cdot m^{-3}$
$c_{p_{Al-33Cu}}$ → Calor específico da liga Al-33Cu, em $J \cdot kg^{-1} \cdot K$
$c_{p_{liga}}$ → Calor específico da liga de VMM, em $J \cdot kg^{-1} \cdot K$

A Tabela 20 resume os valores estimados das taxas de resfriamento para as ligas Al-33Cu, B2 e VIT105. Para a liga B2, o valor encontrado da constante *A* é igual a 0,018 ± 0,001, e para a liga VIT105, 0,016 ± 0,001. Na literatura foi relatado um valor da constante *A* = 0,0158 e um expoente *n* = 1,92 para fundição de vidros metálicos em moldes de cobre (YANG et al., 2015), muito próximos aos resultados deste trabalho. Essa similaridade é consequência do próprio método de solidificação utilizado para as amostras deste trabalho com o trabalho citado. Com a utilização da fundição em molde de cobre resfriado a água, a resistência à transferência de calor pelo molde é relativamente muito menor que a resistência à transferência de calor na liga fundida. O valor do expoente *n* sendo muito próximo a 2 é uma forte evidência que o número de *Biot* é muito próximo a 1, com um perfil parabólico de temperatura do centro da amostra até a superfície em contato com o molde.

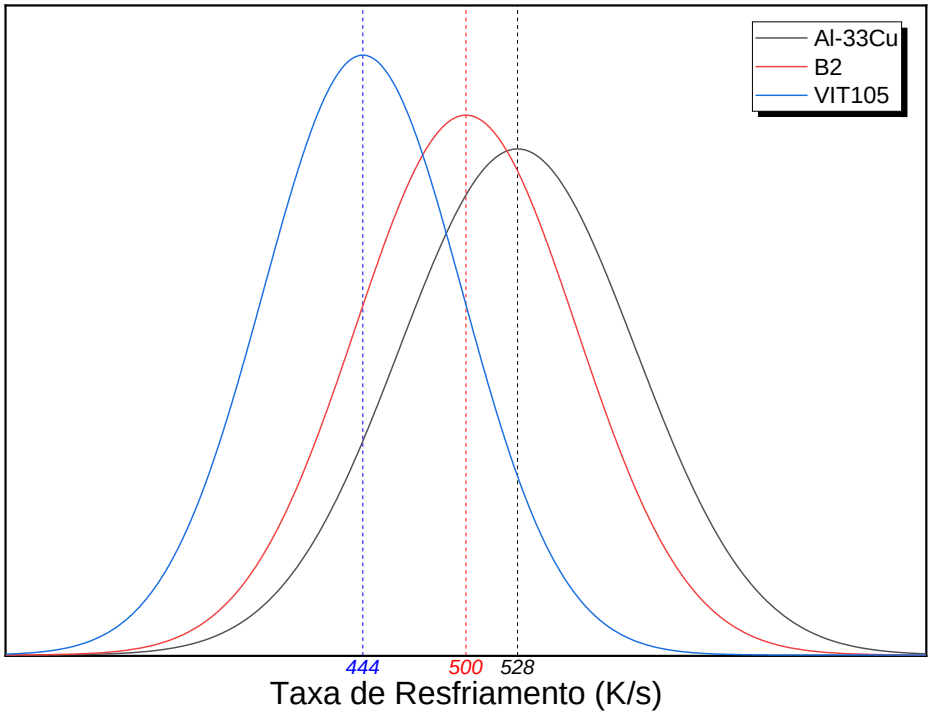
Tabela 20 – Taxas de resfriamento estimadas para as ligas Al-33Cu, B2 e VIT105.

Diâmetro (mm)	Taxas de resfriamento (K/s)		
	Al-33Cu	B2	VIT105
2	4750 ± 952	4500 ± 902	4000 ± 802
3	2111 ± 346	2000 ± 328	1778 ± 292
4	1188 ± 165	1125 ± 156	1000 ± 139
5	760 ± 94	720 ± 89	640 ± 79
6	528 ± 64	500 ± 60	444 ± 54

Fonte: Próprio autor.

Os valores indicam que as correções não resultaram em mudanças significativas das taxas de resfriamento para as diferentes ligas, as taxas de resfriamento estão na mesma ordem de grandeza. A dispersão dos dados fez com que os valores se sobrepusessem em uma extensa faixa, conforme exemplifica a Figura 49.

Figura 49 – Valores das taxas de resfriamento para amostras de 6 mm de diâmetro.



Fonte: Próprio autor.

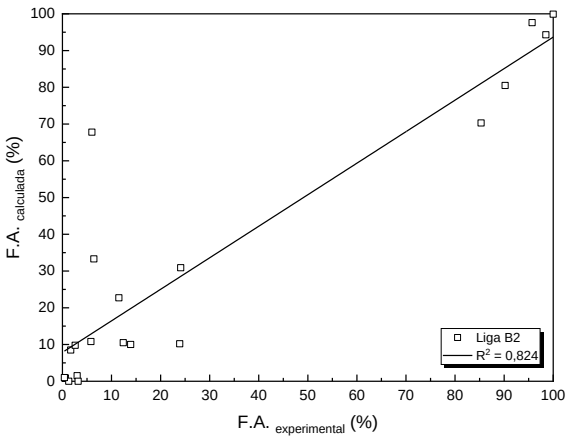
Resultados parciais:

- ✓ A estimativa das taxas de resfriamento através da técnica de medida da distância interlamelar da liga eutética Al-33Cu foi aplicada com sucesso e é comparável aos resultados relatados na literatura;
- ✓ A proximidade do valor do expoente *n* igual a 2 mostra que a extração de calor do molde é muito superior à transferência de calor na liga fundida, resultando em um perfil parabólico de temperatura nas amostras;
- ✓ A correção das taxas de resfriamento para as ligas B2 e VIT105 mostra uma sobreposição de valores corroborando com a afirmação anterior, o resfriamento não é controlado pela composição das amostras, mas pela condução de calor nas paredes do molde de cobre resfriado a água.

4.7 MODELO NUMÉRICO DE QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO AMORFA

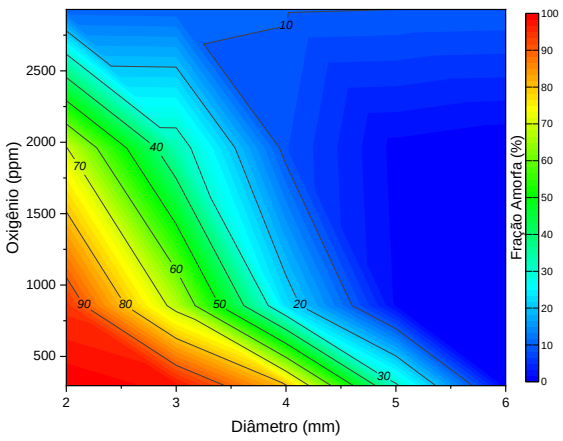
Os valores utilizados para o modelo numérico de quantificação da F.A. da liga B2 estão disponíveis na Tabela 30, do APÊNDICE S. Para a verificação da aderência do modelo numérico com os dados experimentais foi gerada a Figura 50, com o valor de R^2, e a Figura 51, com a curva de nível do modelo.

Figura 50 – Coeficiente de determinação entre os valores experimentais e valores calculados pelo modelo numérico da liga B2



Fonte: Próprio autor.

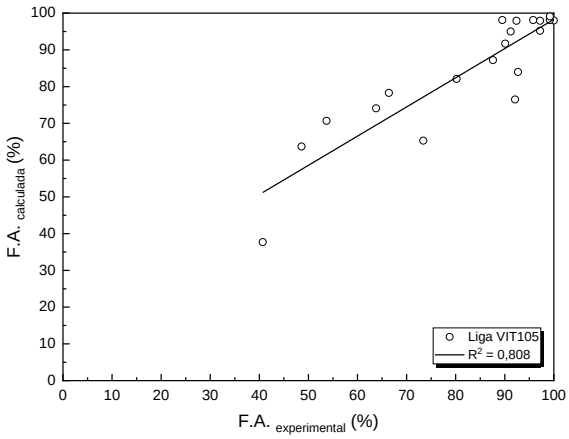
Figura 51 – Curva de nível gerada pelo modelo numérico da liga B2



Fonte: Próprio autor.

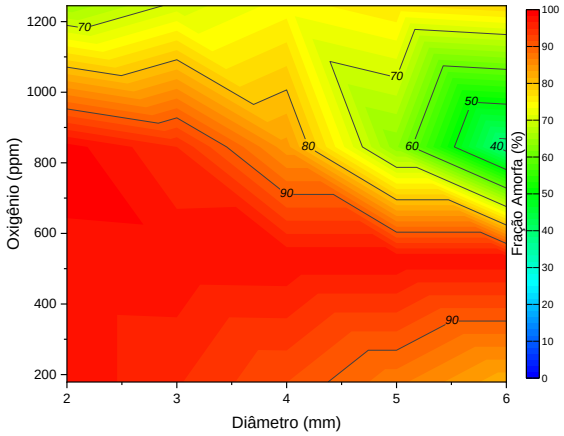
Os valores utilizados para o modelo numérico de quantificação da F.A. da liga VIT105 estão disponíveis na Tabela 31, do APÊNDICE T. Para a verificação da aderência do modelo numérico com os dados experimentais foi gerada a Figura 52, com o valor de R^2, e a Figura 53, com a curva de nível do modelo.

Figura 52 – Coeficiente de determinação entre os valores experimentais e valores calculados pelo modelo numérico da liga VIT105



Fonte: Próprio autor.

Figura 53 – Curva de nível gerada pelo modelo numérico da liga VIT105



Fonte: Próprio autor.

Apesar desse modelo numérico não ser um modelo preditivo propriamente dito, uma vez que é necessária a quantificação da fração cristalina, α, para cada valor da taxa de resfriamento, ele demonstra a validade do método de Ozawa desenvolvido nesta tese para as ligas B2 e VIT105, além de validar os cálculos das taxas de resfriamento para ambas as ligas estudadas. Os valores dos coeficientes de determinação, 0,824 para a liga B2 e 0,808 para a liga VIT105, demonstram não apenas uma boa correlação entre o modelo e os valores experimentais, mas uma reta próxima a 45°. Outra característica muito importante é a similaridade entre a Figura 51 e a Figura 34 b), para a liga B2, e a similaridade da Figura 53 com a Figura 35 b), para a liga VI105. A simplicidade deste modelo é seu aspecto mais forte.

Resultados parciais:

- ✓ O modelo numérico proposto valida a metodologia aplicada nesta tese com base na equação de Ozawa para a estabilidade térmica das ligas além de confirmar as estimativas das taxas de resfriamento das ligas estudadas.

5 CONCLUSÕES

Para atender o objetivo deste trabalho de demonstrar uma nova metodologia para a quantificação e modelamento da estabilidade térmica das ligas B2 e VIT105 foi necessária a execução de diversas etapas seguindo uma ordem lógica. Primeiramente foram identificados e quantificados os parâmetros de processamento que têm influência na concentração final de oxigênio das amostras. Em uma atmosfera de argônio purificada por um *getter* de LiH, a uma pressão absoluta de 170 kPa, a concentração de oxigênio nas amostras aumentou com o aumento da corrente do arco elétrico ou aumento do tempo de fusão. A padronização dos parâmetros de processamento teve um papel fundamental na eliminação de fontes de variabilidade que poderiam inviabilizar a construção do modelo proposto.

Em seguida, este trabalho demonstrou através da quantificação da fração amorfa das amostras estudadas por três técnicas distintas: microscopia ótica (MO), calorimetria exploratório diferencial (DSC) e difração de raios-X (DRX) apresentam resultados similares. Desta forma, foi possível a obtenção dos parâmetros térmicos e da quantificação precisa da fração amorfa das amostras, ambos necessários para a construção do modelo proposto.

Finalmente, foi demonstrado o desenvolvimento das curvas de transformação em aquecimento contínuo (CHT) que refletem de maneira quantitativa a estabilidade térmica das ligas estudadas em diferentes teores de oxigênio. As curvas CHT foram baseadas no método de Ozawa para reações não isotérmicas, uma vez que ficou comprovado que o modelo de Kissinger, mais utilizado na literatura, não era válido para as ligas estudadas. As curvas CHT mostraram uma forte correlação com os valores experimentais obtidos. O efeito da concentração de oxigênio nas ligas foi mais evidente para o início da cristalização e em taxas de aquecimento maiores. No final da transformação de cristalização e em taxas menores de aquecimento não há a evidência de diferenças estatísticas no comportamento das curvas CHT em diferentes concentrações de oxigênio. Diferentemente das curvas CHT disponíveis na literatura, as curvas construídas neste trabalho mostram a presença de um limite cinético para a cristalização e podem ser utilizadas como base para a soldagem de vidros metálicos sem a formação de cristais na zona termicamente afetada.

