

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

MARCELO FALCÃO DE OLIVEIRA

Um novo critério para a formulação de ligas  
metálicas vítreas

São Carlos  
2010



MARCELO FALCÃO DE OLIVEIRA

Um novo critério para a formulação de ligas  
metálicas vítreas

Tese apresentada à Escola de  
Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Livre-Docente

Área de Conhecimento:  
Projeto de Ligas

São Carlos  
2010

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

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

O48n Oliveira, Marcelo Falcão de  
Um novo critério para a formulação de ligas  
metálicas vítreas / Marcelo Falcão de Oliveira. --  
São Carlos, 2010.

Tese (Livre-Docência) -- Escola de Engenharia de  
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2010.  
Área: Projeto de Ligas.

1. Vidros metálicos. 2. Ligas - formulação.  
3. Termodinâmica. 4. Topologia. 5. Vidros - formação.  
I. Título.

*À minha esposa, Fabiana, e aos meus filhos, Mariana, Pedro e  
Isabela, por seu amor, carinho, apoio e compreensão ao longo  
dos anos de minha vida profissional.*



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Dr. Rodrigo Domingos de Sá Lisboa que, com seu trabalho de doutorado e discussões, forneceu o ponto de partida que motivou o desenvolvimento desta tese.

Aos Profs. Drs. Claudio Shyinti Kiminami, Walter José Botta Filho e Claudemiro Bolfarini, do DEMa-UFSCar, que contribuíram com proveitosas discussões e observações.

A todos os alunos e professores do grupo temático da FAPESP sobre ligas amorfas e nanocristalinas que contribuíram com o levantamento de dados e a realização de experimentos e que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento dessa tese. Especialmente: Luiz César Rodríguez Aliaga e Piter Gargarella.

Aos alunos por mim orientados na EESC-USP e que participaram diretamente da realização de experimentos, ou no levantamento de dados, permitindo o aprimoramento da proposta central dessa tese: Flavio Soares Pereira, Georges Peripato e Leandro Augusto Silva.

Aos colegas docentes, funcionários e técnicos do SMM-EESC pelo incentivo, apoio e aprendizado que tive nesses cinco anos de USP.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística (SMM) e à Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP, pela oportunidade de trabalho, infra-estrutura e apoio administrativo.

À Pró-Reitoria de Pesquisa (PRP) da USP pelo apoio financeiro dentro da linha do Projeto 1.

Ao CNPq e à CAPES pela concessão de bolsas de pós-graduação e de iniciação científica.

À FAPESP pelo apoio financeiro aos projetos de pesquisa, bolsas de pós-graduação e de iniciação científica.





## RESUMO

OLIVEIRA, M. F. **Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas.** 2010, 89 p., Tese (Livre-Docência), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

Essa tese apresenta um novo critério para a formulação de ligas metálicas com alta tendência à formação de vidros (TFV). O novo critério combina um parâmetro de mínima instabilidade topológica ( $\lambda_{\min}$ ), usado como indicativo da competição de fases durante a solidificação, e um parâmetro termodinâmico ( $\Delta h$ ) que depende da diferença média da função trabalho ( $\Delta\phi$ ) e da diferença média de densidade eletrônica ( $\Delta n_{ws}^{1/3}$ ) entre os elementos que constituem as ligas. O parâmetro termodinâmico ( $\Delta h$ ) apresentou um coeficiente de correlação de 0,75 em relação às taxas críticas de resfriamento ( $R_c$ ) de 69 ligas, em 31 sistemas metálicos diferentes e reportadas pela literatura. A combinação desse parâmetro termodinâmico com a mínima instabilidade topológica ( $\lambda_{\min}$ ) produziu um critério de previsão para a TFV com coeficiente de correlação de 0,71 em relação às taxas críticas de resfriamento ( $R_c$ ) dessas mesmas ligas. O critério  $\gamma_m$ , usado para avaliar a TFV, segundo temperaturas características de transformações das ligas (transição vítrea,  $T_g$ , cristalização,  $T_x$ , e final de fusão,  $T_l$ ), apresentou um coeficiente de correlação de 0,84 indicando que o critério de previsão se ajusta razoavelmente bem ao que é experimentalmente observado. O novo critério foi ainda testado em dois sistemas conhecidos quanto à produção de vidros metálicos, Cu-Zr e Cu-Zr-Al. Para o sistema Cu-Zr observou-se um bom ajuste entre as máximas espessuras amorfas ( $Z_c$ ) previstas e aquelas experimentalmente observadas segundo a variação da concentração dos elementos metálicos na liga. Para o sistema Cu-Zr-Al a região de composições com maior TFV se aproxima muito da teoricamente prevista. A máxima  $Z_c$  estimada (10 a 12 mm) é próxima da observada experimentalmente (10 mm) e a composição química dessa liga não está a mais de 10 at.% das composições que, teoricamente, deveriam apresentar maior TFV para o sistema Cu-Zr-Al.

Palavras chave: Vidros metálicos. Ligas - formulação. Termodinâmica. Topologia. Vidros - formação.



## ABSTRACT

OLIVEIRA, M. F. **A new criterion for searching bulk metallic glass alloys**. 2010, 89 p., Tese (Livre-Docência), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

In this work a new criterion for selection of easy glass forming compositions in metallic alloys is introduced. The new criterion combines two distinct parameters: a topological parameter ( $\lambda_{\min}$ ), which is an indicator of the local minimum topological instability for a crystalline phase, also related to the competition of phases during solidification; and a thermodynamic parameter ( $\Delta h$ ), which is a function of the average difference of electron work functions ( $\Delta\phi$ ) and the average difference of electronic densities ( $\Delta n_{\text{ws}}^{1/3}$ ) among the constitutive elements of the alloy. The thermodynamic parameter ( $\Delta h$ ) presented a correlation coefficient of 0.75 regarding the critical cooling rates ( $R_c$ ) of 69 alloys, in 31 metallic systems, reported by the literature. By combining this parameter ( $\Delta h$ ) with the minimum topological instability ( $\lambda_{\min}$ ) a correlation coefficient of 0.71 was found for the same reported critical cooling rates ( $R_c$ ). The  $\gamma_m$  criterion, useful to evaluate the glass forming ability (GFA) according to characteristic temperatures (glass transition,  $T_g$ , crystallization,  $T_x$ , and end of melting,  $T_l$ ), presented a correlation coefficient of 0.84 indicating that the new prediction criterion is in good agreement with the experimental observations. The new criterion was further tested regarding two well known metallic systems in which many bulk metallic glasses (BMGs) have already been produced, Cu-Zr and Cu-Zr-Al. For the Cu-Zr alloys a nice fitting between the maximum amorphous thickness ( $Z_c$ ) curves, predicted and observed, was found as a function of the alloy chemical composition. For the Cu-Zr-Al system, the range of compositions predicted to show the highest GFA is close to the compositions of the reported BMGs. The maximum estimated amorphous thickness ( $Z_c$ ) (10-12 mm) compares with the maximum reported  $Z_c$  (10 mm). Furthermore, the chemical composition of such BMG alloy is less than 10 at.% far from the chemical composition spot predicted to show the highest GFA in the Cu-Zr-Al system.

Keywords: Metallic glass. Alloy - composition. Thermodynamics. Topology. Glass formation.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação gráfica esquemática que ilustra as possíveis transformações de fase num material durante o resfriamento. ....	22
Figura 2.2 - Combinações de elementos para a composição de ligas com alta TFV segundo os critérios de Inoue. ETM e LTM são metais de transição dos grupos IV-VI e VI-VIII respectivamente. Adaptado de (INOUE, 2000). ....	33
Figura 2.3 - Modelo estrutural de Miracle para vidros metálicos. Adaptado de (MIRACLE, 2004). ....	34
Figura 3.1 – Gráfico de $\lambda_{\min}$ para o sistema Cu-Zr. As linhas pontilhadas delimitam composições que produziram amostras amorfas de 1 mm ou mais segundo a literatura (XIA et al., 2006b). ....	43
Figura 3.2 – Gráfico do parâmetro de mínima instabilidade topológica ( $\lambda_{\min}$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes. ....	45
Figura 3.3 – Gráfico da diferença de eletronegatividade ( $\Delta e$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes. ....	47
Figura 3.4 – Gráfico do parâmetro termodinâmico ( $\Delta h$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes. ....	48
Figura 3.5 – Gráfico do critério anteriormente proposto ( $\lambda_{\min} \cdot \Delta e$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes. ....	50
Figura 3.6 – Gráfico do novo critério proposto ( $\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2}$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes. ....	50
Figura 4.1 – Gráfico do critério de avaliação da TFV ( $\gamma_m$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 67 ligas de 31 sistemas diferentes. ....	54
Figura 4.2 – Máximas espessuras amorfas ( $Z_C$ ) encontradas para ligas do sistema Cu-Zr. Segundo Xia et al., 2006b. ....	55
Figura 4.3 – Previsão das máximas espessuras amorfas ( $Z_C$ ) para o sistema Cu-Zr. Pontos experimentais segundo Xia et al., 2006b. ....	56
Figura 4.4 – Previsão das máximas espessuras amorfas ( $Z_C$ ) para o sistema Cu-Zr utilizando somente o parâmetro termodinâmico ( $\Delta h$ ). Pontos experimentais segundo Xia et al., 2006b. ....	57
Figura 4.5 – Previsão das máximas espessuras amorfas ( $Z_C$ ) para o sistema Cu-Zr utilizando somente o parâmetro de mínima instabilidade topológica ( $\lambda_{\min}$ ). Pontos experimentais segundo Xia et al., 2006b. ....	58

Figura 4.6 – Previsão das máximas espessuras amorfas ( $Z_C$ ) para o sistema Cu-Zr-Al. As imagens correspondem a dois pontos de vista diferentes do mesmo resultado tridimensional. Escala dos eixos verticais em mm. ....60

Figura 4.7 – Previsão das máximas espessuras amorfas ( $Z_C$ ), no diagrama superior, e comparação com os valores experimentais encontrados pela literatura, no diagrama inferior, para o sistema Cu-Zr-Al. Os números das linhas de contorno e dos símbolos indicam a espessura ( $Z_C$ ) em mm. ....61

## LISTA DE TABELAS

Tabela Ap.A.1 – Dados das ligas compilados da literatura. ....	73
Tabela Ap.A.2 – Resultados dos cálculos para as ligas. ....	75
Tabela An.A.1 – Raios atômicos em ligas amorfas binárias. ....	89





## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2 TENDÊNCIA À FORMAÇÃO DE VIDRO EM LIGAS METÁLICAS</b> .....	21
<b>2.1 Critérios para avaliar e prever a tendência à formação de vidros em ligas metálicas</b> .....	26
<b>2.1.1 Avaliação da tendência à formação de vidro em ligas metálicas</b> .....	27
<b>2.1.2 Prevendo a tendência à formação de vidro em ligas metálicas</b> .....	30
<b>3 UM NOVO CRITÉRIO PARA PREVER A FORMAÇÃO DE VIDROS EM LIGAS METÁLICAS</b> .....	39
<b>3.1 O parâmetro de mínima instabilidade topológica (<math>\lambda_{\min}</math>)</b> .....	40
<b>3.2 O parâmetro que representa a entalpia de mistura (<math>\Delta h</math>)</b> .....	46
<b>3.3 Um novo critério</b> .....	49
<b>4 TESTANDO O NOVO CRITÉRIO</b> .....	53
<b>4.1 Previsão da TFV X avaliação da TFV</b> .....	53
<b>4.2 O novo critério de previsão aplicado ao sistema Cu-Zr</b> .....	54
<b>4.3 O novo critério de previsão aplicado ao sistema Cu-Zr-Al</b> .....	58
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	63
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	65
<b>APÊNDICE A – Dados e cálculos relativos às ligas</b> .....	73
<b>APÊNDICE B – Programa e listas de dados utilizados nos cálculos</b> .....	77
<b>ANEXO A – Dados para os elementos químicos</b> .....	89



## 1 INTRODUÇÃO

Em 1960 Pol Duwez e colaboradores publicaram, pela primeira vez, um artigo anunciando a produção de uma liga metálica com estrutura amorfa obtida por solidificação rápida (KLEMENT; WILLENS; DUWEZ, 1960). Depois dessa descoberta muitos pesquisadores, em todo o mundo, passaram a se dedicar ao estudo desses materiais. Nas últimas cinco décadas inúmeros avanços e descobertas possibilitaram não só a aplicação tecnológica desses novos metais, mas também uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos na formação de fases amorfas em ligas metálicas, bem como de suas interessantes propriedades (INOUE, 1995; MILLER; LIAW, 2008).

Porém, durante quase trinta anos, a produção de ligas amorfas ficou restrita a produtos com tamanhos muito pequenos, em pelo menos uma das dimensões, como, por exemplo, fitas, fios e pós de apenas alguns micrometros de espessura ou diâmetro. Isso devido às elevadas taxas de resfriamento (excedendo  $10^4$  K/s) necessárias a obtenção de uma estrutura totalmente amorfa durante o resfriamento do líquido; o que é conseguido por técnicas especiais de solidificação rápida, como *splat-cooling* e *melt-spinning*. Durante os vinte anos iniciais, as únicas ligas amorfas que podiam ser obtidas com taxas de resfriamento mais baixas (cerca de  $10^2$  K/s) eram baseadas em metais nobres como a platina e o paládio, permitindo a produção de amostras com 1 a 3 mm de espessura. A liga  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ , por exemplo, que em 1984 (KUI; GREER; TURNBULL, 1984) pôde ser solidificada com estrutura amorfa a uma taxa de resfriamento de apenas 1 K/s, foi um dos marcos desse desenvolvimento. Até o final da década de 1980 uma amostra dessa liga, aproximadamente esférica, e com cerca de  $0,5\text{ cm}^3$ , permanecia como sendo o maior volume metálico amorfo produzido por solidificação. Mesmo assim, isso só era possível através da utilização de uma técnica adequada de fusão, que ocorria na presença de um fluxo capaz de eliminar heterogeneidades catalíticas à nucleação de fases cristalinas (KUI; TURNBULL, 1985).

A partir de 1988, e muito intensamente na década de 1990, Inoue e seus colaboradores, no Japão, desenvolveram várias ligas multicomponentes que exigiam taxas de resfriamento muito baixas para a obtenção de uma estrutura totalmente amorfa, em alguns casos comparáveis a de vidros de óxidos (1 a 100 K/s) (INOUE, 1996). Trabalhos em sistemas como Mg-Ln-(Ni, Cu), Ln-Al-TM, Zr-Al-TM, Hf-Al-TM,

Ti-Zr-Al-TM-Be, Fe-(Al, Ga)-(P, B, C, Si, Ge), Pd-Ni-Cu-P, Nd-Al-Fe e Pr-Al-Fe, onde Ln = lantanídeos e TM = metal de transição (MILLER; LIAW, 2008), possibilitaram a produção de amostras amorfas com até 30 mm de espessura para a liga ZrAlNiCu (INOUE; ZHANG, 1996) e de até 40 mm para a liga PdNiCuP (INOUE; NISHIYAMA; MATSUDA, 1996) utilizando técnicas simples de solidificação em moldes metálicos ou em tubos de sílica vítrea resfriados em água. Na mesma época, Johnson e colaboradores, nos Estados Unidos, desenvolveram ligas baseadas no sistema Zr-Ti-TM-Be (JOHNSON, 1996) que apresentavam grande tendência à formação de uma estrutura amorfa durante a solidificação. É importante notar que em todos esses casos as ligas eram produzidas sem um tratamento especial de fusão em fluxo para eliminação de heterogeneidades. Porém, quando essa técnica podia ser aplicada as taxas de resfriamento mínimas necessárias à obtenção de uma estrutura amorfa diminuía ainda mais. A liga PdNiCuP, por exemplo, que normalmente precisa de uma taxa mínima de 1,58 K/s para produzir uma estrutura amorfa, quando resfriada em molde metálico, necessita de apenas 0,1 K/s quando solidificada envolta em um fluxo de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (INOUE; NISHIYAMA, 1997). Taxas de resfriamento tão baixas possibilitam levantamentos experimentais de diagramas CCT (*continuous-cooling-transformation*), que delimitam campos de formação de cristais ou de fase amorfa durante o resfriamento (INOUE et al., 1995; NISHIYAMA; INOUE, 1996), permitindo também a comparação desses experimentos com modelos e cálculos teóricos que tentam descrever ou prever a formação de estrutura amorfa em ligas metálicas.

Outro fato importante a ser destacado, no caso das ligas amorfas que podem ser obtidas com baixas taxas de resfriamento, é que se observou, pela primeira vez, em experimentos de calorimetria, o fenômeno da transição vítrea em materiais metálicos. Até então somente em materiais cerâmicos e poliméricos se observava claramente esse fenômeno característico de vidros. Assim como em qualquer outro tipo de vidro, se observa nesses novos materiais a ocorrência de um líquido super-resfriado (isto é, líquido abaixo da temperatura de fusão) que permanece “estável” por algum tempo, ou dentro de uma faixa de temperaturas quando em aquecimento contínuo, antes que a cristalização ocorra. Principalmente devido à possibilidade de se produzir amostras amorfas mais espessas (> 1 mm), mas também devido a essa “estabilidade” do líquido super-resfriado, a literatura da área se refere a esses materiais como *bulk metallic glasses* (BMG). Os outros dois termos comumente utilizados, metallic glasses e amorphous alloys, se confundem na literatura quando

se referem a ligas amorfas que apresentam ou não o fenômeno da transição vítrea, quando avaliadas por técnicas usuais de calorimetria. No presente trabalho os termos, vidro metálico e liga metálica vítrea, sempre se referem a ligas amorfas que apresentam claramente o fenômeno de transição vítrea em técnicas usuais de calorimetria.

Um dos grandes interesses nessas novas ligas metálicas advém justamente da “estabilidade” do líquido super-resfriado, que acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) apresenta viscosidade em torno de  $10^6$  Pa.s permitindo a conformação desses materiais de maneira similar a vidros de óxidos ou polímeros termoplásticos (GOTTSCHALL, 1998; OLIVEIRA; BOTTA; YAVARI, 2001). Outras propriedades também são de grande interesse tecnológico, podendo-se citar, por exemplo, a elevada resistência mecânica aliada à boa tenacidade à fratura, a alta resiliência, a grande resistência à corrosão e a alta permeabilidade magnética, dependendo do tipo de liga e da aplicação (INOUE; WANG; ZHANG, 2008; MILLER; LIAW, 2008; TREXLER; THADHANI, 2010).

