UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

CAMILA AGUIAR TEIXEIRA

Microestrutura e resistência à flexão da liga Vitreloy® 106a com diferentes teores de oxigênio e microadição de ítrio

São Carlos

CAMILA AGUIAR TEIXEIRA

Microestrutura e resistência à flexão da liga Vitreloy® 106a com diferentes teores de oxigênio e microadição de ítrio

Versão corrigida Original na unidade

> Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

> Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

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).

Teixeira, Camila Aguiar T266m Microestrutura e resistência à flexão da liga Vitreloy® 106a com diferentes teores de oxigênio e microadição de ítrio / Camila Aguiar Teixeira; orientador Marcelo Falcão de Oliveira. São Carlos, 2020.

> Dissertação (Mestrado) - 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, 2020.

1. vidros metálicos maciços. 2. oxigênio. 3. ítrio. 4. ensaio de flexão. 5. fratura. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira CAMILA AGUIAR TEIXEIRA.

Título da dissertação: "Microestrutura e resistência à flexão da liga Vitreloy® 106a com diferentes teores de oxigênio e micro adição de ítrio".

Data da defesa: 29/04/2020.

Comissão Julgadora	Resultado
Prof. Associado Marcelo Falcão de Oliveira (Orientador) (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	Aprovada
Prof. Dr. Francisco Gil Coury (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	Aprovada
Prof. Dr. Piter Gargarella (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)	Aprovada

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

Prof. Associado Marcelo Falcão de Oliveira

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

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, João e Gina, e aos meus irmãos, Lucas e Caio, por todo apoio e amor durante essa trajetória.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

À toda a minha família, especialmente aos meus pais, João e Gina, e aos meus irmãos, Caio e Lucas, pelo apoio incondicional em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira por todo suporte, orientação, discussões e paciência, tudo foi fundamental para desenvolvimento desta dissertação de mestrado.

Aos amigos do Laboratório de Solidificação por toda colaboração, discussões e contribuições durante o mestrado. Em especial, aos alunos de mestrado e doutorado, Carolina Soares, Luiz Martins, Felipe Santa Maria e Renan Rocha, pelas contribuições e por sempre estarem dispostos a ensinar e ajudar quando foi preciso. E, aos alunos de iniciação científica, Lucas Pereira e Rafael da Silva, pela dedicação e pela contribuição nas análises, na preparação de amostras e na realização de experimentos.

Aos meus queridos amigos de São Carlos, Salvador e do Canadá, pela amizade e pelo apoio em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Pedro Cunha de Lima, ex-orientador e grande amigo, por todo incentivo e apoio desde a época de iniciação científica e, principalmente, quando optei pela carreira acadêmica.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos – USP, todos os técnicos e servidores, meus sinceros agradecimentos. Em especial, ao Victor Barioto pela ajuda durante todo o mestrado.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela disponibilização da linha XPD e pela ajuda durante a realização de parte dos experimentos desta dissertação.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

TEIXEIRA, C. A. Microestrutura e resistência à flexão da liga Vitreloy® 106a com diferentes teores de oxigênio e microadição de ítrio. 2020, 90 p., Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Os vidros metálicos maciços (VMMs) à base de zircônio se destacam por exibirem elevada tendência à formação vítrea (TFV), alta estabilidade térmica e excelentes propriedades mecânicas. No entanto, a contaminação por oxigênio afeta de maneira significativa tanto sua TFV quanto suas propriedades mecânicas. A presença de oxigênio favorece o mecanismo de cristalização e, quando em solução na matriz, causa fragilização da mesma. A presente dissertação de mestrado avaliou a influência de diferentes teores de oxigênio, 150 a 2000 ppm (parte por milhão em peso), na TFV e propriedades mecânicas, por ensaio de flexão, do VMM Vitreloy® 106a (Vit 106a). Além disso, com o objetivo de reduzir os efeitos negativos do oxigênio, estudou-se influência da adição de ítrio (estequiométrico ao teor de oxigênio de 1000 ppm) na TFV e no comportamento mecânico da Vit 106a quando submetida à flexão. As análises microestruturais revelaram um aumento da fração cristalina com o aumento do teor de oxigênio. O padrão de difração apontou a presença da conhecida fase "big cube" para as amostras com 900, 1000 e 2000 ppm. Ensaios de flexão exibiram uma redução de resistência à fratura e ductilidade, e, para teores maiores que 900 ppm, a deformação plástica foi imperceptível. Análises da superfície de fratura sugerem que a presença de oxigênio desestabiliza o processo de deformação plástica da Vit 106a e os cristais formados, possivelmente contribuem para acelerar o processo de fratura catastrófica. Para a amostra dopada com ítrio, as análises microestruturais e padrão de difração revelaram a formação exclusiva de óxido de ítrio, assim como, uma melhora da TFV da liga. Ensaios de flexão mostraram uma significativa melhora na resistência à fratura e certa deformação plástica. Análises da superfície de fratura sugerem que a adição de ítrio ajudou na estabilização do processo de cisalhamento da banda de principal e o óxido de ítrio parece também atuar como obstáculo para sua propagação.

Palavras-chave: vidros metálicos maciços, oxigênio, ítrio, ensaio de flexão, fratura.

ABSTRACT

TEIXEIRA, C. A. Microstructure and bending resistance of the Vitreloy® 106a with different oxygen contents and microaddition of yttrium. 2020, 90 p., Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

The zirconium-based bulk metallic glasses (BMGs) stand out due to their high glass forming ability (GFA), high thermal stability and excellent mechanical properties. However, oxygen contamination can significantly affect their GFA and mechanical properties. Oxygen presence can favor the crystallization mechanism and, when in solution in the amorphous matrix, causes embrittlement. The present work evaluated the influence of different oxygen concentrations, from 150 to 2000 ppm (part per million by weight), on the GFA and mechanical properties, by bending test, of the BMG Vitreloy® 106a (Vit 106a). In addition to that, aiming to reduce the oxygen negative effect, it was studied the addition of yttrium (stoichiometric to the oxygen content - 1000 ppm) on the GFA and mechanical behavior of the Vit 106a when submitted to bending tests. The microstructural analyses of the samples contaminated with different oxygen contents have revealed an increase of crystalline fraction following oxygen increment. The diffraction patterns have shown the presence of the known big cube phase for samples contaminated with 900, 1000 and 2000 ppm of oxygen. Bending tests have shown a fracture resistance and ductility reduction, and, for samples with more than 900 ppm of oxygen, plastic deformation was imperceptible. Fracture surface analyses have suggested that the presence of oxygen destabilize the Vit 106a plastic deformation process and the crystals formed, possibly contribute to accelerate the catastrophic fracture process. For samples with yttrium, microstructural analyses and diffraction pattern have revealed the yttrium oxide exclusive formation, as well as, a GFA enhancement. Bending tests have shown a significative fracture resistance improvement and some plastic deformation. Fracture surface analyses have suggested that yttrium addition aided the shear banding process stabilization and the yttrium oxide appeared also to drag the main shear band propagation.

Keywords: bulk metallic glass, oxygen, yttrium, bending test, fracture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Vidro metálico maciço e respectivos diâmetros máximos juntamente com as datas
que foram reportados24
Figura 2-2: Diagrama tempo-temperatura-transformação (T-T-T) ilustrando a formação de um
vidro25
Figura 2-3: Imagens esquemáticas de dois mecanismos de deformação plástica dos vidros
metálicos: (a) deformação baseada no volume livre e (b) zonas de transformação por
cisalhamento27
Figura 2-4: Micrografía por microscópio eletrônico de varredura que mostra bandas de
cisalhamento em uma fita de Vitreloy 106, feita por melt-spin, que foi flexionada em um
mandril com raio de 1 mm29
Figura 2-5: Relação entre resistência à fratura e módulo elástico comparando vidros metálicos
maciços e metais cristalinos
Figura 2-6: Curvas de diferentes ensaios mecânicos realizados para dois VMM à base de
zircônio: (a) momento normalizado por deformação superficial resultante de ensaio de flexão,
(b) tensão por deformação resultante de ensaio de compressão, (c) tensão por deformação
resultante de ensaio de tração
Figura 2-7: Curvas de tensão compressiva por deslocamento da VMM $Zr_{62}Cu_{15,5}Ni_{12,5}Al_{10}$ com
diferentes teores de oxigênio: High-O (3900 at. ppm) e Low-O (920 at. ppm)
Figura 2-8: Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da liga
Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀ Ni com 2000 at.% de oxigênio submetida a ensaio de flexão35
Figura 2-9: Padrões de DRX (a) onde as curvas 1 e 2 são Zr55Al15Ni10Cu20 e Zr65Al7,5Ni10Cu17,5
de VMMs produzidos com elementos de baixa pureza e em baixo vácuo, respectivamente, e a
curva 3 a liga Zr55Al15Ni10Cu20 com alta pureza e baixo vácuo; (b) liga Zr55Al15Ni10Cu20 dopada
com diferentes teores de ítrio (0,5; 1; 2; 4; 6 at.%)
Figura 2-10: (a) Padrão de difração dos VMMs Zr ₅₁ Cu _{20,7} Ni ₁₂ Al _{16,3} (Zr51) com 3 e 10 mm de
diâmetro, e dopados com ítrio (0,5; 0,75 e 1 % at.) sendo Zr ₅₁ Y _{0.5} , Zr ₅₁ Y _{0.75} e Zr ₅₁ Y ₁ ,
respectivamente, com diâmetro de 10 mm. (b) Ensaio de compressão realizado nas amostras
dopadas e sem o dopante
Figura 2-11: (a) Padrão de difração para amostras de composição nominal
$(Zr_{0,55}Al_{0,10}Ni_{0,05}Cu_{0,30})_{100-5x}(Y_{0,4}O_{0,6})(x = 0; 0,5; 1; 2 \% \text{ at.}), \text{ com diferentes diâmetros, e para}$
comparação o padrão de difração do óxido de zircônio. (b) Ensaio de compressão dos VMMs e

as respectivas frações volumétricas de Y2O3 para as amostras dopadas
Figura 4-1: (a) Representação do forno a arco que foi utilizado para produção das ligas e (b)
local do molde (coquilha) de cobre em que é posicionado
Figura 4-2: Molde (coquilha) de cobre utilizada para confecção das chapas
Figura 4-3: Desenho representativo das dimensões do corpo de prova para ensaio de flexão. 48
Figura 4-4: Imagens da máquina utilizada para o ensaio de flexão sendo (a) sistema de
adaptação instalado e (b) extensômetro acoplado ao sistema
Figura 5-1: Resultado da análise de oxigênio para as amostras com os respectivos erros a partir
de um intervalo de confiança de 95% 49
Figura 5-2: Padrão de difração da Vit 106a contaminado com diferentes teores de oxigênio: 150,
500, 900, 1000 e 2000 ppm 50
Figura 5-3: Micrografias das amostras de Vit 106a contaminadas com: (a) 150, (b) 500, (c) 900,
(d) 1000 e (e) 2000 ppm de oxigênio. As imagens foram obtidas utilizando o detector de BSE
e aceleração do feixe de: 15kV para (a), (b) e (c) e 20kv para (d) e (e)
Figura 5-4: Padrão de difração para amostra de Vit 106a contaminada com 1000 ppm de
oxigênio e dopada com ítrio. Ampliações 1 e 2 destacam os picos detectados
Figura 5-5: Micrografias da amostra Vit 106a - 1000 ppm + Y, utilizando detector BSE com
uma aceleração de feixe de 20kV: (a) região concentrada com Y2O3 e (b) uma menor ampliação
que possibilita a visualização de regiões diferentes concentração de Y_2O_3 . (c) Região da amostra
mapeada por EDS, com aceleração de feixe de 20kV, onde (d) corresponde à concentração de
ítrio e (e) a concentração de oxigênio
Figura 5-6: Fração cristalina e amorfa da Vit 106a, contaminada com 150, 500, 900, 1000 (com
e sem ítrio) e 2000 ppm de oxigênio, com respectivos erros para de um intervalo de confiança
de 90%
Figura 5-7: Curva de Tensão por Deslocamento resultante dos ensaios de flexão realizados: (a)
nos corpos de prova de Vit 106a contaminados com 150, 500, 900, 1000 e 2000 ppm de
oxigênio; (b) no corpo de prova de Vit 106a com 150 ppm que apresentou junta fria, como
destacado na imagem de MEV (obtida utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de
15kV)
Figura 5-8: Gráfico de barras da média de tensão máxima e seu respectivo desvio padrão,
obtidos durante o ensaio de flexão para as amostras com: 150, 500, 900, 1000 e 2000 ppm de
oxigênio
Figura 5-9: Gráfico de barras da média de módulo elástico e seu respectivo desvio padrão.

Figura 5-10: Superfície de fratura da Vit 106a – 150 ppm destacando: (a) a estrutura de *dimples*, região da etapa final da propagação da fratura e (b) o padrão de veios, região da etapa inicial da propagação da fratura. As imagens foram obtidas utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 15kV......61 Figura 5-11: Superfície de fratura da Vit 106a - 500 ppm observando a estrutura de *dimples*, Figura 5-12: Superfície de fratura das amostras: (a) Vit 106a – 900 ppm observando a estrutura de dimples na matriz, cristais fraturados dentro do dimple, assim como um cristal de morfologia dendrítica; (b) Vit 106a - 1000 ppm observando a estrutura de dimples na matriz, cristais fraturados dentro do dimple, destacado na ampliação (c), assim como um cristal de morfologia dendrítica. (d) Vit 106a – 2000 ppm notando a elevada concentração de cristais fraturados. As imagens foram obtidas utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de: 15kV para (a), (b) e (c) e 20kv para (d)......63 Figura 5-13: Superfície dos CPs de Vit 106a contaminados com (a) 150 e (b) 500 ppm de oxigênio da região submetida a esforços trativos. Em destaque, pelas setas, as bandas de cisalhamento. As imagens foram obtidas utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de Figura 5-14: Superfície dos CPs de Vit 106a contaminados com: (a) 900, (b) 1000 e (c) 2000 ppm de oxigênio da região submetida a esforços trativos. As imagens foram obtidas utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 10kV......66 Figura 5-15: Início da superfície de fratura observada na região submetida a esforços trativos do CP 150 ppm. A imagem foi obtida utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 10kV. Figura 5-16: Início da superfície de fratura observada na região submetida a esforços trativos do CP 500 ppm. A imagem foi obtida utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 10kV. Figura 5-17: Início da superfície de fratura observada na região submetida a esforços trativos do CP 900 ppm. A imagem foi obtida utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 10kV. Figura 5-18: Região do início da fratura, observando os comportamentos devido as diferentes contaminações por oxigênio: (a) 1000 e (b) 2000 ppm. As imagens foram obtidas utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 10kV.....71

Figura 5-19: Curva de Tensão por Deflexão resultante dos ensaios de flexão. Em destaque,
curvas em vermelho, a amostra de 1000 ppm dopada com ítrio e, curvas pretas, as amostras sem
o dopante com seus respectivos teores de oxigênio73
Figura 5-20: Gráfico comparativo dos resultados do ensaio de flexão, tensão máxima e módulo
elástico, de todas as amostras testadas74
Figura 5-21: Superfície de fratura da Vit 106a – 1000 ppm + Y destacando (a) uma partícula de
óxido de ítrio, fraturado, embebido na matriz amorfa, e (b) superfície do CP indicando a
nucleação de várias bandas de cisalhamento. As imagens foram obtidas utilizando o detector de
SE e aceleração do feixe de 20kV75
Figura 5-22: Fractografia da região submetida a esforços trativos destacando a região lisa e zona
de transição, sendo possível observa um pouco de estrias. A imagem foi obtida utilizando o
detector de SE e aceleração do feixe de 10kV76
Figura 5-23: Fractografia da região submetida a esforços trativos observando uma partícula de
óxido de ítrio atuando como obstáculo para a movimentação da banda de cisalhamento
principal, aparentemente sendo fraturado e "arrastado" com a propagação da mesma. A imagem
foi obtida utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 20kV77

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1: Quantidade em	peso de ligas	produzidas e	e número o	de chapas	produzidas	para o	cada
teor de oxigênio e com adiç	ao do dopante	2					45

SUMÁRIO

1	INTRO	DDUÇÃO	21
2	REVIS	ÃO BIBLIOGRÁFICA	23
	2.1	Vidros metálicos maciços	23
	2.2	Tendência à formação vítrea	24
	2.3	Mecanismos de deformação dos vidros metálicos maciços	26
	2.4	Propriedades mecânicas dos vidros metálicos	29
	2.5	Influência do oxigênio em vidros metálicos à base de zircônio	
	2.6	Adição de ítrio nos vidros metálicos à base de zircônio	35
3	OBJET	ΓΙVOS	41
4	МЕТО	DOLOGIA	42
	4.1	Síntese das ligas	
	4.2	Análise de oxigênio	45
	4.3	Difração de raios-x	46
	4.4	Microscopia eletrônica de varredura	46
	4.5	Ensaios de flexão	47
5	RESUI	LTADOS E DISCUSSÃO	49
	5.1	Teores de oxigênio	49
		5.1.1 Influência do oxigênio na microestrutura da Vit 106a	49
		5.1.2 Efeito da micro-adição de ítrio na microestrutura da Vit	106a53
		5.1.3 Quantificação da fração cristalina	55
	5.2	Caracterização Mecânica	56
		5.2.1 Influência do oxigênio no comportamento mecânico da V	'it 106a 56
		5.2.2 Influência da microadição de ítrio no comportamento m	iecânico da
		Vit 106a	72
6	CONC	LUSÃO	78

7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
8	DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA	81
9	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

Os vidros metálicos são materiais não cristalinos, ou seja, não possuem um ordenamento atômico de longo alcance. Essa falta de ordenamento atômico confere aos vidros metálicos propriedades únicas, destacando-se principalmente pelas excelentes propriedades como alta resistência mecânica, grande limite de elasticidade, boa resistência à corrosão, dentre outras (ZHANG, 2012). Devido às suas excelentes propriedades são promissores num vasto campo de aplicação, no entanto, dificuldades na produção (para manter uma elevada taxa de resfriamento ao longo de todo o volume da liga) restringem o seu dimensionamento. Isso limitou a sua utilização à área de microengenharia, materiais esportivos, instrumentos médicos, e nanotecnologia em geral (TELFORD, 2004; ISHIDA et al., 2007; INOUE; TAKEUCHI, 2011; JAFARY-ZADEH et al., 2018).