REFERÊNCIAS

ALIAGA, L. C. R. et al. Topological instability and glass forming ability of Al-Ni-Sm alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. S141–S144, jun. 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.026>. Acesso em: 7 set. 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-1245ASTM International**: Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-1019**: Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Fusion Techniques, 2011a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-3**: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, 2011b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-2890**: Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials by Differential Scanning Calorimetry Using the Kissinger Method, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-1409**: Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by Inert Gas Fusion, 2016a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-698**: Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn / Wall / Ozawa, 2016b.

ASADI KHANOUKI, M. T.; TAVAKOLI, R.; AASHURI, H. On the origin of intermediate temperature brittleness in La-based bulk metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 770, p. 535–539, jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.131>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 5725-2**: Exatidão (veracidade e precisão) dos métodos e dos resultados de medição Parte 2: Método básico para a determinação da repetibilidade e da reprodutibilidade de um método-padrão de medição, 2018.

AUTOMOTIVE INDUSTRY ACTION GROUP. **Measurement Systems Analysis**. 4th. ed. Chrysler Group LLC, Ford Motor Company, General Motors corporation, 2010.

BIAN, Z.; HE, G.; CHEN, G. L. Microstructure and mechanical properties of as-cast Zr52.5Cu17.9Ni14.6 Al10Ti5 bulky glass alloy. **Scripta Materialia**, v. 43, n. 11, p. 1003–1008, 2000. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646200005248>.

BOSSUYT, S. et al. Electrochemical removal of oxygen for processing glass-forming alloys. **Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing**, v. 375–77, p. 240–243, jul. 2004. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509303010864>. Acesso em: 10 set. 2015.

BUREAU INTERNATIONAL DES POIS ET MESURES. **JCGM 100**: Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, 2008. Disponível em: <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>.

CARDINAL, S. et al. Bulk metallic glasses based on precious metals: Thermal treatments and mechanical properties. **Intermetallics**, v. 63, p. 73–79, ago. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2015.04.003>.

CASTELLERO, A. et al. Improvement of the glass-forming ability of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ and $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alloys by electro-deoxidation of the melts. **Scripta Materialia**, v. 55, n. 1, p. 87–90, jul. 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646206002375>. Acesso em: 9 set. 2015.

CHANG, Q. et al. Formation and Mechanical Properties of Bulk Glassy $(Cu_{0.55}Zr_{0.40}Al_{0.05})_{99}RE_1$ (RE=Y, Pr, Tb, Dy, Ho, Er) Alloys. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 47, n. 4, p. 1257–1260, 2006. Disponível em: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/matertrans/47.1257?from=CrossRef>.

CHENG, J.-L. et al. Innovative approach to the design of low-cost Zr-based BMG composites with good glass formation. **Scientific reports**, v. 3, p. 2097, 2013. Disponível em: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3695559&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.

COHEN, M. H.; TURNBULL, D. Composition Requirements for Glass Formation in Metallic and Ionic Systems. **Nature**, v. 189, n. 4759, p. 131–132, jan. 1961. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/189131b0>.

CONNER, R. D.; MAIRE, R. E.; JOHNSON, W. L. Effect of oxygen concentration upon the ductility of amorphous $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$. **Materials Science and Engineering: A**, v. 419, n. 1–2, p. 148–152, mar. 2006. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509305014863>.

COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR. **Bases de Estruturas Cristalinas**. Disponível em: <http://bdec.dotlib.com.br/>. Acesso em: 2 maio. 2019.

COURY, F. G. et al. The effect of oxygen on the microstructural evolution in crystallized Cu–Zr–Al metallic glasses. **Intermetallics**, v. 65, p. 51–55, out. 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096697951530008X>. Acesso em: 15 set. 2015.

DE CAMPOS NETO, N. D. **Influência do oxigênio na formação de fases nas ligas $Zr_{48}Cu_{46.5}Al_4Nb_{1.5}$ e $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ solidificadas rapidamente**. 2018. Universidade de São Paulo, 2018.

DENG, L. et al. Roles of minor rare-earth elements addition in formation and properties of Cu – Zr – Al bulk metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 632, p. 429–434, maio 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815000912>. Acesso em: 7 set. 2015.

DÉO, L. P. et al. Accuracy of a selection criterion for glass forming ability in the Ni–Nb–Zr system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. S23–S28, dez. 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813029356>. Acesso em: 7 set. 2015.

DING, D. et al. Long-Term Thermal Stability of Binary $Cu_{50.3}Zr_{49.7}$ Bulk Metallic Glass. **Chinese Physics Letters**, v. 25, n. 1, p. 306–309, jan. 2008. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0256-307X/25/i=1/a=082?key=crossref.cb644a5470073a8233f2533e2d382792>.

DU, Y. L. L. et al. Structural and mechanical properties of a Cu-based bulk metallic glass with two oxygen levels. **Intermetallics**, v. 30, p. 90–93, nov. 2012. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966979512001112>.

DUWEZ, P.; WILLENS, R. H.; KLEMENT, W. Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 31, n. 6, p. 1136–1137, jun. 1960. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1735777>.

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS. **Statement of Work for Bulk Metallic Glasess for Aerospace Applications**. 2015.

GANESAN, S.; POIRIER, D. R. Densities of Aluminum-Rich Aluminum-Copper Alloys during Solidification. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 18, n. 4, p. 721–723, 1 abr. 1987. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF02649490>.

GARGARELLA, P. et al. Structural evolution in Ti-Cu-Ni metallic glasses during heating. **APL Materials**, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2015.

GEBERT, a.; ECKERT, J.; SCHULTZ, L. Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}$ metallic glass. **Acta Materialia**, v. 46, n. 15, p. 5475–5482, set. 1998. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645498001876>.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition**. McGraw-Hill Education, 2007.

HAN, Z. H. H. et al. Understanding the mechanism for the embrittlement of a monolithic Zr-based bulk metallic glass by oxygen. **Intermetallics**, v. 17, n. 7, p. 553–561, jul. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2009.01.011>.

HE, L. et al. Enhanced thermal stability of $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ metallic glass at temperature range near glass transition by oxygen impurity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 456, n. 1–2, p. 181–186, maio 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838807004586>. Acesso em: 26 ago. 2015.

HE, M. et al. Kinetics and thermal stability of the $Ni_{62}Nb_{38-x}Ta_x$ (x=5, 10, 15, 20 and 25) bulk metallic glasses. **Science China Physics, Mechanics & Astronomy**, v. 60, n. 7, p. 076111, 24 jul. 2017. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s11433-017-9030-4>.

HEMMINGER, W. F.; SARGE, S. M. The baseline construction and its influence on the measurement of heat with differential scanning calorimeters. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, n. 7, p. 1455–1477, jul. 1991. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF01913481>.

HERAEUS. **Heraeus Amloy**. Disponível em: <https://www.heraeus.com/media/media/group/doc_group/products_1/amorphous_metals_1/HERAEUS_AMLOY_Flyer_EN.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2019.

INOUE, A. et al. Mg-Ni-La Amorphous Alloys with a Wide Supercooled Liquid Region. **Materials Transactions of JIM**, v. 30, n. 5, p. 378–381, 1989.

INOUE, A. Recent Progress of Zr-Based Bulk Amorphous Alloys. **Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy**, v. 42, n. 1, p. 1–11, 1996.

INOUE, A.; SHEN, B.; TAKEUCHI, A. Developments and Applications of Bulk Glassy Alloys in Late Transition Metal Base System. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 47, n. 5, p. 1275–1285, 2006. Disponível em: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/matertrans/47.1275?from=CrossRef>.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados**. Rio de Janeiro: Inmetro, 2012.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11357-7**: Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 7: Determination of crystallization kinetics, 2015. .

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Arrhenius equation. In: **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triagle Park, NC: IUPAC, 2008.

JIANG, F. et al. Formation of Zr-based bulk metallic glasses from low purity materials by scandium addition. **Scripta Materialia**, v. 53, n. 5, p. 487–491, set. 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646205002964>. Acesso em: 14 set. 2015.

JUN, H. Z. ming;WANG J. ling;CHEN. Uncertainty evaluation for the determination of nitrogen in steel by inert gas fusion thermal conductivity method. **Metallurgical Analysis**, v. 31, p. 78–80, 2011. Disponível em: <http://journal.yejinfenxi.cn/EN/abstract/article_6968.shtml>.

JURAN, J. M.; GODFREY, A. B. **Juran's Quality Handbook**. 5th. ed. McGraw-Hill Education, 1999.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n. 4, p. 217, out. 1956. Disponível em: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/057/jresv57n4p217_A1b.pdf>.

KÜNDIG, A. A. et al. Influence of Low Oxygen Contents and Alloy Refinement on the Glass Forming Ability of $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 43, n. 12, p. 3206–3210, 2002. Disponível em: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE /matertrans/43.3206?from=CrossRef>.

LAMBERT, F. L. Configurational Entropy Revisited. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 9, p. 1548, set. 2007. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs /10.1021/ed084p1548>.

LECO. **TC400-Series Nitrogen/Oxygen Determinator**. Disponível em: <http://www.leco.co.kr/Product/Catalog/Inorganic/NOH/TC400 209-165.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2017.

LEE, M. K. et al. Oxygen impurity and its alloying effect in sputter-coatings of Zr-based metallic glass alloy for a brazing filler metal. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 1–2, p. 159–168, nov. 2014. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com /retrieve/pii/S0254058414004519>.

LI, H. F.; ZHENG, Y. F. Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 36, p. 1–20, maio 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1742706116301520>.

LIN, X. H.; JOHNSON, W. L.; RHIM, W. K. Effect of Oxygen Impurity on Crystallization of an Undercooled Bulk Glass Forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al Alloy. **Materials Transactions, JIM**, v. 38, n. 5, p. 473–477, 1997. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp /article/matertrans1989/38/5/38_5_473/_article>.

LIQUIDMETAL. **Amorphous alloys**. Disponível em: <www.liquidmetal.com>. 2019.

LIU, C. T. T.; CHISHOLM, M. F. F.; MILLER, M. K. K. Oxygen impurity and microalloying effect in a Zr-based bulk metallic glass alloy. **Intermetallics**, v. 10, n. 11–12, p. 1105–1112, nov. 2002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com /science/article/pii/S0966979502001310>. Acesso em: 14 set. 2015.

LOUZGUINE, D. V.; INOUE, A. Evaluation of the thermal stability of a $Cu_{60}Hf_{25}Ti_{15}$ metallic glass. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 14, p. 2561–2562, 30 set. 2002a. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1509466>.

LOUZGUINE, D. V.; INOUE, A. Comparison of the long-term thermal stability of various metallic glasses under continuous heating. **Scripta Materialia**, v. 47, n. 12, p. 887–891, dez. 2002b. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve /pii/S1359646202002683>.

LU, Z. P. et al. Oxygen effects on plastic deformation of a Zr-based bulk metallic glass. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 1, p. 011915, 2008. Disponível em: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/92/1/10.1063/1.2828981>.

LUO, J. et al. Effects of Yttrium and Erbium Additions on Glass-Forming Ability and Mechanical Properties of Bulk Glassy Zr–Al–Ni–Cu Alloys. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 47, n. 2, p. 450–453, 2006. Disponível em: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/matertrans/47.450?from=CrossRef>.

MANDELKERN, L. **Crystallization of Polymers: Volume 2, Kinetics and Mechanisms**. Cambridge University Press, 2004.

MATERION. **Vit105 Round**: **Certificado de análise**, 2016. .

MATERION. **Bulk Metallic Glass**. Disponível em: <https://materion.com/-/media/files/pdfs/beryllium/materion-bulk-metallic-glass-data-sheet.pdf>. Acesso em: 7 fev. 2017.

MATTERN, N. Structure formation in liquid and amorphous metallic alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 18–21, p. 1723–1731, jun. 2007. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309307002049>.

MENDES, M. A. B. **Aplicação e avaliação de critérios semi-empíricos para o desenvolvimento de novas ligas vítreas do sistema Ti-Cu-Ni**. Universidade Federal de São Carlos, 2013.

MILLER, J. N. Using the Grubbs and Cochran tests to identify outliers. **Analytical Methods**, v. 7, n. 19, p. 7948–7950, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5AY90053K>.

MILLER, M. K.; LIAW, P. **Bulk Metallic Glasses: An Overview**. Springer Science & Business Media, 2007.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8th. ed. Wiley, 2012.

MOTYKA, M. et al. Bulk Amorphous, Nano-Crystalline and Nano-Quasicrystalline Alloys IV. Kinetics and Thermodynamics of Bulk Glass Formation in a $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ Alloy. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 43, n. 8, p. 1907–1912, 2002. Disponível em: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/matertrans/43.1907?from=CrossRef>.