Apesar dos grandes avanços nestes cinquenta anos de pesquisas na área de ligas amorfas a formulação de uma liga metálica vítrea não é uma tarefa fácil. A tendência à formação de vidro (TFV) de uma liga, conhecida na literatura como *glass forming ability* (GFA), depende não só de uma combinação adequada de elementos químicos, mas também de proporções corretas. É comum que, em um sistema metálico, apenas faixas estreitas de composições químicas permitam a formação de vidros metálicos. Em muitos casos pequenos desvios na composição reduzem drasticamente a tendência à formação de vidro (WANG; TAN; LI, 2005; YANG; LIM; LI, 2010).

Há vários métodos ou critérios que tentam prever ou avaliar a tendência à formação de vidro em ligas metálicas (YANG; DU; LIU, 2009). Os principais critérios que avaliam a TFV são baseados em dados térmicos e relacionam diferentes temperaturas características das transformações que ocorrem no material durante aquecimento controlado, como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de cristalização ( $T_x$ ), a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a temperatura *liquidus* ( $T_l$ ). Embora apresentem ótima correlação com as taxas de resfriamento mínimas necessárias à obtenção de vidro (GUO; LU; LIU, 2010), e há muito sejam usados em outros tipos de vidros além dos metálicos (NASCIMENTO et al., 2005), esses critérios nada podem dizer a respeito das composições químicas mais propensas à

formação de fase amorfa durante a solidificação. Eles podem apenas ser usados em experimentos de tentativa e erro ou para avaliar algum critério que tenta prever quais as composições químicas mais adequadas. Nesta última categoria encontram-se diversos métodos, envolvendo desde critérios cinéticos, termodinâmicos e estruturais (YANG; DU; LIU, 2009), até técnicas bastante complexas envolvendo cálculos de diagramas de fases (CALPHAD) (CHENEY; VECCHIO, 2009) e de simulação da dinâmica molecular (DUAN et al., 2005). Em todos esses casos os grandes problemas são a precisão, e quando há boa precisão, a abrangência do critério, que muitas vezes fica restrito a poucos ou a um único sistema metálico.

Dentro deste contexto o principal objetivo do presente trabalho consistiu no desenvolvimento de um critério relativamente simples mas com boa precisão e abrangência, capaz de prever as composições químicas mais favoráveis à formação de vidro em ligas metálicas durante a solidificação.

Esse novo critério é baseado em considerações estruturais e termodinâmicas, e, embora esteja longe de ser uma ferramenta definitiva, certamente pode reduzir muito o trabalho oneroso e demorado de tentativas experimentais, além de servir como critério de partida para métodos mais complexos e precisos, porém restritos a um sistema de interesse.

## 2 TENDÊNCIA À FORMAÇÃO DE VIDRO EM LIGAS METÁLICAS

A formação de estrutura amorfa em qualquer material que é solidificado depende fundamentalmente da taxa de resfriamento imposta. Trata-se, portanto, de um fenômeno essencialmente cinético. A princípio os materiais tendem a se solidificar em direção ao equilíbrio termodinâmico, com a formação de cristais, envolvendo ou não a segregação de elementos químicos durante esse processo. Por esse motivo um material com ligações químicas não direcionais, formado por um único tipo de elemento químico e que produza cristais de estrutura bastante simples, como é o caso típico de um metal puro, dificilmente pode ser transformado num sólido amorfo durante a solidificação. Estima-se que as taxas de resfriamento necessárias nesse caso são da ordem de  $10^{10}$  a  $10^{12}$  K/s (DAVIES, 1978; DESRÉ, 1995).

Do ponto de vista prático a tendência à formação de vidro (TFV) pode ser avaliada pela máxima espessura ( $Z_c$ ) ou máximo diâmetro ( $D_c$ ) (também chamados de críticos) de uma amostra que pode ser totalmente transformada num sólido amorfo durante a solidificação. Assim, quanto mais espesso é o vidro que pode ser produzido maior é a TFV da liga. Contudo, é fácil notar que essa variável depende de muitos fatores extrínsecos ao material em questão, como, por exemplo, a técnica de solidificação empregada, o tipo de molde e o contato térmico metal/molde.

Uma forma mais adequada de expressar a TFV de um material é a mínima taxa de resfriamento necessária para que a cristalização seja evitada durante a solidificação. Essa taxa mínima necessária é conhecida como taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) e depende intrinsecamente do material. Conhecendo-se a taxa crítica de resfriamento pode-se calcular, analiticamente ou por métodos numéricos, ou ainda por correlação, a espessura máxima ( $Z_c$ ) de acordo com a técnica de solidificação empregada e de propriedades do material como condutividade térmica ( $k$ ), calor específico ( $C_p$ ) e densidade ( $\rho$ ).

Considerando a taxa de resfriamento maior que  $R_c$ , o líquido permanece neste estado abaixo da temperatura de fusão do material, e é conhecido como líquido super-resfriado. Com a contínua diminuição da temperatura, a viscosidade do líquido aumenta até que atinja valores tão grandes (cerca de  $10^{12}$  Pa.s) que nenhuma força externa é capaz de fazê-lo fluir em tempos de observação usuais. O material se comporta então como um sólido, nesse caso um sólido amorfo.

A transição do líquido super-resfriado para um sólido amorfo é chamada de transição vítrea e depende da taxa de resfriamento imposta. Embora seja representada por uma temperatura específica ( $T_g$ ) trata-se na verdade de uma faixa de temperaturas em que o fenômeno ocorre, e como depende da taxa de resfriamento, não é uma propriedade intrínseca do material. Normalmente a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é determinada pela inflexão, ou início da mesma, que se observa em curvas do sinal obtido por técnicas de calorimetria durante o aquecimento da amostra vítrea como, por exemplo, calorimetria diferencial exploratória (DSC). Nos casos em que é possível, a transição vítrea pode ser observada medindo-se a variação do calor específico, ou do volume, com a queda da temperatura, como ilustra a figura 2.1.

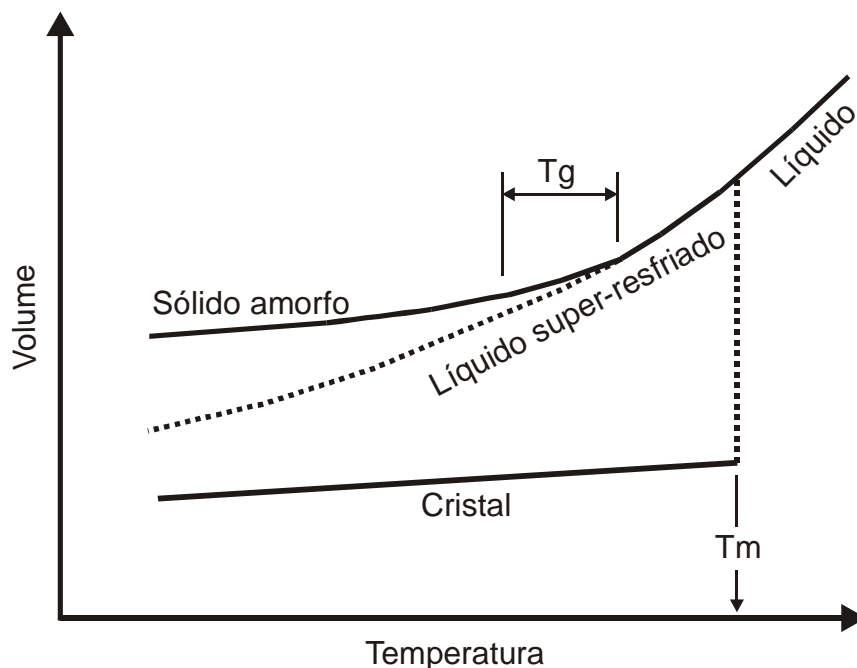


Figura 2.1 – Representação gráfica esquemática que ilustra as possíveis transformações de fase num material durante o resfriamento.

A principal diferença estrutural entre o líquido super-resfriado e o sólido vítreo é que neste último a movimentação dos átomos ocorre por saltos individuais, de maneira similar ao que ocorre em sólidos cristalinos, enquanto que no líquido super-resfriado o movimento dos átomos é coletivo, ocorrendo para agrupamentos (ou *clusters*) de átomos vizinhos (GREER, 1999; TANG et al. 1999).



Há vários modelos e critérios que abordam a tendência à formação de vidros em ligas metálicas. Todos se baseiam em um ou mais dos seguintes aspectos: termodinâmico, cinético e estrutural (INOUE, 1995).

Do ponto de vista termodinâmico considera-se que a TFV é tanto maior quanto menor, em módulo, a variação de energia livre ( $\Delta G$ ) entre o núcleo cristalino e o líquido super-resfriado. Ou seja, quanto menor a força motriz para a nucleação do cristal maior é a probabilidade de se alcançar temperaturas bem abaixo da temperatura de fusão para o líquido super-resfriado e assim chegar à transição vítrea. A variação da energia livre entre o líquido super-resfriado e o cristal formado em seu interior é composta por dois termos:

$$\Delta G = \Delta G_i + \Delta G_v \quad (2.1)$$

Onde  $\Delta G_i$  é a variação da energia livre devido à formação da interface sólido/líquido e  $\Delta G_v$  é a variação de energia livre relativa ao volume que sofre a transformação líquido/sólido.  $\Delta G_i$  é um termo sempre positivo, isto é, o sistema sempre consome energia para a formação da interface sólido/líquido, sendo diretamente proporcional à energia interfacial por unidade de área ( $\sigma$ ):

$$\Delta G_i = \sigma \cdot A \quad (2.2)$$

Onde A é a área da interface sólido/líquido.

Considerando um metal puro (KURZ; FISHER, 1998) é razoável supor que a mudança de energia livre entre o líquido e o sólido, abaixo da temperatura de fusão ( $T_m$ ), pode ser expressa por:

$$\Delta G_{l/s} = \frac{\Delta H_m \cdot (T - T_m)}{T_m} = -\frac{\Delta H_m \cdot \Delta T}{T_m} = -\Delta S_m \cdot \Delta T \quad (2.3)$$

Onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão e  $\Delta S_m$  a entropia de fusão, ambas expressas por unidade molar, e T a temperatura abaixo de  $T_m$ . O termo  $\Delta T = (T_m - T)$  corresponde ao super-resfriamento sofrido pelo líquido. Assim, a variação de energia livre relativa ao volume pode ser expressa por:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G_{l/s}}{V_m} \cdot V = -\frac{\Delta S_m \cdot \Delta T}{V_m} \cdot V \quad (2.4)$$

Onde  $V_m$  é o volume molar e V é o volume do sólido cristalino formado. Nota-se que abaixo de  $T_m$ ,  $\Delta G_v$  é sempre negativo, ou seja, há sempre liberação de energia pelo volume do sólido cristalino formado em meio ao líquido. Combinando as equações

2.1, 2.2 e 2.4, tem-se que a variação total da energia livre devido à formação de um núcleo cristalino é expressa por:

$$\Delta G = \sigma \cdot A - \frac{\Delta S_m \cdot \Delta T}{V_m} \cdot V \quad (2.5)$$

Quanto mais negativo for o resultado da equação 2.5, maior será a tendência de cristalização. Assim, com o intuito de aumentar a TFV deseja-se sempre aumentar  $\sigma$  e diminuir  $\Delta S_m$ .

A existência de diferentes elementos na liga, com grande afinidade química entre os mesmos, isto é, com uma entalpia de mistura ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) bastante negativa, associada a diferentes tamanhos atômicos, causa um aumento da compactação dos átomos, o que, por sua vez, leva a um aumento da energia interfacial ( $\sigma$ ) (INOUE, 2000).

Do ponto de vista cinético tanto a taxa de nucleação quanto a taxa de crescimento dos cristais devem ser pequenas para que o líquido super-resfriado atinja com facilidade a temperatura de transição vítrea. A taxa de nucleação homogênea ( $I$ ) e a velocidade de crescimento ( $U$ ) de um cristal esférico num líquido super-resfriado podem ser convenientemente expressas pelas seguintes equações, respectivamente (INOUE, 1995; THOMPSON; SPAEPEN, 1983):

$$I = \frac{10^{31}}{\eta} e^{\left(\frac{-b\alpha^3\beta}{T_r\Delta T_r^2}\right)} \quad (\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}) \quad (2.6)$$

$$U = \frac{10^3 f}{\eta} \left( 1 - e^{\left(\frac{-\beta\Delta T_r}{T_r}\right)} \right) \quad (\text{cm/s}) \quad (2.7)$$

onde,  $T_r = T/T_m$ , conhecida como temperatura reduzida, e  $\Delta T_r = \Delta T/T_m$ , conhecido com super-resfriamento reduzido,  $b$  é um fator de forma que vale  $16\pi/3$  para um núcleo esférico,  $\eta$  é a viscosidade (Pa.s) e  $f$  a fração de sítios de crescimento na interface, geralmente igual a 1.  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros relacionados com a energia da interface sólido/líquido ( $\sigma$ ) e com a entropia de fusão ( $\Delta S_m$ ), expressos por:

$$\alpha = \frac{V_m^{2/3} \cdot \sigma}{T_m \cdot \Delta S_m} \quad (2.8)$$

$$\beta = \frac{\Delta S_m}{R} \quad (2.9)$$

Onde R é a constante universal dos gases (J/mol.K). Em todas essas relações os parâmetros importantes são:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\eta$ . O parâmetro cinético das equações 2.6 e 2.7 é a viscosidade ( $\eta$ ). É fácil notar que qualquer aumento da viscosidade, considerando os outros parâmetros constantes, causa uma diminuição em ambas as taxas, de nucleação (I) e de crescimento (U). Portanto, o comportamento da viscosidade com a temperatura é um fator fundamental na tendência à formação de vidro. Quanto maior a viscosidade e quanto mais rapidamente ela aumenta com a diminuição da temperatura, maior será a TFV.

Concordando com o ponto de vista termodinâmico, exposto anteriormente, a diminuição de  $\Delta S_m$  e aumento de  $\sigma$  causam aumento no valor de  $\alpha^3\beta$  e diminuição do valor de  $\beta$ . Em ambos os casos isso acarreta uma diminuição tanto da taxa de nucleação quanto da velocidade de crescimento, como pode ser observado nas equações 2.6 e 2.7, e, portanto, maior será a TFV. O termo  $\alpha^3\beta$ , na equação 2.6, reflete a resistência do líquido super-resfriado à nucleação de cristais. Para entender a importância desse fator Inoue (INOUE, 1995) expõe o seguinte: quando  $\alpha\beta^{1/3}$  ultrapassa o valor de 0,9, um líquido sem heterogeneidades, na prática, não sofre nucleação a qualquer taxa de resfriamento. Quando  $\alpha\beta^{1/3}$  for menor que 0,25 o líquido super-resfriado é tão instável que é praticamente impossível suprimir sua cristalização. Para se ter uma idéia do que isso representa, considerando todas as outras variáveis constantes, a máxima taxa de nucleação diminui 35 ordens de grandeza quando  $\alpha\beta^{1/3}$  passa de 0,25 para 0,9.

Do ponto de vista estrutural a TFV está relacionada com a grande compactação dos átomos no estado líquido concordando assim com os aspectos anteriores, o que, segundo Inoue (INOUE, 2000), é possível pela combinação de átomos que diferem em, pelo menos, 10% no raio atômico, considerando os três principais elementos da liga. A importância de uma grande afinidade entre os átomos no líquido para sua “estabilização” também é fundamental (DUHAJ; SVEC, 1997). A formação de aglomerados de átomos com grande afinidade dentro do líquido,

conhecidos na literatura como *clusters*, e com ordem de curto alcance diferente das fases cristalinas, é importante para dificultar o rearranjo atômico necessário à cristalização, fato esse já observado em alguns casos (GEROLD et al., 1999). É importante notar que, mesmo acima da temperatura de fusão, a ordem local se mantém por consideráveis períodos de tempo e em boa fração do material, devido às fortes interações entre os átomos (SIDOROV et al., 1997). Essa grande afinidade exige que o processo de difusão, para a formação dos cristais, não envolva somente a movimentação de simples átomos, mas a movimentação cooperativa de grupos inteiros de átomos formando "correntes" ou "anéis" (EHMLER; RÄTZKE; FAUPEL, 1999; FIELITZ et al., 1999; KNORR et al., 1999; TANG et al. 1999) o que dificulta bastante o processo. A existência desses *clusters* também pode ser verificada experimentalmente na estrutura dos vidros metálicos formados (DAMONTE; MENDOZA-ZÉLIS; ECKERT, 2000; ILLEKOVÁ; JERGEL; KUHNAST, 2000; OLIGSCHLEGER; GAUKES; SCHOBER, 1999) e é prevista em simulações de dinâmica molecular (SUN; SHEN, 2009).

Este aspecto estrutural dos metais vítreos está em total acordo com os aspectos termodinâmicos e cinéticos anteriormente apresentados. A maior compactação atômica no líquido, devido às proporções adequadas de átomos de diferentes tamanhos, juntamente com a maior afinidade entre eles, promove a formação de *clusters*. Esse arranjo mais compacto de átomos diminui a força motriz para a nucleação de cristais, devido ao aumento da energia interfacial, e também dificulta a mobilidade atômica. Todos esses fatores tendem também a aumentar a viscosidade e conseqüentemente a TFV. A viscosidade em ligas com alta TFV chega a ser 3 ordens de grandeza maior do que a viscosidade observada em líquidos de metais puros (MASUHR; BUSCH; JOHNSON, 1999).

## **2.1 Critérios para avaliar e prever a tendência à formação de vidros em ligas metálicas**

Uma revisão geral e resumida sobre os critérios existentes para avaliar a TFV em ligas metálicas foi recentemente publicada por Liu e colaboradores (YANG; DU; LIU, 2009). Outra revisão geral sobre o mesmo tema, porém muito focada em um dos critérios apenas, também foi realizada pelo mesmo autor e outros colaboradores no

livro editado por Miller e Liaw um ano antes (MILLER; LIAW, 2008). Não faz parte do objetivo do presente trabalho uma revisão extensa sobre todos os critérios propostos para avaliar ou prever a TFV, apenas os mais usados ou promissores serão aqui discutidos.