Dentre os diversos vidros metálicos maciços (VMMs) já reportados, os baseados em zircônio se destacam por apresentarem uma elevada tendência à formação vítrea, alta estabilidade térmica e excelentes propriedades mecânicas (ZHANG; INOUE; MASUMOTO, 1991; INOUE; TAKEUCHI, 2011; XU; MA, 2014). Contundo, a presença de impurezas pode fragilizá-los, sendo a contaminação por oxigênio, elemento muito reativo e comumente encontrado em metais puros, uma das mais prejudiciais para formação do VMMs à base de zircônio (KRUZIC, 2016; BŁYSKUN et al., 2019). Já foi reportado que a contaminação por oxigênio, a depender do teor, pode afetar a tendência à formação de vidro (TFV), induzindo a formação de cristais e alterando a estabilidade térmica, e, além disso, quando em solução na matriz, reduzir a ductilidade, suprimindo a nucleação de bandas de cisalhamento que são o mecanismo característico de deformação plástica para os VMMs (KÖSTER et al., 1996; GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998; CONNER; MAIRE; JOHNSON, 2006; KERYVIN et al., 2009).

Dessa forma, a produção de um VMM à base de zircônio exige uma atmosfera livre de oxigênio, assim como, a utilização de matéria prima de elevada pureza. Como uma forma de reduzir os efeitos negativos do oxigênio e, assim, produzir ligas com materiais de baixa pureza, a adição de elementos terra rara como, por exemplo, o ítrio foi uma das alternativas encontradas (JIANG, 2005; LUO et al., 2006). A adição de ítrio, nas proporções corretas, se mostrou benéfica para melhorar tanto a TFV quanto as propriedades mecânicas dos VMMs (ZHANG et al., 2000; PENG; ZHANG, 2010). Estudos mostraram que a adição estequiométrica em relação ao teor de oxigênio na liga pode ser uma opção mais efetiva, dessa maneira o ítrio é adicionado

objetivando reação com oxigênio, formando o óxido de ítrio, buscando reduzir o oxigênio em solução na matriz amorfa (LIU et al., 2012; COURY et al., 2014; ROCHA, 2019).

Portanto, a presente dissertação de mestrado teve como objetivo analisar a influência de diferentes teores de oxigênio (150, 500, 900, 1000 e 2000 ppm – parte por milhão em peso) na TFV e nas propriedades mecânicas (por ensaio de flexão), destacando como os cristais formados devido à contaminação por oxigênio e o mesmo em solução na matriz modificam o comportamento mecânico, do VMM comercial Vitreloy® 106a (composição química: Zr_{58,5}Nb_{2,8}Cu_{15,6}Ni_{12,8}Al_{10,3}% at.). E, após o estudo da influência de oxigênio, escolher um dos teores estudados (1000 ppm) para avaliar como a adição de ítrio estequiométrico ao teor de oxigênio altera o comportamento mecânico e TFV da Vitreloy® 106a.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidros metálicos maciços

Os vidros metálicos surgiram na década de 60, quando Klement, Willens e Duwez (1960) reportaram pela primeira vez a confecção de uma liga amorfa metálica (Au₂₅Si at.%) produzida por um processo de solidificação rápida. Nesse estudo ficou evidenciado que era possível produzir uma liga metálica sólida com configuração amorfa resfriando rapidamente a mesma (de ~1300°C para temperatura ambiente) a partir do estado líquido, fato comprovado pela ausência de picos cristalinos no padrão de difração de raios-X (KLEMENT; WILLENS; DUWEZ, 1960). Como essas ligas metálicas possuíam uma estrutura amorfa, esses novos materiais passaram а ser chamados de metais vítreos ou vidros metálicos (SURYANARAYANA; INOUE, 2011).

Diferentemente das ligas metálicas convencionais, os vidros metálicos são materiais não cristalinos obtidos por resfriamento contínuo a partir do estado líquido (SURYANARAYANA; INOUE, 2011). Essas ligas não possuem um arranjo regular dos átomos com periodicidade a longo alcance (SURYANARAYANA; INOUE, 2011). Durante o seu aquecimento observa-se um estado líquido super-resfriado bem definido, característica dos vidros metálicos (PEREIRA, 2009). Para essas ligas a região de líquido super-resfriado é observada entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_x), sendo mais estável quanto maior for a diferença entre a T_x e T_g , para uma dada taxa de aquecimento ou resfriamento (PEREIRA, 2009).

Ao longo das primeiras décadas de pesquisa, a produção dos vidros metálicos era restringida a filmes, fitas (espessura de ~0,02 mm) ou fios (diâmetro de ~0,1 mm), dessa maneira buscava-se atingir altas taxas de resfriamento (10^5 a 10^6 K/s), o suficiente para impedir a cristalização (QIAO; JIA; LIAW, 2016). A partir de 1988, foram desenvolvidas ligas de vidros metálicos multicomponentes à base de paládio, zircônio, magnésio, dentre outros, por métodos de fundição com baixas taxas de resfriamento ($1 \text{ a } 10^2$ K/s), o que permitiu a produção de vidros metálicos maciços (VMM), com dimensões superiores a 1 mm, conhecidos do inglês como *Bulk Metallic Glasses* (BMG) (ZHANG; INOUE; MASUMOTO, 1991; INOUE; NISHIYAMA; KIMURA, 1997; INOUE, 2000; ZHANG, 2012). A Figura 2-1 mostra alguns dos diâmetros máximos reportados de 1997 a 2012 (QIAO; JIA; LIAW, 2016). Até o momento já foram

registradas muitas ligas multicomponentes com diâmetros críticos superiores a 1 cm, sendo o recorde de 80 mm para o VMM Pd-Cu-Ni-P (NISHIYAMA, 2012).



Figura 2-1: Vidro metálico maciço e respectivos diâmetros máximos juntamente com as datas que foram reportados.

Fonte: (QIAO; JIA; LIAW, 2016)

2.2 Tendência à formação vítrea

A tendência à formação vítrea (TFV) é um indicativo da possibilidade de uma liga líquida formar fase vítrea ao ser solidificada (SURYANARAYANA; INOUE, 2011). Uma das formas mais simples e práticas de se avaliar a TFV de uma liga é pelo seu diâmetro crítico (D_C), ou espessura crítica (Z_C). Nesse caso, avalia-se qual espessura/diâmetro máximo atingido para que a fase amorfa se forme em toda a extensão da amostra, portanto, quanto maior o D_C maior a TFV do vidro metálico. Porém, esse indicativo depende dos parâmetros de processamento que foram utilizados para a produção da amostra (YANG; DU; LIU, 2009).

Um parâmetro importante a ser considerado para obtenção de um vidro metálico é a taxa crítica de resfriamento (R_c). A taxa crítica de resfriamento (R_c) é a taxa de resfriamento mínima necessária para formação de fase vítrea que depende tanto do sistema da liga como de sua composição, sendo um indicador mais efetivo da tendência à formação de vidro (TFV) (DE OLIVEIRA, 2010; SURYANARAYANA; INOUE, 2011).

Na Figura 2-2 é ilustrado um diagrama T-T-T para a formação de um vidro, observe que a separação entre estado cristalino e amorfo é representada pela curva no formato "C", onde T₁ é a temperatura *liquidus*, T_g a temperatura de transição vítrea e, por fim, R_c a taxa crítica de resfriamento (CHENG; MA, 2011). Note que durante o resfriamento da liga líquida, utilizando uma taxa igual ou superior a R_c, a mesma mantém-se no estado líquido abaixo da T_L, ou seja, o estado de líquido super-resfriado (DE OLIVEIRA, 2010). À medida que a temperatura é reduzida, a viscosidade do líquido aumenta alcançando cerca de 10¹² Pa.s, em termos práticos, nessa condição, o material passa a se comportar como um sólido amorfo abaixo da, assim conhecida, temperatura de transição vítrea (T_g) (DE OLIVEIRA, 2010; SURYANARAYANA; INOUE, 2011). Portanto, a formação do vidro só ocorre quando a liga líquida é super-resfriada abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) com uma taxa de resfriamento alta (acima da R_c) o suficiente para suprimir a formação de cristais (SURYANARAYANA; INOUE, 2011). Quanto mais alta a TFV de uma liga, mais a curva "C" se desloca para direita do diagrama ilustrado na Figura 2-2 (CHENG; MA, 2011).

Figura 2-2: Diagrama tempo-temperatura-transformação (T-T-T) ilustrando a formação de um vidro.



Fonte: Adaptado de (CHENG; MA, 2011)

Muitos critérios foram desenvolvidos com o intuito de se avaliar a TFV de maneira mais simples (YANG; DU; LIU, 2009). Em sua grande maioria são baseados em dados referentes a temperaturas características das transformações como transição vítrea (T_g), cristalização (T_x), fusão (T_f) e *liquidus* (T_1). Resultando em critérios como: região ou "janela" de líquido superresfriado, quanto maior esse intervalo de temperaturas maior a TFV (INOUE et al., 1991); a temperatura de transição vítrea reduzida, T_{rg} razão entre a T_g e T_f ou T_g e T_l , VMMs com T_{rg} com valores acima de 2/3 tem uma alta TFV (LU et al., 2000); assim como o parâmetro γ , desenvolvido a partir dos anteriores, que é definido pela razão entre T_x e o somatório de T_g e T_l , onde valores mais próximos de 0,5 resultam em maior TFV (LU; LIU, 2002; SANTA MARIA, 2018); dentre muitos outros (INOUE, 1995).

2.3 Mecanismos de deformação dos vidros metálicos maciços

Como explicado anteriormente, os vidros metálicos são caracterizados pela falta de ordenamento atômico de longo alcance. Essa estrutura desordenada confere aos vidros metálicos não apenas propriedades não usuais, mas também mecanismos de deformação plástica não convencionais quando comparados às ligas cristalinas (TREXLER; THADHANI, 2010).

Ao longo dos anos, muitas teorias foram propostas para descrever os mecanismos de deformação plástica dos vidros metálicos (STEIF; SPAEPEN; HUTCHINSON, 1982; KHONIK, 2000; JOHNSON; SAMWER, 2005), no entanto, os primeiros modelos sugeridos por Spaepen (SPAEPEN, 1977) e Argon (ARGON, 1979) são os mais aceitos (TREXLER; THADHANI, 2010). A conexão entre propriedade e estrutura é muito mais desafiadora quando se discute vidros metálicos devido à sua complexa estrutura, o que dificulta um consenso sobre a teoria microscópica de deformação (HUFNAGEL; SCHUH; FALK, 2016).

O primeiro modelo que tentou explicar a deformação dos vidros metálicos foi sugerido por Spaepen em 1977 e era baseado no modelo clássico de volume livre desenvolvido por Turnbull e Cohen (TURNBULL; COHEN, 1961; SPAEPEN, 1977). Como esquematizado na Figura 2-3a, o modelo sugere que a deformação ocorre como saltos atômicos para regiões de grande volume livre (TREXLER; THADHANI, 2010). Em 1979, aprimorando o modelo baseado no volume livre, um novo modelo foi proposto por Argon o qual introduziu o conceito de zonas de transformação por cisalhamento (ZTCs), conhecido do inglês como *shear transformation zones* (STZ) (ARGON, 1979).

As ZTCs são uma unidade fundamental de plasticidade dos vidros metálicos formada por um pequeno grupo de em média algumas dezenas a centenas de átomos, englobados em um diâmetro de aproximadamente 1 nm na matriz amorfa (LUND; SCHUH, 2004; GREER; CHENG; MA, 2013). Como mostrado na Figura 2-3b, esse grupo de átomos movimenta-se cooperativamente para acomodar uma tensão de cisalhamento aplicada (TREXLER; THADHANI, 2010). Essas zonas de transformação são acionadas em resposta a um estímulo externo, não sendo, portanto, característica da estrutura vítrea (SCHUH; HUFNAGEL; RAMAMURTY, 2007; GREER; CHENG; MA, 2013). De forma simplificada, caso essa tensão não seja cessada, a reorganização das ZTCs pode gerar distorções localizadas no material do entorno e consequentemente levando a formação de grandes bandas mais ou menos planas da ZTC, conhecidas como bandas de cisalhamento (TREXLER; THADHANI, 2010).

Figura 2-3: Imagens esquemáticas de dois mecanismos de deformação plástica dos vidros metálicos: (a) deformação baseada no volume livre e (b) zonas de transformação por cisalhamento.



Fonte: Adaptada de (TREXLER; THADHANI, 2010).

Greer, Cheng e Ma (2013) descreveram, mais detalhadamente, o processo de nucleação das bandas de cisalhamento em três possíveis cenários: homogêneo, heterogêneo e por dois estágios. Durante a deformação do vidro metálico há ativação contínua de ZTCs, acomodando a tensão imposta, que inevitavelmente ultrapassa o seu limite de percolação (GREER; CHENG; MA, 2013). Nessa condição, é gerada uma banda de deformação no plano de maior tensão cisalhante, que sofre uma redução de viscosidade proporcionando seu deslizamento uniforme, dessa maneira formando a banda de cisalhamento por nucleação homogênea (GREER; CHENG; CHENG; MA, 2013; HUFNAGEL; SCHUH; FALK, 2016).

Já no segundo cenário, considerado a forma mais provável de nucleação das bandas experimentalmente, ocorre nos defeitos como vazios de escala micro ou nanométrica, resultante do processo de fabricação do vidro (GREER; CHENG; MA, 2013). A nucleação heterogênea inicia-se nesses pequenos concentradores de tensão, pela ativação de ZTCs locais, gerando uma banda embrionária, que se desenvolve para uma banda de cisalhamento madura, durante sua propagação (GREER; CHENG; MA, 2013).

No terceiro e último cenário, foi proposto a nucleação da banda de cisalhamento em dois estágios consecutivos: (i) a criação do plano rejuvenescido (caracterizado pela desordem estrutural) que, semelhante a nucleação heterogênea, é desencadeada a partir de concentradores de tensão, ativando as ZTCs em toda a sua extensão, processo conhecido como rejuvenescimento estrutural; (ii) seguida de deslizamento sincronizado ao longo desse plano, etapa que o vidro metálico passa a sofrer maior deformação, sendo passível a um aumento de temperatura local, condições que não são observadas no primeiro estágio devido a velocidade de propagação da frente da banda (GREER; CHENG; MA, 2013).

Em uma visão macroscópica, os vidros metálicos possuem dois modos de deformação plástica, homogêneo e não homogêneo, que dependem da temperatura e da taxa de deformação aplicada (SUN; WANG, 2015). À temperaturas próximas da transição vítrea, aliada a baixas taxas de deformação, a sua deformação ocorre de forma homogênea, podendo ser vista como um processo de fluxo viscoso com baixa resistência (SUN; WANG, 2015). Já em temperaturas baixas, associada a altas taxas de deformação, sua deformação ocorre de forma não homogênea e é controlada pela nucleação e interação das bandas de cisalhamento (EGAMI; IWASHITA; DMOWSKI, 2013). As bandas de cisalhamento são conhecidas por sua instabilidade durante a propagação, e, quando iniciadas, podem rapidamente levar o corpo de prova a uma fratura catastrófica, o que torna o seu controle fundamental na busca para se obter uma melhor plasticidade dos VMMs (SUN; WANG, 2015). Na Figura 2-4 observam-se múltiplas bandas de cisalhamento (na forma de degraus ou *slip steps*) na superfície do corpo de prova flexionado.

Figura 2-4: Micrografia por microscópio eletrônico de varredura que mostra bandas de cisalhamento em uma fita de Vitreloy 106, feita por melt-spin, que foi flexionada em um mandril com raio de 1 mm.