MURTY, B. .; HONO, K. Nanoquasicrystallization of Zr-based metallic glasses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 312, n. 1–2, p. 253–261, ago. 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150930001861X>. Acesso em: 15 set. 2015.

MURTY, B. S. et al. Direct evidence for oxygen stabilization of icosahedral phase during crystallization of $Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$ metallic glass. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 1, p. 55, 2000a. Disponível em: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0002836498&partnerID=tZOtx3y1>.

MURTY, B. S. et al. Influence of oxygen on the crystallization behavior of $Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$ and $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ metallic glasses. **Acta Materialia**, v. 48, n. 15, p. 3985–3996, 2000b.

NIST. **Standard Reference Material**. Disponível em: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/676A.pdf>. Acesso em: 2 maio. 2019.

OUYANG, L. . et al. Devitrification of Zr-Ni-Al-Cu-Ti(Nb,Ta) glassy alloys. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 9, p. 1345–1350, jul. 2004. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540804000583>.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, nov. 1965. Disponível em: <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>.

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, n. 3, p. 150–158, mar. 1971. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386171900413>.

PANALYTICAL. X'Pert High Score Plus. v. Version 3., PANalytical B.V., 2009.

PARK, J. M. et al. Effect of Y addition on thermal stability and the glass forming ability in Fe–Nb–B–Si bulk glassy alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 435–436, p. 425–428, nov. 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509306014602>. Acesso em: 7 set. 2015.

PAULY, S. et al. Transformation-mediated ductility in CuZr-based bulk metallic glasses. **Nature Materials**, v. 9, n. 6, p. 473–477, 16 jun. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2767>.

PEKER, A.; JOHNSON, W. L. A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 17, p. 2342–2344, 25 out. 1993. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.110520>.

PEREIRA, F. S. **Desenvolvimento de um processo para a produçao de peças metálicas vítreas**. 2009. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-11082009-193212/>.

PEREIRA, F. S. **Análise dos sistemas de medição para não replicáveis - Ensaios de tração uniaxial em materiais metálicos**. 2012. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

QIU, F. et al. Effect of oxygen content on the microstructure, compression properties and work-hardening behaviors of ZrCuAlNi glassy composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 580, p. 13–20, set. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2013.05.037>.

RAMANJANEYULU, P. S. et al. Estimation of uncertainty in the determination of nitrogen and oxygen in U(Al, Si)3. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 18, n. 6, p. 525–531, 15 dez. 2013. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00769-013-1013-8>.

RASHIDI, R.; MALEKAN, M.; GHOLAMIPOUR, R. Crystallization kinetics of $Cu_{47}Zr_{47}Al_6$ and $(Cu_{47}Zr_{47}Al_6)_{99}Sn_1$ bulk metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 498, n. July, p. 272–280, out. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.06.042>.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889869006558>.

RULAND, W. X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. **Acta Crystallographica**, v. 14, n. 11, p. 1180–1185, 10 nov. 1961. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X61003429>.

SANTA MARIA, F. H. **Análise térmica da influência do oxigênio na amorfização de ligas baseadas em Cu-Zr**. 2018. Universidade de São Paulo, 2018.

SCUDINO, S. et al. Influence of oxygen on the devitrification of Zr–Ti–Nb–Cu–Ni–Al metallic glasses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 449–451, p. 493–496, mar. 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509306015528>. Acesso em: 15 set. 2015.

SIEGRIST, M. E.; SIEGFRIED, M.; LÖFFLER, J. F. High-purity amorphous $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ powders via mechanical amorphization of crystalline pre-alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 418, n. 1–2, p. 236–240, fev. 2006. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509305014437>.

SRIVASTAVA, R. M. et al. Cooling Rate Evaluation for Bulk Amorphous Alloys from Eutectic Microstructures in Casting Processes. **Materials Transactions**, v. 43, n. 7, p. 1670–1675, 2002.

SURYANARAYANA, C. Rapid Solidification Processing. In: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. New York, NY: Elsevier, 2002. p. 1–10.

SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk Metallic Glasses**. CRC Press, 2010.

SYRYANARAYANA, C. et al. **Bulk Metallic Glasses**. CRC Press, 2011. v. 58

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE. **The interactive Elligham diagram**. Disponível em: <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php>. Acesso em: 18 jan. 2019.

WALL, J. J. et al. Heterogeneous nucleation in a glass-forming alloy. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 24, p. 24–27, 2008a.

WALL, J. J. et al. Synchrotron X-ray scattering investigations of oxygen-induced nucleation in a Zr-based glass-forming alloy. **Scripta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 293–295, ago. 2009. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646209002747>. Acesso em: 10 set. 2015.

WALL, J. J. J. et al. Processing $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$ metallic glass containing high levels of oxygen by microalloying with erbium. **Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing**, v. 472, n. 1–2, p. 125–129, jan. 2008b. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509307006387>. Acesso em: 14 set. 2015.

WANG, G. et al. Microstructure and crystallization mechanism of Ti-based bulk metallic glass by electron beam welding. **Journal of Manufacturing Processes**, v. 32, p. 93–99, abr. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.01.027>.

WANG, J. G. et al. Buckling of metallic glass bars. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 387, p. 1–5, 2014. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309313006376>.

WANG, Y. X. et al. Glass formation enhanced by oxygen in binary Zr–Cu system. **Scripta Materialia**, v. 62, n. 9, p. 682–685, maio 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.01.023>.

WEINBERG, M. C. Glass-forming ability and glass stability in simple systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 167, n. 1–2, p. 81–88, jan. 1994. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309394903700>.

WU, F. F. et al. Bulk metallic glass composite with good tensile ductility, high strength and large elastic strain limit. **Scientific reports**, v. 4, p. 5302, 2014. Disponível em: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=4058877&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.

WU, F. F. et al. ZrCu-based bulk metallic glass composites with large strain-hardening capability. **Materials Science and Engineering: A**, v. 636, p. 502–506, 2015. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509315004256>.

XI, X. K. et al. Glass-forming Mg-Cu-Re (RE = Gd, Pr, Nd, Tb, Y, and Dy) alloys with strong oxygen resistance in manufacturability. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 344, n. 3, p. 105–109, 2004.

XIA, L. et al. Evaluation of the thermal stability of Nd60Al20Co20 bulk metallic glass. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 11, p. 111903, 12 mar. 2007. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2713179>.

XIE, Z. et al. Effects of rare-earth elements on the glass-forming ability and mechanical properties of $Cu_{46}Zr_{47-x}$ Al_7M_x (M = Ce, Pr, Tb, and Gd) bulk metallic glasses. **Rare Metals**, v. 29, n. 5, p. 444–450, out. 2010. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12598-010-0147-7>.

XU, J.; MA, E. Damage-tolerant Zr–Cu–Al-based bulk metallic glasses with record-breaking fracture toughness. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 14, p. 1489–1499, 28 jul. 2014. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0884291414001605/type/journal_article>.

YAMASAKI, T. et al. Viscosity Measurements of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ and $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ Supercooled Liquid Alloys by Using a Penetration Viscometer. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 46, n. 12, p. 2746–2750, 2005. Disponível em: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/matertrans/46.2746?from=CrossRef>.

YAN, M. et al. Enhanced glass-forming ability of a Zr-based bulk metallic glass with yttrium doping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 28–29, p. 3109–3112, ago. 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309306005795>. Acesso em: 9 set. 2015.

YAN, M.; ZOU, J.; SHEN, J. Effect of over-doped yttrium on the microstructure, mechanical properties and thermal properties of a Zr-based metallic glass. **Acta Materialia**, v. 54, n. 13, p. 3627–3635, ago. 2006. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645406002710>. Acesso em: 9 set. 2015.

YANG, G. N. et al. A study of cooling process in bulk metallic glasses fabrication. **AIP Advances**, v. 5, n. 11, p. 117111, nov. 2015. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4935440>.

YANG, X. Y. et al. Influence of oxygen on the structure and devitrification pathways in $Zr_{66.7}Ni_{33.3}$ and $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ amorphous systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1–2, p. 914–919, set. 2009. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838809010469>.

YOKOYAMA, Y.; FUKAURA, K.; INOUE, A. Formation and mechanical properties of Zr-Cu-Al bulk glassy alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375–377, p. 427–431, jul. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.268>. Acesso em: 10 set. 2015.

ZHAO, S. F. et al. A Centimeter-Sized Quaternary Ti-Zr-Be-Ag Bulk Metallic Glass. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 1–5, 2014. Disponível em: <http://www.hindawi.com/journals/amse/2014/192187/>.

ZHU, S. L.; WANG, X. M.; INOUE, A. Glass-forming ability and mechanical properties of Ti-based bulk glassy alloys with large diameters of up to 1 cm. **Intermetallics**, v. 16, p. 1031–1035, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979508001209>.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Dados de calibração da curva de baixo teor de oxigênio

Tabela 21 – Valor obtidos na calibração da curva de baixo teor de oxigênio

Padrão	μ (ppm)	x_i (ppm)	*t* calculado	Valor-*p*
502-197	10	9.1	0.68	0.51
502-197	10	16.0	1.17	0.27
502-197	10	12.3	0.18	0.86
502-197	10	9.3	0.65	0.53
502-197	10	9.0	0.73	0.49
502-197	10	11.3	0.10	0.92
502-197	10	20.1*	2.29	0.05
502-197	10	9.9	0.48	0.64
502-197	10	8.7	0.80	0.44
502-197	10	10.9	0.20	0.85
502-198L	38	25.0	0.71	0.50
502-198L	38	36.1	0.42	0.68
502-198L	38	16.9	1.53	0.16
502-198L	38	43.0	1.13	0.29
502-198L	38	23.8	0.83	0.43
502-198L	38	43.5	1.18	0.27
502-198L	38	42.6	1.09	0.31
502-198L	38	38.1	0.63	0.55
502-198L	38	23.4	0.87	0.41
502-198L	38	26.9	0.51	0.62
501-644	82	79.8	0.57	0.59
501-644	82	81.3	0.07	0.94
501-644	82	81.9	0.12	0.91
501-644	82	78.8	0.86	0.41
501-644	82	83.5	0.61	0.56
501-644	82	74.3*	2.28	0.05
501-644	82	83.8	0.71	0.49
501-644	82	84.0	0.77	0.46
501-644	82	83.9	0.73	0.48
501-644	82	84.2	0.84	0.42

Fonte: Próprio autor.

* Valor discrepante; G.L = 9 e α = 0,05, valor *t* = 2,26; G.L = 9 e α = 0,01, valor *t* = 3,25.

APÊNDICE B – Dados de calibração da curva de médio teor de oxigênio

Tabela 22 – Valor obtidos na calibração da curva de médio teor de oxigênio

Padrão	μ (ppm)	x_i (ppm)	*t* calculado	Valor-*p*
501-644	82	81.8	0.46	0.66
501-644	82	81.5	0.82	0.43
501-644	82	81.5	0.83	0.43
501-644	82	83.7*	2.66	0.03
501-644	82	82.2	0.34	0.75
501-644	82	81.9	0.21	0.84
501-644	82	81.8	0.32	0.76
501-644	82	82.0	0.09	0.93
501-644	82	81.9	0.28	0.79
501-644	82	82.0	0.00	1.00
501-148	346	344.8	0.16	0.88
501-148	346	347.0	0.14	0.89
501-148	346	335.6	1.40	0.20
501-148	346	356.8	1.46	0.18
501-148	346	334.0	1.62	0.14
501-148	346	341.6	0.60	0.57
501-148	346	347.0	0.14	0.89
501-148	346	348.9	0.40	0.70
501-148	346	348.9	0.39	0.71
501-148	346	355.2	1.25	0.24
501-149	541	540.5	0.17	0.87
501-149	541	545.3*	2.39	0.04
501-149	541	541.1	0.13	0.90
501-149	541	539.8	0.58	0.58
501-149	541	540.7	0.08	0.94
501-149	541	540.1	0.38	0.72
501-149	541	541.5	0.33	0.75
501-149	541	537.8	1.63	0.14
501-149	541	541.0	0.07	0.94
501-149	541	540.7	0.08	0.94

Fonte: Próprio autor.

* Valor discrepante; G.L = 9 e α = 0,05, valor *t* = 2,26; G.L = 9 e α = 0,01, valor *t* = 3,25.