Quanto aos critérios que tentam prever a TFV é consenso que nenhum deles pode ser usado de maneira exclusiva, pois nenhum possui a precisão ou abrangência adequada a todos os sistemas metálicos estudados até o momento (CHENEY; VECCHIO, 2009; MILLER; LIAW, 2008; YANG; DU; LIU, 2009). Geralmente esses critérios são usados em conjunto com experimentos de tentativa e erro juntamente com critérios que avaliam a TFV para guiar os pesquisadores na seleção das composições químicas mais adequadas à produção de vidros metálicos. São baseados em considerações, termodinâmicas, cinéticas e estruturais, já discutidas anteriormente, e envolvem os mais diversos tipos de métodos e cálculos, geométricos, termodinâmicos, de diagramas de fases, de curvas TTT (*time-temperature-transformation*), eletrônicos, e até simulações computacionais da dinâmica dos átomos no líquido e nos sólidos.

### **2.1.1 Avaliação da tendência à formação de vidro em ligas metálicas**

Os critérios mais conhecidos e usados para avaliar a TFV são aqueles baseados em temperaturas características levantadas durante o aquecimento de amostras vítreas em experimentos de calorimetria. Os parâmetros usados nesse caso são:  $T_g$  (temperatura de transição vítrea),  $T_x$  (temperatura de cristalização),  $T_m$  (temperatura de fusão),  $T_l$  (temperatura *liquidus*) e  $\Delta T_x = T_x - T_g$ , conhecido como intervalo de líquido super-resfriado. Embora  $T_g$  e  $T_x$  variem com a taxa de aquecimento, costuma-se usar taxas de aquecimento de 20 K/s ou 40 K/s, o que não causa uma diferença muito grande, a não ser que se faça um estudo cinético que necessite de vários experimentos com diferentes taxas de aquecimento.

Apesar de apresentarem ótima correlação com a TFV (GUO; LU; LIU, 2010; NASCIMENTO et al., 2005) esses critérios têm, obviamente, a grande desvantagem de somente avaliar a TFV e não de prevê-la. Outra desvantagem é a necessidade de se produzir amostras vítreas e testá-las uma a uma, num eventual processo de seleção. Uma vez avaliada a TFV para uma liga esses critérios nada podem dizer a

respeito da melhor direção a ser tomada em um sistema no intuito de mudar a composição química e melhorar a TFV. É claro que é possível gerar superfícies de resposta experimentais e assim determinar a direção mais adequada, mas esse trabalho se torna oneroso e extremamente demorado para ligas com quatro ou mais elementos.

É possível encontrar na literatura mais de uma dezena de critérios desse tipo para avaliar a TFV de ligas metálicas (GUO; LU; LIU, 2010). Sem dúvida o mais conhecido, inclusive na área de vidros não metálicos, é a temperatura de transição vítrea reduzida:

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad (2.10)$$

como foi inicialmente proposta (TURNBULL, 1969). É importante salientar que, até o final da década de 1990, muita confusão se fez a respeito e os pesquisadores da área utilizavam tanto  $T_m$  quanto  $T_l$  no cálculo. Provavelmente por uma leitura imprecisa do artigo original confundiu-se a temperatura de início de fusão ( $T_m$ ) com a temperatura *liquidus* ( $T_l$ ) já que isso não é muito relevante para ligas próximas de composições eutéticas. Contudo, sabe-se que  $T_g/T_l$  possui melhor correlação com as taxas críticas de resfriamento ( $R_c$ ) do que  $T_g/T_m$  (LU; LI; NG, 2000; LU; TAN; LI; NG, 2000).

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

$$K_w = \frac{\Delta T_x}{T_l} \quad (2.11)$$

$$K_H = \frac{\Delta T_x}{T_l - T_x} \quad (2.12)$$

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (2.13)$$

Em 2007 Lu e colaboradores (DU; HUANG; LIU; LU, 2007) propuseram um novo critério,  $\gamma_m$ , afirmando que a correlação com as taxas críticas era ainda melhor, porém testando o novo critério apenas em vidros metálicos.

$$\gamma_m = \frac{2T_x - T_g}{T_l} \quad (2.14)$$

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

As condições de contorno estabelecidas, embora não pudessem ser observadas experimentalmente, foram duas:

1 – Limite superior:  $T_x = T_g = T_m$ . Nesse caso extremo o vidro seria totalmente estável, isto é, não ocorreria cristalização por menor que fosse a taxa de resfriamento a partir do líquido. O material simplesmente passa do estado vítreo para o líquido e vice-versa. Nesse caso, segundo os autores, o critério deveria atingir seu valor máximo, igual à unidade (com normalização caso necessário).

2 – Limite inferior:  $T_x = T_g = 0$  K. Nesse segundo caso extremo seria impossível a formação de fase vítrea a qualquer taxa de resfriamento uma vez que o zero absoluto não poderia ser alcançado. Os autores argumentam, nesse caso, que o critério deve se igualar a zero.

Tanto os limites, acima propostos, quanto os critérios são discutíveis. O limite superior, por exemplo, implica na formação de vidro para uma amostra de tamanho infinito já que a taxa crítica nesse limite é zero. Considerando que a TFV é tanto maior quanto menor a taxa crítica então talvez o critério, nesse limite, devesse tender a infinito, contrariamente ao que é argumentado pelos autores.

Além disso, vários metais amorfos que são obtidos por solidificação rápida não apresentam temperatura de transição vítrea em técnicas usuais de calorimetria; mas experimentos utilizando DSC modulado mostram que a transição vítrea e a cristalização podem ocorrer de maneira simultânea devido à presença de núcleos congelados (*quenched-in nuclei*) (PEREPEZKO, 2004; WILDE; WU; PEREPEZKO, 2000), isto é,  $T_x \approx T_g$ . Para todos esses casos, vários dos critérios têm valor zero

enquanto que a TFV, embora pequena, existe ou esses materiais não poderiam ser solidificados com estrutura amorfa.

### 2.1.2 Prevendo a tendência à formação de vidro em ligas metálicas

Um dos critérios mais antigos, talvez o primeiro, adotado na formulação de ligas metálicas com alta TFV é busca por eutéticos profundos em diagramas de fases (DONALD; DAVIES, 1978; MARCUS; TURNBULL, 1976). A “profundidade” de um eutético pode ser entendida pela razão entre a média ponderada das temperaturas de fusão dos elementos constituintes e a temperatura de fusão do eutético (CHENEY; VECCHIO, 2007). O autor da presente tese acredita que a média ponderada das temperaturas de fusão das fases que constituem o eutético, e não dos elementos, deveria ser usada para o cálculo dessa razão. Considerando que nas composições eutéticas o líquido é estável a temperaturas bem abaixo da temperatura de fusão das fases constituintes puras, é plausível supor que há maior chance de que a transição vítrea seja alcançada durante o resfriamento de eutéticos. Além disso, a competição entre as diferentes fases e a difusão necessária à formação das mesmas torna o processo de solidificação mais complexo e cineticamente desfavorável, facilitando a formação de vidro. Não é objetivo desta tese um aprofundamento nesse extenso assunto. O leitor pode encontrar mais detalhes na literatura, primeiramente sobre as peculiaridades da solidificação de eutéticos (KURZ; FISHER, 1998) e depois sobre sua solidificação rápida e relação com a formação de vidros (BOETTINGER, 1982; LI, 2005). Trata-se, contudo, de uma evidência experimental, com fundamentação teórica, de que as ligas com maior TFV tendem a se localizar próximas de composições eutéticas, mas não necessariamente exatamente nessas composições.

Porém, nem todo eutético profundo é favorável à formação de vidro, um exemplo é o sistema Al-Au, que mesmo apresentando eutéticos profundos não permite a produção de ligas amorfas, nem mesmo por técnicas de solidificação rápida, como *melt-spinning*, onde as taxas de resfriamento podem ultrapassar  $10^5$  K/s (EGAMI et al., 2010)



Outro problema desse critério é que dificilmente se encontra um mapeamento completo dos diagramas ternários de maior interesse. Considerando-se diagramas para quatro ou mais elementos esses dados são praticamente inexistentes.

Nesse sentido alguns pesquisadores se dedicam a calcular diagramas de fases (BORMANN; GARTNER; ZOLTZER, 1988) através de métodos computacionais (CALPHAD). Uma vez que o cálculo de diagramas de fases na verdade envolve o cálculo de funções termodinâmicas, é possível encontrar diretamente quais composições químicas apresentam a menor força motriz para a cristalização (KIM; LEE; KIM, 2004). Infelizmente esses métodos exigem bases de dados experimentais nem sempre disponíveis e que precisam ser levantados ou estimados.

Ainda dentro dessa abordagem termodinâmica existem os métodos baseados no modelo de Miedema para o cálculo de entalpias em ligas metálicas (BOER et al., 1988). Os cálculos de Miedema são semi-empíricos e envolvem o uso dos valores da função trabalho ( $\phi$ ), densidades eletrônicas ( $n_{ws}$ ) e volumes molares ( $V_m$ ) para os elementos químicos, entre outros parâmetros de aproximação que dependem dos pares atômicos presentes na liga. Vários desses parâmetros já são conhecidos e permitem estimar entalpias de formação e de mistura. Em vários casos o método é bastante preciso e em geral permite uma boa aproximação para ligas binárias. O método pode ser estendido para sistemas ternários ou até com mais elementos (GONÇALVES; ALMEIDA, 1996), mas os erros tendem a piorar cada vez mais.

Um critério simples envolvendo o modelo de Miedema foi proposto recentemente para prever a TFV (XIA, L. et al., 2006a):

$$TFV \propto \frac{\Delta H^{amor}}{\Delta H^{inter} - \Delta H^{amor}} \quad (2.15)$$

Para cada composição química  $\Delta H^{amor}$  é a entalpia de formação da fase amorfa e  $\Delta H^{inter}$  é a média ponderada das entalpias de formação das fases intermetálicas adjacentes. Sem considerar a entropia o critério corresponde ao inverso da força motriz para a cristalização da fase amorfa. Ele prevê adequadamente as ligas com melhores TFV em alguns sistemas binários (XIA, L. et al., 2006a, 2006b, 2006c). O uso desse método, contudo, parece não ter boa precisão em sistemas com mais do

que dois elementos (OLIVEIRA et al., 2008), talvez por não considerar a entropia e também porque os erros associados ao método estendido de Miedema aumentam. Além disso, o cálculo de  $\Delta H^{\text{inter}}$  para sistemas com 3 elementos, ou mais, envolve geometria analítica e depende do conhecimento da existência de mais fases intermetálicas além das binárias, o que nem sempre acontece. Recentemente um critério similar foi proposto e aplicado em alguns sistemas binários, mas envolvendo também a entalpia de mistura da fase líquida além das entalpias já descritas (JI; PAN; NI, 2009).

Um método mais complexo do que aqueles puramente termodinâmicos, mas ao mesmo tempo mais eficiente, porque envolve a cinética de cristalização, é a determinação da curva TTT (tempo-temperatura-transformação) para as ligas de um dado sistema. Esse método foi originalmente proposto na área de vidros não metálicos (UHLMANN, 1972) tomando como base as equações de nucleação e crescimento de cristais (2.6 e 2.7). Porém, além de necessitar dos mesmos parâmetros termodinâmicos anteriores, esse método precisa de uma equação que descreva adequadamente a viscosidade; geralmente existem poucos dados a esse respeito, sobre líquidos metálicos super-resfriados, o que leva a adoção de métodos aproximados. Da mesma maneira a energia interfacial sólido/líquido é estimada, pois não é conhecida (GE et al., 2008). Uma vez calculada a curva TTT, é possível determinar a taxa crítica. Geralmente o erro em relação ao valor experimental é de, ao menos, uma ordem de grandeza, mas como isso ocorre para todas as ligas do sistema é possível prever quais composições possuem maior TFV.

Na década de 1990, observando resultados experimentais em vários sistemas metálicos Inoue propôs o seguinte critério empírico para a formulação de ligas com maior TFV (INOUE, 1995):

- 1 – Ligas com 3 ou mais elementos.
- 2 – Diferença maior que 12% entre os raios atômicos dos 3 principais elementos da liga.
- 3 – Entalpia de mistura bastante negativa entre os 3 principais elementos da liga.

As ligas formadas segundo esses critérios podem ser agrupadas de acordo com a posição dos elementos na tabela periódica como ilustra a figura 2.2. A única exceção às três regras de Inoue são as ligas do grupo V na figura 2.2. Só há diferença maior que 10% entre os raios atômicos para os pares Pd-P, Cu-P e Ni-P. Da mesma maneira a entalpia de mistura só é bastante negativa entre esses mesmos pares de elementos. A grande T<sub>FM</sub> das ligas a base de Pd-P é atribuída, principalmente, à formação de *clusters* coordenados pelo P (INOUE, 2000). Devido à grande afinidade desse elemento com os outros elementos metálicos esses *clusters* aumentam a viscosidade do líquido e dificultam a difusão necessária ao crescimento de fases cristalinas. Além disso, devido à geometria, sua interconexão não permite a formação de estruturas regulares.

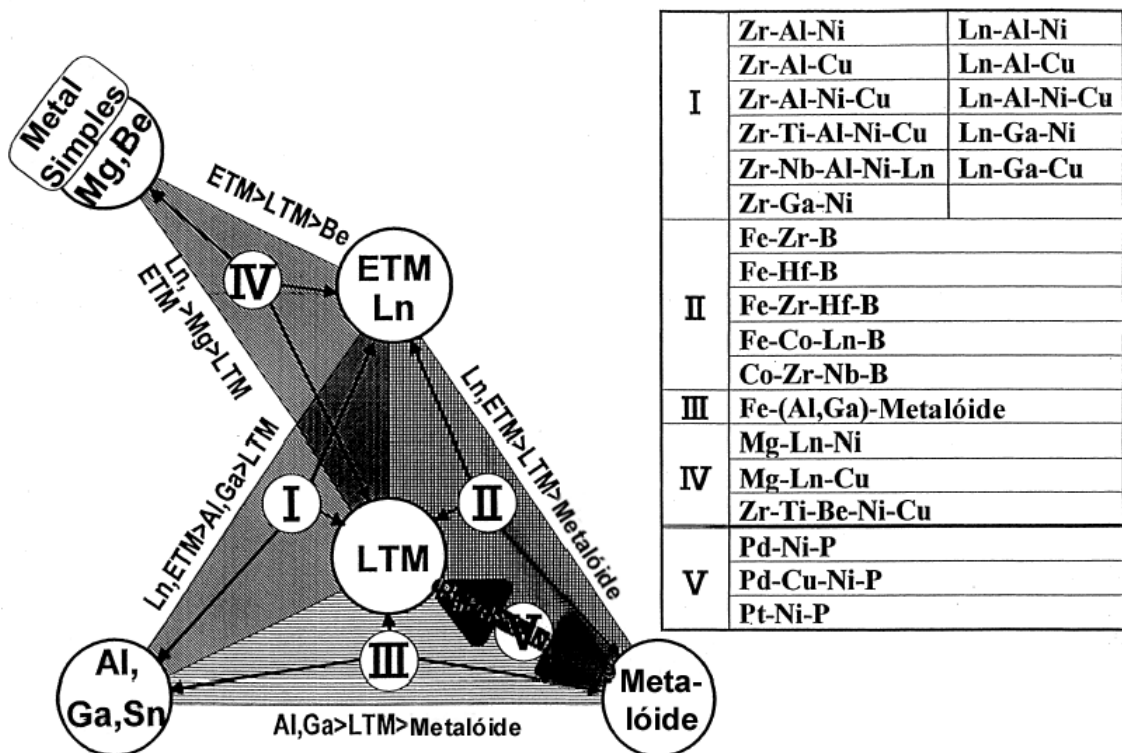


Figura 2.2 - Combinações de elementos para a composição de ligas com alta T<sub>FM</sub> segundo os critérios de Inoue. ETM e LTM são metais de transição dos grupos IV-VI e VI-VIII respectivamente. Adaptado de (INOUE, 2000).

As regras empíricas de Inoue são um bom ponto de partida para a formulação de um vidro metálico, mas nada dizem a respeito das proporções atômicas a serem usadas.

Considerando aspectos estruturais e estritamente geométricos Miracle propôs, em 2004, (MIRACLE, 2004) um modelo de empacotamento eficiente de *clusters* que tenta não só descrever a estrutura dos vidros metálicos, mas também prever as composições químicas mais adequadas a uma alta TFV.

O modelo é formado por 4 elementos topologicamente distintos:  $\Omega$  (ou solvente) e mais três que coordenam *clusters*,  $\alpha$  (ou soluto primário),  $\beta$  e  $\gamma$ .

O soluto  $\alpha$  coordena átomos de solvente,  $\Omega$ , formando *clusters* primários contendo  $\alpha$  ao centro e cercado pelo máximo número possível de  $\Omega$ , como ilustra a figura 2.3. Esses *clusters* primários formam então uma rede tridimensional “cúbica de faces centradas (CFC)” compartilhando seus átomos de solvente. Imaginando que cada *cluster* é um poliedro com seus vértices no centro de cada átomo de soluto,  $\Omega$ , essa rede tridimensional é formada pelo compartilhamento de vértices, arestas ou faces. Embora o compartilhamento de faces produza a estrutura mais compacta isso introduz muitas tensões internas e conseqüentemente distorções, por isso o modelo também supõe o compartilhamento somente de arestas ou mesmo vértices. Devido a essas distorções nem mesmo os átomos do soluto primário,  $\alpha$ , ocupam exatamente as posições de uma estrutura CFC. Isso garante uma estrutura amorfa e ao mesmo tempo com ordem local. Os espaços entre os *clusters* primários são coordenados pelos outros átomos de menor tamanho,  $\beta$  e  $\gamma$ , como se eles ocupassem os interstícios octaedrais e tetraedrais da estrutura CFC.