Fonte: (CONNER et al., 2003)

2.4 Propriedades mecânicas dos vidros metálicos

Desde o desenvolvimento dos sistemas multicomponentes, o que permitiu a confecção de amostras com maiores dimensões (maciças/*bulk*), as propriedades mecânicas dos VMMs têm sido amplamente estudadas (NARASIMHAN et al., 2015). Quando comparados aos materiais cristalinos convencionais, os vidros metálicos maciços apresentam propriedades mecânicas superiores, exibindo uma boa combinação de módulo elástico e alta resistência à fratura (1 a 5 GPa), assim como limite elástico superiores (~2%) (KRUZIC, 2016). Pode ser observado na Figura 2-5 uma comparação entre a resistência à fratura e módulo elástico de diferentes VMMs (linha pontilhada em vermelho) e ligas cristalinas (linha pontilhada em preto).



Figura 2-5: Relação entre resistência à fratura e módulo elástico comparando vidros metálicos maciços e metais cristalinos.

Fonte: Adaptado de (INOUE; TAKEUCHI, 2011)

O mesmo VMM pode apresentar comportamentos distintos dependendo do tipo de esforço ao qual é submetido. A Figura 2-6 mostra ensaios de compressão, flexão e tração realizados em dois VMMs à base de zircônio por Chen, Chan e Xia (2015). É possível notar que existe deformação plástica evidente para as duas amostras quando submetidas a esforços compressivos ou de flexão, porém, para as mesmas amostras, esse comportamento não foi observado durante o ensaio de tração que exibiu uma curva característica de comportamento frágil (CHEN; CHAN; XIA, 2015). Esse comportamento sob esforços trativos já foi observado em outros VMMs (TREXLER; THADHANI, 2010; XU; RAMAMURTY; MA, 2010). Além do tipo de tensão aplicada, outros fatores podem influenciar a plasticidade e propriedades mecânicas dos VMMs como dimensões dos corpos de prova (LI; CHEN; LIU, 2010) e impurezas como o oxigênio (LU et al., 2008).

Figura 2-6: Curvas de diferentes ensaios mecânicos realizados para dois VMM à base de zircônio: (a) momento normalizado por deformação superficial resultante de ensaio de flexão, (b) tensão por deformação resultante de ensaio de compressão, (c) tensão por deformação resultante de ensaio de tração.



Fonte: Adaptado de (CHEN; CHAN; XIA, 2015)

Ensaios de flexão não são utilizados com frequência para a caracterização mecânica de VMMs como os ensaios de compressão, no entanto, na literatura foi reportada a utilização desse ensaio em algumas ocasiões. Conner e colaboradores (2003) mostraram a dependência da espessura do corpo de prova em relação à ductilidade para 3 ligas à base de Zr, quanto menor a espessura mais deformação plástica apresentou a amostra (CONNER et al., 2003). O efeito da concentração de tensões induzidas por um entalhe na deformação plástica de uma liga ZrCuNiAl foi avaliado por Ning e colaboradores (NING et al., 2017). Eles observaram que quanto maior o raio do entalhe maior a força e deslocamento apresentado pelas amostras analisadas. Já Liu e Wang (2008) estudaram a evolução do espaçamento entre as bandas de cisalhamento de uma liga baseada em Zr (LIU; WANG, 2008).

Dentre os estudos publicados, vários correlacionam a contaminação por oxigênio e as propriedades mecânicas, mas raramente aplicando ensaio de flexão. O objetivo central da presente dissertação de mestrado foi fazer a correlação da contaminação por oxigênio com o comportamento mecânico em flexão. Para a liga utilizada, Vitreloy® 106a, só foi encontrado na literatura a caracterização mecânica por ensaios de compressão, de dureza e de fadiga (MATHAUDHU; HARTWIG; KARAMAN, 2007; PHILO et al., 2011; STOLPE; KRUZIC; BUSCH, 2014).

2.5 Influência do oxigênio em vidros metálicos à base de zircônio

A influência negativa do oxigênio foi extensamente estudada e reportada na literatura. A tendência à formação vítrea, assim como propriedades térmicas e mecânicas dos vidros metálicos à base de zircônio podem ser significativamente afetadas pela contaminação de oxigênio (KRUZIC, 2016). Estudos mostraram que a presença de oxigênio induz a formação de fases cristalinas (KÖSTER et al., 1996, 1997; GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998), diminui a região de líquido super-resfriado (mudando a sequência de cristalização de uma para duas etapas) (ECKERT et al., 1998), aumenta a taxa crítica de resfriamento necessária para formação vítrea (LIN; JOHNSON; RHIM, 1997) consequentemente deteriorando a TFV, reduz a resistência à fratura e ductilidade, que, em alguns casos, leva à total perda de ductilidade (YOKOYAMA et al., 2002; CONNER; MAIRE; JOHNSON, 2006; KERYVIN et al., 2006; HAN et al., 2009). Esses foram alguns dos efeitos negativos publicados durante as últimas décadas. Dessa forma, fica evidente que o oxigênio é um contaminante indesejável e merece bastante atenção durante a produção de ligas vítreas à base de zircônio.

Esse contaminante pode ser introduzido ao VMM não só durante sua produção, exigindo uma atmosfera controlada e inerte, mas também como uma impureza nos elementos brutos que o compõe (BŁYSKUN et al., 2019). O oxigênio, por ser um elemento muito reativo, é comumente encontrado nos metais como por exemplo o zircônio. Um estudo com zircônio de diferentes fornecedores, portanto diferentes níveis de pureza, foi realizado recentemente por Błyskun e colaboradores (2019). Além de mostrar que indicadores térmicos da TFV assim como o diâmetro crítico (D_C) foram afetados negativamente pela contaminação de oxigênio, outro ponto relevante foi discutido: a pureza nominal dos elementos. Ficou evidente que mais relevante do que indicar a pureza do Zr utilizado (que tradicionalmente é usado na literatura), é declarar o teor de oxigênio presente no mesmo (critério que também deve ser aplicado para

VMMs em geral), pois, o VMM que apresentou a segunda maior TFV foi preparado com Zr que possuía a menor pureza nominal, entre os 5 avaliados (BŁYSKUN et al., 2019). Não reportar o teor de oxigênio presente nas amostras pode resultar em valores de D_C ou indicadores térmicos não comparáveis apesar de se estudar a mesma liga (BŁYSKUN et al., 2019).

Para VMMs à base de zircônio, o oxigênio tem um papel crucial na nucleação de cristais. Estudos revelaram que a depender do teor da contaminação, o oxigênio pode promover a formação de fases cristalinas (KÖSTER et al., 1996, 1997; GEBERT; ECKERT; SCHULTZ, 1998; BARICCO et al., 2001). Fases comumente formadas devido a contaminação de oxigênio são de óxidos não-estequiométrico conhecidas na literatura como *big-cube*. São fases cúbicas de corpo centrado (CFC) de estrutura do tipo NiTi₂ e sua formação é atribuída à estabilização por oxigênio (BARICCO et al., 2001; DE OLIVEIRA et al., 2002). Na literatura, diferentes parâmetros de rede já foram reportados ficando normalmente entre 11,93 e 12,3 Å (BARICCO et al., 2001; KÖSTER; JANLEWING, 2004; DE CAMPOS NETO et al., 2018).

Para entender melhor os efeitos da contaminação de oxigênio nas propriedades mecânicas e fratura dos VMMs à base zircônio algumas pesquisas importantes foram realizadas. Lu e colaboradores (2008) estudaram o efeito de dois teores de oxigênio (920 e 3900 at. ppm) na deformação plástica do VMM Zr₆₂Cu_{15,5}Ni_{12,5}Al₁₀ (% at.). Por ensaios de compressão, eles mostram que apesar da superior resistência à fratura da amostra mais contaminada, ficou evidente a considerável perda de ductilidade sofrida quando comparada à amostra com menor teor de oxigênio, como mostrado na Figura 2-7 (LU et al., 2008). Foi reportado que a presença de oxigênio suprimiu a nucleação das bandas de cisalhamento e diminuiu a habilidade da liga em suportar a propagação das bandas de cisalhamento, dessa forma, levando a amostra de maior teor de oxigênio a uma fratura frágil e catastrófica (LU et al., 2008).

Figura 2-7: Curvas de tensão compressiva por deslocamento da VMM Zr₆₂Cu_{15,5}Ni_{12,5}Al₁₀ com diferentes teores de oxigênio: High-O (3900 at. ppm) e Low-O (920 at. ppm).



Deslocamento, mm

Fonte: Adaptado de (LU et al., 2008)

Conner e colaboradores (2006) realizaram uma investigação sistemática do efeito de diferentes teores de oxigênio (410 a 1020 ppm) na liga comercial Vitreloy 106 (composição química: $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15,4}Ni_{12,6}$ % at.). Realizando ensaios de compressão e flexão em mandril, foi evidenciado que pequenas variações da concentração de oxigênio resultam na perda parcial ou total de ductilidade da liga sem, contudo, exibir a diferença na superfície de fratura resultante das pequenas adições de oxigênio. A perda de ductilidade nesse caso foi atribuída à formação das partículas de óxidos e intermetálicos, Zr_2Cu e Zr_2Ni , para concentrações de oxigênio acima de 560 ppm (CONNER; MAIRE; JOHNSON, 2006).

Para entender melhor o mecanismo de fragilização da liga $Zr_{65}Cu_{27,5}Al_{7,5}$ (% at.) por oxigênio, Han e colaboradores (2009) estudaram o efeito de dois teores (0,06 e 0,68 % at.) quando submetidos a ensaios de compressão. Foi evidenciado que, mesmo sem a presença de fases cristalinas, a amostra com maior percentual de oxigênio (0,68 at.%) apresentou uma redução na deformação plástica. Nesse estudo, foi sugerido que a contaminação por oxigênio reduz a mobilidade atômica, retarda a nucleação de bandas de cisalhamento e consequentemente levando a fragilização do VMM (HAN et al., 2009).

Keryvin e colaboradores (2006) analisaram a tenacidade do VMM Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ (% at.) contaminado com dois níveis de oxigênio (300 e 2000 at. ppm) por ensaio de flexão em três pontos. A precipitação de óxidos com formato dendrítico, como pode ser visto na Figura 2-8, foi notada para as amostras com maior teor de oxigênio e fragilização atribuída à presença dos
mesmos embebidos na matriz amorfa (KERYVIN et al., 2006). Apesar dessa pesquisa evidenciar a fragilização da liga devido a presença dos óxidos, ainda não foi realizado um estudo sistemático que mostre a influência de pequenas adições de oxigênio nos VMMs à base de zircônio associando propriedades mecânicas por flexão e comportamento da fratura.

Figura 2-8: Imagens por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura da liga Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni com 2000 at.% de oxigênio submetida a ensaio de flexão.



(a)

(b)

Fonte: (KERYVIN et al., 2006)

2.6 Adição de ítrio nos vidros metálicos à base de zircônio

Como mencionado no capítulo anterior, a presença de oxigênio induz a precipitação de fases cristalinas indesejadas (muitas vezes frágeis), assim como é prejudicial para as propriedades mecânicas dos VMMs à base de Zircônio. Portanto, é necessária a utilização de elementos com elevada pureza e baixos teores de oxigênio o que tende a elevar o custo de produção desse tipo de liga.

Como uma forma de compensar os efeitos negativos do oxigênio e assim permitir a utilização de elementos mais baratos e de baixa pureza, a adição de elementos de terras raras foi uma das alternativas encontradas e se mostrou uma técnica efetiva para o aumento da TFV e estabilidade térmica dos VMMs à base de Zircônio. Dentre as diferentes terras raras estudadas na literatura (JIANG, 2005; LUO et al., 2006), a adição de ítrio em muitos casos foi eficiente

e, nas corretas proporções, não só em aumentar a TFV da liga como também melhorar as propriedades mecânicas (ZHANG et al., 2000; LUO et al., 2006; YAN et al., 2006; PENG; ZHANG, 2010; LIU et al., 2012; ZHU et al., 2018).

Um dos primeiros estudos reportado na literatura que investigou a influência da adição de diferentes percentuais de ítrio (0,5; 1; 2; 4; 6 % at.) foi realizado por Zhang e colaboradores (2000) nas ligas Zr₅₅Al₁₅Ni₁₀Cu₂₀ e Zr₆₅Al_{7,5}Ni₁₀Cu_{17,5}. Nesse estudo as ligas foram produzidas com materiais brutos de baixa pureza (zircônio com cerca de 1500 ppm em peso de oxigênio) e na condição de baixo vácuo (1 Pa), observando uma grande melhora na TFV para a liga Zr₅₅Al₁₅Ni₁₀Cu₂₀ com adição de ítrio, como pode ser observado na Figura 2-9b (ZHANG et al., 2000).

Figura 2-9: Padrões de DRX (a) onde as curvas 1 e 2 são Zr₅₅Al₁₅Ni₁₀Cu₂₀ e Zr₆₅Al_{7,5}Ni₁₀Cu_{17,5} de VMMs produzidos com elementos de baixa pureza e em baixo vácuo, respectivamente, e a curva 3 a liga Zr₅₅Al₁₅Ni₁₀Cu₂₀ com alta pureza e baixo vácuo; (b) liga Zr₅₅Al₁₅Ni₁₀Cu₂₀ dopada com diferentes teores de ítrio (0,5; 1; 2; 4; 6 at.%).



Fonte: Adaptado de (ZHANG et al., 2000).

Destaca-se o fato de que para as ligas testadas sem a adição de ítrio (com elementos de baixa e alta pureza) e nas mesmas condições de processamento (baixo vácuo) não foi possível a formação de uma liga completamente amorfa, sendo observados majoritariamente picos de fases cristalinas no padrão de DRX, ilustrado na Figura 2-9a (ZHANG et al., 2000). No entanto, nota-se que com a adição de ítrio entre 2% e 4% foi possível suprimir a precipitação da fase

cúbica Zr₂Ni (fase de Laves), assim como reduzir a formação da fase AlNiY, formando um liga aparentemente amorfa, mostrado na Figura 2-9b (ZHANG et al., 2000). Dessa forma, os resultados indicaram que a adição de ítrio, nas proporções corretas, é um método efetivo para produção de VMMs à base de zircônio utilizando baixo vácuo e materiais de baixa pureza. Porém, fora das proporções ideais (para teores abaixo de 2% e acima de 4%) verifica-se a formação da fase de fases cristalinas (ZHANG et al., 2000). Vale ressaltar que o teor de oxigênio resultante de todo o processo, nesse estudo, não foi apresentado.

Muitos estudos sobre a influência da adição de ítrio nos VMMs à base de zircônio partiram da grande afinidade entre o ítrio e o oxigênio, com o objetivo de "limpar" a matriz do VMM a partir da formação de óxidos de ítrio na liga fundida. Essa afinidade é devido ao maior calor de formação do seu óxido, em relação ao zircônio, o que favorece a reação entre os átomos de ítrio e de oxigênio (ZHANG et al., 2000). Portanto, ocorre a formação de um núcleo de óxido de ítrio na liga fundida, evitando a formação de fases cristalinas como por exemplo a Zr₂Ni (WANG et al., 2002). Em proporções corretas, o óxido de ítrio não atua como um sítio de nucleação heterogênea (ZHANG et al., 2000). Dessa maneira, busca-se reduzir o teor de oxigênio na matriz metálica e assim diminuir seus efeitos deletérios na liga, consequentemente aumentando a TFV.

Yan e colaboradores (2006) estudaram a microadição de ítrio (0,5 % at.) na liga $Zr_{51}Cu_{20,7}Ni_{12}Al_{16,3}$, com cerca de 500 ppm de oxigênio. Os resultados mostraram um significativo aumento do diâmetro crítico da liga dopada com ítrio, para 10 mm, em comparação aos 3 mm obtidos pela mesma liga sem o dopante. Por análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) observou-se a presença de partículas de óxido de ítrio (Y₂O₃), confirmando a reação preferencial entre Y e O (YAN et al., 2006). O ítrio reage com o oxigênio presente na liga fundida formando preferencialmente a fase estável Y₂O₃, e, dessa maneira, suprime a nucleação e crescimento de outras fases cristalinas (como Zr_2Cu , Zr_2Ni ou Zr_4Ni_2O) que seriam provocadas devido à presença do oxigênio (YAN et al., 2006). Portanto, os resultados mostraram que para a liga $Zr_{51}Cu_{20,7}Ni_{12}Al_{16,3}$, com 500 ppm de oxigênio, a adição de apenas 0,5 % at. de ítrio foi o ideal para uma melhora considerável da TFV (YAN et al., 2006).