APÊNDICE C – Dados de calibração da curva de alto teor de oxigênio

Tabela 23 – Valor obtidos na calibração da curva de alto teor de oxigênio

Padrão	μ (ppm)	x_i (ppm)	*t* calculado	Valor-*p*
501-148	346	345.0	0.16	0.87
501-148	346	346.9	0.14	0.89
501-148	346	337.6	1.41	0.19
501-148	346	354.7	1.45	0.18
501-148	346	336.4	1.61	0.14
501-148	346	342.4	0.61	0.56
501-148	346	346.8	0.13	0.90
501-148	346	348.4	0.40	0.70
501-148	346	348.3	0.39	0.70
501-148	346	353.5	1.26	0.24
501-149	541	539.2	0.48	0.64
501-149	541	549.2*	2.45	0.04
501-149	541	541.7	0.26	0.80
501-149	541	539.2	0.48	0.64
501-149	541	540.4	0.12	0.90
501-149	541	539.9	0.28	0.79
501-149	541	541.8	0.29	0.78
501-149	541	535.9	1.45	0.18
501-149	541	541.5	0.20	0.85
501-149	541	539.6	0.37	0.72
502-047	1280	1272.9	0.22	0.83
502-047	1280	1287.4	0.20	0.85
502-047	1280	1289.1	0.25	0.81
502-047	1280	1322.7	1.21	0.26
502-047	1280	1286.4	0.17	0.87
502-047	1280	1289.9	0.27	0.79
502-047	1280	1284.2	0.11	0.92
502-047	1280	1299.0	0.53	0.61
502-047	1280	1188.5*	2.64	0.03
502-047	1280	1284.4	0.11	0.91

Fonte: Próprio autor.

* Valor discrepante; G.L = 9 e α = 0,05, valor *t* = 2,26; G.L = 9 e α = 0,01, valor *t* = 3,25.

APÊNDICE D – Dados de Repetitividade e Reprodutibilidade do Sistema de Medição

Tabela 24 – Valor obtidos no estudo de GR&R.

Padrão	Curva de Calibração	Operador	x_i (ppm)
502-198H	Baixo teor de oxigênio	OP-A	53,7
502-198H	Baixo teor de oxigênio	OP-B	53,7
502-198H	Baixo teor de oxigênio	OP-A	65,1
502-198H	Baixo teor de oxigênio	OP-B	105
502-198H	Baixo teor de oxigênio	OP-A	78,1
502-198H	Baixo teor de oxigênio	OP-B	102
502-198H	Baixo teor de oxigênio	OP-C	60,5
502-198H	Baixo teor de oxigênio	OP-C	48,0
502-198H	Baixo teor de oxigênio	OP-C	49,4
501-148	Médio teor de oxigênio	OP-A	337
501-148	Médio teor de oxigênio	OP-B	329
501-148	Médio teor de oxigênio	OP-A	344
501-148	Médio teor de oxigênio	OP-B	354
501-148	Médio teor de oxigênio	OP-A	340
501-148	Médio teor de oxigênio	OP-B	343
501-148	Médio teor de oxigênio	OP-C	333
501-148	Médio teor de oxigênio	OP-C	355
501-148	Médio teor de oxigênio	OP-C	335
501-149	Alto teor de oxigênio	OP-A	537
501-149	Alto teor de oxigênio	OP-B	523
501-149	Alto teor de oxigênio	OP-A	528
501-149	Alto teor de oxigênio	OP-B	542
501-149	Alto teor de oxigênio	OP-A	522
501-149	Alto teor de oxigênio	OP-B	525
501-149	Alto teor de oxigênio	OP-C	536
501-149	Alto teor de oxigênio	OP-C	519
501-149	Alto teor de oxigênio	OP-C	527

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE E – Dados para a determinação dos níveis de oxigênio das ligas

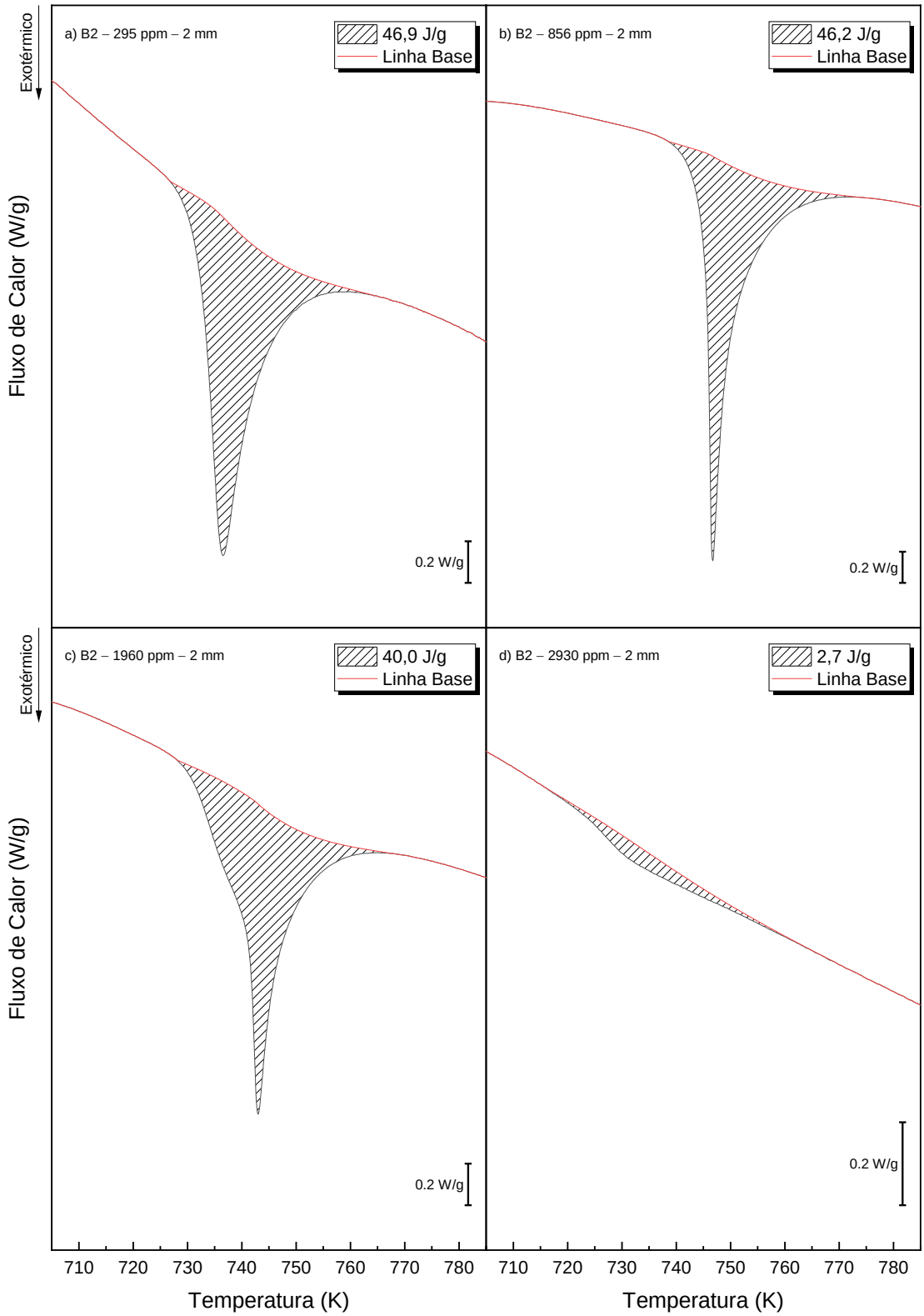
Tabela 25 – Valores obtidos para a determinação dos níveis de oxigênio das ligas.

Liga	Nível	Medidas (ppm)			Média (ppm)	Incerteza-padrão combinada (ppm)
		OP-A	OP-B	OP-C		
B2 $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$	N1	190	201	259	295	23
		295	381	306		
		368	322	329		
	N2	872	860	768	856	38
		617	903	857		
		881	979	967		
	N3	1757	1791	1785	1960	98
		2143	2293	2442		
		1830	1812	1789		
	N4	2914	2832	2888	2930	103
		3056	3078	3008		
		2816	2909	2868		
VIT105 $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$	N1	191	194	191	179	11
		129	154	162		
		171	226	189		
	N2	535	502	511	529	13
		473	571	569		
		497	556	550		
	N3	843	802	794	845	17
		906	881	875		
		798	864	846		
	N4	1286	1322	1312	1245	28
		1215	1188	1303		
		1180	1213	1182		

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE F – Curvas de DSC da liga B2 com 2 mm de diâmetro

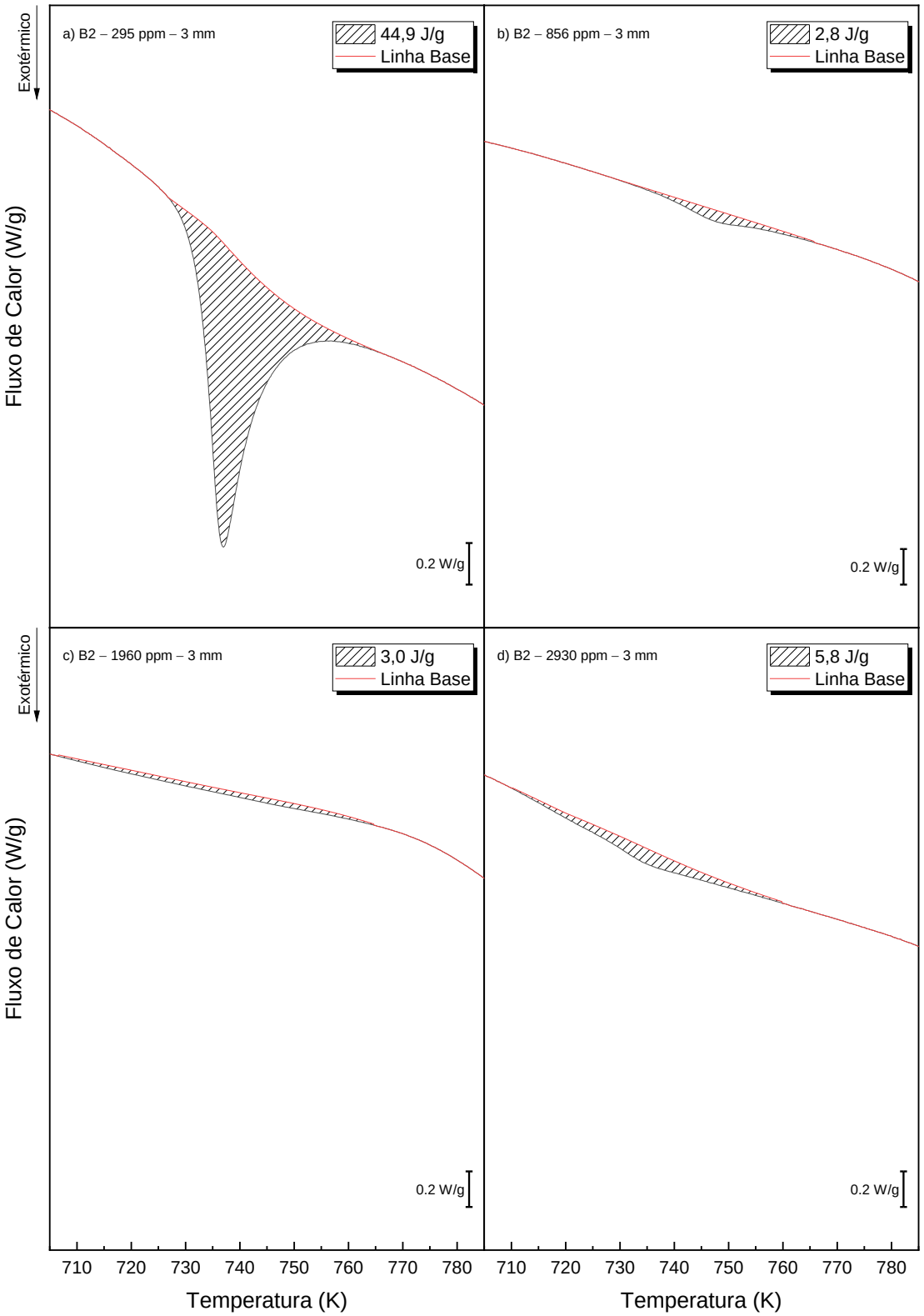
Figura 54 – Entalpia de cristalização da liga B2 com 2 mm de diâmetro;
a) 295 ppm; b) 856 ppm; c) 1960 ppm; d) 2930 ppm



Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE G – Curvas de DSC da liga B2 com 3 mm de diâmetro