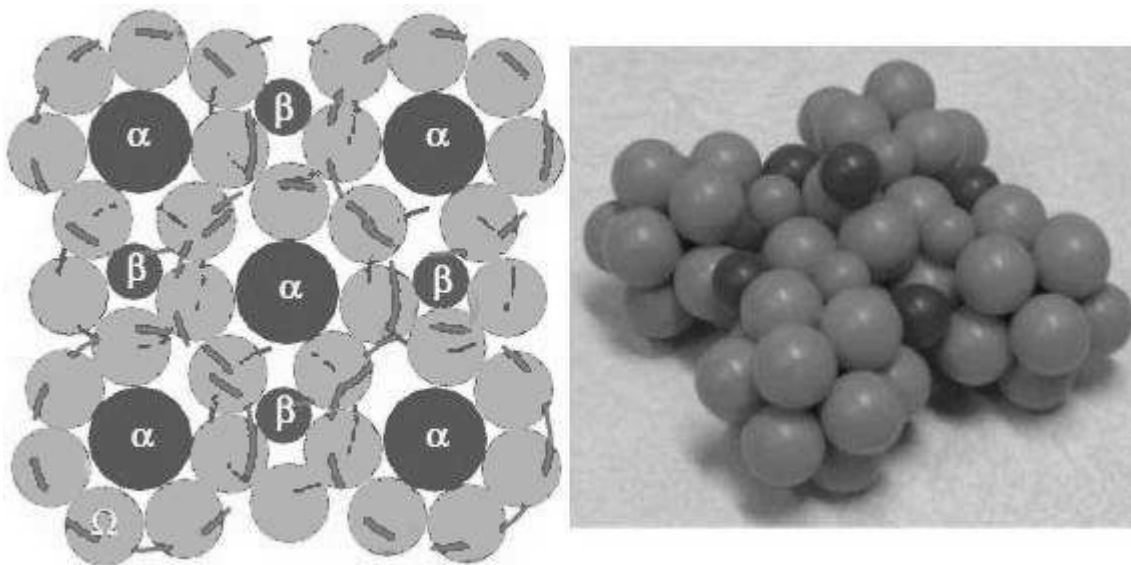


Figura 2.3 - Modelo estrutural de Miracle para vidros metálicos. Adaptado de (MIRACLE, 2004).

As melhores combinações entre o tamanho do átomo de solvente e de solutos é encontrada pela razão entre seus raios ( $R^*_\alpha = r_\alpha/r_\Omega$ ). As melhores razões são aquelas que produzem *clusters* com o átomo central totalmente ocupado na superfície, isto é, com o máximo possível de contatos entre os átomos de solvente (MIRACLE; SANDERS; SENKOV, 2003). Os *clusters* são identificados de acordo com o número de átomos de solvente coordenados, assim, por exemplo, um *cluster* <12> equivale a um aglomerado de átomos com a geometria de um icosaedro e uma razão de raios  $R^*_\alpha = 0,902$ .

O modelo de Miracle prevê adequadamente algumas composições com alta TFV em vários sistemas, mas em muitos casos, considerações, como sítios vacantes de solutos, ou certa fração deles ocupada por outro tipo de átomo, ou mesmo pelo solvente, precisam ser feitas para que as composições previstas se aproximem daquelas experimentalmente observadas. Uma grande desvantagem desse modelo é que somente fatores geométricos são considerados para prever a TFV, embora sejam muito importantes eles não são os únicos responsáveis. De qualquer maneira o modelo de Miracle trouxe, definitivamente, uma nova visão sobre a estrutura de vidros metálicos e não é mais possível pensar na TFV sem considerar a topologia da estrutura.

Em 1984 Egami e Waseda (EGAMI; WASEDA, 1984) propuseram um critério de instabilidade topológica para soluções sólidas metálicas que previa a mínima concentração de soluto associada à obtenção de fases amorfas por técnicas de solidificação rápida. O critério parte do cálculo da tensão elástica causada na rede cristalina CFC com a inclusão de um átomo de substitucional de soluto, tendo como base a teoria de Eshelby sobre a força em um ponto material num meio elástico (ESHELBY, 1951). A concentração mínima de soluto ( $C_B^{\min}$ ) necessária para que a rede CFC se torne topologicamente instável pode ser encontrada pela seguinte relação:

$$C_B^{\min} \left| \left( \frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \right| \cong 0,1 \quad (2.16)$$

Onde  $r_B$  é o raio do átomo de soluto e  $r_A$  o raio do átomo de solvente (matriz).

Em 2005 Sá Lisboa (SÁ LISBOA et al., 2005) estendeu o cálculo da instabilidade topológica de uma rede CFC para uma solução multicomponente:

$$\lambda_A = \sum_{i=B}^Z c_i \left| \left( \frac{r_i}{r_A} \right)^3 - 1 \right| \quad (2.17)$$

Onde  $\lambda_A$  representa a instabilidade topológica do metal A,  $c_i$  é a concentração de qualquer soluto na rede e  $r_i$  seu raio atômico. Como anteriormente  $r_A$  é o raio do átomo da rede original (matriz).

Aplicando a equação 2.17 em mais de 200 ligas amorfas e ricas em Al Sá Lisboa verificou que para  $\lambda > 0,1$  o material sofria transição vítrea durante o aquecimento em experimentos de calorimetria diferencial exploratória.

Em 2007 o autor da presente tese propôs uma aproximação da equação 2.17 que permitia o cálculo da instabilidade topológica também para fases intermetálicas e não só para fases metálicas simples (KIMINAMI et al., 2007). Esse desenvolvimento continuou com a proposição da construção de mapas de instabilidade que permitissem a identificação de regiões, ou pontos, com maior TFV em diagramas de fases, juntamente com a inclusão de um critério baseado na eletronegatividade (BOTTA et al., 2008), gerando vários trabalhos (ALIAGA et al., 2008; BOTTA et al.; 2009; GARGARELLA et al., 2009, 2010; OLIVEIRA et al., 2008, 2009, 2010; SANTOS et al., 2010) e chegando na proposta da presente tese.

Em 2001 Kim e colaboradores (PARK; KIM; KIM, 2001) estenderam a equação de Egami e Waseda para ligas ternárias, de maneira similar à equação 2.17, e associaram esse parâmetro à um fator introduzido anteriormente por Donald e Davies (DONALD; DAVIES, 1978) que avalia a profundidade da temperatura *liquidus* em relação à média ponderada das temperaturas de fusão dos elementos constituintes; de maneira similar à idéia de profundidade do eutético apresentada nas discussões anteriores. Uma boa correlação foi observada dessa combinação de parâmetros com a TFV de algumas ligas ternárias.

Em 2004 um critério, combinando dois parâmetros que envolviam a diferença de raios atômicos e a diferença de eletronegatividades, mostrou uma boa correlação linear com o intervalo de líquido super-resfriado ( $\Delta T_x$ ) observado em vidros metálicos

a base de ferro (FANG et al., 2004). Em 2007 Liu e colaboradores (LIU et al., 2007) combinaram esses dois parâmetros com outros cinco, envolvendo também a diferença de elétrons de valência e a temperatura fusão, encontrando boas correlações com as taxas críticas de resfriamento, máximas espessuras amorfas formadas e temperaturas de transição vítrea.





### 3 UM NOVO CRITÉRIO PARA PREVER A FORMAÇÃO DE VIDROS EM LIGAS METÁLICAS

Diante de tantos critérios, já existentes, para prever as composições de ligas metálicas com maior tendência à formação de vidro, a presente tese pautou-se nos seguintes aspectos para a proposição de um novo critério:

1 – Ele deve ser simples, de fácil compreensão, e fazer uso de equações e métodos que possam ser facilmente implementados em um código de computador, por qualquer aluno de graduação ou pesquisador que possua conhecimentos básicos de matemática e computação.

2 – Ele deve fazer uso de dados facilmente encontrados em livros, *handbooks*, e bases de dados amplamente difundidas e conhecidas. De preferência fazer uso somente de dados referentes aos elementos químicos.

3 – Ele deve ser abrangente, cobrindo o máximo possível dos diferentes sistemas de ligas metálicas estudadas e numa ampla faixa de taxas críticas de resfriamento.

4 – Ele deve ser preciso, apresentando uma ótima correlação entre o valor do critério adotado e as taxas críticas de resfriamento para a formação de vidros metálicos.

Infelizmente as proposições 1 e 2 tendem a prejudicar a abrangência e principalmente a precisão. Só um bom equilíbrio nesse sentido é que pode tornar o critério realmente útil.

Diante do exposto acima e da breve revisão apresentada no capítulo anterior o critério aqui proposto combina dois parâmetros, um baseado na instabilidade topológica das fases cristalinas (é um parâmetro estrutural) e o outro baseado na entalpia de mistura dos elementos na liga (é um parâmetro termodinâmico). Primeiramente esses parâmetros serão apresentados de forma separada e finalmente combinados em um novo critério. Esse novo critério será então correlacionado com as taxas críticas de resfriamento, para diversas ligas vítreas conhecidas, a fim de verificar sua abrangência. Finalmente sua precisão será confrontada com um critério de avaliação da TFV. Além disso, dois estudos de caso, nos sistemas Cu-Zr e Cu-Zr-Al, serão apresentados, confrontando a previsão com dados experimentais quanto à máxima espessura amorfa observada ( $Z_c$ ).

### 3.1 O parâmetro de mínima instabilidade topológica ( $\lambda_{\min}$ )

Partindo da equação de instabilidade topológica para uma solução sólida substitucional em uma fase metálica, equação 2.17, proposta por Sá Lisboa (SÁ LISBOA et al., 2005) é possível encontrar uma equação geral, aproximada, para a instabilidade topológica em qualquer fase cristalina, seja ela um metal puro ou um composto intermetálico.

A equação 2.17 pode ser facilmente reescrita da seguinte forma:

$$\lambda_A = \sum_{i=B}^Z c_i \left| \left( \frac{r_i}{r_A} \right)^3 - 1 \right| = \sum_{i=B}^Z c_i \left| \frac{V_i}{V_A} - 1 \right| \quad (3.1)$$

Onde  $V_i$  é o volume de qualquer átomo de soluto,  $V_A$  o volume do átomo de solvente (matriz) e  $c_i$  a concentração molar de cada soluto.

O volume atômico se relaciona diretamente com o volume molar do metal, uma vez conhecido o fator de empacotamento:

$$V_i = \frac{Vm_i \cdot Pf_i}{N} \quad (3.2)$$

Onde  $Vm_i$  é o volume molar do metal,  $Pf_i$  é o fator de empacotamento e  $N$  o número de Avogadro.

Substituindo a equação 3.2 em 3.1 tem-se:

$$\lambda_A = \sum c_i \left| \frac{Vm_i \cdot Pf_i}{Vm_A \cdot Pf_A} - 1 \right| \quad (3.3)$$

Onde  $Vm_A$  e  $Pf_A$  são, respectivamente, o volume molar e o fator de empacotamento da fase cristalina que recebe diferentes frações molares,  $c_i$ , de átomos para formar a solução sólida. Assumindo que a equação 3.3 é válida para qualquer tipo de rede cristalina então é possível aplicá-la também no cálculo da instabilidade topológica em compostos intermetálicos. Trata-se de uma aproximação.

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

$$Vm_A = \frac{N \cdot \sum_A n_j V_j}{Pf_A} \quad (3.4)$$

Onde  $n_j$  é o número de cada tipo de átomo na fórmula química do composto A e  $V_j$  os respectivos volumes atômicos. Substituindo a equação 3.4 na equação 3.3:

$$\lambda_A = \sum c_i \left| \frac{Vm_i \cdot Pf_i}{N \cdot \sum_A n_j V_j} - 1 \right| \quad (3.5)$$

Finalmente, usando a equação 3.2 em 3.5:

$$\lambda_A = \sum c_i \left| \frac{V_i}{\sum_A n_j V_j} - 1 \right| \quad (3.6)$$

Ou simplesmente:

$$\lambda_A = \sum c_i \left| \frac{r_i^3}{\sum_A n_j r_j^3} - 1 \right| \quad (3.7)$$

A equação 3.7 é mais adequada do que a originalmente apresentada em 2007 (KIMINAMI et al., 2007) que considerava os fatores de empacotamento, dos elementos metálicos e dos compostos intermetálicos, aproximadamente iguais:

$$\lambda_A \cong \sum c_i \left| \frac{Vm_i}{Vm_A} - 1 \right| \quad (3.8)$$

Egami e Waseda compilaram uma série de raios atômicos normalmente encontrados em ligas metálicas amorfas ou líquidas (EGAMI; WASEDA, 1984). Embora os valores sejam similares aos encontrados em sólidos metálicos cristalinos, o mesmo não acontece para elementos não metálicos. O uso dos raios atômicos compilados por Egami e Waseda é preferível aos encontrados em tabelas periódicas que quase sempre se referem aos elementos cristalinos puros na forma mais comum encontrada. Essa compilação de raios atômicos sofreu a adição de alguns elementos (MIRACLE; SANDERS, 2003) segundo alguns valores indicados por Inoue (INOUE, 2000) e é apresentada no anexo A.

O maior inconveniente em calcular o parâmetro de instabilidade topológica, na seleção de ligas em um sistema metálico, é que todos os compostos intermetálicos devem ser conhecidos, o que nem sempre ocorre, principalmente para sistemas com mais de 3 elementos.

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

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

1- Calcular a razão entre a fração atômica de todos os elementos,  $i$ , na liga e a fração desses mesmos elementos no composto ou fase estequiométrica:  $rz_i = x_{L_i} / x_{F_i}$ , onde  $rz_i$  é a razão calculada para o elemento  $i$ ,  $x_{L_i}$  é a fração desse elemento na liga e  $x_{F_i}$  é a fração desse elemento na fase de interesse.

2- Encontrar a mínima razão calculada no passo anterior:  $rz_{\min} = \text{mínimo}(rz_i)$

3- A fração molar,  $c_i$ , de cada soluto na fase de interesse é simplesmente dada por:  $c_i = x_{L_i} - rz_{\min} \cdot x_{F_i}$

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

Considerando agora que durante o resfriamento rápido de uma liga não haja tempo hábil para a segregação de elementos então só existem duas possibilidades para a solidificação, a cristalização polimórfica de uma solução super saturada (mesma composição química do líquido) ou a formação de uma fase amorfa. Se as fases adjacentes à composição da liga competem para a cristalização polimórfica então é razoável supor que a fase cristalina que apresente a menor instabilidade topológica ( $\lambda_{\min}$ ) é a fase que irá controlar a TFV. Define-se, assim, para cada

composição química, a mínima instabilidade topológica possível ( $\lambda_{\min}$ ) como sendo o menor valor de  $\lambda_A$  calculado entre todas as fases do sistema naquela composição.

A figura 3.1 ilustra a aplicação do conceito de  $\lambda_{\min}$  para o sistema Cu-Zr. As linhas pontilhadas do gráfico delimitam composições (34,5 a 35 at.% e 46 a 54 at.% de Zr) com as quais foram produzidas amostras vítreas com 1 mm ou mais de espessura pelo mesmo autor (XIA et al., 2006b), isto é, que partiram das mesmas matérias primas e seguiram os mesmos procedimentos experimentais.

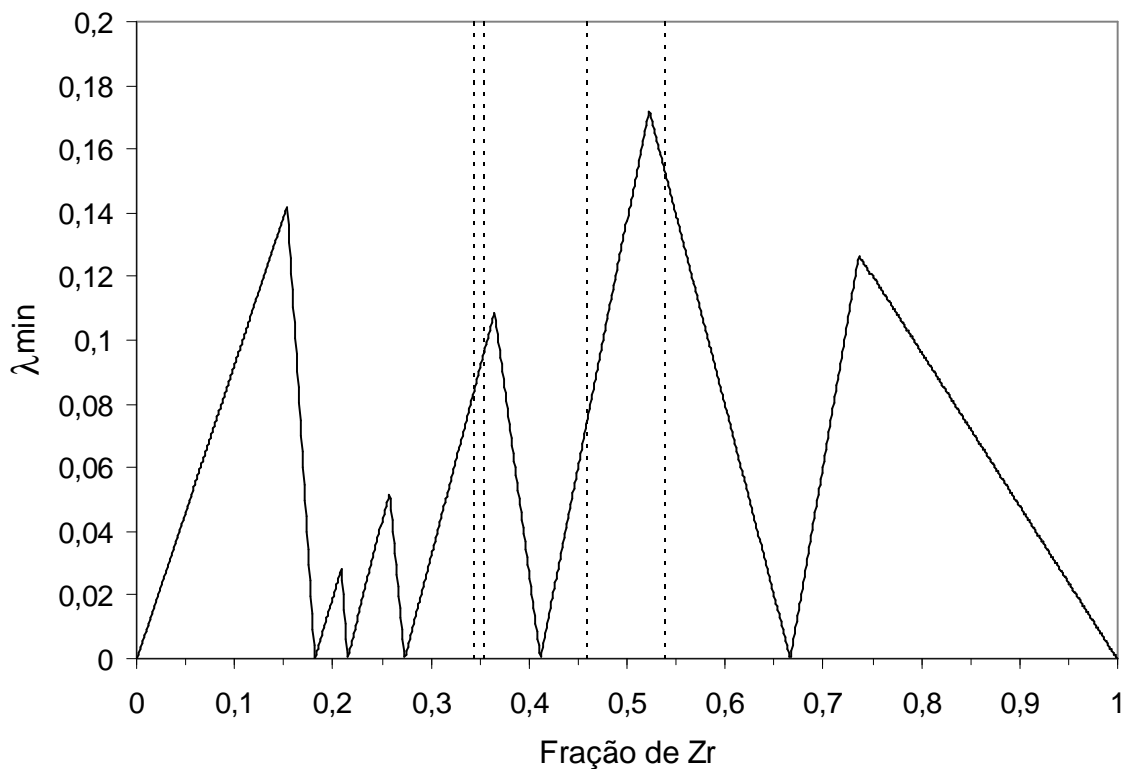


Figura 3.1 – Gráfico de  $\lambda_{\min}$  para o sistema Cu-Zr. As linhas pontilhadas delimitam composições que produziram amostras amorfas de 1 mm ou mais segundo a literatura (XIA et al., 2006b)

Nota-se uma boa coincidência entre as faixas com maior TFV e os dois picos no centro do gráfico na figura 3.1. Assim, as ligas com maior TFV são aquelas que coincidem com máximos locais de  $\lambda_{\min}$  em relação à composição química. Contudo percebe-se que para composições mais ricas em Cu ou Zr também há dois picos bastante elevados de  $\lambda_{\min}$ . O fato das composições marginais não apresentarem dados na literatura sobre a produção de amostras vítreas espessas é um indicativo de que o critério de instabilidade topológica não pode ser o único critério para prever a TFV.