Yang e colaboradores (2006) analisaram a adição de ítrio no VMM $Zr_{51}Cu_{20,7}Ni_{12}Al_{16,3}$ acima das proporções ideais, de 0,5 % at., de 0,75 e 1 % at. (YAN; ZOU; SHEN, 2006). Na Figura 2-10a é notada a presença de picos de fases cristalinas para amostras dopadas com 0,75 ($Zr_{51}Y_{0.75}$) e 1 at.% ($Zr_{51}Y_1$), sugerindo que o efeito benéfico do ítrio, aumento da TFV, é reduzido com o aumento do teor do dopante. As análises por MET indicaram, além da presença do Y_2O_3 , a formação das fases CFC do tipo Zr_2Ni (com parâmetro de rede: a=1,21 nm) e uma fase ortorrômbica (com parâmetro de rede: a = 0,69 nm; b = 0,75 nm e c = 0,74 nm). Ao verificar o comportamento mecânico dos VMMs dopados, por ensaios de compressão mostrados na Figura 2-10b, foi evidenciada uma redução da resistência à fratura seguindo o aumento do teor de ítrio. Os resultados mostraram indícios de que a adição do ítrio em excesso pode ser prejudicial, tanto para a TFV quanto para as propriedades mecânicas dos VMMs à base de zircônio. (YAN; ZOU; SHEN, 2006) Outro estudo também mostrou que adições de altos teores de ítrio (entre 2 e 12 % at.), apesar de contribuir para melhora da TFV e estabilidade térmica (para teores entre 7 e 10 % at.), resultou na redução da resistência à fratura de acordo com o incremento do dopante (ZHU et al., 2018).

Figura 2-10: (a) Padrão de difração dos VMMs Zr₅₁Cu_{20,7}Ni₁₂Al_{16,3} (Zr51) com 3 e 10 mm de diâmetro, e dopados com ítrio (0,5; 0,75 e 1 % at.) sendo Zr₅₁Y_{0.5}, Zr₅₁Y_{0.75} e Zr₅₁Y₁, respectivamente, com diâmetro de 10 mm. (b) Ensaio de compressão realizado nas amostras dopadas e sem o dopante.



Fonte: Adaptado de (YAN; ZOU; SHEN, 2006)

Embora resulte, em certos casos, melhora na TFV dos VMMs à base de zircônio, a adição de ítrio em excesso raramente apresenta uma combinação de melhora de TFV com melhora das propriedades mecânicas e térmicas. No entanto, estudos que investigaram a microadição de ítrio e sua influência no comportamento mecânico e térmico, assim como na TFV, indicaram que essa parece ser a abordagem mais adequada para a obtenção de boas

propriedades e alta TFV a partir da utilização de materiais de baixa pureza (PENG; ZHANG, 2010; LIU et al., 2012; COURY et al., 2014). Coury e colaboradores (2014) mostraram que a adição de ítrio estequiométrica em relação à quantidade de oxigênio de um VMM baseado em cobre era mais apropriada, pois, quando em excesso não foi benéfico à estabilidade do líquido super-resfriado, sugerindo que as amostras devem conter apenas o necessário para melhorar a TFV pela redução do teor de oxigênio na matriz (COURY et al., 2014).

Seguindo um princípio parecido ao sugerido por Coury e colaboradores (2014), Liu e colaboradores (2012) estudaram a adição de ítrio para formação de um compósito reforçado por partículas de óxido de ítrio uniformemente distribuídas na matriz de um VMM baseado em zircônio. Nesse caso, o ítrio foi adicionado nas corretas proporções para reagir com o oxigênio adicionado pela contaminação por óxido de zircônio (ZrO₂), que resultou nas composições nominais dos VMMs: (Zr_{0,55}Al_{0,10}Ni_{0,05}Cu_{0,30})_{100-5x}(Y_{0,4}O_{0,6})(x = 0; 0,5; 1; 2 % at.) (LIU et al., 2012). Como pode ser observado na Figura 2-11a, a adição de ítrio nas proporções corretas para reagir com o oxigênio na matriz foi uma técnica bem sucedida para melhora da TFV, sendo apenas detectada a formação de Y₂O₃ como desejado (LIU et al., 2012). Apesar dos diferentes diâmetros críticos apresentados, deve ser levado em consideração o significativo aumento do percentual atômico de oxigênio presente na liga. Para o caso mais extremo foi reportado que sem adição do dopante não foi possível a obtenção de uma amostra amorfa, considerando um diâmetro maior que 1 mm (LIU et al., 2012).

Figura 2-11: (a) Padrão de difração para amostras de composição nominal $(Zr_{0,55}Al_{0,10}Ni_{0,05}Cu_{0,30})_{100-5x}(Y_{0,4}O_{0,6})(x = 0; 0,5; 1; 2 % at.)$, com diferentes diâmetros, e para comparação o padrão de difração do óxido de zircônio. (b) Ensaio de compressão dos VMMs e as respectivas frações volumétricas de Y_2O_3 para as amostras dopadas.



Fonte: Adaptado de (LIU et al., 2012).

Analisando o comportamento mecânico, por ensaios de compressão, mostrados na Figura 2-11b, os compósitos reforçados com Y_2O_3 apresentaram uma melhora na resistência à compressão, para frações volumétricas entre 1,8 e 3,7%, porém, uma redução para 5,2 vol.% (LIU et al., 2012). Os resultados mostraram que é possível produzir um VMM à base de zircônio com altos teores de oxigênio com propriedades mecânicas melhoradas pelo reforço com Y_2O_3 (LIU et al., 2012).

No entanto, no estudo mencionado não foi mostrado o contraste da liga com a mesma contaminação de oxigênio sem o dopante, para assim verificar o desempenho do ítrio como agente ideal para melhorar a TFV e as propriedades mecânicas. A comparação em relação à TFV foi investigada sistematicamente por Rocha (2019), em sua dissertação de mestrado, na qual percentuais de ítrio foram adicionados à liga Vitreloy® 105 (Vit 105) de maneira estequiométrica aos diferentes teores de oxigênio. Os resultados obtidos se mostraram promissores, pois, foi possível aumentar a TFV da Vit 105 nos casos testados, para teores de oxigênio entre 600 ppm e 3000 ppm (ROCHA, 2019). Nesse estudo, as amostras não foram ensaiadas mecanicamente para verificar o efeito da adição estequiométrica de ítrio nas propriedades mecânicas do VMM à base de zircônio.

Com relação à liga estudada na presente dissertação de mestrado, Vitreloy® 106a, foi encontrado na literatura, até o momento, somente um estudo sobre a microadição de ítrio para um VMM com composição química muito próxima: Zr₅₈Nb_{2,76}Cu_{15,46}Ni_{12,74}Al_{10.34}Y_{0,5} (% at.) (ZHANG et al., 2019). Segundo os resultados, a adição de 0,5 at.% de ítrio foi efetiva para melhorar da TFV e a estabilidade térmica do VMM. Contudo, ainda não foi reportado na literatura um estudo sobre a influência no comportamento mecânico, por ensaio de flexão, da adição de ítrio estequiométrico ao teor de oxigênio presente na liga e comparando os resultados com diferentes contaminações de oxigênio sem o dopante.

3 OBJETIVOS

O trabalho teve dois objetivos centrais:

- (i) Caracterizar microestruturalmente e avaliar mecanicamente a liga comercial Vitreloy® 106a (Vit 106a), composição química Zr_{58,5}Nb_{2,8}Cu_{15,6}Ni_{12,8}Al_{10,3} (% at.), com diferentes teores de oxigênio;
- (ii) E após esse estudo, selecionar um dos teores estudados para avaliar a influência da adição do ítrio estequiométrico ao teor de oxigênio, tanto na sua tendência à formação de fase vítrea, como no comportamento mecânico.

Portanto, os objetivos específicos desse estudo foram:

- Produzir ligas de Vit 106a com teores entre 150 e 2000 ppm em peso de oxigênio, selecionando um dos teores (1000 ppm) para dopar com ítrio;
- (ii) Estudar o efeito do oxigênio e do ítrio na microestrutura pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X;
- (iii) Avaliar as propriedades mecânicas por ensaio de flexão em três pontos.

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese das ligas

A liga adotada para o estudo foi a Vitreloy® 106a, de composição química Zr_{58,5}Nb_{2,8}Cu_{15,6}Ni_{12,8}Al_{10,3} (% at.), que foi primeiramente publicada por Johnson e colaboradores no seu grupo de pesquisa da Caltech (HAYS et al., 2000). Essa é uma liga comercial que foi escolhida devido a sua excelente TFV entre as ligas de VMM à base de zircônio sem berílio, por ter uma taxa de resfriamento crítica em torno de 1,75 K/s, e por ter sido pouco investigada em relação à influência do oxigênio em sua microestrutura e propriedades mecânicas (GALLINO; SHAH; BUSCH, 2007).

Para a síntese das ligas, inicialmente foram calculadas as massas de cada elemento de acordo com o percentual atômico. Os materiais foram cortados na massa requerida, foram lixados para retirar oxidação superficial e limpos com acetona em ultrassom. As amostras foram produzidas em cinco teores diferentes de oxigênio: 150, 500, 900, 1000 e 2000 ppm (em peso). O teor selecionado para produção da liga com microadição de ítrio foi de 1000 ppm, sendo o ítrio adicionado após a análise de oxigênio com valor estequiométrico ao oxigênio resultante do processamento, no presente caso, 0,33 % at. de ítrio.

Para a produção controlada das amostras com baixos teores de oxigênio foram utilizados elementos de elevada pureza nominal, acima de 99,99%, e teor de oxigênio próximo de 50 ppm. Com exceção do zircônio que é proveniente de duas fontes diferentes: (i) zircônio *Crystal Bar*, com teor de oxigênio menor que 200 ppm, obtido pelo processo *Van-Arkel*; (ii) zircônio em barra, com aproximadamente 800 ppm, obtido pelo processo *Kroll* seguido por refusão à vácuo com feixe de elétrons (*EB Melting*). Desse modo, para obter amostras com teores entre 150 e 1000 ppm foi feita uma proporção entre os dois tipos de zircônio. Para o caso das amostras no teor de 2000 ppm foi adicionado óxido de cobre em proporções estequiométricas para a contaminação desejada. O óxido de cobre é decomposto durante a fusão na liga contaminando a mesma com o oxigênio pois possui calor de formação inferior a qualquer outro óxido formado com os outros elementos da liga. Baseado em testes feitos no laboratório, a quantidade de cobre que é adicionada por esse processo é desprezível e não altera de maneira significativa a composição química nominal da liga. Para o VMM produzido com adição de ítrio foi selecionado o teor de 1000 ppm, por ser o produzido com zircônio em barra, que dentre as

fontes de zircônio utilizadas neste estudo é o que possuía o maior teor de oxigênio sem adição de óxido de cobre.

As ligas foram produzidas em um forno de fusão a arco elétrico com solidificação por resfriamento em coquilha sob atmosfera inerte de gás argônio. Um desenho esquemático do equipamento é apresentado na Figura 4-1. Após a fusão, a liga era injetada, por diferença de pressão, em um molde de cobre refrigerado.

Figura 4-1: (a) Representação do forno a arco que foi utilizado para produção das ligas e (b) local do molde (coquilha) de cobre em que é posicionado.



Fonte: Adaptado de (PEREIRA, 2009)

Durante a fusão utilizou-se uma atmosfera inerte de argônio com o objetivo de obter uma atmosfera livre de oxigênio o que facilita o controle dos níveis desse elemento nas ligas produzidas. Para isso, além de argônio com pureza nominal de 99,999%, utilizou-se um *getter* no estado sólido, baseado em hidreto de lítio, acoplado à linha de gás e capaz de reduzir os teores de oxigênio e umidade a poucos ppb (parte por bilhão). Anteriormente à fusão, era realizado um procedimento de purga que ocorre em três etapas. O procedimento consistia em realização de vácuo, pela bomba de vácuo acoplada ao sistema do forno, até aproximadamente 8x10⁻³ Pa. Posteriormente era adicionado 30kPa de gás argônio de elevada pureza, processo que ocorria nas duas primeiras etapas. Por fim, o vácuo era realizado novamente e, ao atingir 7x10⁻³ Pa, era adicionado 70 kPa de gás argônio assim iniciando a fusão da liga. Esse procedimento era utilizado tanto na etapa da confecção dos lingotes quanto na etapa de coquilhamento para confecção de chapas. Devido à presença de nióbio na liga, elemento de elevado ponto de fusão, a síntese da liga foi realizada por etapas. Inicialmente fundiu-se níquel

com nióbio pelo menos 5 vezes, composição que tem um ponto de fusão consideravelmente menor que o nióbio puro. Posteriormente, foram adicionados os demais elementos e novamente realizadas 5 refusões para garantir homogeneidade.

Após a confecção dos lingotes, foi quantificada a contaminação de oxigênio resultante do processo. Dessa forma, sabia-se quanto de contaminante (CuO) seria necessário adicionar às amostras com maior teor de oxigênio (2000 ppm), assim como, quanto de dopante (Y) seria necessário para a liga de interesse do estudo. Nessa etapa, a amostra de 2000 ppm foi refundida para adição do CuO e uma parte da liga com 1000 ppm foi refundida para a adição do ítrio. Após a adição de CuO, foi realizada novamente análise de oxigênio para verificar se a contaminação das amostras com 2000 ppm foi realizada com sucesso.

Os lingotes foram cortados, em pedaços de \sim 30 gramas cada, para a etapa de coquilhamento. As amostras foram coquilhadas em molde de cobre refrigerado, mostrado na Figura 4-2, que possuía uma cavidade de 2 mm x 30 mm x 80 mm. Foi produzido um total de 19 chapas, como mostrado na Tabela 4-1.



Figura 4-2: Molde (coquilha) de cobre utilizada para confecção das chapas.

Fonte: Próprio autor.

Como mostrado na Tabela 4-1, foram confeccionados dois lingotes de 60 gramas da liga Zr_{58,5}Nb_{2,8}Cu_{15,6}Ni_{12,8}Al_{10,3} para os nível de oxigênio entre 150 e 1000 ppm, resultando em um total de 120 gramas de liga produzida para cada teor. No entanto, para o teor de 2000 ppm, devido à necessidade da contaminação com óxido de cobre para obter o teor de 2000 ppm e dificuldade de reprodutibilidade do mesmo, foi feito apenas um lingote (dentro dos limites de produção do forno) de 90 gramas. Para a amostra dopada com ítrio, devido aos resultados consistentes não houve a necessidade de produção de um grande número de chapas, resultando na produção final de apenas 2 chapas.

Tabela 4-1: Quantidade em peso de ligas produzidas e número de chapas produzidas para cada teor de oxigênio e com adição do dopante.

Nominal	Lingote (60 g)	Chapas
Vit 106a - 150 ppm	2	4
Vit 106a - 500 ppm	2	4
Vit 106a - 900 ppm	2	4
Vit 106a - 1000 ppm	2	4
Vit 106a - 2000 ppm	1 (90g)	3
Vit 106a - 1000 ppm + Y	1	2

4.2 Análise de oxigênio

Para quantificação dos teores de oxigênio foi utilizada a técnica de fusão em gás inerte com o equipamento da marca LECO, modelo RO-400. Para essa análise foram preparados 3 pedaços, de cada lingote, com uma massa de aproximadamente 100 mg. Para evitar contaminação as amostras foram limpas com acetona em ultrassom previamente às análises. Primeiramente, a amostra era depositada em um cadinho de grafite contendo um fundente de Ni de alta pureza que é posicionado no equipamento. Durante a análise ocorria fusão sob atmosfera pura de He que liberava o oxigênio da amostra. Devido ao carbono presente no cadinho era formado monóxido de carbono (CO). Por fim, era verificado o teor de CO no gás resultante, por um detector de infravermelho, gerando o resultado do teor de oxigênio por parte por milhão (ppm) de acordo com a calibração do equipamento a partir de padrões certificados. Para calibração do equipamento foi utilizado o manual do analisador e as técnicas das normas: ASTM-E1019 (ASTM E1019-18, 2018) e ASTM-E1409 (ASTM E1409-13, 2013).

4.3 Difração de raios-x

Para identificar a fase amorfa e eventuais fases cristalinas formadas devido à contaminação de oxigênio bem como a microadição de ítrio, foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X (DRX). Essa análise foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) na linha XPD com detector linear Mythen 1k. A energia do feixe utilizado foi de 7 keV, com um comprimento de onda de 1,768426 Å (determinado pela análise de um padrão NIST de Al₂O₃), e feixe colimado para uma área de 3,8 mm. A análise foi feita em uma faixa de 20 entre 20° e 100°. Os padrões de difração obtidos foram analisados com auxílio do software *X'Pert High Score Plus* da empresa PANalytical para identificação das fases formadas.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

O efeito do oxigênio e do dopante na microestrutura dos vidros metálicos maciços obtidos, assim como a superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de flexão, foram avaliados com auxílio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O MEV utilizado foi da marca FEI, modelo Inspect F-50, utilizando detectores de elétrons retroespalhados (BSE - backscattered electrons) e secundários (SE - secondary electrons). Para essa análise, as amostras passaram pelo procedimento padrão de preparação metalográfica para análise de MEV. Inicialmente, foram lixadas gradativamente com lixas de carbeto de silício com granulometria variando de 220 a 2000 mesh. Posteriormente, foram polidas primeiramente com óxido de cromo com partículas de 6 μ m seguido de suspensão de alumina de 1 μ m. Por fim, as amostras foram finalizadas com polimento de sílica coloidal.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura também foi utilizada para verificar a influência do oxigênio na fração amorfa e cristalina dos VMM obtidos. As amostras seguiram o mesmo procedimento de preparação anterior até alumina de 1 μm. O procedimento de quantificação seguiu a norma ASTM-E1245 (ASTM E1245-03, 2016). Para garantir um bom tratamento estatístico dos dados, 50 imagens foram retiradas para cada VMM estudado. As imagens obtidas foram analisadas pelo software Imagem J e o cálculo do erro foi no intervalo de confiança de 90%.