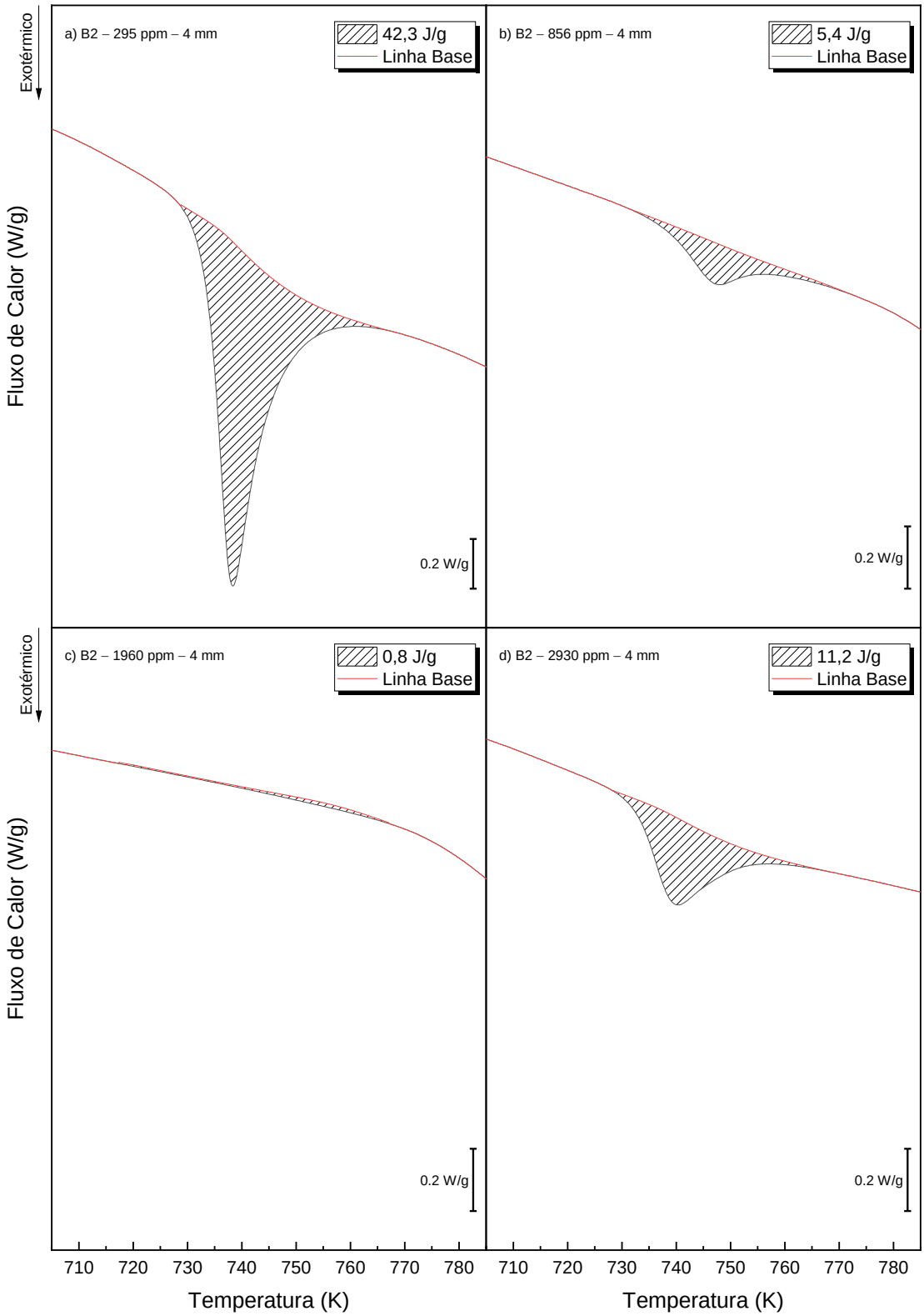
Figura 55 – Entalpia de cristalização da liga B2 com 3 mm de diâmetro;
a) 295 ppm; b) 856 ppm; c) 1960 ppm; d) 2930 ppm



Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE H – Curvas de DSC da liga B2 com 4 mm de diâmetro

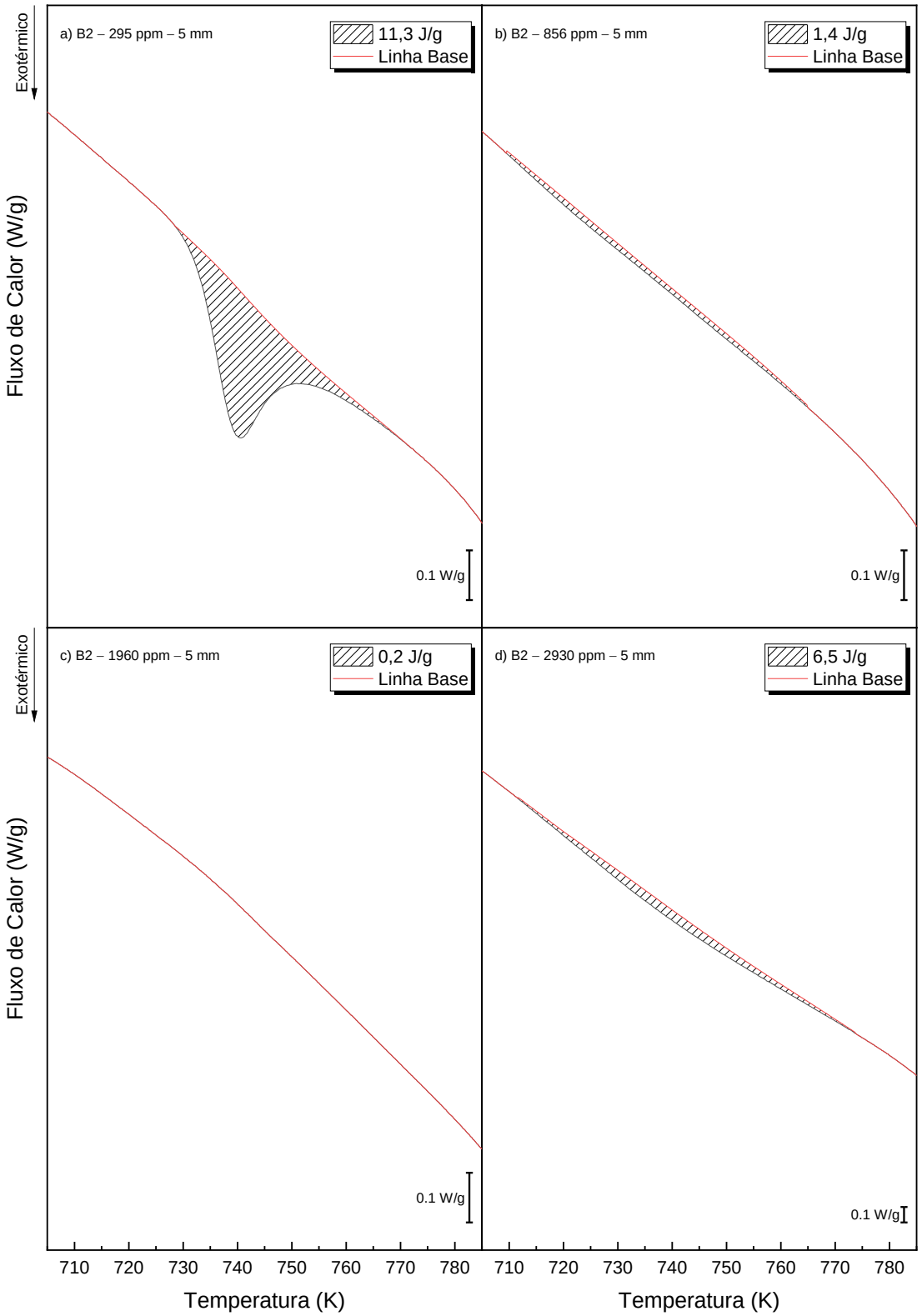
Figura 56 – Entalpia de cristalização da liga B2 com 4 mm de diâmetro;
a) 295 ppm; b) 856 ppm; c) 1960 ppm; d) 2930 ppm



Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE I – Curvas de DSC da liga B2 com 5 mm de diâmetro

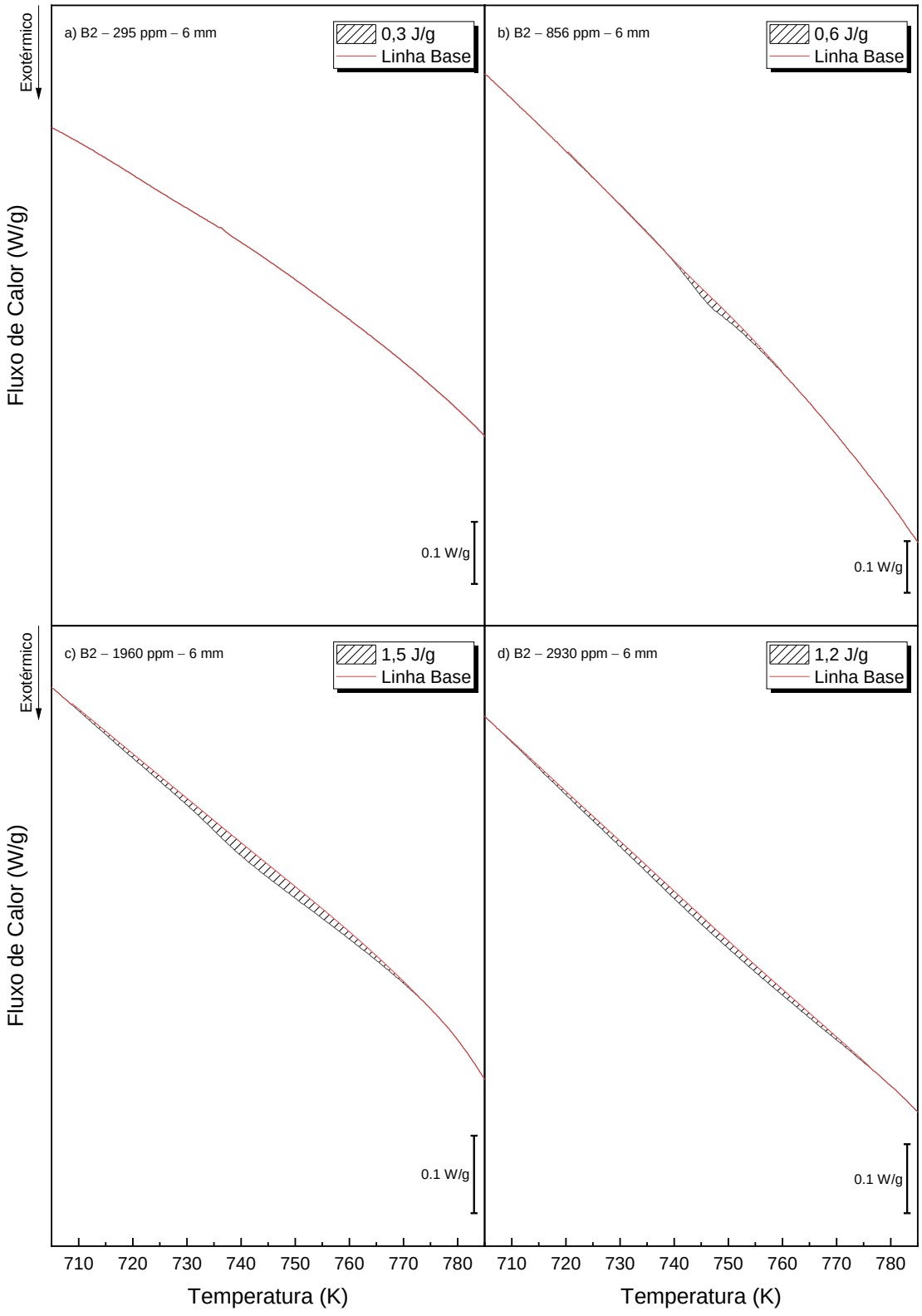
Figura 57 – Entalpia de cristalização da liga B2 com 5 mm de diâmetro;
a) 295 ppm; b) 856 ppm; c) 1960 ppm; d) 2930 ppm



Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE J – Curvas de DSC da liga B2 com 6 mm de diâmetro