É interessante ressaltar que as composições para as quais ocorrem os picos, segundo o conceito de  $\lambda_{\min}$ , delimitam pontos que separam as fases que competem para a cristalização. Assim, por exemplo, os picos centrais, 36,5 e 52,2 at.% Zr, delimitam composições onde ocorre mudança da fase cristalina que compete com a formação de vidro. Abaixo de 36,5 at.% de Zr a fase que controla o processo é  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ . A partir de 36,5 at% e até 52,2 at% de Zr o controle é da fase  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  e a partir de 52,2 at.% de Zr a fase cristalina que compete com a formação de vidro é  $\text{CuZr}_2$ . Combinando a técnica de CALPHAD, para o cálculo das funções termodinâmicas, juntamente com equações da cinética de cristalização, Ge e co-autores (GE et al., 2008) construíram diagramas TTT para diversas composições no sistema Cu-Zr. Eles verificaram que as composições onde ocorrem as mudanças do controle da cristalização entre as fases  $\text{Cu}_8\text{Zr}_3$  -  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$  -  $\text{CuZr}_2$  são 38 e 50 at.% de Zr, em boa concordância com o parâmetro de  $\lambda_{\min}$ .

A figura 3.2 mostra a relação existente entre  $\lambda_{\min}$  e a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 69 ligas em 31 sistemas diferentes. Os dados relativos às ligas foram selecionados de compilações realizadas em muitos trabalhos e encontradas em três referências principais (GUO; LU; LIU, 2010; LU; LI; NG, 2000; MILLER; LIAW, 2008). As tabelas com todos os dados das ligas e resultados de cálculos encontram-se no Apêndice A. Observa-se na figura 3.2 que a correlação entre a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) e o parâmetro de mínima instabilidade topológica ( $\lambda_{\min}$ ) é pequena, embora exista uma tendência. Isso confirma a necessidade de se adotar outro parâmetro além da instabilidade topológica para prever a TFV.

Todos os cálculos foram realizados por um programa escrito em Perl e apresentado em detalhes no Apêndice B. Embora o programa utilizado fizesse uso da equação 3.8, e não da 3.7, os volumes molares foram adequadamente corrigidos quando os fatores de empacotamento diferiam em mais de 5%, o que correspondia à minoria das ligas, principalmente aquelas com elementos não metálicos. Os volumes molares dos elementos e das fases de cada sistema utilizados nos cálculos não são apresentados nessa tese, pois, somando-se todas as fases utilizadas tem-se uma lista com aproximadamente meio milhar de entradas. Com o uso da equação 3.7 esses dados não são mais necessários. Mesmo assim é preciso conhecer as fórmulas químicas das fases cristalinas em cada sistema.

As primeiras fontes de dados, para fases intermetálicas binárias e ternárias, são os diagramas de fases organizados pela ASM (American Society for Metals) (ASM, 2006). Outra fonte importante é a base de dados sobre difração organizada pelo ICDD (International Centre for Diffraction Data <<http://www.icdd.com/>>). Além dessas fontes outros artigos relativos a fases nos sistemas de interesse complementaram os dados (KOTZYBA; MISHRA; PÖTTGEN, 2003; LEINEWEBER; NITSCHKE, 2006; RIZZI et al., 2009; SATTA et al., 2007; TUNCEL et al., 2008; WANG; TAN; LI, 2005; ZHANG; CHEN, 1990).

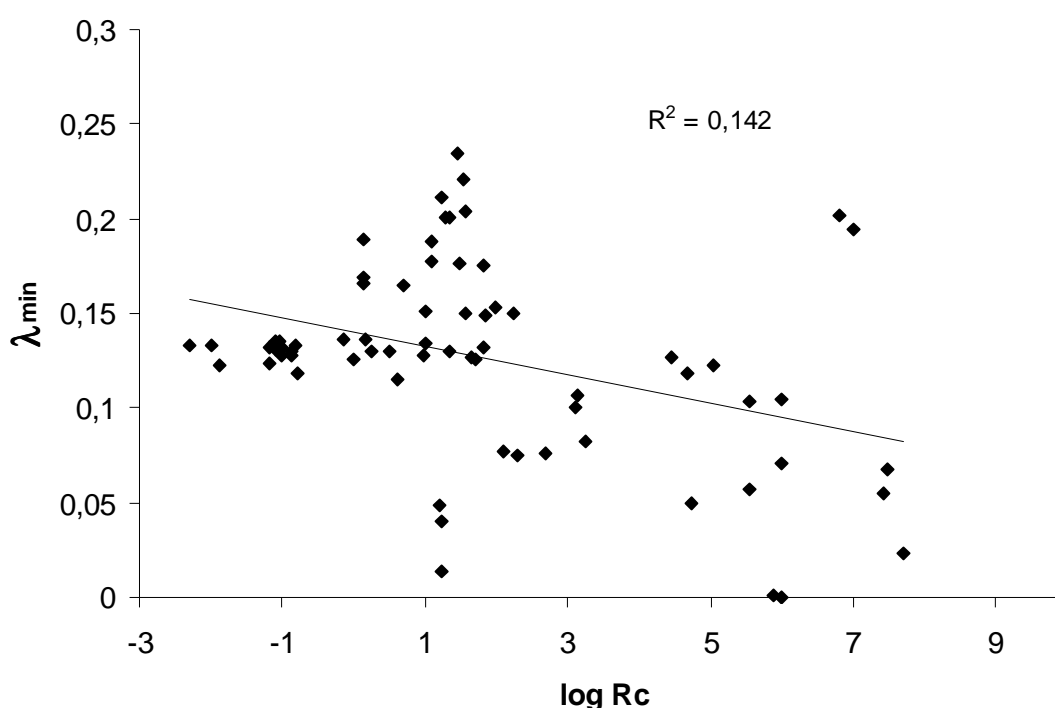


Figura 3.2 – Gráfico do parâmetro de mínima instabilidade topológica ( $\lambda_{\min}$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes.

É importante ressaltar também que para os casos onde se detectou a existência de solução sólida completa entre fases (isomórficas), como por exemplo, Cu-Ni,  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7\text{-Ni}_{10}\text{Zr}_7$  e Pd-Cu-Ni, toda a linha, ou plano, de união entre as fases dentro do diagrama foram considerados. Nesses casos foram utilizados pontos aleatoriamente distribuídos e finamente espaçados para os quais se calculou o volume molar médio em relação às fases puras. Para os casos onde se observava alguma solubilidade considerou-se apenas a composição estequiométrica a fim de simplificar o procedimento. Fases cristalinas que só ocorriam em temperaturas muito elevadas, como, por exemplo, CuZr, e que não eram estáveis em temperaturas mais

baixas, próximas de  $T_g$ , também não foram incluídas nos cálculos. Considerando que o líquido super-resfriado sofre as mais altas taxas de resfriamento justamente em temperaturas mais elevadas e que não há força motriz à nucleação dessas fases abaixo disso, elas têm pouca chance de competir com a formação de vidro. Cálculos termodinâmicos e cinéticos indicam que a fase CuZr, por exemplo, não compete com a formação de fase amorfa em ligas Cu-Zr (GE et al., 2008).

### 3.2 O parâmetro que representa a entalpia de mistura ( $\Delta h$ )

Considerando que a mínima instabilidade topológica ( $\lambda_{\min}$ ) não representa adequadamente a TFV, inicialmente foi proposto o uso da diferença média de eletronegatividade de Pauling ( $\Delta e$ ) como um parâmetro importante a ser considerado num critério de previsão (BOTTA et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009, 2010). O uso da diferença média de eletronegatividade de Pauling entre os elementos que compõem a liga é razoável já que a entalpia de mistura depende, empiricamente, dessa diferença (MIEDEMA; BOER; CHATEL, 1973). Assumindo que a distribuição de átomos na fase amorfa, ou no líquido, é totalmente aleatória e seguindo o mesmo princípio de Miedema (BOER et al., 1988) a diferença média de eletronegatividade de Pauling é calculada de acordo com a concentração superficial ( $C_s$ ) de todos os átomos da liga sobre um átomo central, e, finalmente, a contribuição de cada elemento é somada de acordo com sua concentração atômica na liga:

$$\Delta e = \sum \chi_i \left( \sum C_{s_j} |e_i - e_j| \right) \quad (3.9)$$

Onde  $\chi_i$  é a concentração atômica de cada elemento na liga,  $e_i$  é a sua eletronegatividade e  $e_j$  é a eletronegatividade de todos os outros elementos vizinhos. A concentração superficial é definida por:

$$C_{s_j} = \frac{\chi_j \cdot V_{m_j}^{2/3}}{\sum \chi_j \cdot V_{m_j}^{2/3}} \quad (3.10)$$

Onde  $V_{m_j}$  é o volume molar de cada elemento químico, supondo que o volume da célula de Wigner-Seitz (ou de Voronoi) não se altera de maneira significativa com a mudança de vizinhos para a formação da liga.



Os resultados referentes a  $\Delta e$  para as 69 ligas do Apêndice A são apresentados na figura 3.3. Observa-se uma pequena correlação entre esse parâmetro e a taxa crítica de resfriamento.

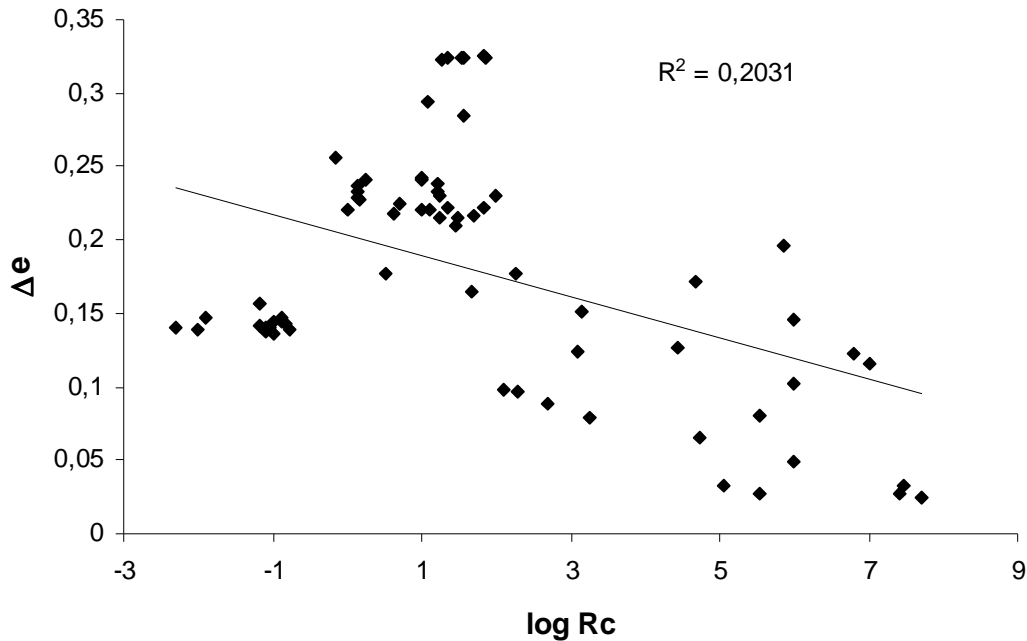


Figura 3.3 – Gráfico da diferença de eletronegatividade ( $\Delta e$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes.

Com o intuito de melhorar o parâmetro termodinâmico a ser usado no critério decidiu-se utilizar uma equação mais próxima daquela do modelo original de Miedema para a entalpia:

$$\Delta H \propto \left( -a.(\Delta\phi)^2 + b.(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 + R \right) \quad (3.11)$$

Onde  $\phi$  é a função trabalho e  $n_{ws}$  a densidade eletrônica,  $a$ ,  $b$  e  $R$  são constantes empíricas. Buscando simplificar o modelo ao máximo o seguinte parâmetro termodinâmico é então proposto no presente trabalho:

$$\Delta h = (\Delta\phi)^2 - k.(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 \quad (3.12)$$

Onde  $k$  é uma constante a ser determinada de acordo com a correlação entre  $\Delta h$  e a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ). O sinal foi trocado em relação à equação 3.11 para que o parâmetro seja proporcional à T<sub>FM</sub>, uma vez que esta aumenta com a entalpia

de mistura, conforme discutindo no capítulo 2. As diferenças da função trabalho e da densidade eletrônica seguem o mesmo princípio de média já apresentado para  $\Delta\epsilon$  na equação 3.9:

$$\Delta\phi = \sum \chi_i \left( \sum C_{S_j} |\phi_i - \phi_j| \right) \quad (3.13)$$

$$\Delta n_{ws}^{1/3} = \sum \chi_i \left( \sum C_{S_j} |n_i^{1/3} - n_j^{1/3}| \right) \quad (3.14)$$

Os valores de  $\phi$  e  $n_{ws}$  podem ser encontrados no Anexo B.

A concentração superficial, apresentada na equação 3.10, pode, por sua vez, ser convenientemente expressa em função dos raios atômicos ( $r_j$ ), como mostra a equação 3.15, considerando que o volume da célula de Wigner-Seitz (ou de Voronoi) é proporcional ao volume atômico. Isso parece ser mais adequado, pois há dados sobre os raios atômicos encontrados em ligas amorfas (Anexo A).

$$C_{S_j} = \frac{\chi_j \cdot r_j^2}{\sum \chi_j \cdot r_j^2} \quad (3.15)$$

A figura 3.4 mostra a correlação existente entre o parâmetro termodinâmico ( $\Delta h$ ) e a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para as 69 ligas do Apêndice A. O mesmo programa do Apêndice B foi utilizado para efetuar os cálculos.

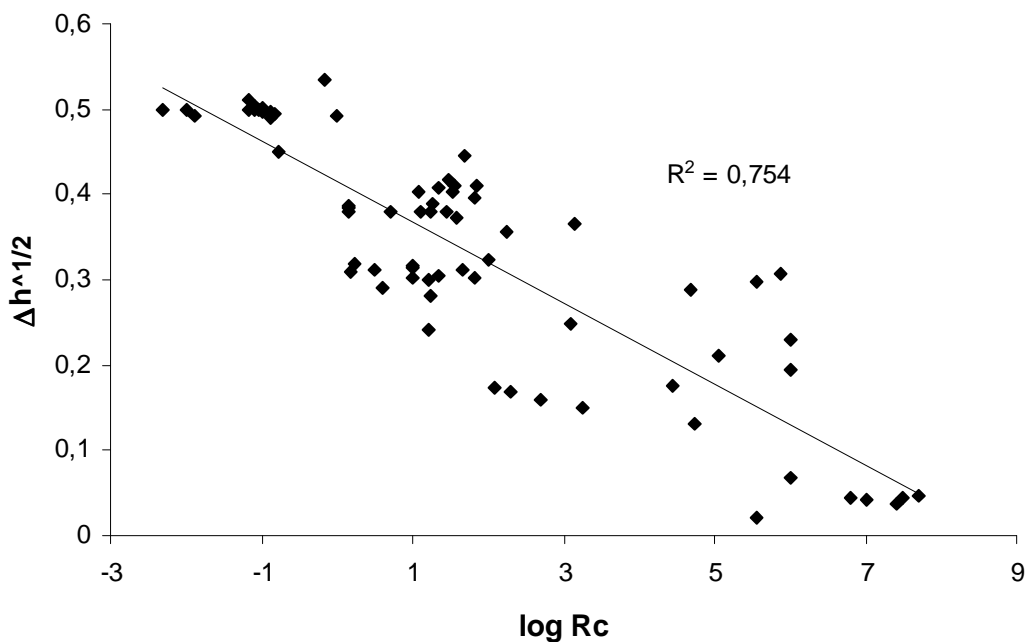


Figura 3.4 – Gráfico do parâmetro termodinâmico ( $\Delta h$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes.

Observa-se no gráfico da figura 3.4 uma correlação muito boa entre a raiz quadrada de  $\Delta h$  e  $\log(R_c)$  e uma notável melhora quando se compara com  $\Delta e$  na figura 3.3. Essa alta correlação entre  $\Delta h$  e  $R_c$  indica que uma entalpia de mistura negativa entre os elementos da liga é mesmo um fator determinante para a TFV.

A partir da regressão linear feita no gráfico da figura 3.4 encontrou-se a constante empírica,  $k$ , da equação 3.12:  $k \approx 5$ .

### 3.3 Um novo critério

A princípio um critério que combine os dois parâmetros anteriores parece desnecessário uma vez a correlação de  $\Delta h$  com a  $R_c$  (figura 3.4) é muito melhor do que a correlação encontrada para  $\lambda_{\min}$  (figura 3.2). Porém a equação 3.12 produz uma curva, ou superfície, parabólica num diagrama de fases, a exemplo da entalpia de mistura, com seu vértice variando de posição de acordo com as diferenças de tamanhos atômicos. Sabe-se que a TFV das ligas, contudo, não segue esse padrão, pelo contrário observam-se altos e baixos (WANG; TAN; LI, 2005; XIA et al., 2006b), às vezes com pequenas variações da composição química, como sugere o gráfico de  $\lambda_{\min}$  na figura 3.1.

O critério anteriormente proposto (BOTTA et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2009, 2010) que simplesmente multiplicava a mínima instabilidade topológica pela diferença de eletronegatividade ( $\lambda_{\min} \cdot \Delta e$ ) não apresentou uma correlação satisfatória com as taxas críticas das 69 ligas do Apêndice A como mostra a figura 3.5. Uma simples multiplicação entre  $\lambda_{\min}$  e  $\Delta h$  também não se mostrou satisfatória, indicando que a sinergia, anteriormente proposta (BOTTA et al., 2008) não parece ser a hipótese mais adequada. Várias equações foram testadas e a simples soma de  $\lambda_{\min}$  com a raiz quadrada de  $\Delta h$  foi a que apresentou melhor resultado como mostra a figura 3.6.

É interessante notar, na figura 3.6, que a soma dos parâmetros,  $\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2}$ , não reduz significativamente a correlação encontrada para  $(\Delta h)^{1/2}$  na figura 3.4, apesar de ambos possuírem a mesma ordem de grandeza e a correlação encontrada para  $\lambda_{\min}$ , na figura 3.2, ser muito pior. Note que  $\lambda_{\min}$  varia entre 0 e 0,25 enquanto que  $(\Delta h)^{1/2}$  varia entre 0 e 0,55. Isso indica que os parâmetros se complementam na previsão da TFV.