4.5 Ensaios de flexão

Os ensaios de flexão foram realizados com objetivo de investigar o comportamento mecânico da liga Zr_{58,5}Nb_{2,8}Cu_{15,6}Ni_{12,8}Al_{10,3}, verificando a influência da variação dos teores de oxigênio, assim como a microadição de ítrio, na sua resistência mecânica e ductilidade. O ensaio de flexão seguiu a norma ABNT NBR ISO 7438 (ABNT NBR ISO 7438, 2016). O ensaio de flexão foi em três pontos, onde o corpo de prova testado foi apoiado nas duas extremidades e uma carga foi aplicada no centro. Para esse ensaio foi utilizada a máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL 10.000, um cutelo com diâmetro de 5 mm e a distância entre os apoios de 16 mm.

Para o cálculo do módulo elástico (E) e tensão (σ) foram utilizadas as equações 4-1 e 4-2, respectivamente (ASTM 855, 2013):

$$E = \frac{l^3 \Delta P}{4bh^3 \Delta v} \tag{4-1}$$

$$\sigma = \frac{3\mathrm{lP}}{2\mathrm{bh}^2} \tag{4-2}$$

Onde "l" é a distância entre os apoios, "P" é a carga, " Δ P" é a variação na carga, "b" é a largura do corpo de prova (CP), "h" é espessura do CP e " Δv " é a variação de deflexão.

As chapas confeccionadas foram cortadas com disco de diamante, para produção dos corpos de prova nas dimensões de 2 mm x 15 mm x 26 mm, como pode ser visto na Figura 4-3. As chapas produzidas tinham espessuras entre 2,10 e 2,20 mm, o que permitiu a eliminação (por lixamento) das imperfeições superficiais. Antes dos ensaios, as bordas dos corpos de prova foram arredondadas para um raio de 1 mm, sua superfície lixada, de 80 a 1200 mesh, e polida com óxido de cromo. Foram testados no mínimo de 4 corpos de prova para cada teor de oxigênio.

Figura 4-3: Desenho representativo das dimensões do corpo de prova para ensaio de flexão.



Fonte: (DA SILVA, 2020).

Devido às dimensões do corpo de prova, encontrou-se dificuldade para instrumentação do ensaio sendo necessária uma adaptação para possibilitar a utilização de um extensômetro. Como solução, foi fixada ao cutelo da máquina uma barra cilíndrica com extremidade curvada, colando na base da máquina outra barra similar, mostradas na Figura 4-4a. Dessa maneira, pôde-se acoplar o extensômetro, como mostra a Figura 4-4b. Adaptação similar a proposta por Aureliano Junior na sua dissertação de mestrado (AURELIANO JUNIOR, 2015).

Figura 4-4: Imagens da máquina utilizada para o ensaio de flexão sendo (a) sistema de adaptação instalado e (b) extensômetro acoplado ao sistema.



Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Teores de oxigênio

A Figura 5-1 mostra os resultados das análises de oxigênio realizadas. Observa-se que os teores nominais de oxigênio e desejados estão próximos dos valores obtidos, constatando-se que as amostras foram produzidas com sucesso. A partir do resultado do teor de oxigênio do VMM pretendido para dopagem com ítrio (Vit 106a – 1000 ppm + Y), o cálculo do ítrio necessário para adição estequiométrica ao oxigênio da matriz foi realizado, resultando na microadição de cerca de 0,33 % at.





Fonte: próprio autor.

5.1.1 Influência do oxigênio na microestrutura da Vit 106a

Para analisar influência do oxigênio na Vit 106a, padrões de difração das amostras contaminadas foram produzidos no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). Os

padrões de difração e o respectivo teor de oxigênio podem ser vistos na Figura 5-2. Para as amostras com 150 e 500 ppm de oxigênio foi observado um padrão de difração típico de liga amorfa, um espalhamento em 20 característico de fase amorfa e sem presença notável de picos cristalinos. A partir da contaminação de 900 ppm observa-se a formação de ligas parcialmente cristalinas, passando a ser evidente a presença de picos que mostram o primeiro indício da influência negativa do oxigênio, precipitação de fases cristalinas embebidas na matriz amorfa. Para as amostras com 900 e 2000 ppm de oxigênio os padrões de difração indicaram a formação de duas fases cúbicas de face centrada (CFCs) conhecidas na literatura como "*big cube*" (estrutura do tipo NiTi₂, grupo espacial *Fd-3m*) com parâmetros de rede calculados iguais a 11,9771Å e 12,3083Å. Para a amostra com 1000 ppm de oxigênio poucos picos foram observados, que indicaram também a formação da fase CFC "*big cube*" com parâmetro de rede 12,3083Å, posteriormente confirmada pela análise de MEV.

Figura 5-2: Padrão de difração da Vit 106a contaminado com diferentes teores de oxigênio: 150, 500, 900, 1000 e 2000 ppm.



Fonte: Próprio autor.

A coexistência de duas fases "*big cube*" foi previamente reportada para outro VMM à base de zircônio (composição química: Zr₄₈Cu_{46,5}Al₄Nb_{1,5} % at.) em cilindros de 2 mm

contendo 3000 ppm de oxigênio (DE CAMPOS NETO et al., 2018). No presente caso, a formação da "*big cube*" ocorreu para um teor menor de oxigênio, o que pode ser indicativo de maior sensibilidade dessa liga à contaminação de oxigênio e, portanto, mais susceptível à formação de fases cristalinas devido a essa contaminação. A fase "*big cube*" é comumente formada em VMMs baseados em zircônio com altas contaminações de oxigênio e sua formação é atribuída à sua estabilização por oxigênio por ser um óxido não estequiométrico (BARICCO et al., 2001; KÖSTER; JANLEWING, 2004; MONDAL; CHATTERJEE; MURTY, 2007). Os dois parâmetros de rede calculados estão de acordo com o reportado na literatura para diversas fases "*big cube*" (KÖSTER et al., 1997; BARICCO et al., 2001; KAJIWARA et al., 2004; KÖSTER; JANLEWING, 2004; DE CAMPOS NETO et al., 2018). Pelas análises dos padrões de difração fica claro que a tendência à formação de vidro da Vit 106a é significativamente comprometida mesmo para pequenas contaminações de oxigênio.

As investigações microestruturais por MEV corroboraram os resultados observados com os padrões de difração obtidos por Síncrotron, mostrando a presença de fases cristalinas embebidas na matriz amorfa para as amostras contaminadas com teores acima de 500 ppm, como pode ser visto na Figura 5-3. Entretanto, duas observações de incoerência em relação ao padrão de difração podem ser inferidas pela análise de MEV: (i) a precipitação de cristais na amostra com 500 ppm de oxigênio; (ii) a coexistência de três fases cristalinas para amostras com 900, 1000 e 2000 ppm de oxigênio. No primeiro caso, a fração volumétrica dos precipitados cristalinos pode não ter sido suficiente para ser detectada dentro dos limites da técnica utilizada, o que justifica a ausência de picos no padrão de difração, embora a curva de 500 ppm pareça apresentar um "ruído" um pouco maior do que a amostra de 150 ppm justamente no intervalo 20 correspondente ao espalhamento da matriz amorfa. Já para o segundo caso, apesar de ter sido detectada a formação de cristais pelo DRX, só foi possível a identificação de duas fases, para as amostras 900 e 2000 ppm, e uma fase, para 1000 ppm. Através das análises por MEV é evidente a presença de três morfologias de cristais distintos, nas três amostras 900, 1000 e 2000 ppm, porém, a técnica de DRX utilizada não foi sensível o suficiente para detectar a terceira fase formada, seja por pequena fração volumétrica, existência de textura ou por alguma outra limitação técnica não identificada. No entanto, a falta de identificação da terceira fase formada não prejudica as conclusões do presente trabalho. Pela investigação conduzida no MEV, observa-se um aparente aumento na fração volumétrica dos cristais formados de acordo com o aumento da concentração de oxigênio, indicando a redução de tendência à formação vítrea quanto maior a contaminação por oxigênio.

Figura 5-3: Micrografías das amostras de Vit 106a contaminadas com: (a) 150, (b) 500, (c) 900, (d) 1000 e (e) 2000 ppm de oxigênio. As imagens foram obtidas utilizando o detector de BSE e aceleração do feixe de: 15kV para (a), (b) e (c) e 20kv para (d) e (e).



Fonte: Próprio autor.

5.1.2 Efeito da micro-adição de ítrio na microestrutura da Vit 106a

Para a Vit 106a dopada com ítrio foi possível notar considerável mudança na tendência à formação de fase vítrea da liga, indicando a eficiência da adição estequiométrica de ítrio em relação ao teor de oxigênio. Inicialmente, na Figura 5-4, observa-se um padrão de difração característico de fase amorfa, assim como nota-se dois pequenos picos, destacados pelas setas, que indicam apenas a presença do óxido de ítrio (Y₂O₃). Vale ressaltar que, pelo padrão de difração, não foi observada a presença da fase "*big cube*", sugerindo que o ítrio, ao reagir com o oxigênio, conseguiu suprimir a formação da conhecida fase que é estabilizada por esse elemento.

Figura 5-4: Padrão de difração para amostra de Vit 106a contaminada com 1000 ppm de oxigênio e dopada com ítrio. Ampliações 1 e 2 destacam os picos detectados.



Fonte: Próprio autor.

O mesmo pode ser inferido pela análise de MEV juntamente com o mapeamento realizado por EDS, mostrados na Figura 5-5. É significativa a diferença microestrutural entre a Vit 106a com 1000 ppm de oxigênio (Figura 5-3d) em comparação ao mesmo VMM dopado com ítrio. Foi identificado, novamente, somente a presença do óxido de ítrio, de morfologia semelhante à reportada na literatura, em contraste com a considerável presença de cristais exibidos na amostra de 1000 ppm. É interessante notar, pelo mapeamento mostrado na Figura 5-5d e Figura 5-5e, a presença majoritária de ítrio na fase encontrada porém quase indetectável na matriz, sugerindo que o ítrio adicionado foi apenas o suficiente para reagir com oxigênio presente na liga e praticamente não ficar em solução na fase amorfa. Indicando que o proposto, adição estequiométrica de ítrio para reagir com o oxigênio, foi de fato realizado com êxito.

Figura 5-5: Micrografias da amostra Vit 106a – 1000 ppm + Y, utilizando detector BSE com uma aceleração de feixe de 20kV: (a) região concentrada com Y₂O₃ e (b) uma menor ampliação que possibilita a visualização de regiões diferentes concentrações de Y₂O₃. (c) Região da amostra mapeada

por EDS, com aceleração de feixe de 20kV, onde (d) corresponde à concentração de ítrio e (e) a



concentração de oxigênio.

Fonte: Próprio autor.

Vale destacar que há indícios da formação do Y_2O_3 durante a etapa de fusão do material (antes da solidificação rápida). Esse fato que foi observado durante a síntese da liga, assim como relatado anteriormente por Rocha (ROCHA, 2019), um filme de óxido de ítrio na superfície do botão fundido no forno a arco foi formado (reação com oxigênio da liga) durante

a fusão para a microadição de ítrio na Vit 106a. Já na microestrutura analisada por MEV, Figura 5-5a e Figura 5-5b, pode-se observar as diferentes morfologias e dimensões dos cristais formados, assim como, sua dispersão não uniforme na matriz, fato que também foi observado por Coury e colaboradores (2014). Foi sugerido que a formação do Y₂O₃ ocorreu durante a fusão da liga, caso contrário os óxidos teriam dimensões semelhantes, devido à solidificação rápida, pequena concentração de oxigênio e aumento brusco da viscosidade do material (COURY et al., 2014). No presente caso, ao realizar o coquilhamento, o escoamento turbulento distribui os óxidos de maneira não uniforme na matriz, sendo observadas certas regiões com uma concentração maior de Y₂O₃ e outras com pouca presença dessa fase durante a investigação microestrutural por MEV, como evidencia a Figura 5-5b.

5.1.3 Quantificação da fração cristalina

Para avaliar a TFV das ligas estudadas, a quantificação da fração cristalina foi realizada por análise de imagens de micrografias feitas por MEV, com diferentes teores de oxigênio, assim como, da liga dopada com ítrio. Os resultados da quantificação das imagens de MEV podem ser vistos na Figura 5-6, que mostra um gráfico que compara as frações das fases e respectivos teores de oxigênio.



Figura 5-6: Fração cristalina e amorfa da Vit 106a, contaminada com 150, 500, 900, 1000 (com e sem ítrio) e 2000 ppm de oxigênio, com respectivos erros para de um intervalo de confiança de 90%.

Fonte: Próprio autor.

Observando a quantificação realizada com as imagens do MEV, a TFV da Vit 106a é reduzida de acordo com o aumento da concentração de oxigênio, tendo o VMM contaminado com 2000 ppm o maior percentual cristalino, 6,62%. Esse resultado era esperado e está de acordo com o aparente aumento da fração cristalina notado pela análise microestrutural qualitativa no MEV e em concordância com a maioria dos padrões de difração obtidos. Além disso, pode ser notada a melhora da TFV da Vit 106a dopada com ítrio, com fração cristalina de 0,25% que corresponde somente a formação do óxido de ítrio. A precipitação de pouquíssimos cristais de óxido de ítrio foi verificada pela quantificação, estando de acordo com o detectado pelo padrão de difração e observado microestruturalmente, o que é mais uma confirmação da efetiva atuação do ítrio como redutor dos efeitos negativos do oxigênio. No entanto, vale destacar que, calculando a fração teórica de óxido de ítrio formado pela reação com 1031 ppm de oxigênio, esperava-se uma fração cristalina de aproximadamente 0,42%. Convém lembrar, nesse caso, que observou-se a formação de um filme de óxido na superfície do lingote e que parte do óxido formado não foi, portanto, totalmente injetado no molde com a liga.

5.2 Caracterização Mecânica

5.2.1 Influência do oxigênio no comportamento mecânico da Vit 106a

Para avaliar a influência das fases formadas devido à contaminação do oxigênio, juntamente com o efeito do mesmo na matriz, quanto ao comportamento mecânico da liga Vit 106a foram realizados ensaios de flexão em três pontos. As curvas tensão-deslocamento podem ser observadas na Figura 5-7a. Os corpos de prova com 150 ppm de oxigênio exibiram a maior resistência à fratura entre as ligas produzidas, assim como, um pouco de deformação plástica. Em um dos casos, o corpo de prova (CP) apresentou cerca de 50% a mais de deslocamento em relação aos outros CPs da Vit 106a – 150 ppm e uma clara deformação plástica. Essa diferença de comportamento mecânico entre os CPs está provavelmente atrelada a possíveis defeitos de fabricação, como pequenos poros ou juntas frias. Durante o processo de preenchimento dos moldes (o coquilhamento) para produção das chapas, a liga era injetada rapidamente e o escoamento do líquido ocorria de forma turbulenta. Desse modo, pode ter ocorrido aprisionamento do gás argônio que resulta em microporos, além de possíveis juntas frias (como observado na Figura 5-7b) resultantes do processo, o que pode afetar os resultados obtidos.

Figura 5-7: Curva de Tensão por Deslocamento resultante dos ensaios de flexão realizados: (a) nos corpos de prova de Vit 106a contaminados com 150, 500, 900, 1000 e 2000 ppm de oxigênio; (b) no corpo de prova de Vit 106a com 150 ppm que apresentou junta fria, como destacado na imagem de

MEV (obtida utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 15kV).



A mesma ductilidade apresentada pelos CPs de Vit 106a – 150 ppm não foi observada para os outros teores testados. Na verdade, com o aumento do teor de oxigênio houve uma

redução significativa na resistência à fratura dos VMMs ensaiados. Deve ser destacado, também, que os CPs exibiram um comportamento frágil com fraturas ocorrendo antes da deformação plástica. Portanto, percebe-se a perda de ductilidade para as amostras contaminadas entre 500 e 2000 ppm de oxigênio.

As Figura 5-8 e Figura 5-9 mostram graficamente uma comparação entre os resultados médios de tensão máxima e módulo elástico para os CPs de Vit 106a contaminados com diferentes teores de oxigênio. Primeiramente observando a tensão máxima obtida pelos CPs, Figura 5-8, é possível notar que mesmo uma pequena adição de oxigênio, 350 ppm (de 150 para 500 ppm), resulta em uma considerável redução de resistência à fratura, e, como verificado na curva tensão-deslocamento (Figura 5-7), a ausência de deformação plástica perceptível. A resistência à fratura foi reduzida em aproximadamente 54% para o maior teor de oxigênio estudado quando comparado ao caso de menor contaminação.





Fonte: Próprio autor.