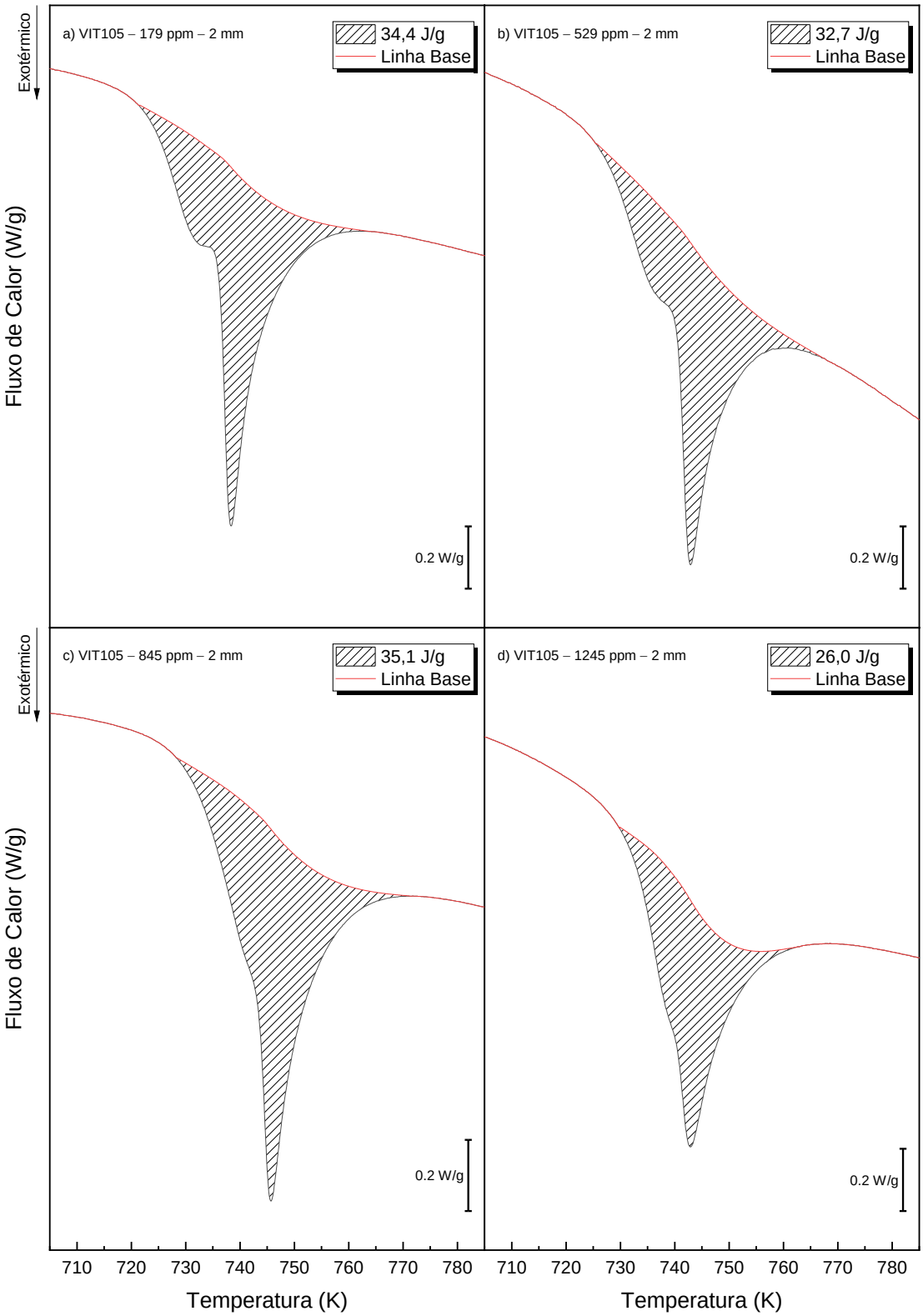
Figura 58 – Entalpia de cristalização da liga B2 com 6 mm de diâmetro;
a) 295 ppm; b) 856 ppm; c) 1960 ppm; d) 2930 ppm



Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE K – Curvas de DSC da liga VIT105 com 2 mm de diâmetro

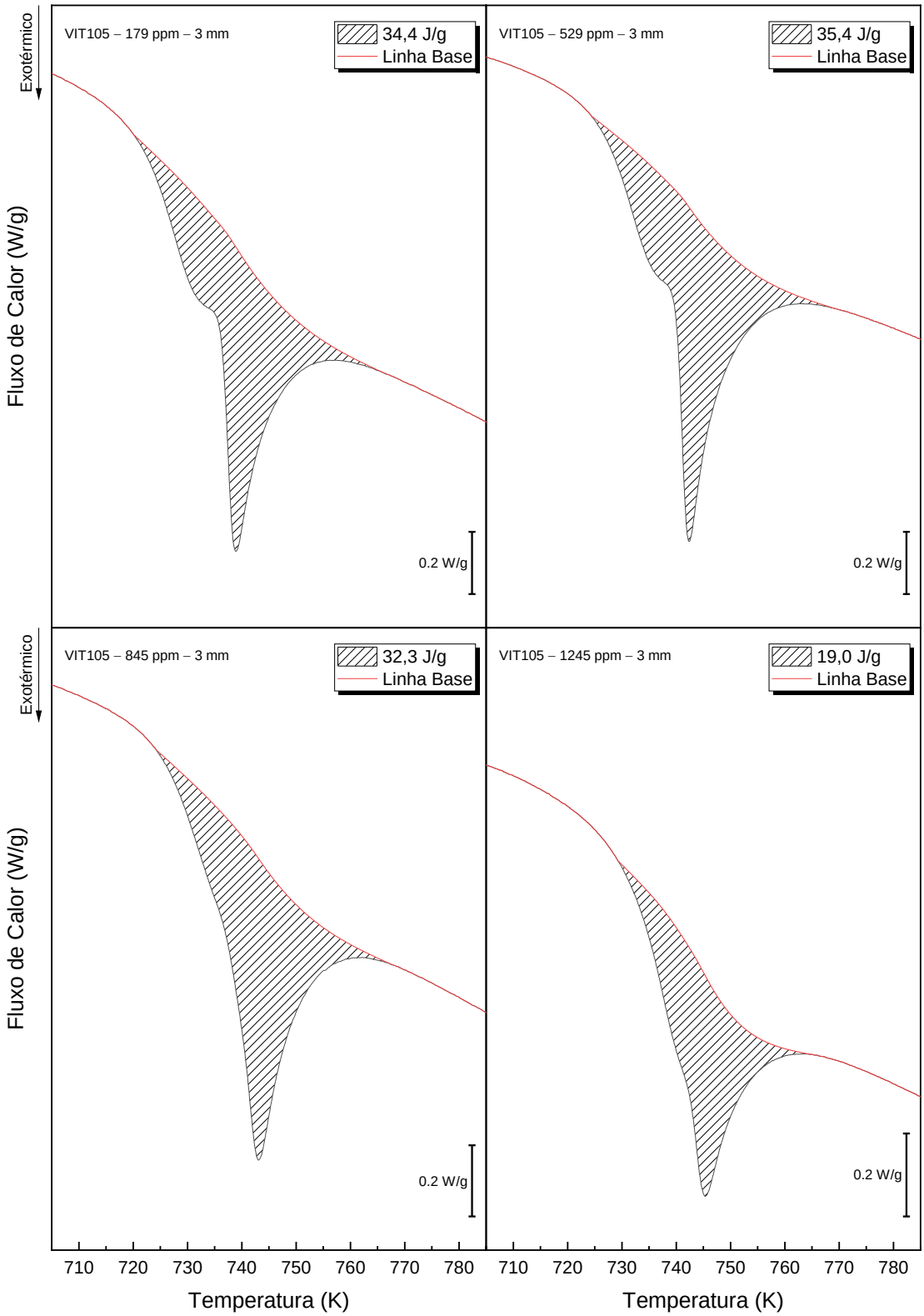
Figura 59 – Entalpia de cristalização da liga VIT105 com 2 mm de diâmetro;
a) 179 ppm; b) 529 ppm; c) 845 ppm; d) 1245 ppm



Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE L – Curvas de DSC da liga VIT105 com 3 mm de diâmetro

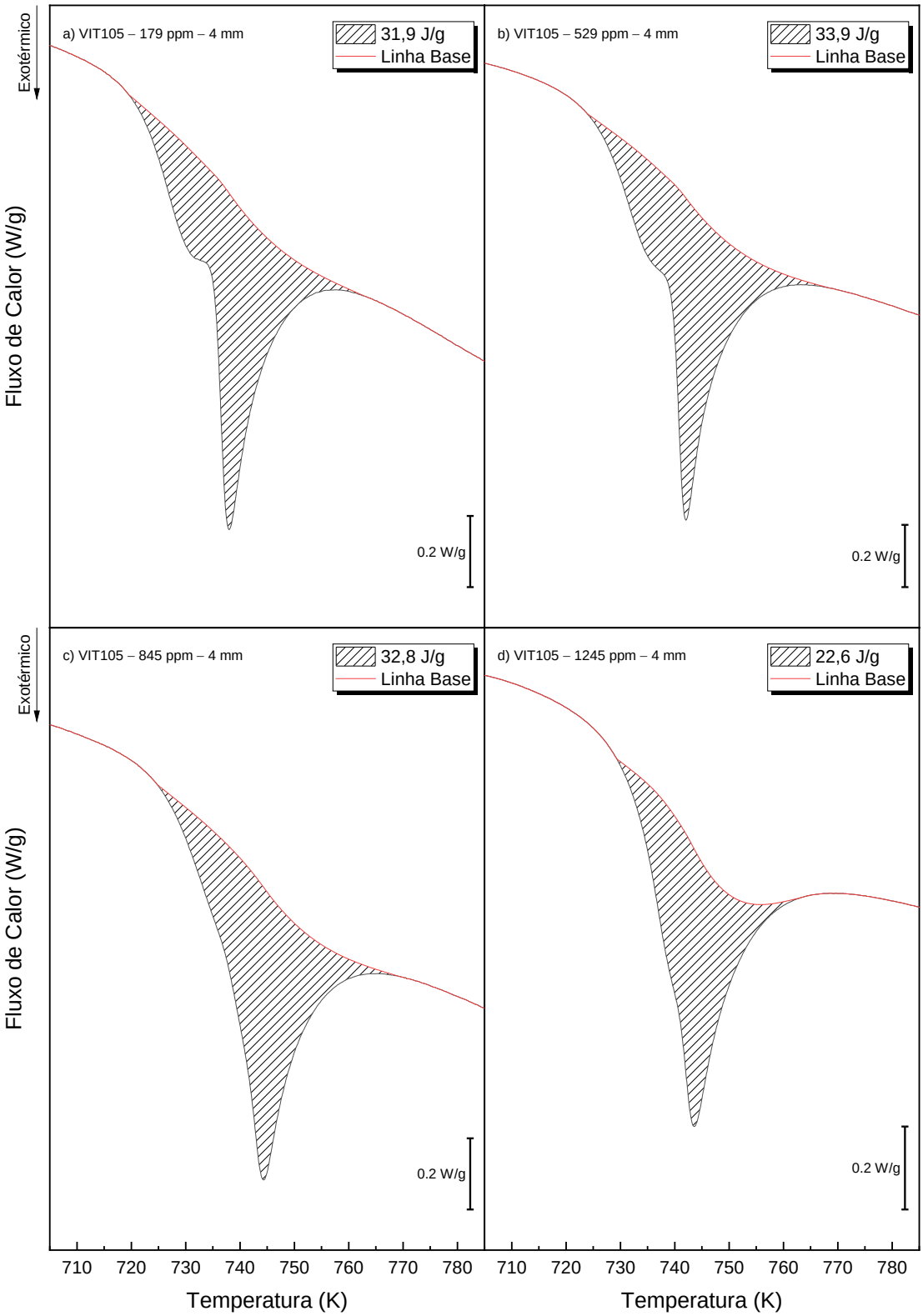
Figura 60 – Entalpia de cristalização da liga VIT105 com 3 mm de diâmetro;
a) 179 ppm; b) 529 ppm; c) 845 ppm; d) 1245 ppm



Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE M – Curvas de DSC da liga VIT105 com 4 mm de diâmetro