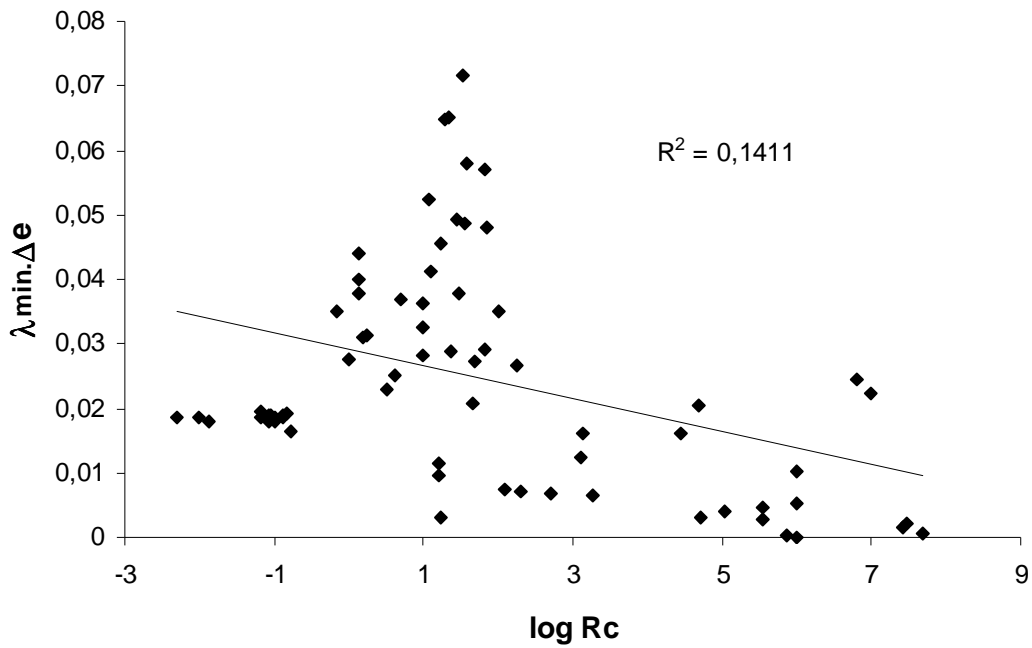


Figura 3.5 – Gráfico do critério anteriormente proposto ( $\lambda_{\min} \cdot \Delta e$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes.

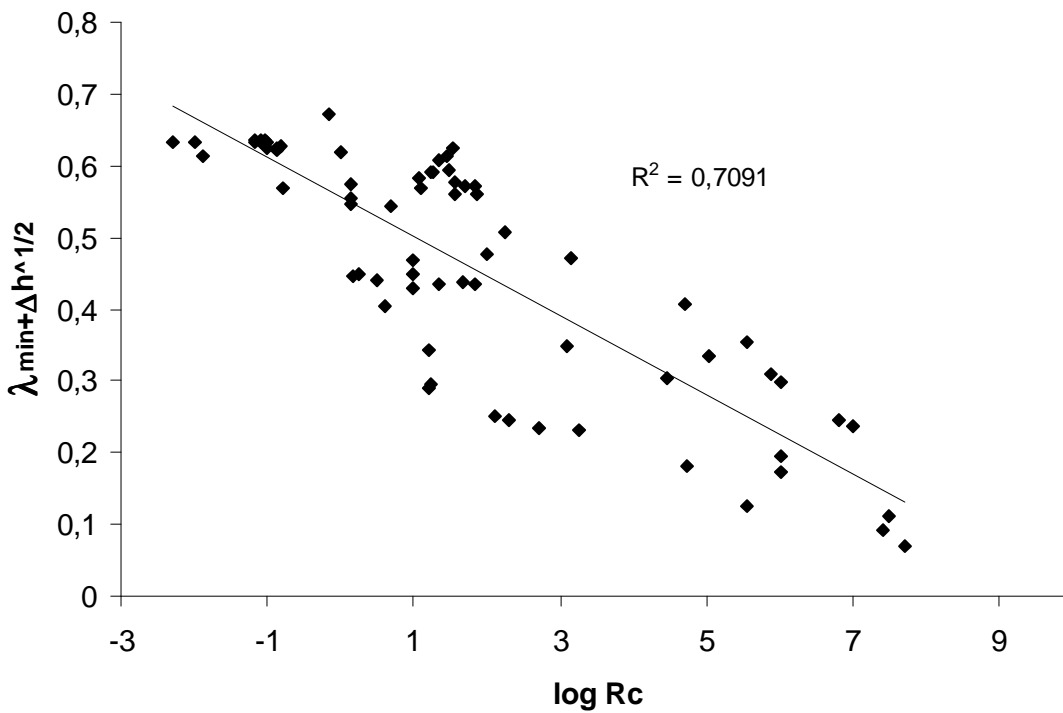


Figura 3.6 – Gráfico do novo critério proposto ( $\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2}$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes.

É importante lembrar também que o cálculo de  $\lambda_{\min}$  pode ser consideravelmente prejudicado em sistemas com muitos componentes, simplesmente porque algumas fases cristalinas não são conhecidas, bem como a solubilidade entre elas. Outra provável fonte de erros no cálculo de  $\lambda_{\min}$  é fato de se considerar somente fases estequiométricas, sem levar em conta seus campos de solubilidade, o que tornaria o procedimento de cálculo mais complexo. Como apresentado anteriormente, somente os casos conhecidos de solubilidade completa foram considerados.

A partir da regressão linear realizada no gráfico da figura 3.6 foi possível então estabelecer uma equação que representa o novo critério para a TFV:

$$\log(R_c) = 10,081 - 18,116.[\lambda_{\min} + (\Delta h)^{1/2}] \quad (3.16)$$

Pela equação 3.16 verifica-se que, quando o termo que contém os parâmetros  $\lambda_{\min}$  e  $\Delta h$  se iguala a zero a taxa crítica de resfriamento fica em torno de  $10^{10}$  K/s, o que concorda muito bem com as taxas críticas previstas para metais puros como o Ni, que é de  $3 \times 10^{10}$  K/s (DAVIES, 1978). O critério proposto talvez nada possa dizer a respeito de ligas que possuem entalpia de mistura positiva porque  $\Delta h$  poderia ser negativo, o que conseqüentemente impediria seu uso na equação 3.16.



## 4 TESTANDO O NOVO CRITÉRIO

A seguir são apresentados três estudos de caso que contribuem para a validação do novo critério. No primeiro caso a previsão de TFV é comparada com a avaliação da TFV pelo método que apresenta a melhor correlação com dados térmicos disponíveis na literatura. No segundo caso o novo critério é usado para prever a máxima espessura amorfa formada em ligas do sistema binário, Cu-Zr, já bastante conhecido e estudado. Para o terceiro caso utiliza-se um sistema ternário, Cu-Zr-Al, também bastante conhecido e seguindo o mesmo procedimento para o sistema binário. Esses três estudos não validam definitivamente o critério proposto e são apenas pontos de partida para pesquisas posteriores.

### 4.1 Previsão da TFV X avaliação da TFV

Nesse caso a precisão do novo critério de previsão em relação às ligas usadas para o seu desenvolvimento (Apêndice A) é comparada com a precisão do critério de avaliação  $\gamma_m$  (equação 2.14) apontado pela literatura como o mais adequado para ligas metálicas vítreas. Duas das 69 ligas não foram usadas no cálculo de  $\gamma_m$  por não haver dados referentes às temperaturas de cristalização ( $T_x$ ).

A figura 4.1 apresenta a correlação do critério de avaliação ( $\gamma_m$ ) com as taxas críticas de resfriamento de acordo com os dados apresentados no Apêndice A.

Nota-se uma correlação muito boa, 0,84, do critério  $\gamma_m$  com a taxa crítica ( $R_c$ ). A correlação encontrada para o novo critério de previsão, 0,71 (figura 3.6), não é muito distante desse valor. Considerando a simplicidade do novo cálculo e a sua abrangência, pois envolve dados bastante disponíveis e relativos aos elementos químicos, essa nova ferramenta pode ser muito útil. É conveniente lembrar que a ferramenta é de previsão e não de avaliação, isto é, ela é aplicada para guiar ou pelo menos apontar um início para as etapas experimentais, o que pode poupar tempo e trabalho consideráveis. Mais do que isso, ela aponta composições químicas específicas e em regiões diversas dos diagramas de fases. O maior inconveniente é a necessidade de se conhecer a estequiometria das fases, e, se possível, os campos de solubilidade das mesmas. Em digramas onde a solubilidade é muito

extensa o maior trabalho é fornecer ao programa o número de pontos adequado para representar essas regiões.

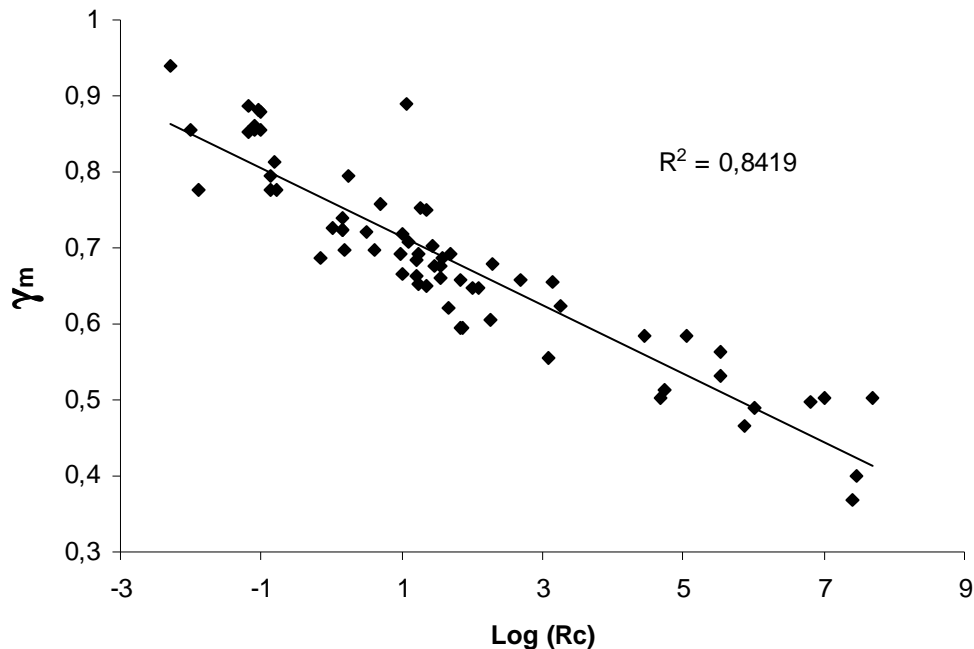


Figura 4.1 – Gráfico do critério de avaliação da TFV ( $\gamma_m$ ) contra a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para 67 ligas de 31 sistemas diferentes.

#### 4.2 O novo critério de previsão aplicado ao sistema Cu-Zr

A figura 4.2 apresenta uma série de dados experimentais sobre a máxima espessura amorfa ( $Z_c$ ) encontrada para ligas do sistema Cu-Zr. Todos os dados são da mesma fonte (XIA et al., 2006b) procurando-se assim garantir o mínimo de variações causadas por diferentes fontes de matérias primas e procedimentos experimentais.

Como o critério prevê a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) e não a máxima espessura amorfa ( $Z_c$ ) é preciso encontrar uma relação entre elas. Essa relação pode ser derivada para geometrias simples, como placas e cilindros, a partir de equações de transferência de calor. Infelizmente essa não é uma tarefa simples pois a taxa de resfriamento varia com o tempo e depende inicialmente da diferença de temperaturas entre o metal e o molde, entre outras variáveis, além de várias considerações e aproximações que devem ser feitas. Felizmente existe uma



equação empírica, bastante difundida e conhecida como regra de Chvorinov (GROOVER, 2010), que relaciona o tempo de solidificação de uma peça em fundição com seu volume e área em contato com o molde:

$$t_s = B \left( \frac{V}{A} \right)^n \quad (4.1)$$

Onde  $t_s$  é o tempo de solidificação,  $V$  é o volume da peça e  $A$  sua área superficial.  $B$  é uma constante que depende das variáveis do processo de fundição, como temperatura inicial do metal, temperatura do molde, capacidades térmicas, coeficientes de transferência de calor, etc., e  $n$  geralmente é igual ou próximo de 2.

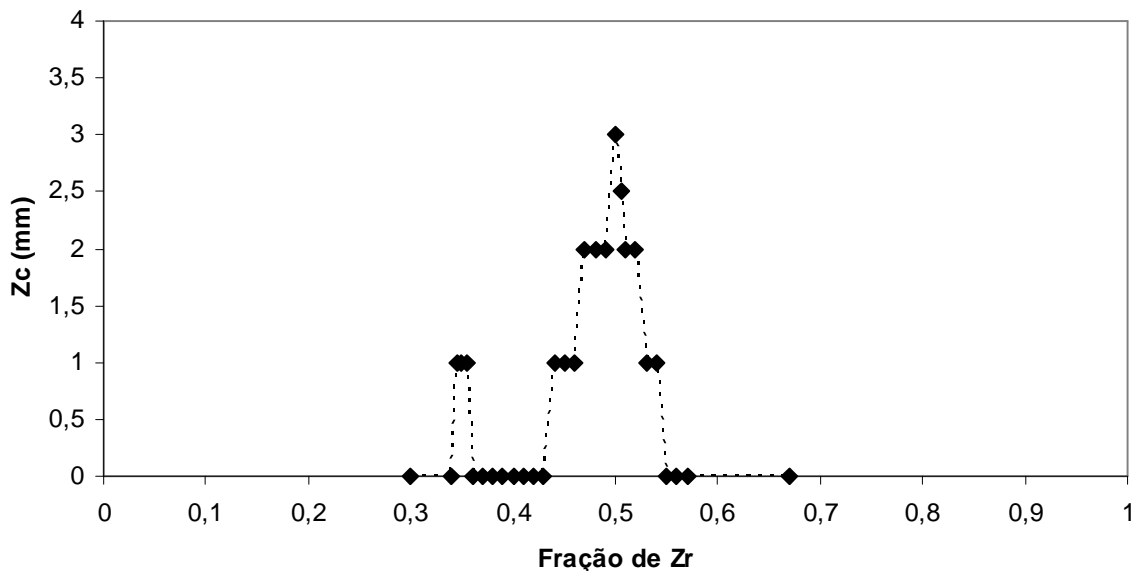


Figura 4.2 – Máximas espessuras amorfas ( $Z_c$ ) encontradas para ligas do sistema Cu-Zr. Segundo Xia et al., 2006b.

Considerando que as variáveis do processo são aproximadamente constantes, incluindo as temperaturas do metal líquido e do molde, é razoável supor que a taxa média de resfriamento ( $R_m$ ) para o líquido super-resfriado (sem considerar a liberação de calor latente devido à cristalização) é inversamente proporcional ao tempo de solidificação:

$$R_m \cong C \left( \frac{A}{V} \right)^2 \quad (4.2)$$

Onde  $C$  é uma constante empírica a ser determinada em cada caso. Para uma amostra com a geometria de uma placa plana ou um de um cilindro, e desprezando as extremidades, é fácil chegar à relação entre  $R_c$  e  $Z_c$  a partir da equação 4.2:

$$R_c \cong K \left( \frac{1}{Z_c} \right)^2 \quad (4.3)$$

Onde  $K$  é uma constante que deve ser determinada caso a caso.

A partir das equações 4.3 e 3.16 é possível construir um gráfico de previsão de  $Z_c$  e compará-lo com os valores experimentais da figura 4.2. A constante  $K$  da equação 4.3 não altera a forma do gráfico, ela é apenas uma constante de proporcionalidade, as posições e alturas relativas entre os picos previstos, portanto, também permanecerão constantes. A taxa crítica de resfriamento foi assim calculada para 101 pontos do sistema Cu-Zr resultando no gráfico apresentado na figura 4.3. A constante de proporcionalidade da equação 4.3, nesse caso, foi  $K = 19,95$ , considerando  $R_c$  em K/s e  $Z_c$  em mm.

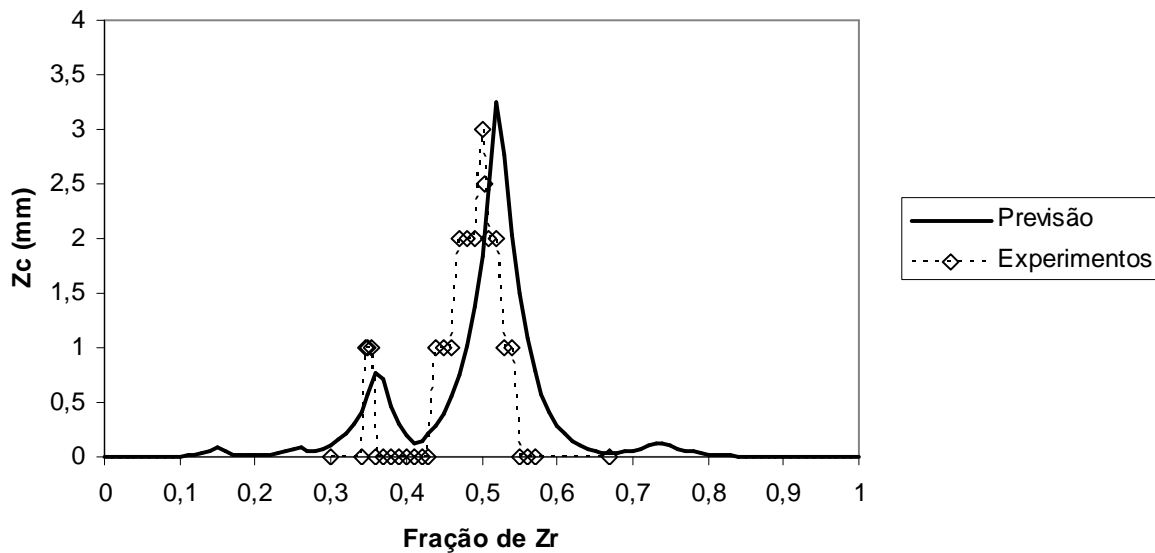


Figura 4.3 – Previsão das máximas espessuras amorfas ( $Z_c$ ) para o sistema Cu-Zr. Pontos experimentais segundo Xia et al., 2006b.