Como observado nas Figura 5-7 e Figura 5-8, há uma clara tendência de redução de resistência à fratura e perda de ductilidade seguindo os pequenos incrementos de oxigênio. Lu e colaboradores (2008) observaram durante ensaios de compressão em um VMM baseado em

zircônio, com dois teores distintos de oxigênio, uma expressiva redução de plasticidade para o maior teor de oxigênio, apesar de não ter sido observado nenhum precipitado cristalino. Foi evidenciado que o oxigênio em solução não apenas suprime a nucleação de bandas de cisalhamento, mas também contribui para a inabilidade da matriz em sustentar sua propagação, levando à falha frágil (LU et al., 2008). Han e colaboradores (2009) realizaram um estudo para tentar entender o mecanismo de fragilização de um VMM à base de zircônio por contaminação de oxigênio. O estudo sugeriu que o oxigênio reduz a mobilidade atômica, retardando o início da propagação das bandas de cisalhamento que resulta em fragilização (HAN et al., 2009). Diferentemente do presente caso, os estudos mencionados reportaram um aumento na resistência mecânica durante os ensaios de compressão. O contrário foi observado durante os ensaios de flexão realizados neste trabalho, o que sugere que os precipitados cristalinos formados contribuíram para concentração de tensões de tração e, portanto, redução na resistência à fratura. Isso também pode ser um indicativo de que a combinação do oxigênio dissolvido na matriz amorfa e das fases formadas devido a essa contaminação tenham um efeito combinado para o comportamento mecânico apresentado pelos VMMs com mais alto teor de oxigênio no presente estudo.



Figura 5-9: Gráfico de barras da média de módulo elástico e seu respectivo desvio padrão, obtidos durante o ensaio de flexão para as amostras com: 150, 500, 900, 1000 e 2000 ppm de oxigênio.

Fonte: Próprio autor.

Uma mudança significativa é observada, também, para o módulo elástico, como mostrado na Figura 5-9. Enquanto as amostras com teores abaixo de 900 ppm mantiveram um módulo elástico similar, as amostras de maior concentração de oxigênio, 1000 e 2000 ppm, exibiram um módulo elástico de 108 ± 21 GPa e 154 ± 27 GPa, respectivamente. Os módulos elásticos encontrados na literatura para o VMM Vit 106a foram entre 80 e 95 GPa o que, levando em consideração os desvios padrões dos resultados, são compatíveis com o reportado (MATHAUDHU; HARTWIG; KARAMAN, 2007; MATERION, 2018). No entanto, o aumento considerável de 88GPa para até 154 GPa pode ser atribuído à diferença de fração de cristais formados devido à contaminação por oxigênio. Dessa forma, a maior fração cristalina exibidas pelas amostras é a causa mais provável para o aumento do módulo elástico. Note que, para os teores mais baixos, praticamente sem cristais, os módulos de elasticidade são equivalentes, dentro da incerteza.

Para um melhor entendimento do comportamento mecânico exibido pelas ligas de Vit 106a contaminadas com diferentes teores de oxigênio, as superfícies de fratura dos CPs submetidos ao ensaio de flexão foram analisadas por MEV. As imagens obtidas por MEV foram referentes: (i) a diferentes regiões na superfície de fratura dos CPs testados, verificando a influência do oxigênio e cristais formados devido a essa contaminação (Figura 5-10, Figura 5-11 e Figura 5-12); (ii) superfície dos CPs para observar o comportamento em relação à nucleação de bandas de cisalhamento, sendo estuda a parte submetida a esforços trativos (Figura 5-13 e Figura 5-14); e, por fim, (iii) região do início da fratura observando o comportamento devido às diferentes contaminações por oxigênio (Figura 5-15 a Figura 5-18). Vale ressaltar que, durante as análises da superfície de fratura, foi observada uma distribuição não uniforme dos cristais. Portanto, as fractografias foram focadas nas regiões concentradas com os precipitados cristalinos, para um melhor entendimento da sua influência no comportamento mecânico do VMM estudado, que não é, portanto, representativo da totalidade da superfície de fratura. Com exceção da amostra com 2000 ppm de oxigênio que exibiu predominantemente precipitados cristalinos em todas as regiões, como observado nas fractografias apresentadas.

Para a amostra Vit 106a – 150 ppm observa-se uma superfície de fratura típica de VMM exibindo a estrutura de *dimples* (Figura 5-10a), etapa final da propagação da fratura, e o padrão de veios (*veins*) (Figura 5-10b), etapa inicial da propagação da fratura (CHEN; CHAN; XIA, 2015). Pode ser observado, também, alguns pontos de gotas ou fios sugerindo que durante a ruptura a temperatura chegou a ultrapassar a transição vítrea do material. Segundo Sun e Wang (2015), durante o estágio final da fratura a energia elástica concentrada na amostra é liberada

quase que instantaneamente e dissipada em forma calor, causando grande aumento da temperatura local (SUN; WANG, 2015).

Figura 5-10: Superfície de fratura da Vit 106a – 150 ppm destacando: (a) a estrutura de *dimples*, região da etapa final da propagação da fratura e (b) o padrão de veios, região da etapa inicial da propagação da fratura. As imagens foram obtidas utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 15kV.



Fonte: Próprio autor.

Contrário ao observado para a amostra com 150 ppm, mudanças na superfície de fratura dos CPs foi constatada com o aumento na contaminação de oxigênio. Como detectado pelos padrões de difração (Figura 5-2) e análise por MEV (Figura 5-3), a contaminação por oxigênio induziu à formação de cristais que também foram observados nas superfícies de fratura das amostras com 500, 900, 1000 e 2000 ppm de oxigênio. Na Figura 5-11 pode ser observada a superfície de fratura da amostra Vit 106a – 500 ppm, sendo típica de VMM com uma estrutura de *dimples* assim como alguns cristais embebidos na matriz amorfa. Em destaque, nota-se que enquanto a matriz amorfa se deforma, de maneira semelhante à Vit 106a – 150 ppm, o cristal dentro do *dimple* sofre fratura, o que sugere sua natureza frágil.

Figura 5-11: Superfície de fratura da Vit 106a – 500 ppm observando a estrutura de *dimples*, com destaque e ampliação para um cristal fraturado dentro de um *dimple*.



Fonte: Próprio autor.

Um comportamento similar foi observado para as amostras contaminadas com 900, 1000 e 2000 ppm de oxigênio, como mostrado na Figura 5-12. Na superfície de fratura das amostras Vit 106a – 900 ppm (Figura 5-12a) e Vit 106a – 1000 ppm (Figura 5-12b e c) pode ser notada a presença de cristais, incluindo cristais de morfologia dendrítica como em evidência nas Figura 5-12a e b, embebidos na matriz amorfa, que, por sua vez, exibe a estrutura de *dimples*. Além disso, é perceptível que a matriz amorfa se deforma em torno do cristal, e o mesmo exibe um comportamento frágil apresentando diversas trincas em seu núcleo. Esse comportamento foi verificado para todos os cristais encontrados na superfície de fratura dos VMMs. O mesmo foi observado para a amostra Vit 106a – 2000 ppm, mostrada na Figura 5-12d. É evidente a grande concentração de cristais, observados em toda extensão da superfície de fratura, com fratura frágil e embebidos na matriz amorfa. Nota-se certa deformação da matriz amorfa, novamente com uma estrutura de *dimples*.

Figura 5-12: Superfície de fratura das amostras: (a) Vit 106a – 900 ppm observando a estrutura de *dimples* na matriz, cristais fraturados dentro do *dimple*, assim como um cristal de morfologia dendrítica; (b) Vit 106a – 1000 ppm observando a estrutura de *dimples* na matriz, cristais fraturados dentro do *dimple*, destacado na ampliação (c), assim como um cristal de morfologia dendrítica. (d) Vit 106a – 2000 ppm notando a elevada concentração de cristais fraturados. As imagens foram obtidas utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de: 15kV para (a), (b) e (c) e 20kv para (d).



Fonte: Próprio autor.

As análises das micrografias das superfícies de fratura sugerem que os cristais frágeis formados, devido à contaminação por oxigênio, podem ter influenciado na redução da resistência à fratura, assim como, perda de ductilidade apresentada pelas amostras com teores superiores a 500 ppm de oxigênio. Os cristais formados aparentam atuar como sítios preferenciais de nucleação de trincas, dessa forma, contribuindo para mudança do modo de falha anteriormente dúctil exibido pela amostra com 150 ppm de oxigênio, para frágil e

catastrófico exibido pelos outros teores de contaminação.

Um comportamento semelhante foi reportado por Keryvin e colaboradores (2006) ao realizarem ensaios de flexão em três pontos em um VMM baseado em zircônio com dois teores distintos de oxigênio (300 e 2000 appm). A redução de tenacidade do VMM estudado com maior teor de oxigênio, nesse caso, foi atribuída unicamente aos precipitados dendríticos formados (KERYVIN et al., 2006). No entanto, com o estudo sistemático aqui apresentado, é possível sugerir que, para os menores níveis de contaminação, os precipitados cristalinos são parcialmente responsáveis pelo comportamento mecânico apresentado pelo VMM investigado. Como mencionado anteriormente e descrito em trabalhos reportados na literatura (LU et al., 2008; HAN et al., 2009), é importante notar que a contaminação por oxigênio tem efeitos negativos, além da formação de cristais, também na matriz do VMM por suprimir a nucleação das bandas de cisalhamento e, dependendo da concentração, fragilizando a liga. Dessa forma, a combinação do oxigênio dissolvido na matriz, juntamente com o aumento da fração cristalina no VMM estudado, é uma explicação plausível para o comportamento observado durante os ensaios de flexão. O oxigênio em solução na matriz parece ter maior efeito para teores mais baixos de contaminação, quase sem cristais, enquanto que para os elevados teores o efeito dos cristais frágeis é predominante. Os indícios descritos a seguir, contudo, revelam que o efeito deletério do oxigênio em solução na matriz também é significativo para teores mais elevados.

Outros indícios da influência da contaminação de oxigênio em solução na matriz amorfa, que corroboram com trabalhos da literatura (LU et al., 2008; HAN et al., 2009), sobre a influência da contaminação de oxigênio foram observados durante a investigação por MEV da superfície dos CPs submetidos ao ensaio de flexão. As Figuras 5-13 e 5-14 mostram a evolução da nucleação das bandas de cisalhamento, na superfície dos CPs, devido às diferentes contaminações por oxigênio.

Nas duas amostras de menor teor de oxigênio (150 e 500 ppm) pode-se observar a presença de bandas de cisalhamento, destacadas pelas setas nas Figura 5-13a e 5-13b, que é um mecanismo característico de deformação plástica desse tipo de vidro metálico. O que confirma o comportamento notado durante o ensaio de flexão, sendo evidente a maior presença de bandas de cisalhamento e com grande movimentação (Figura 5-13a) para a amostra de menor teor de oxigênio, que se deformou plasticamente quando submetida à flexão, e menos bandas, com menor mobilidade (Figura 5-13b), apresentadas pela amostra com 500 ppm de oxigênio, que não exibiu uma deformação plástica perceptível.

Figura 5-13: Superfície dos CPs de Vit 106a contaminados com (a) 150 e (b) 500 ppm de oxigênio da região submetida a esforços trativos. Em destaque, pelas setas, as bandas de cisalhamento. As imagens foram obtidas utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 15kV.



Fonte: Próprio autor.

As superfícies dos CPs com teores de oxigênio acima de 900 ppm podem ser vistas na Figura 5-14. Durante os ensaios de flexão, essas amostras exibiram curvas típicas de comportamento frágil, como mostrado na Figura 5-7. Analisando a superfície desses CPs não foram verificados indícios de deformação plástica, em concordância com o resultado do ensaio de flexão, destacando que nenhum dos CPs apresentou bandas de cisalhamento evidentes na sua superfície. Dessa forma, percebe-se que com o aumento do teor de oxigênio, de 150 para 500 ppm, houve uma visível redução da nucleação das bandas cisalhamento (comparando as Figura 5-13a e 5-13b), até que para teores acima de 900 ppm (Figura 5-14) a imperceptível existência das mesmas.

Convém destacar que cada amostra sofreu ruptura em um nível de tensão menor, apresentando uma redução gradativa com o aumento da contaminação por oxigênio (Figura 5-7). Portanto a fratura prematura não permite que seja atingido um nível de tensão suficiente para provocar a ativação das bandas de cisalhamento proporcionando a deformação plástica dos VMMs. Foi indicado por Oliveira e colaboradores (2002) que, devido sua afinidade com zircônio, o oxigênio em solução na matriz gera núcleos de configuração octaédrica (um átomo de oxigênio rodeado por seis átomos de zircônio) que favorece a formação de fases como a "*big cube*" (DE OLIVEIRA et al., 2002). Essa ordem estrutural de curto alcance, estabilizada pelo oxigênio, também pode ser um fator limitador da mobilidade atômica, como observado

previamente por Han e colaboradores (2009) para os *clusters* icosaedrais. Com o aumento da concentração de oxigênio e consequente maior formação desses núcleos, a matriz amorfa passa a ter uma redução da mobilidade atômica, menor capacidade para acomodar a tensão imposta, dificultando o acionamento das ZTCs para nucleação das bandas de cisalhamento e levando a ruptura prematura dos CPs. Portanto, a presença do oxigênio na matriz, juntamente com o aumento da fração cristalina observado na Figura 5-6, são as causas mais prováveis para a redução da ductilidade e resistência à fratura apresentada pelo VMM estudado.

Figura 5-14: Superfície dos CPs de Vit 106a contaminados com: (a) 900, (b) 1000 e (c) 2000 ppm de oxigênio da região submetida a esforços trativos. As imagens foram obtidas utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 10kV.





Fonte: Próprio autor.

Outra região da superfície de fratura dos CPs também foi analisada por MEV, como

pode ser visto nas Figura 5-15, 5-16, 5-17 e 5-18. Nesse caso foi investigada a região do início da propagação da fratura, onde a banda de cisalhamento principal é iniciada, provavelmente o ponto de nucleação da trinca principal. A superfície de fratura nessa região vai consistir em: região lisa (*"smooth region"*), zonas de transição (*"transition zones"*) e, por fim, o padrão de veios (ZHANG et al., 2010; CHEN; CHAN; XIA, 2015).

Zhang et al. (2010) e Chen, Chan e Xia (2014) descrevem detalhadamente esse processo de fratura durante o ensaio de flexão, destacando a importância das bandas de cisalhamento na deformação plástica dos VMMs. É na região submetida à tração (no ponto de maior tensão aplicada) onde a banda de cisalhamento principal é iniciada (ZHANG et al., 2010). Em um determinado momento, enquanto o VMM se deforma plasticamente, a propagação da banda principal pode ser parada pela redução da tensão, que ocorre devido ao gradiente de tensão da superfície à linha neutra, atingido uma tensão menor que a inicial (ZHANG et al., 2010). Em resposta à aplicação contínua de tensão, novas bandas de cisalhamento podem ser formadas, em regiões próximas à banda de cisalhamento principal (como foi visto nas Figura 5-13a e 5-13b), ou ocorrer a reativação das bandas de cisalhamento já existentes, gerando um maior deslocamento das mesmas (ZHANG et al., 2010). Durante esse processo, a mesma banda de cisalhamento pode propagar e parar, repetidamente, o que gera marcas na superfície de fratura chamadas de estrias (striations), que podem ser observadas na Figura 5-15 em destaque pela seta (ZHANG et al., 2010). A nucleação da trinca ocorre quando a banda de cisalhamento principal atinge o seu deslocamento crítico, conhecido como "critical shear offset" que é a largura máxima da região lisa (ZHANG et al., 2010; CHEN; CHAN; XIA, 2015). O cisalhamento estável continua, juntamente com a propagação da trinca, até que a fratura instável aconteça (ZHANG et al., 2010). Vale ressaltar que uma grande região lisa, que é resultado do processo de cisalhamento estável antes da falha catastrófica, é observada para amostras com grande plasticidade durante o ensaio de flexão (CHEN; CHAN; XIA, 2015; HU et al., 2016).

O processo descrito anteriormente foi exatamente o observado na superfície de fratura e na superfície dos CPs Vit 106a com menor teor de oxigênio, Figura 5-15 e 5-13a, respectivamente. Na superfície dos CPs pode ser notada a presença de múltiplas bandas de cisalhamento, que possuem um deslocamento maior ao ser comparadas com as pouco desenvolvidas bandas exibidas pela amostra com 500 ppm de oxigênio, assim como, na superfície de fratura é perceptível a existência de múltiplas estrias e uma larga região lisa (82,7 \pm 18,2 µm). Isso indica que houve um processo estável de cisalhamento, corroborando com a deformação plástica apresentada pela Vit 106a – 150 ppm. Além disso, pode ser observada a zona de transição com morfologia semelhante ao relatado na literatura (CHEN; CHAN; XIA, 2015).

Figura 5-15: Início da superfície de fratura observada na região submetida a esforços trativos do CP 150 ppm. A imagem foi obtida utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 10kV.



Fonte: Próprio autor.