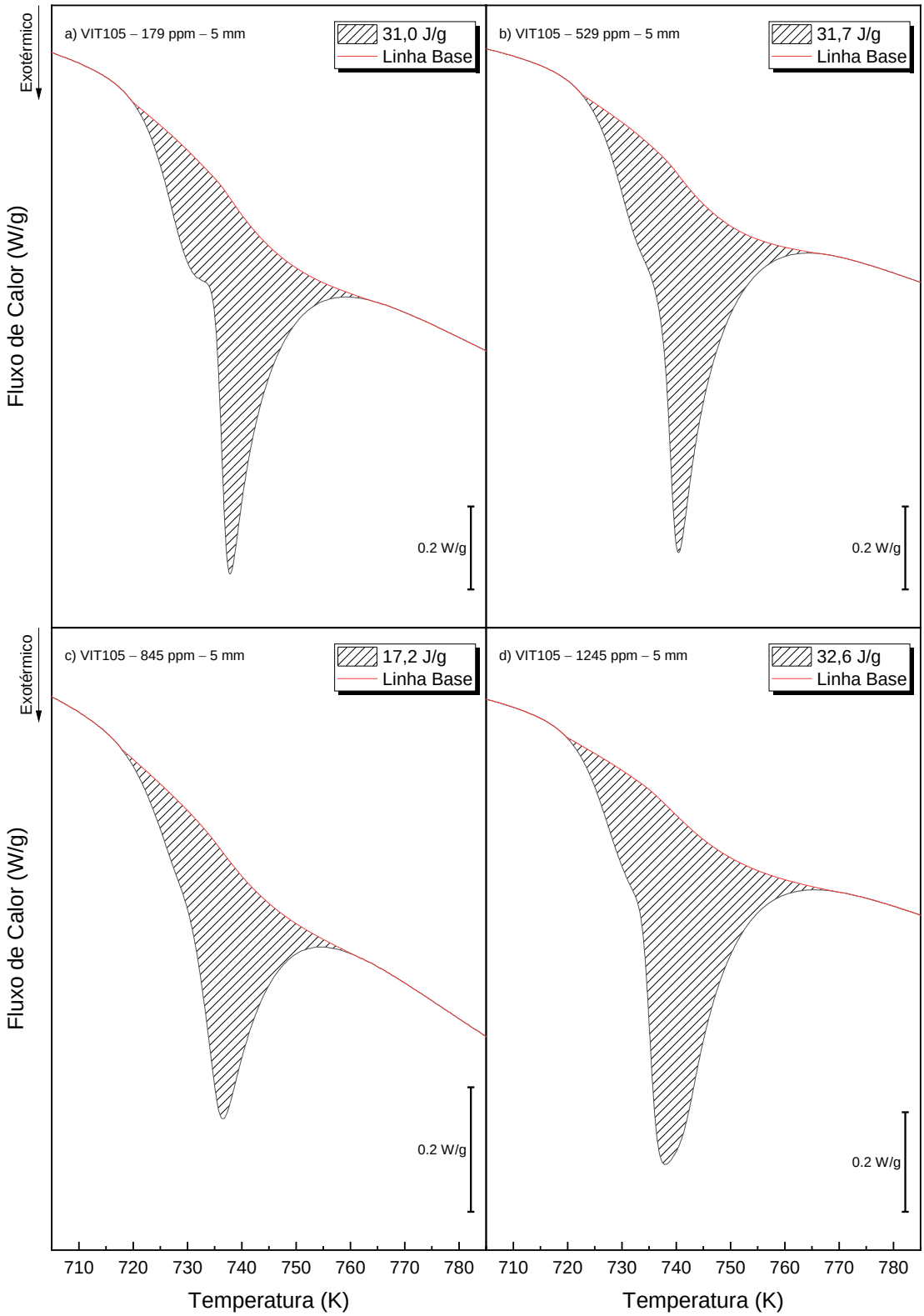
Figura 61 – Entalpia de cristalização da liga VIT105 com 4 mm de diâmetro;
a) 179 ppm; b) 529 ppm; c) 845 ppm; d) 1245 ppm



Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE N – Curvas de DSC da liga VIT105 com 5 mm de diâmetro

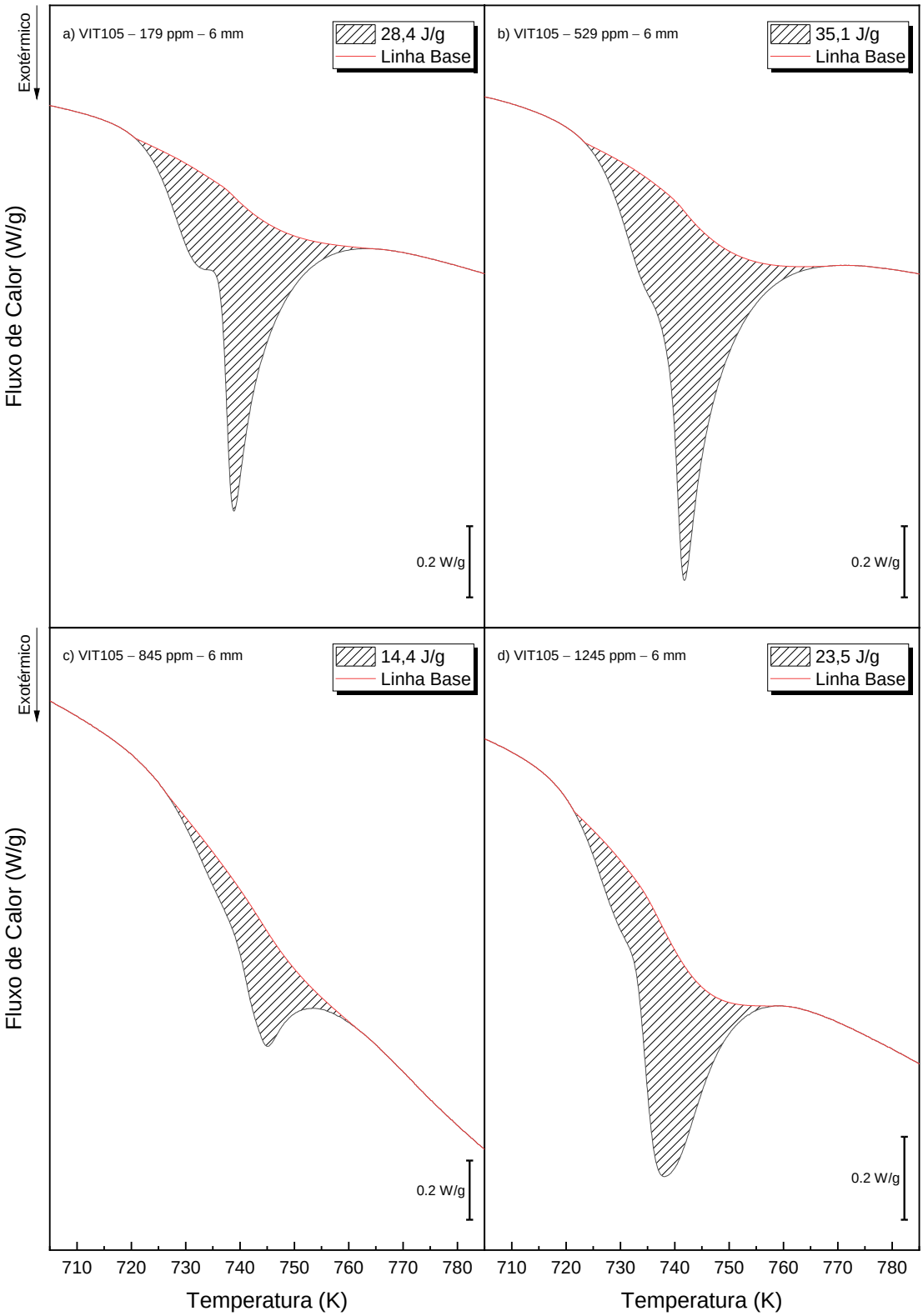
Figura 62 – Entalpia de cristalização da liga VIT105 com 5 mm de diâmetro;
a) 179 ppm; b) 529 ppm; c) 845 ppm; d) 1245 ppm



Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE O – Curvas de DSC da liga VIT105 com 6 mm de diâmetro

Figura 63 – Entalpia de cristalização da liga VIT105 com 6 mm de diâmetro;
a) 179 ppm; b) 529 ppm; c) 845 ppm; d) 1245 ppm



Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE P – Dados de fração amorfa pelas técnicas de MO, DSC, DRX para as ligas B2 e VIT105

Tabela 26 – Valores de fração amorfa por MO, DSC e DRX para a liga B2.

∅ (mm)	Oxigênio (ppm)	Fração amorfa (%)		
		MO[8]	DSC	DRX[6]
2	295	93,7	100,0	100,0
	856	88,4	98,5	99,8
	1960	43,6	85,3	93,0
	2930	21,4	5,8	76,6
3	295	81,1	95,7	99,1
	856	26,7	6,0	43,8
	1960	17,5	6,4	28,4
	2930	20,0	12,4	48,9
4	295	83,7	90,2	96,7
	856	18,3	11,5	41,7
	1960	14,3	1,7	23,0
	2930	16,8	23,9	61,6
5	295	34,3	24,1	75,1
	856	14,1	3,0	58,6
	1960	8,4	0,4	34,1
	2930	6,2	13,9	49,8
6	295	23,4	0,6	20,1
	856	0,0	1,3	39,4
	1960	0,0	3,2	23,5
	2930	0,0	2,6	51,0

Fonte: Próprio autor.

Tabela 27 – Valores de fração amorfa por MO, DSC e DRX para a liga VIT105.

∅ (mm)	Oxigênio (ppm)	Fração amorfa (%)		
		MO[6]	DSC	DRX[6]
2	179	100,0	97,2	100,0
	529	97,2	92,4	100,0
	845	97,8	99,2	100,0
	1245	94,8	73,4	100,0
3	179	97,9	97,2	100,0
	529	97,3	100,0	100,0
	845	96,8	91,2	96,5
	1245	60,8	53,7	89,7
4	179	98,4	90,1	100,0
	529	96,5	95,8	98,0
	845	95,5	92,7	86,1
	1245	57,2	63,8	88,1
5	179	98,5	87,6	98,2
	529	90,2	89,5	98,8
	845	55,5	48,6	37,0
	1245	48,7	92,1	90,3
6	179	83,9	80,2	94,4
	529	86,3	99,2	98,4
	845	37,8	40,7	36,6
	1245	49,4	66,4	91,6

Fonte: Próprio autor.

[8] Adaptado de (DE CAMPOS NETO, 2018).

APÊNDICE Q – Dados para a construção dos gráficos de Kissinger para as ligas B2 e VIT 105

Tabela 28 – Dados experimentais para a construção dos gráficos de Kissinger das ligas B2 e VIT105.

Liga	O_2 (ppm)	β ($K \cdot s^{-1}$)	T_m (K)	$\ln(\beta/T_m^2)$	$10^3/T_m$ (K^{-1})	E_a (kJ/mol)
B2 $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$	295	0,167	730,9	-14,98	1,368	462,2 ± 187
		0,333	733,6	-14,29	1,363	
		0,500	735,2	-13,86	1,360	
		0,667	742,7	-13,62	1,346	
	856	0,167	740,5	-15,00	1,350	581,1 ± 240
		0,333	741,2	-14,30	1,349	
		0,500	744,3	-13,91	1,343	
		0,667	749,4	-13,64	1,334	
	1960	0,167	740,7	-14,98	1,350	339,6 ± 209
		0,333	740,4	-14,28	1,351	
		0,500	744,7	-13,91	1,343	
		0,667	752,0	-13,64	1,330	
	2930	0,167	725,4	-14,96	1,378	343,3 ± 187
		0,333	726,3	-14,31	1,377	
		0,500	728,5	-13,88	1,373	
		0,667	738,6	-13,61	1,354	
VIT105 $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$	179	0,167	730,0	-14,97	1,370	615,1 ± 254
		0,333	733,7	-14,29	1,363	
		0,500	733,2	-13,84	1,364	
		0,667	739,1	-13,60	1,353	
	529	0,167	733,4	-14,98	1,363	501,5 ± 175
		0,333	738,3	-14,31	1,355	
		0,500	738,0	-13,89	1,355	
		0,667	745,2	-13,60	1,342	
	845	0,167	734,4	-14,99	1,362	374,2 ± 244
		0,333	736,4	-14,31	1,358	
		0,500	737,3	-13,73	1,356	
		0,667	747,0	-13,63	1,339	
	1245	0,167	728,3	-14,97	1,373	511,0 ± 134
		0,333	731,5	-14,29	1,367	
		0,500	734,0	-13,89	1,362	
		0,667	739,6	-13,63	1,352	

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE R – Comparação entre os valores experimentais e valores calculados para determinação dos parâmetros da equação de Ozawa para as ligas B2 e VIT105

Tabela 29 – Parâmetros da equação de Ozawa das ligas B2 e VIT105.

Liga	O_2 (ppm)	T (K)	$K_0(T)$ exp.	$K_0(T)$ cal.	m exp.	m cal	R^2
B2 $Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Nb_{1,5}$	295	730	7,2	6,3	0,82	0,53	0,982
		735	3,0	3,3	1,73	1,32	
		740	1,5	1,8	1,84	1,88	
		745	1,0	0,9	2,17	2,30	
	856	740	4,2	3,8	0,66	0,69	0,997
		745	2,3	2,2	1,11	0,92	
		750	1,2	1,3	1,32	1,29	
		755	0,7	0,7	1,62	1,64	
	1960	735	14,9	12,7	0,71	0,74	0,992
		740	5,7	4,3	1,12	0,80	
		745	2,3	2,5	2,24	2,06	
		750	1,3	1,5	2,54	2,72	
	2930	725	13,7	10,6	0,78	0,62	0,993
		730	8,2	6,1	1,65	1,75	
		735	3,7	3,6	2,00	2,08	
		740	1,9	2,1	2,45	2,40	
VIT105 $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$	179	715	11,0	10,4	0,31	0,33	0,979
		720	6,7	7,3	0,38	0,42	
		725	4,9	5,1	0,50	0,50	
		730	3,7	3,6	0,61	0,57	
	529	725	14,4	15,2	0,90	0,55	0,946
		730	11,4	9,9	1,08	0,62	
		735	5,6	6,5	1,22	1,00	
		740	4,4	4,2	1,43	1,29	
	845	735	10,7	9,6	0,89	0,98	0,943
		740	5,5	6,5	1,19	1,11	
		745	4,3	4,4	1,68	1,29	
		750	3,2	3,0	2,07	1,57	
	1245	745	8,1	8,3	1,33	1,40	0,997
		750	6,0	5,9	1,65	1,64	
		755	4,1	4,2	1,97	1,96	
		760	2,9	3,0	2,32	2,33	

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE S – Modelo numérico de quantificação da fração amorfa da liga B2

Tabela 30 – Valores utilizados para o modelo numérico de quantificação da fração amorfa para liga B2.