A figura 4.3 mostra um ajuste muito bom entre as espessuras previstas e aquelas encontradas experimentalmente indicando que a combinação entre os parâmetros, termodinâmico e de instabilidade topológica, são adequados para prever a T<sub>fv</sub> dentro do sistema Cu-Zr.

Para mostrar que a combinação de ambos os parâmetros é importante a figura 4.4 apresentada a previsão de  $Z_c$  utilizando-se como critério somente o parâmetro termodinâmico ( $\Delta h$ ), de acordo com o ajuste linear obtido no gráfico da figura 3.4.

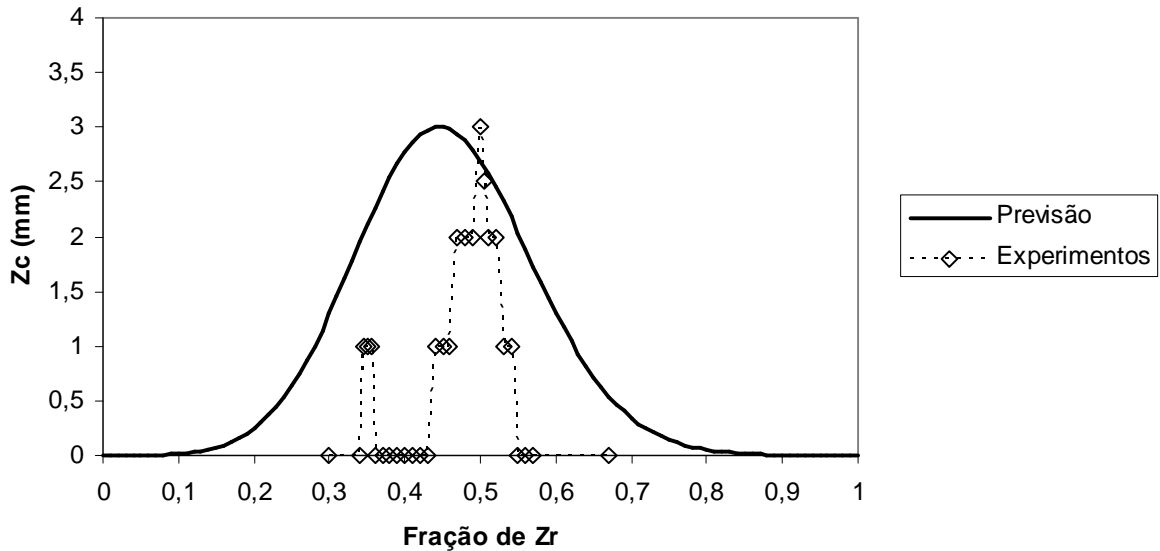


Figura 4.4 – Previsão das máximas espessuras amorfas ( $Z_c$ ) para o sistema Cu-Zr utilizando somente o parâmetro termodinâmico ( $\Delta h$ ). Pontos experimentais segundo Xia et al., 2006b.

Nota-se claramente que o parâmetro termodinâmico sozinho indica um intervalo grande de composições onde ocorreria a formação de amostras amorfas mais espessas e não é suficiente para descrever as variações que ocorrem dentro desse largo intervalo.

Da mesma maneira, basta utilizar somente o parâmetro de mínima instabilidade topológica ( $\lambda_{\min}$ ) na previsão de  $Z_c$  para verificar que, isoladamente, ele não é suficiente. Nesse caso utilizou-se a mesma equação de regressão linear do critério final, pois a correlação apresentada entre  $\lambda_{\min}$  e  $R_c$  na figura 3.2 é pequena. A figura 4.5 apresenta o resultado desse exercício. Embora a utilização isolada de  $\lambda_{\min}$  gere uma curva que descreve razoavelmente as variações de espessura que ocorrem na parte central do diagrama este critério falha nas regiões próximas das soluções sólidas de Cu e Zr. Essa falha que ocorre próximas das soluções sólidas terminais é justamente decorrente do fato da entalpia de mistura ser muito pequena nessas regiões, já que a concentração de soluto é menor, o que, segundo exposto

no capítulo 2, não é uma boa estratégia na formulação de ligas com alta tendência à formação de vidro.

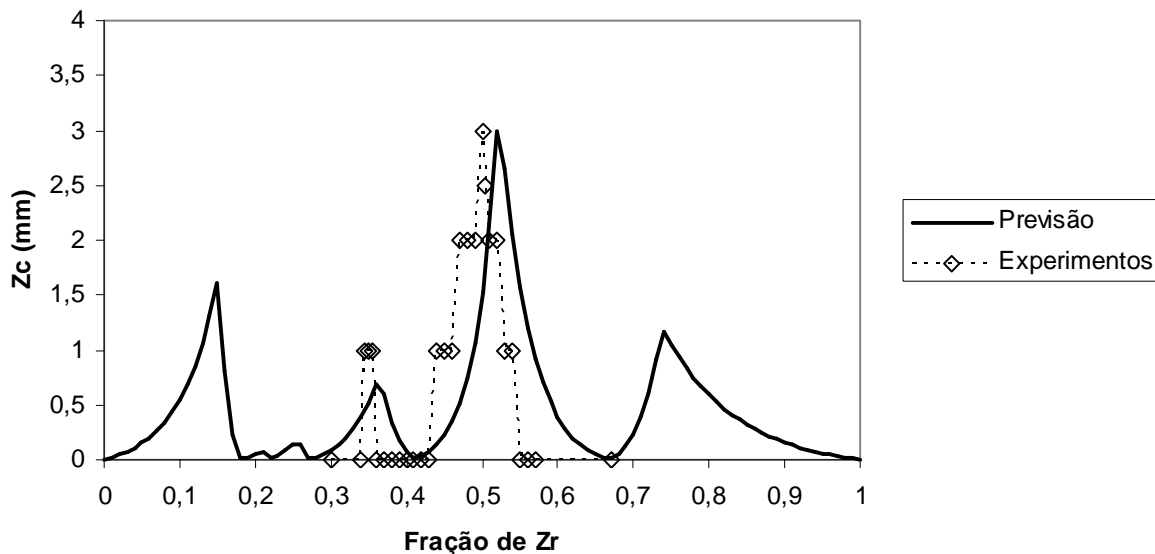


Figura 4.5 – Previsão das máximas espessuras amorfas ( $Z_C$ ) para o sistema Cu-Zr utilizando somente o parâmetro de mínima instabilidade topológica ( $\lambda_{min}$ ). Pontos experimentais segundo Xia et al., 2006b.

### 4.3 O novo critério de previsão aplicado ao sistema Cu-Zr-Al

De maneira similar ao caso anterior o novo critério foi aplicado para prever as máximas espessuras amorfas formadas de acordo com a composição química dentro do sistema Cu-Zr-Al. A diferença principal nesse caso é que as espessuras ( $Z_C$ ) são de várias fontes, o que não garante os mesmos procedimentos experimentais. Mesmo assim, condições similares ao caso do Cu-Zr foram assumidas, e a mesma constante  $K$ , para a equação 4.3, foi utilizada.

Um programa similar ao apresentado no Apêndice B foi empregado no cálculo, com uma pequena modificação para que o arquivo de saída contivesse as coordenadas dos pontos no digrama ternário, juntamente com os valores de  $Z_C$ . As composições de entrada foram geradas por outro programa escrito em Perl, que compõe uma malha de pontos, igualmente espaçados, de composições químicas dentro do diagrama ternário. Nesse caso utilizou-se uma resolução de 0,5 at.%, correspondendo a 20.301 pontos.

Depois de efetuado o cálculo, o arquivo de saída foi processado por outros programas para gerar arquivos adequados à visualização dos resultados. Um programa em Perl transformou a tabela de resultados em um arquivo VRML (*Virtual Reality Modeling Language*) capaz de ser aberto em navegadores comuns de internet e permitindo a visualização tridimensional do resultado. Outro programa, também em Perl, transformou o arquivo de saída em um arquivo padrão do OpenDX (<http://www.opendx.org/>) que é uma plataforma para a criação de programas de visualização de dados. Um programa dentro do OpenDX foi então escrito permitindo que os dados fossem analisados de diversas maneiras, com visualização em cores, tons de cinza, contornos de níveis igualmente espaçados ou contorno de nível móvel.

Nenhum desses programas é apresentado nos apêndices desta tese, pois ocupariam um espaço consideravelmente grande. O leitor interessado é convidado a entrar em contato com autor.

A figura 4.6 apresenta dois pontos de vista do resultado tridimensional que foi observado em VRML. Nota-se que o critério prevê somente a formação de amostras espessas, acima de 6 mm, para 2 porções bem pequenas do diagrama e ricas em Cu e Zr. Esse primeiro resultado está de acordo com os dados experimentais que foram compilados da literatura (CORREA et al., 2006).

A figura 4.7 apresenta as “curvas de nível” para  $Z_c$  dentro da região de maior interesse da figura anterior. Os dados experimentais encontrados na literatura também são apresentados para comparação. Observa-se que as maiores espessuras até então reportadas se aproximam bastante da região prevista como sendo a mais promissora segundo o novo critério. É interessante notar também que as maiores espessuras previstas para esse sistema, 10-12 mm, se aproximam bastante do melhor valor encontrado na literatura, 10 mm, e está a 10 at.% de distância da liga com maior TFV. Convém lembrar que os valores experimentais são de fontes diversas, portanto há variações na fonte das matérias primas empregadas e na técnica experimental utilizada. Olhando mais atentamente para os pontos experimentais na figura 4.7 percebe-se que uma amostra com  $Z_c = 3$  mm, por exemplo, encontra-se em meio a amostras com  $Z_c = 5$  mm e uma com  $Z_c = 8$  mm.

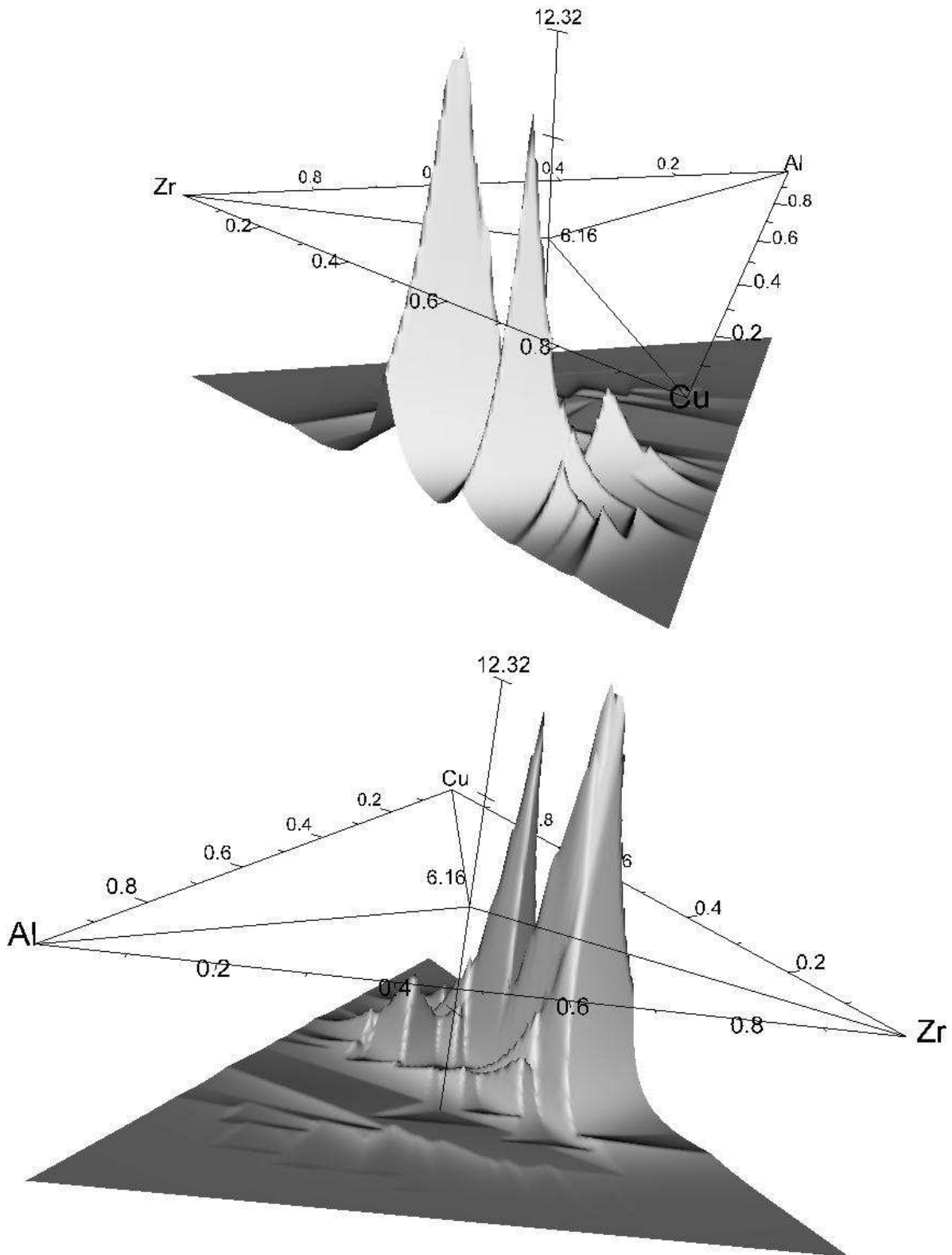


Figura 4.6 – Previsão das máximas espessuras amorfas ( $Z_c$ ) para o sistema Cu-Zr-Al. As imagens correspondem a dois pontos de vista diferentes do mesmo resultado tridimensional. Escala dos eixos verticais em mm.

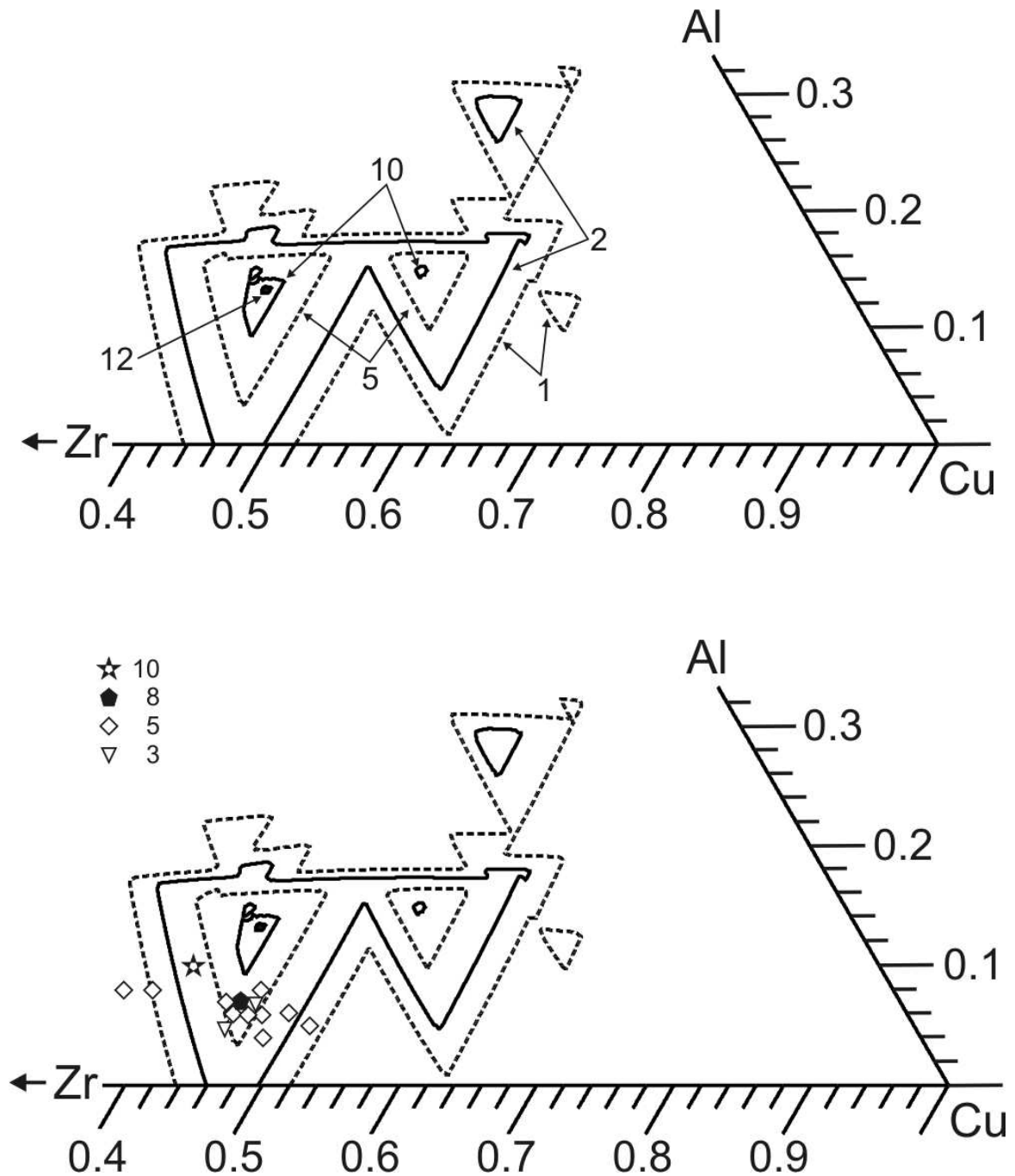


Figura 4.7 – Previsão das máximas espessuras amorfas ( $Z_c$ ), no diagrama superior, e comparação com os valores experimentais encontrados pela literatura, no diagrama inferior, para o sistema Cu-Zr-Al. Os números das linhas de contorno e dos símbolos indicam a espessura ( $Z_c$ ) em mm.

Uma fonte dessas discrepâncias é a pureza dos metais empregados na composição das ligas, especialmente quanto aos teores de oxigênio. É bem conhecido o efeito deletério desse elemento na TFV de ligas Cu-Zr-Al (OLIVEIRA, 2001). Pequenas concentrações, acima de 200 ppm, são suficientes para reduzir

muito a TFV dessas ligas. Geralmente os autores dos trabalhos não informam ou não verificam o teor de oxigênio dissolvido nas ligas produzidas o que impede uma seleção adequada dos experimentos mais representativos para se avaliar a TFV.