Ao aumentar a concentração de oxigênio na Vit 106a, algumas mudanças são perceptíveis quando se compara com a amostra de 150 ppm de oxigênio, como pode ser visto nas Figura 5-16, 5-17 e 5-18. Primeiramente, observando a superfície de fratura da amostra Vit 106a - 500 ppm (Figura 5-16), nota-se uma significativa redução da região lisa $(10,3 \pm 1,2 \mu m)$, destacando certa irregularidade na sua extensão, assim como a ausência de estrias. O que sugere uma redução na estabilidade do processo de cisalhamento, evidência que concorda tanto com as poucas e pouco desenvolvidas bandas de cisalhamento verificadas na Figura 5-13b, quanto com o comportamento mecânico apresentado durante o ensaio de flexão. Quanto menor a região lisa, menor a plasticidade durante o ensaio de flexão. Como essa amostra praticamente não apresentou cristais em seu volume, essa é uma forte evidência de que o oxigênio em solução na matriz de fato prejudica a formação e propagação das bandas de cisalhamento.



Figura 5-16: Início da superfície de fratura observada na região submetida a esforços trativos do CP 500 ppm. A imagem foi obtida utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 10kV.

Fonte: Próprio autor.

Em comparação com a morfologia de fratura observada para a amostra de 500 ppm, a amostra contaminada com 900 ppm de oxigênio não exibiu significativas alterações visuais, como visto na Figura 5-17. Houve uma pequena redução da largura da região lisa ($8,6 \pm 0,9$ µm) e a mesma irregularidade na extensão foi observada. É importante lembrar que, ao aumentar o teor de oxigênio das amostras aumenta-se também a fração cristalina. O que, juntamente com o aumento da concentração de oxigênio na matriz, influencia negativamente a estabilidade do processo de cisalhamento e propagação da fratura do VMM ensaiado.

Figura 5-17: Início da superfície de fratura observada na região submetida a esforços trativos do CP 900 ppm. A imagem foi obtida utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 10kV.



Fonte: Próprio autor.

Ao observar a mesma região para as amostras contaminadas com 1000 e 2000 ppm de oxigênio, fica evidente o efeito negativo tanto do teor de oxigênio como da fração cristalina nos VMMs ensaiados. Para a amostra com 1000 ppm, Figura 5-18a, a região lisa é quase imperceptível e a banda de cisalhamento principal aparenta iniciar na região com padrão de veios, ou seja, na região de instável propagação da fratura, sendo visível também uma elevada concentração de cristais. Vale ressaltar que, assim como as amostras com 900 e 2000 ppm, essa amostra não apresentou bandas de cisalhamento em sua superfície. Já para a amostra de 2000 ppm, não é possível identificar regiões semelhantes às relatadas anteriormente para as outras amostras estudadas, ficando clara a influência do oxigênio na fragilização da liga e, também, da elevada fração cristalina apresentada, com presença predominante dessas fases em toda superfície de fratura.


Fonte: Próprio autor.

Com base nos relatos da literatura e resultados apresentados para as diferentes contaminações de oxigênio, pode-se sugerir que o oxigênio vai alterar a estabilidade da propagação das bandas de cisalhamento, e, a depender do teor, pode suprimir a nucleação das mesmas levando à total fragilização do VMM. Já os cristais formados possivelmente vão contribuir para esse mesmo efeito e, devido à sua natureza frágil, dependendo da sua fração, acelerar a fratura catastrófica da liga a partir da região de transição da banda de cisalhamento pela nucleação de trincas. Dessa maneira, conclui-se que a resistência à fratura e deformação plástica da Vit 106a é reduzida possivelmente pela ação em conjunto do oxigênio em solução na matriz e fração cristalina, mudando o modo de falha de fratura dúctil, que foi exibido nos corpos de prova contaminados com 150 ppm, para fratura frágil e catastrófica exibido pelos outros.

5.2.2 Influência da microadição de ítrio no comportamento mecânico da Vit 106a

Como uma forma de reduzir os efeitos negativos do oxigênio, detalhados nos subcapítulos 5.1.1, 5.1.3 e 5.2.1, foi realizada a adição de ítrio estequiométrico ao teor de oxigênio existente na Vit 106a selecionada para o estudo, com aproximadamente 1000 ppm de oxigênio. O primeiro indício do efetivo papel do ítrio na melhora da TFV da Vit 106a – 1000 ppm, foi observado durante a análise microestrutural por MEV e por DRX (Figura 5-2, 5-3, 5-4 e 5-5). Foi perceptível, de forma qualitativa, a eliminação dos cristais inicialmente formados e consequente aumento da fração amorfa. Sendo apenas verificada a formação do óxido de ítrio, sem a presença de cristais da fase *"big cube"* conhecidos por sua natureza frágil. Já por quantificação (Figura 5-6), foi confirmada a fração cristalina de 2,45%, da amostra com a mesma concentração de oxigênio porém sem ítrio, para 0,25%, para amostra com dopagem de ítrio estequiométrica, fração cristalina que é praticamente um décimo da original. Sendo assim, buscando conhecer o efeito da adição estequiométrica, assim como, da fração também forama, no comportamento mecânico da Vit 106a – 1000 ppm, ensaios de flexão também foram conduzidos.

A Figura 5-19 mostra um comparativo entre as curvas tensão por deslocamento resultantes do ensaio de flexão das amostras contaminadas com diferentes teores de oxigênio (curvas em preto, apresentadas anteriormente na Figura 5-7) e, em destaque (curvas em vermelho), o comportamento exibido pela a amostra dopada com ítrio. Na Figura 5-19 pode ser observado, em comparação a amostra com 1000 ppm de oxigênio, um aumento na resistência à

fratura do VMM dopado com ítrio e, além disso, há uma pequena, mas perceptível, deformação plástica não apresentada anteriormente. Dessa forma, percebe-se que a adição estequiométrica auxiliou na plasticidade da Vit 106a, mudando o modo de falha frágil para falha com certa ductilidade. Essa evidência sugere que o Y, de fato, reduziu o teor de oxigênio dissolvido na matriz para um teor equivalente ao observado na amostra com 150 ppm, pois o mesmo comportamento dúctil foi observado.

Figura 5-19: Curva de Tensão por Deflexão resultante dos ensaios de flexão. Em destaque, curvas em vermelho, a amostra de 1000 ppm dopada com ítrio e, curvas pretas, as amostras sem o dopante com seus respectivos teores de oxigênio.



Fonte: Próprio autor.

Já no gráfico da Figura 5-20 é exibido um comparativo da tensão máxima média e módulos elásticos obtidos para as amostras contaminadas com oxigênio e a dopada com ítrio. Os benefícios da adição de ítrio estequiométrico ao oxigênio podem ser claramente observados. A Vit 106a – 1000 ppm + Y exibiu um comportamento comparável à amostra de menor teor de oxigênio, tendo uma resistência à fratura máxima próxima e um módulo elástico dentro da faixa calculada para a Vit 106a entre 150 e 900 ppm de oxigênio, contrário ao verificado para a amostra com 1000 ppm de oxigênio. Essa significativa melhora nas propriedades mecânicas

medidas pode ser atribuída (i) à redução da concentração de oxigênio em solução na matriz, reduzindo o efeito de fragilização, e (ii) redução da fração de cristais precipitados, de 2,45% para 0,25%. Vale destacar também a boa reprodutibilidade de resultados para a liga, que após a adição do ítrio apresentou um desvio padrão menor para a tensão e módulo elástico quando comparados às outras amostras estudadas.





Fonte: Próprio autor.

Foi sugerido por Zhang e colaboradores (2010) que existem dois fatores controladores e fundamentais para garantir a plasticidade dos VMMs, sendo: o primeiro, o impedimento ou pausa no processo de cisalhamento da banda principal, sendo o fator dominante; e o segundo, a nucleação de múltiplas bandas de cisalhamento que permitem a ocorrência de mais deformação plástica do VMM. Em alguns casos, com intuito de retardar a propagação da banda de cisalhamento principal e, assim, permitir a iniciação de novas bandas, a precipitação de nanocristais ou partículas mais dúcteis que a matriz, formando compósitos de VMM, são as alternativas utilizadas (ZHANG et al., 2010). Dessa forma, o objetivo é que a presença dessas partículas sirva de obstáculo para retardar ou parar a propagação da banda principal e promover

a nucleação de novas bandas de cisalhamento (ZHANG et al., 2010). Com isso em mente, e devido aos bons resultados apresentados nas Figura 5-19 e 5-20, a superfície do CP bem como a superfície de fratura das amostras de Vit 106a – 1000 ppm + Y foram analisadas por MEV, como mostram as Figuras 5-21, 5-22 e 5-23. Essa análise seguiu o mesmo critério aplicado para investigação do comportamento mecânico da Vit 106a com diferentes teores de oxigênio sem Y. Logo, foi estudado o comportamento do óxido de ítrio na matriz, a superfície do CP para verificar a formação das bandas de cisalhamento, e, por fim, a morfologia de fratura na região que se inicia a partir da propagação da banda principal.

Figura 5-21: Superfície de fratura da Vit 106a – 1000 ppm + Y destacando (a) uma partícula de óxido de ítrio, fraturado, embebido na matriz amorfa, e (b) superfície do CP indicando a nucleação de várias bandas de cisalhamento. As imagens foram obtidas utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 20kV.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 5-21 mostra tanto a superfície de fratura da Vit 106a – 1000 ppm + Y, como a superfície do CP. Em destaque, Figura 5-21a, um óxido de ítrio embebido na matriz amorfa, podendo ser observada a clara deformação plástica da matriz no entorno do óxido fraturado, demostrando a natureza frágil do mesmo e também sua grande adesão com a matriz. Já na superfície do CP, Figura 5-21b, é possível notar a presença de múltiplas bandas de cisalhamento, fato que não ocorreu para a amostra com a mesma contaminação por oxigênio e sem dopante. Vale ressaltar que a presença de bandas de cisalhamento está em concordância com o comportamento mecânico apresentado pelas curvas do ensaio de flexão (Figura 5-19) dos CPs

dopados com ítrio.

Na Figura 5-22 observa-se a região de início da propagação da banda de cisalhamento, submetida a esforços trativos. Significativas mudanças podem ser notadas em comparação à morfologia apresentada na mesma região pela amostra sem o dopante (Figura 5-18a). Primeiramente a presença da região lisa e com uma largura regular na sua extensão, com deslocamento crítico de $29,5 \pm 7,7 \mu m$, que foi dificilmente observada anteriormente para o mesmo nível de teor de oxigênio. Além desse fato a presença de estrias é também notada, que, juntamente com a presença de bandas de cisalhamento na superfície, são indicativos claros de um processo de cisalhamento mais estável em comparação ao exibido pela amostra sem o dopante. Pode ser destacada também a presença da zona de transição, semelhante ao encontrado na literatura (HU et al., 2016), sem uma elevada fração cristalina.

Figura 5-22: Fractografia da região submetida a esforços trativos destacando a região lisa e zona de transição, sendo possível observa um pouco de estrias. A imagem foi obtida utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 10kV.



Fonte: Próprio autor.

ítrio que aparentemente estava mais próximo da ou na superfície do CP. É interessante notar a presença de marcas que sugerem que o óxido de ítrio observado pode ter atuado como um obstáculo à movimentação da banda de cisalhamento principal. Nota-se que a partícula foi fraturada e arrastada pela outra parte da peça sobre a banda de cisalhamento. Esse efeito, de diversas partículas, pode ter retardado a propagação da banda, o que ajuda na estabilização do processo de cisalhamento, e, dessa forma, aparentemente contribui para a deformação plástica da Vit 106a.

Figura 5-23: Fractografia da região submetida a esforços trativos observando uma partícula de óxido de ítrio atuando como obstáculo para a movimentação da banda de cisalhamento principal, aparentemente sendo fraturado e "arrastado" com a propagação da mesma. A imagem foi obtida utilizando o detector de SE e aceleração do feixe de 20kV.



Fonte: Próprio autor.

6 CONCLUSÃO

Um estudo sobre os efeitos de diferentes teores de contaminação de oxigênio e da microadição de ítrio na tendência à formação vítrea, assim como, no comportamento mecânico da Vitreloy 106a foi realizado. Com os resultados observados pode ser concluído que:

- O oxigênio tem um efeito deletério na tendência à formação de vidro da Vit 106a. Para teores acima de 500 ppm foi verificada a precipitação de cristais na matriz amorfa, sendo observado um aumento da fração cristalina de acordo com o aumento do teor de oxigênio. A Vit 106a contaminada com 2000 ppm de oxigênio apresentou a maior fração cristalina, de 6,62%;
- Ensaios de flexão mostraram que com o aumento do teor de oxigênio, seguindo o aumento da fração cristalina, uma significativa redução de resistência à fratura e perda ductilidade ocorreu;
- Investigações por MEV na superfície de fratura e da superfície dos corpos de prova ensaiados revelaram evidências da influência em conjunto tanto do aumento do teor de oxigênio em solução na matriz quanto do aumento da fração cristalina nas amostras, que justificam os resultados mecânicos observados. Há evidências que sugerem a alteração da estabilidade do processo de deformação plástica devido ao oxigênio em solução na matriz amorfa, sendo visível a redução da região lisa da banda de cisalhamento principal, até a total inexistência da mesma (não observada para teores acima de 1000 ppm), bem como a ausência de estrias e falta de nucleação de múltiplas bandas de cisalhamento nos casos de contaminação elevada. Já os cristais formados, de natureza frágil, possivelmente contribuem para acelerar (dependendo de sua fração) o processo da fratura catastrófica pela nucleação de trincas;
- A adição de ítrio estequiométrico com o oxigênio para formação de Y₂O₃ contribuiu significativamente para a melhora da tendência à formação vítrea da Vit 106a, havendo uma redução na fração cristalina de 2,45% para 0,25%, com formação exclusiva de óxido de ítrio e suprimindo a formação da fase "*big cube*";
- Ensaios de flexão mostraram uma superioridade no comportamento mecânico do VMM dopado com ítrio em relação ao mesmo material sem o dopante (1000 ppm)

de oxigênio). A resistência à fratura do VMM mostrou-se compatível com a apresentada pela amostra de menor teor de oxigênio (150 ppm), exibindo também um módulo elástico na mesma faixa de valores;

- Investigações por MEV na superfície de fratura revelaram aumento da região lisa da banda de cisalhamento principal, imperceptível no caso das amostras de mesmo teor de oxigênio e sem Y, assim como a presença de estrias e múltiplas bandas de cisalhamento na superfície dos corpos de prova. Há evidências de que a adição de ítrio melhora a estabilidade do processo de cisalhamento da banda principal, o que se refletiu em alguma deformação plástica, perceptível nas curvas de tensão x deslocamento resultantes dos ensaios de flexão.;
- Além disso, o óxido de ítrio formado parece atuar como obstáculo para propagação das bandas de cisalhamento, apesar de sua natureza frágil;
- A adição de ítrio estequiométrico ao percentual de oxigênio, para o caso testado, aparenta resultar em uma boa combinação para a melhora da tendência à formação vítrea, assim como das propriedades mecânicas da liga Vit 106a.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a estabilidade do processo de cisalhamento, por ensaio de flexão, em VMMs com diferentes teores de oxigênio, porém, até um teor em que não ocorra a precipitação de cristais. Dessa forma, pode, de fato, ser avaliado o oxigênio em solução na matriz amorfa como única variável do estudo, o que permitirá conclusões mais exatas em relação à sua influência;
- Estudar a adição de ítrio na Vit 106a acima do estequiométrico, avaliando a tendência à formação vítrea e comportamento mecânico. Dessa forma, pode-se confirmar se a adição estequiométrica em relação ao oxigênio é de fato a proporção ideal de ítrio para atingir a melhor combinação de TFV e propriedades mecânicas.

8 DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA

<u>TEIXEIRA, C.A.</u>; DA SILVA, R.V.; PEREIRA, L.T.; DE OLIVEIRA, M.F. "Oxygen effect on bending behavior of a zirconium based bulk metallic glass". Journal of Non-Crystalline Solids, v. 535, 2020. DOI: https://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.119966. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309320300831?via%3Dihub.

<u>TEIXEIRA, C.A.</u>; DA SILVA, R.V.; PEREIRA, L.T.; DE OLIVEIRA, M.F. "Bending test on a Zr-based BMG". Apresentação poster no **21º Simpósio em Ciência e Engenharia dos** Materiais – **21º SICEM**, Novembro 2019.

<u>TEIXEIRA, C.A.</u>; DE OLIVEIRA, M.F. "Fracture characterization of a Zr-based BMG bend tested". Resumo publicado no *proceedings* do **XVIII SBPMat/B-MRS Meeting**, Setembro 2019.

9 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Materiais metálicos - Ensaio de dobramento. ABNT NBR ISO 7438, 2016.

ARGON, A. S. Plastic deformation in metallic glasses. Acta Metallurgica, v. 27, p. 47–58, 1979.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Methods for Bend Testing of Metallic Flat Materials for Spring Applications Involving Static Loading. **ASTM E855-90**, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by Inert Gas Fusion. **ASTM E1409-13**, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Inert Gas Fusion Techniques. **ASTM E1019-18**, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis. **ASTM E1245-03**, 2016.