O_2 (ppm)	$\alpha_{exp.}$	β (K/s)	$\log[-\ln(1-\alpha)]$	$\log(\beta)$	$\alpha_{calc.}$
	0,001	4500	-3,00	3,65	0,001
	0,043	2000	-1,36	3,30	0,024
295	0,098	1125	-0,99	3,05	0,195
	0,759	720	0,15	2,86	0,691
	0,994	500	0,71	2,70	0,991
	0,015	4500	-1,82	3,65	0,057
	0,940	2000	0,45	3,30	0,322
856	0,885	1125	0,34	3,05	0,774
	0,970	720	0,54	2,86	0,985
	0,987	500	0,64	2,70	1,000
	0,147	4500	-0,80	3,65	0,297
	0,936	2000	0,44	3,30	0,667
1960	0,983	1125	0,61	3,05	0,915
	0,996	720	0,74	2,86	0,990
	0,968	500	0,54	2,70	1,000
	0,942	4500	0,45	3,65	0,892
	0,876	2000	0,32	3,30	0,895
2930	0,761	1125	0,16	3,05	0,898
	0,861	720	0,30	2,86	0,900
	0,974	500	0,56	2,70	0,902

Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE T – Modelo numérico de quantificação da fração amorfa da liga VIT105

Tabela 31 – Valores utilizados para o modelo numérico de quantificação da fração amorfa para liga VIT105.

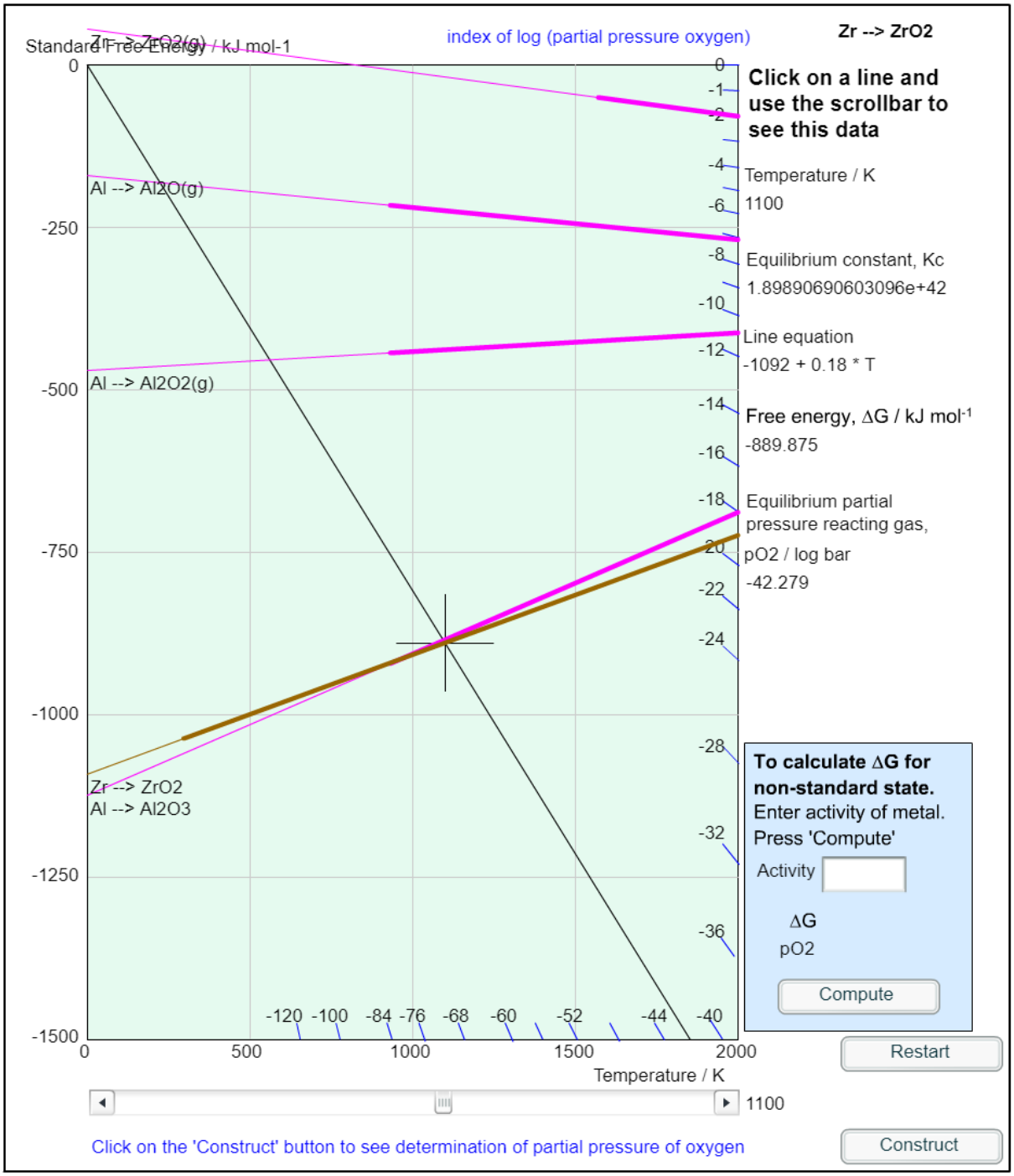
O_2 (ppm)	$\alpha_{exp.}$	β (K/s)	$\log[-\ln(1-\alpha)]$	$\log(\beta)$	$\alpha_{calc.}$
	0,028	4000	-1,55	3,60	0,021
	0,028	1778	-1,55	3,25	0,048
179	0,099	1000	-0,98	3,00	0,083
	0,124	640	-0,88	2,81	0,128
	0,198	444	-0,66	2,65	0,179
	0,076	4000	-1,10	3,60	0,021
	0,001	1778	-3,00	3,25	0,020
529	0,042	1000	-1,37	3,00	0,019
	0,105	640	-0,95	2,81	0,019
	0,008	444	-2,10	2,65	0,019
	0,008	4000	-2,10	3,60	0,009
	0,088	1778	-1,04	3,25	0,050
845	0,073	1000	-1,12	3,00	0,160
	0,514	640	-0,14	2,81	0,362
	0,593	444	-0,05	2,65	0,623
	0,266	4000	-0,51	3,60	0,347
	0,463	1778	-0,21	3,25	0,293
1245	0,362	1000	-0,35	3,00	0,259
	0,079	640	-1,08	2,81	0,235
	0,336	444	-0,39	2,65	0,217

Fonte: Próprio autor.

ANEXOS

ANEXO A – Diagrama de Ellingham da oxidação do Zr e Al.

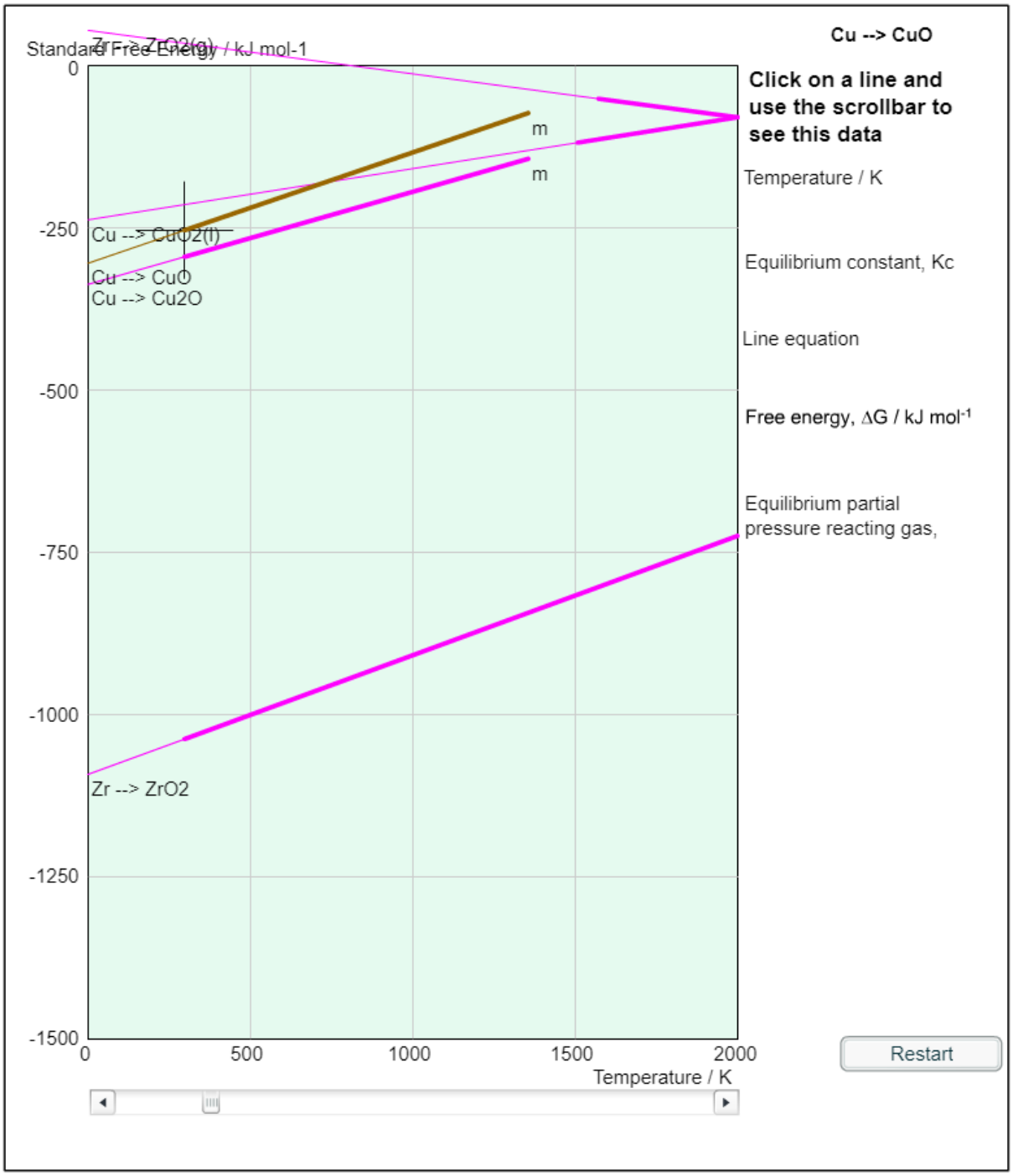
Figura 64 – Diagrama de Ellingham da oxidação do Zr e Al.



Fonte: (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2019)

ANEXO B – Diagrama de Ellingham da oxidação do Zr e Cu.

Figura 65 – Diagrama de Ellingham da oxidação do Zr e Cu.



Fonte: (UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, 2019)

ANEXO C – Certificado de análise do tarugo de VIT105.

Figura 66 – Certificado de análise de produto do tarugo de VIT105.

MATERION

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Customer: The Boeing Company
7755 E. Marginal Way S.
Seattle, WA 98108

Date: June 14, 2016
PO Number: NS245943R1
Sales Order: 516150

Material Description:

Item: 10 2 pcs. Vit105 Round

CHEMICAL COMPOSITION: (%)			MECHANICAL PROPERTIES
Casting No.	SCV1C10037		
Cu	15.5	%	
Ni	11.66	%	
Al	3.64	%	
Ti	3.22	%	
Zr	65.9	Bal.	
O	180	ppm	
C	190	ppm	

ADDITIONAL INFORMATION:

Materion testing for chemistry composition, mechanical and physical properties were tested at our laboratory in Elmore, OH or as necessary, outside laboratories under control of the Elmore Quality Department.
This material was inspected and tested and is conforming as required in accordance with the noted part, specification, drawing and revision. The test methods for these tests are available for review by the buyer.
This is to certify that during the manufacturing, process, examination, testing and packaging, our products do not come in contact with mercury or any of its compounds nor with any mercury-containing devices employing a single boundary or containment.

Douglas Markel

MATERION BRUSH INC.
QUALITY CONTROL

QA96-181-0

Fonte: (MATERION, 2016).