AURELIANO JUNIOR, R. T. Interferência do tratamento térmico T6 em juntas soldadas a Laser de compósito de Liga de Alumínio AA356 reforçado com partículas de carbeto de silício, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

BARICCO, M.; SPRIANO, S.; CHANG, I.; PETRZHIK, M. I.; BATTEZZATI, L. "Big cube" phase formation in Zr-based metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, v. 304, p. 305–310, 2001.

BŁYSKUN, P.; MAJ, P.; KOZIEŁ, T.; PAJOR, K.; KULIK, T. Zirconium purity influence on the critical diameter and thermal indicators of the Zr₄₈Cu₃₆Al₉Ag₇ alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 509, n. January, p. 80–87, 2019. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.026.

CHEN, S. H.; CHAN, K. C.; XIA, L. Fracture morphologies of Zr-based bulk metallic glasses under different stress states. **Advanced Engineering Materials**, v. 17, n. 3, p. 366–373, 2015. DOI: http://dx.doi/10.1002/adem.201300426.

CHENG, Y. Q.; MA, E. Atomic-level structure and structure – property relationship in metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 56, p. 379–473, 2011. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.12.002.

CONNER, R. D.; JOHNSON, W. L.; PATON, N. E.; NIX, W. D. Shear bands and cracking of metallic glass plates in bending. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 2, p. 904–911, 2003. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.1582555.

CONNER, R. D.; MAIRE, R. E.; JOHNSON, W. L. Effect of oxygen concentration upon the ductility of amorphous Zr₅₇Nb₅Al₁₀Cu_{15.4}Ni_{12.6}. **Materials Science and Engineering A**, v. 419, n. 1–2, p. 148–152, 2006. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2005.12.009

COURY, F. G.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S.; KAUFMAN, M. J. The role of yttrium and oxygen on the crystallization behavior of a Cu-Zr-Al metallic glass. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 406, p. 79–87, 2014. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.049.

DE CAMPOS NETO, N. D.; PEREIRA, F. S.; ANTONIO, S. G.; GUO, Y.; CLARKE, A. J.; KAUFMAN, M. J.; DE OLIVEIRA, M. F. Phase formation maps in Zr₄₈Cu_{46.5}Al₄Nb_{1.5} bulk metallic glass composites as a function of cooling rate and oxygen concentration. **Materials Characterization**, 2018. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109932.

DE OLIVEIRA, M. F. **Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas**. 2010. 2009. Tese (Livre-docência) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

DE OLIVEIRA, M. F.; BOTTA F., W. J.; KAUFMAN, M. J.; KIMINAMI, C. S. Phases formed during crystallization of Zr55Al10Ni5Cu30 metallic glass containing oxygen. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 304, n. 1–3, p. 51–55, 2002. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01003-7.

ECKERT, J.; MATTERN, N.; ZINKEVITCH, M.; SEIDEL, M. Crystallization Behavior and Phase Formation in Zr-Al-Cu-Ni Metallic Glass Containing Oxygen. **Material Transactions**, **JIM**, v. 39, p. 623–632, 1998.

EGAMI, T.; IWASHITA, T.; DMOWSKI, W. Mechanical Properties of Metallic Glasses. **Metals**, v. 3, p. 77–113, 2013. DOI: http://dx.doi.org/10.3390/met3010077.

GALLINO, I.; SHAH, M. B.; BUSCH, R. Enthalpy relaxation and its relation to the thermodynamics and crystallization of the Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} bulk metallic glass-forming alloy. **Acta Materialia**, v. 55, n. 4, p. 1367–1376, 2007. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.241.

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, 1998. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00187-6.

GREER, A. L.; CHENG, Y. Q.; MA, E. Shear bands in metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, v. 74, p. 71–132, 2013. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2013.04.001

HAN, Z. H.; HE, L.; HOU, Y. L.; FENG, J.; SUN, J. Understanding the mechanism for the embrittlement of a monolithic Zr-based bulk metallic glass by oxygen. **Intermetallics**, v. 17, n. 7, p. 553–561, 2009. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2009.01.011.

HAYS, C. C.; SCHROERS, J.; GEYER, U.; BOSSUYT, S.; STEIN, N.; JOHNSON, W. L. Glass Forming Ability in the Zr-Nb-Ni-Cu-Al Bulk Metallic Glasses. **Materials Science Forum**, v. 343–346, p. 103–108, 2000. Disponível em: http://www.scientific.net/MSF.343-346.103.

HU, Y.; YAN, H. H.; LI, J. F.; ZHOU, Y. H. Bending plasticity of Zr 55 Al 10 Ni 5 Cu 30 bulk metallic glass with monolithic amorphous structure. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 620–625, 2016.

HUFNAGEL, T. C.; SCHUH, C. A.; FALK, M. L. Deformation of metallic glasses: Recent developments in theory, simulations, and experiments. Acta Materialia, v. 109, p. 375–393, 2016. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.049.

INOUE, A. High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates (Overview). **Materials Transactions, JIM**, v.36, p. 866-875, 1995. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans1989/36/7/36_7_866/_article.

INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. Acta Materialia, v. 48, n. 1, p. 279–306, 2000.

INOUE, A.; KATO, A.; ZHANG, T.; KIM, S. G.; MASUMOTO, T. Mg-Cu-Y amorphous alloys with high mechanical strenghts produced by a metallic mold casting method. **Material Transactions, JIM**, v. 32, p. 609 to 616, 1991.

INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; KIMURA, H. Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ Alloy Cyliner of 72 mm in Diameter. **Material Transactions**, **JIM**, v. 38, n. 2, p. 179–183, 1997.

INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent Development and Applications of Bulk Glassy Alloys. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 1, n. 3, p. 273–295, 2011. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.027.

ISHIDA, M.; TAKEDA, H.; NISHIYAMA, N.; KITA, K.; SHIMIZU, Y.; SAOTOME, Y.; INOUE, A. Wear resistivity of super-precision microgear made of Ni-based metallic glass. **Materials Science and Engineering A**, v. 448–451, p. 149–154, 2007. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.300.

JAFARY-ZADEH, M.; KUMAR, G. P.; BRANICIO, P. S.; SEIFI, M.; LEWANDOWSKI, J. J.; CUI, F. A critical review on metallic glasses as structural materials for cardiovascular stent applications. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 9, n. 1, p. 1–32, 2018. DOI: http://dx.doi.org/10.3390/jfb9010019.

JIANG, F. Formation of Zr-based bulk metallic glasses from low purity materials by scandium addition. **Scripta Materialia**, v. 53, p. 487–491, 2005. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.05.003.

JOHNSON, W. L.; SAMWER, K. A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a (T/Tg)2/3 temperature dependence. **Physical Review Letters**, v. 95, p. 195501, 2005. DOI: http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.195501.

KAJIWARA, K.; OHNUMA, M.; OHKUBO, T.; PING, D. H.; HONO, K. APFIM / TEM / SAXS studies of early stage crystallization of a. **Materials Science and Engineering A**, v. 377, p. 738–743, 2004. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.087.

KERYVIN, V.; BERNARD, C.; SANGLEBOEUF, J. C.; YOKOYAMA, Y.; ROUXEL, T. Toughness of Zr 55 Cu 30 Al 10 Ni 5 bulk metallic glass for two oxygen levels. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 352, p. 2863–2868, 2006. DOI: http://dx.doi.org/ 10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.102.

KHONIK, V. A. The Kinetics of Irreversible Structural Relaxation and Homogeneous Plastic Flow of Metallic Glasses. **Phys. Stat. Sol. (a)**, v. 177, p. 173–189, 2000.

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

KÖSTER, U.; JANLEWING, R. Fragility parameter and nanocrystallization of metallic glasses. **Materials Science Engineering A**, v. 375–377, p. 223–226, 2004. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.083.

KÖSTER, U.; MEINHARDT, J.; ROOS, S.; BUSCH, R. Formation of quasicrystals in bulk glass forming Zr-Cu-Ni-Al alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 226–228, p. 995–998, 1997.

KÖSTER, U.; MEINHARDT, J.; ROOS, S.; RÜDIGER, A. Influence of Oxygen Contents on

Nanocrystallization of Co₃₃Zr₆₇ and Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5} Alloys. **Materials Science Forum**, v. 225–227, p. 311–316, 1996. DOI: http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.225-227.311.

KRUZIC, J. J. Bulk Metallic Glasses as Structural Materials: A Review. Advanced Engineering Materials, v. 18, n. 8, p. 1308–1331, 2016. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/adem.201600066.

LI, N.; CHEN, Q.; LIU, L. Size dependent plasticity of a Zr-based bulk metallic glass during room temperature compression. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 142–147, 2010. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.174.

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.

LIU, Y. H.; WANG, W. H. Shear bands evolution in bulk metallic glass with extended plasticity. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 5570–5572, 2008. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.026.

LIU, Z.; YANG, Y.; LI, R.; HUANG, L.; ZHANG, T. Formation and mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass composites with high oxygen levels. **Chinese Science Bulletin**, v. 57, n. 30, p. 3931–3936, 2012. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s11434-012-5293-x.

LU, Z. P.; BEI, H.; WU, Y.; CHEN, G. L.; GEORGE, E. P.; LIU, C. T. Oxygen effects on plastic deformation of a Zr-based bulk metallic glass. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 1, p. 1–4, 2008. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.2828981.

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

LU, Z. P.; TAN, H.; LI, Y.; NG, S. C. The correlation between reduced glass transitrion temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses. **Scripta Materialia**, v. 42, p. 667–673, 2000.

LUND, A. C.; SCHUH, C. A. The Mohr – Coulomb criterion from unit shear processes in metallic glass. **Intermetallics**, v. 12, p. 1159–1165, 2004.

LUO, J.; DUAN, H.; MA, C.; PANG, S.; ZHANG, T. Effects of Yttrium and Erbium Additions on Glass-Forming Ability and Mechanical Properties of Bulk Glassy Zr – Al – Ni – Cu Alloys. **Material Transactions**, v. 47, n. 2, p. 450–453, 2006. DOI: http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.47.450.

MATERION, C. **Materion Data Sheet - Bulk Metallic Glass**, 2018. Disponível em: https://materion.com/-/media/files/beryllium/materion-bulk-metallic-glass-data-sheet.pdf.

MATHAUDHU, S. N.; HARTWIG, K. T.; KARAMAN, I. Consolidation of blended powders by severe plastic deformation to form amorphous metal matrix composites. v. 353, p. 185–193, 2007. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.009.

MONDAL, K.; CHATTERJEE, U. K.; MURTY, B. S. Oxidation behavior of multicomponent Zr-based amorphous alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 433, p. 162–170, 2007. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.061.

NARASIMHAN, R.; TANDAIYA, P.; SINGH, I.; NARAYAN, R. L.; RAMAMURTY, U. Fracture in metallic glasses: mechanics and mechanisms. **International Journal of Fracture**, v. 191, n. 1–2, p. 53–75, 2015. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s10704-015-9995-3.

NING, Z.; HUANG, Y.; SHEN, Z.; SUN, H.; LIANG, W.; SUN, J. The effect of stress concentration on the bending behavior of a ZrCuNiAl bulk metallic glass. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 469, p. 19–26, 2017. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.005.

NISHIYAMA, N.; TAKENAKA, K.; MIURA, H.; SAIDOH, N.; ZENG, Y.; INOUE, A. The world's biggest glassy alloy ever made. **Intermetallics**, v. 30, p. 19–24, 2012. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.020.

PENG, W.; ZHANG, Y. Micro-alloying of yttrium in Zr-based bulk metallic glasses. **Progress** in Natural Science: Materials International, v. 21, n. 1, p. 46–52, 2010. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60024-0.

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

PHILO, S. L.; HEINRICH, J.; GALLINO, I.; BUSCH, R.; KRUZIC, J. J. Fatigue crack growth behavior of a $Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8}$ bulk metallic glass-forming alloy. Scripta Materialia, v. 64, n. 4, p. 359–362, 2011. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.10.042.

QIAO, J.; JIA, H.; LIAW, P. K. Metallic glass matrix composites. Materials Science and Engineering R: Reports, v. 100, p. 1–69, 2016. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2015.12.001.

ROCHA, R. F. de C. L. **Efeito da micro-adição de Y na liga amorfa Zr**_{52,5}**Cu**_{17,9}**Ni**_{14,6}**Al**₁₀**Ti**₅ (**VIT 105**). 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

SANTA MARIA, F. H. **Análise térmica da influência do oxigênio na amorfização de ligas baseadas em Cu-Zr**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

SCHUH, C. A.; HUFNAGEL, T. C.; RAMAMURTY, U. Mechanical behavior of amorphous alloys. Acta Materialia, v. 55, n. 144, p. 4067–4109, 2007. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.052.

SPAEPEN, F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. Acta Metallurgica, v. 25, p. 407–415, 1977.

STEIF, P. S.; SPAEPEN, F.; HUTCHINSON, J. W. Strain localization in amorphous metals. Acta Metallurgica, v. 30, p. 447–455, 1982.

STOLPE, M.; KRUZIC, J. J.; BUSCH, R. Evolution of shear bands, free volume and hardness during cold rolling of a Zr-based bulk metallic glass. **Acta Materialia**, v. 64, p. 231–240, 2014. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.035.

SUN, B. A.; WANG, W. H. The fracture of bulk metallic glasses. **Progress in Materials** Science, v. 74, p. 211–307, 2015. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.05.002.

SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk Metallic Glasses**. CRC Press by Taylor & Francis Group, LLC, 2011, p.523.

TELFORD, M. The case for bulk metallic glass. **Materials Today**, v. 7, n. 3, p. 36–43, 2004. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00124-5.

TREXLER, M. M.; THADHANI, N. N. Mechanical properties of bulk metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 55, n. 8, p. 759–839, 2010. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.002.

TURNBULL, D.; COHEN, M. H. Free-Volume Model of the Amorphous Phase : Glass Transition. **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, p. 120–125, 1961.

WANG, W. H.; BIAN, Z.; WEN, P.; ZHANG, Y.; PAN, M. X.; ZHAO, D. Q. Role of addition in formation and properties of Zr-based bulk metallic glasses. **Intermetallics**, v. 10, p. 1249–1257, 2002.

XU, J.; RAMAMURTY, U.; MA, E. The Fracture Toughness Of Bulk Metallic Glasses. Jom, v. 62, n. 4, p. 10–18, 2010. DOI: http://dx.doi.org/10.1007/s11837-010-0052-4.

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, 2014. DOI: http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2014.160

YAN, M.; SHEN, J.; ZHANG, T.; ZOU, J. Enhanced glass-forming ability of a Zr-based bulk metallic glass with yttrium doping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3109–3112, 2006. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.098.

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, p. 3627–3635, 2006. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2006.03.052.

YANG, B.; DU, Y.; LIU, Y. Recent progress in criterions for glass forming ability. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. 1, p. 78–84, 2009. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60232-0.

YOKOYAMA, Y.; KOBAYASHI, A.; FUKAURA, K.; INOUE, A. Oxygen Embrittlement and Effect of the Addition of Ni Element in a Bulk Amorphous Zr-Cu-Al Alloy. **Materials Transactions**, v. 43, n. 3, p. 571–574, 2002. Disponível em: http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/matertrans/43.571?from=CrossRef>.

ZHANG, L.-C. Crystallization Behavior and Control of Amorphous Alloys. Advances in Crystallization Processes, Dr. Yitzhak Mastai (Ed.), InTech, 2012, p. 648, ISBN: 978-953-51-0581-7. Disponível em: http://www.intechopen.com/books/advances-in-crystallization-processes/crystallization-behavior-and-control-of-amorphous-alloys.

ZHANG, L.; JIANG, F.; ZHAO, Y.; PAN, S.; HE, L.; SUN, J. Shear band multiplication aided by free volume under three-point bending. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 2, p. 283–291, 2010. DOI: http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2010.0028.

ZHANG, T.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. Amorphous Zr-Al-TM (TM=Co,Ni,Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K. Materials Transactions, JIM, v.32, p. 1005-1010, 1991.

ZHANG, T.; MENG, X.; WANG, C.; LI, L.; YANG, J.; LI, W.; LI, R.; ZHANG, Y. Investigations of new bulk metallic glass alloys fabricated using a high-pressure die-casting method based on industrial grade Zr raw material. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 792, p. 851–859, 2019. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.357.

ZHANG, Y.; PAN, M. X.; ZHAO, D. Q.; WANG, R. J.; WANG, W. H. Formation of Zr-based bulk metallic glasses from low purity of materials by yttrium addition. **Materials Transactions of JIM**, v. 41, p. 1410-1414, 2000.

ZHU, J.; WANG, C.; HAN, J.; YANG, S.; XIE, G.; JIANG, H.; CHEN, Y.; LIU, X. Formation of Zr-based bulk metallic glass with large amount of yttrium addition. **Intermetallics**, v. 92, p. 55–61, 2018. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2017.08.018.