## 5 CONCLUSÕES

Utilizando-se parâmetros relativamente simples de serem calculados como a mínima instabilidade topológica ( $\lambda_{\min}$ ), a diferença média da função trabalho ( $\Delta\phi$ ) e a diferença média da densidade eletrônica ( $\Delta n_{\text{ws}}^{1/3}$ ), um novo critério para a previsão da tendência à formação de vidros (TFV) em ligas metálicas pôde ser elaborado.

O novo critério apresenta um coeficiente de correlação linear de 0,71 em relação ao logaritmo da taxa crítica de resfriamento ( $\log R_c$ ) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes.

O melhor critério encontrado foi composto pela combinação de dois parâmetros, um topológico ( $\lambda_{\min}$ ) e outro termodinâmico ( $\Delta h$ ) que depende de  $\Delta\phi$  e  $\Delta n_{\text{ws}}^{1/3}$ ; de maneira similar ao modelo de Miedema para o cálculo de entalpias de formação em ligas metálicas.

Observou-se que a raiz quadrada do fator termodinâmico ( $(\Delta h)^{1/2}$ ) apresenta um coeficiente de correlação linear de 0,75 em relação ao logaritmo da taxa crítica de resfriamento ( $\log R_c$ ) para as mesmas 69 ligas encontradas na literatura.

Apesar dessa alta correlação somente o uso do fator termodinâmico ( $\Delta h$ ) não é suficiente para prever adequadamente as composições com melhor TFV dentro de um sistema metálico, segundo o que foi observado para os sistemas Cu-Zr e Cu-Zr-Al. É necessária a combinação de ambos os fatores, topológico ( $\lambda_{\min}$ ) e termodinâmico ( $\Delta h$ ).

Se comparado a critérios de previsão mais complexos, que envolvem cálculos de diagramas de fases, cálculos de diagramas TTT, entre outros, o critério aqui proposto apresenta uma boa combinação de simplicidade, abrangência e capacidade de previsão até agora não observada em outros métodos, segundo o que foi possível levantar na literatura da área.



## REFERÊNCIAS<sup>1</sup>

ALIAGA, L. C. R. et al. Selection of good glass former compositions in Ni-Ti system using a combination of topological instability and thermodynamic criteria. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 1932-1935, 2008.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Alloy Phase Diagrams Center**. Materials Park - OH, 2006. Disponível em : <<http://www1.asminternational.org/AsmEnterprise/APD>>

BOER, F. R. de et al. **Cohesion in metals: transition metal alloys**, v. 1, New York: North-Holland, 1988, 758 p. ISBN 0444870989.

BOETTINGER, W. J. Growth kinetic limitations in rapid solidification. In: KEAR, K. H.; GIESSEN, B. C.; COHEN, M. (Eds.). **Rapidly solidified amorphous and crystalline alloys**. New York: Elsevier/North-Holland , p. 15-31,1982.

BORMANN, R.; GARTNER, F.; ZOLTZER, K. Application of the CALPHAD method for the prediction of amorphous phase formation. **Journal of the Less Common Metals**, v. 145, p. 19-29, 1988.

BOTTA, W. J. et al. Topological instability and electronegativity effects on the glass-forming ability of metallic alloys. **Philosophical Magazine Letters**, v. 88, p. 785-791, 2008.

BOTTA, W. J. et al. Crystallisation behaviours of Al-based metallic glasses: compositional and topological aspects. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, p. 89-93, 2009.

CHENEY J, VECCHIO K. Prediction of glass-forming compositions using liquidus temperature calculations. **Materials Science and Engineering A**, v. 471, p. 135-143, 2007.

CHENEY, J.; VECCHIO K. Evaluation of glass-forming ability in metals using multi-model techniques. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 471, p. 222-240, 2009.

CORREA, R. D. et al. Desenvolvimento de ligas amorfas do sistema Cu-Al-Zr baseados no critério  $\lambda$ . **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 7689-7700.

DAMONTE, L. C.; MENDOZA-ZÉLIS, L.; ECKERT, J. Short-range order in bulk Zr- and Hf-based amorphous alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. A278, p. 16-21, 2000.

DAVIES, H. A. Rapidly quenching and formation of metallic glasses. In: Cantor B (Ed.). **Rapidly quenched metals III**, v. 1. Brighton: The Metals Society, 1978, p. 1-21.

---

<sup>1</sup> De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

DESRÉ, P. J. Confusion principle and thermodynamics. **Materials Science Forum**, v. 179-181, p. 713-722, 1995.

DONALD, I. W.; DAVIES, H. A. Prediction of glass-forming ability for metallic systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 30, n. 1, p. 77-85, 1978.

DU, X. H.; HUANG, J. C.; LIU, C. T.; LU Z. P. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 086108, 2007.

DUAN, G. et al. Molecular dynamics study of the binary Cu<sub>46</sub>Zr<sub>54</sub> metallic glass motivated by experiments: glass formation and atomic-level structure. **Physical Review B**, v. 71, p. 224208, 2005.

DUHAJ, P.; SVEC, P. Formation of metastable phases from amorphous state. **Materials Science and Engineering A**, v. A226-228, p.245-254, 1997.

EGAMI, T. et al. Why metallic glasses form and why they fail? **WPI Advanced Institute for Materials Research (WPI-AIMR) Annual Workshop**, Tohoku University, 2010.

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

EHMLER, H.; RÄTZKE, K.; FAUPEL, F. Isotope effect of diffusion in the supercooled liquid state of bulk metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 250-252, p. 684-688, 1999.

ESHELBY, J. D. The force on an elastic singularity. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 244, n. 877, p. 87-112, 1951.

FANG S. et al. Effects of bond parameters on the widths of supercooled liquid regions of ferrous BMGs. **Intermetallics**, v. 12, p. 1069–1072, 2004.

FIELITZ, P. et al. Diffusion in ZrTiCuNiBe bulk glasses at temperatures around the glass transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 250-252, p. 674-678, 1999.

GARGARELLA, P. et al. Selection of new glass-forming compositions in Al-La system using a combination of topological instability and thermodynamic criteria. **Materials Science and Engineering A**, v. 512, p. 53-57, 2009.

GARGARELLA, P. et al. Crystallisation behaviour and glass-forming ability in Al-La-Ni system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, p. 334-337, 2010.

GE, L. et al. Prediction of the glass forming ability in Cu-Zr binary and Cu-Zr-Ti ternary alloys. **Intermetallics**, v. 16, p. 27-33, 2008.

GEROLD, U. et al. Local atomic correlations of bulk amorphous ZrTiCuNiBe alloys. **NanoStructured Materials**, v. 12, p. 605-608, 1999.

GONÇALVES, A. P.; ALMEIDA, M. Extended Miedema model: predicting the formation enthalpies of intermetallic phases with more than two elements. **Physica B**, v. 228 p.289-294, 1996.

GOTTSCHALL, R.J. Structure and properties of bulk amorphous alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29A, p. 1777-1778, 1998.

GREER, A. L. Through a glass, lightly. **Nature**, v. 402, n. 11, p. 132-133, 1999.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes, and systems**. 4 ed., Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2010, p. 223. ISBN 0470467002.

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

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

ILLEKOVÁ, E.; JERGEL, M.; KUHNAST, F. A. On structural and thermal relaxation in non-crystalline Zr-Ni-Al alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. A278, p. 27-35, 2000.

INOUE, A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates: overview. **Materials Transactions JIM**, v. 36, n. 7, p. 866-875, 1995.

INOUE, A. Recent progress of Zr-based bulk amorphous alloys. **Science Reports of the Research Institute, Tohoku University**, v. A42, n. 1, p. 1-11, 1996.

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

INOUE, A. et al. Continuous-cooling-transformation (CCT) curves for Zr-Al-Ni-Cu supercooled liquids to amorphous or crystalline phase. **Materials Transactions JIM**, v. 36, n. 7, p. 876-878, 1995.

INOUE, A.; NISHIYAMA, N. Extremely low critical cooling rates of new Pd-Cu-P base amorphous alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. A226-228, p. 401-405, 1997.

INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; MATSUDA, T. Preparation of bulk glassy Pd<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> alloy of 40 mm in diameter by water quenching. **Materials Transactions JIM**, v. 37, n. 2, p. 181-184, 1996.

INOUE, A.; WANG, X. M.; ZHANG, W. Developments and applications of bulk metallic glasses. **Reviews on Advanced Materials Science**, n. 18, p. 1-9, 2008.

INOUE, A.; ZHANG, T. Fabrication of bulk glassy Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>Cu<sub>30</sub> alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method. **Materials Transactions JIM**, v. 37, n. 2, p. 185-187, 1996.

JI, X.; PAN, Y.; NI F. A thermodynamic criterion for predicting glass-forming ability in binary metallic glasses. **Materials & Design**, v. 30, n. 3, p. 842-845, 2009.

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

KIM D.; LEE B.; KIM N. J. Thermodynamic approach for predicting the glass forming ability of amorphous alloys. **Intermetallics**, v. 12, p. 1103–1107, 2004.

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

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

KNORR, K. et al. Self-diffusion in the amorphous and supercooled liquid state of the bulk metallic glass  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ . **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 250-252, p. 669-673, 1999.

KOTZYBA, G.; MISHRA, R.; PÖTTGEN, R. Magnetic properties of compounds  $RE_2Cu_2Mg$  (RE = Y, La, Pr, Nd). **Zeitschrift für Naturforschung B**, v. 58, n. 6, p. 497-500, 2003.

KUI, H. W.; GREER, A. L.; TURNBULL, D. Formation of bulk metallic glass by fluxing. **Applied Physics Letters**, v.45, p. 615-616, 1984.

KUI, H. W.; TURNBULL, D. Melting of  $Ni_{40}Pd_{40}P_{20}$  glass. **Applied Physics Letters** v. 47, n. 8, p. 796-797, 1985.

KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of Solidification**, 4a ed., Switzerland: Trans Tech Publications, 1998, 305 p. ISBN 978-0878498048.

LEINEWEBER, A.; NITSCHE, H.  $La_5Al_3Ni_2$  - an intermetallic phase observed upon crystallization of  $La_{50}Al_{25}Ni_{25}$  metallic glass. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 632, p. 553-568, 2006.

LI, Y. Bulk metallic glasses: eutectic coupled zone and amorphous formation. **Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**, v. 57, n. 3, p. 60-63, 2005.

LIU, W. Y. et al. New criteria of glass forming ability, thermal stability and characteristic temperatures for various bulk metallic glass systems. **Journal of Materials Science and Engineering A**, v. 459, p. 196–203, 2007.

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

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

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

MARCUS, M.; TURNBULL, D. On the correlation between glass-forming tendency and liquidus temperature in metallic alloys. **Material Science and Engineering**, v. 23, p. 211-214, 1976.

MASUHR, A.; BUSCH, R.; JOHNSON W. L. Thermodynamics and kinetics of the Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>10.0</sub>Ni<sub>12.5</sub>Be<sub>22.5</sub> bulk metallic glass forming liquid: glass formation from a strong liquid. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 250-252, p. 566-571, 1999.

MIEDEMA, A. R.; BOER, F. R. de; CHATEL, P. F. de. Empirical description of the role of electronegativity in alloy formation. **Journal of Physics F**, v. 3, p. 1558-1576, 1973.

MILLER, M; LIAW, P. (Eds.). **Bulk metallic glasses: an overview**. New York: Springer, 2008. 237 p. ISBN 978-0-387-48920-9.

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

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

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

NASCIMENTO, M. L. F. et al. Can glass stability parameters infer glass forming ability? **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 3296-3308, 2005.

NISHIYAMA, N.; INOUE, A. Glass-forming ability of bulk Pd<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> alloy. **Materials Transactions JIM**, v. 37, n. 10, p. 1531-1539, 1996.

OLIGSCHLEGER, C.; GAUKES, C.; SCHOBER, H. R. Relaxations in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 250-252, p. 660-663, 1999.

OLIVEIRA, M. F. de. **Efeito do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do processo de solidificação na amorfização e cristalização da liga Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub>**. São Carlos: UFSCar, 2001. 125 p.

OLIVEIRA, M. F. de; BOTTA, W. J.; YAVARI, A. R. Shaping, joining and engraving of bulk metallic glasses using an electromechanical process. **Materials Science Forum**. v. 360-362, p. 1-6, 2001.

OLIVEIRA, M. F. de et al. Thermodynamic and topological instability approaches for forecasting glass-forming ability in the ternary Al-Ni-Y system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 464, p. 118-121, 2008.

OLIVEIRA, M. F. de et al. Topological instability, average electronegativity difference and glass forming ability of amorphous alloys. **Intermetallics (Barking)**, v. 17, p. 183-185, 2009.

OLIVEIRA, M. F. de et al. Glass formation of alloys selected by lambda and electronegativity criteria in the Ti-Zr-Fe-Co system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, p. 316-318, 2010.

PARK, E. S.; KIM, W. T.; KIM, D. H. A simple model for determining alloy composition with large glass forming ability in ternary alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, n. 1, p. 200–202, 2001.

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

RIZZI, P. et al. Crystallisation process in Mg<sub>60</sub>Cu<sub>30</sub>Gd<sub>10-x</sub>Nd<sub>x</sub> (x = 0, 8.5) amorphous alloys. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 144, p. 012057, 2009.

SÁ LISBOA, R. D. et al. Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys. **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 211904-211906, 2005.

SIDOROV, V. et al. Phase transitions and phase diagrams for liquid iron-based melts. **Materials Science and Engineering A**, v. 226-228, p. 317-320, 1997.

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

SATTA, M. et al. Ternary compounds and glass formation in the Cu-Mg-Y system. **Advanced Engineering Materials**, v. 9, n. 6, p. 475-479, 2007.

SUN, Y. L.; SHEN, J. Icosahedral ordering in Cu<sub>60</sub>Zr<sub>40</sub> metallic glass: molecular dynamics simulations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, p. 1557-1560, 2009.

TANG, X.-P. et al. Diffusion mechanisms in metallic supercooled liquids and glasses. **Nature**, v. 402, n. 11, p. 160-162, 1999.

THOMPSON, C.V.; SPAEPEN, F. Homogeneous crystal nucleation in binary melts. **Acta Metallurgica**, v. 31, n. 12, p. 221-227, 1983.

TREXLER, M. M.; THADHANI, N. N. Mechanical properties of bulk metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 55, p. 759-839, 2010.



TUNCEL, S. et al. Ternary magnesium compounds RE<sub>23</sub>Ni<sub>7</sub>Mg<sub>4</sub> (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm) with Pr<sub>23</sub>Ir<sub>7</sub>Mg<sub>4</sub> type structure. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 634, p. 2140-2144, 2008.

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

UHLMANN, D. R. A kinetic treatment of glass formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 7, n. 4, p. 337-348, 1972.

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

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

WILDE, G.; WU, R. I.; PEREPEZKO J. H. Nanocrystallization of Al-rich metallic glasses. **Advances in Solid State Physics**, v. 40, p. 391-405, 2000.

XIA, L. et al. Binary Ni–Nb bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 026103, 2006a.

XIA, L. et al. Thermodynamic modeling of glass formation in metallic glasses. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 171905, 2006b.

XIA, L. et al. The glass forming ability of Cu-rich Cu–Hf binary alloys. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, p. 3543-3548, 2006c.

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

YANG, H.; LIM, K. Y.; LI, Y. Multiple maxima in glass-forming ability in Al–Zr–Ni system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, n.1, p. 183-187, 2010.

ZHANG, K.; CHEN, L. Room temperature and 750°C isothermal section of Ag–Pd–Gd (Gd ≤ 25 at.-%) phase diagram. **Acta Metallurgica Sinica B**, v. 3, n. 2, p. 131-133, 1990.



## APÊNDICE A – Dados e cálculos relativos às ligas

Tabela Ap.A.1 – Dados das ligas compilados da literatura.

Liga	Z <sub>c</sub> (mm)	R <sub>c</sub> (K/s)	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	T <sub>l</sub> (K)	γ <sub>m</sub>
Mg80Ni10Nd10	0,6	1251,4	454,2	470,5	878	0,554442
Mg75Ni15Nd10	2,8	46,1	450	470,4	789,8	0,621423
Mg70Ni15Nd15	1,5	178,2	467,1	489,4	844,3	0,606064
Mg65Ni20Nd15	3,5	30	459,3	501,4	804,9	0,675239
Mg77Ni18Nd5		4,90E+04	429,4	437,2	886,9	0,501748
Mg90Ni5Nd5		5,30E+04	426,2	449	918,8	0,513496
Mg65Cu25Y10	7	50	424,5	479,4	770,9	0,693086
Mg65Cu25Gd10		1	408	478	755	0,725828
Mg65Cu15Ag5Pd5Gd10		0,7	430	472	748	0,687166
Zr66Al8Ni26		66,6	672	707,6	1251	0,594085
Zr66Al8Cu7Ni19		22,7	662,3	720,7	1200,8	0,648817
Zr66Al8Cu12Ni14		9,8	655,1	732,5	1172,1	0,690982
Zr66Al9Cu16Ni9		4,1	657,2	736,7	1170,6	0,697249
Zr65Al7,5Cu17,5Ni10	16	1,5	656,5	735,6	1167,6	0,697756
Zr58,5Nb2,8Cu15,6Ni12,8Al10,3		1,75	674	776	1103	0,796011
Zr57Nb5Cu15,4Ni12,6Al10		10	682	742	1115	0,719283
Zr55Al20Co25		16,5	753	818	1293	0,682908
Zr55Al22,5Co22,5		17,5	753	808	1323	0,652305
Zr55Al19Co19Cu7		16	753	798	1271	0,663257
Zr57Ti5Al10Cu20Ni8	10	10	676,7	720	1145,2	0,666521
Ti34Zr11Cu47Ni8	5	100	698,4	727,2	1169,2	0,646596
La55Al25Ni20	3	67,5	490,8	555,1	941,3	0,658026
La55Al25Ni15Cu5		34,5	473,6	541,2	899,6	0,676745
La55Al25Ni10Cu10	5	22,5	467,4	547,2	835	0,750898
La55Al25Ni5Cu15		35,9	459,1	520	878,1	0,661542
La55Al25Cu20	3	72,3	455,9	494,8	896,1	0,595581
La66Al14Cu20		37,5	395	449	731	0,688098
La55Al25Ni5Cu10Co5	9	18,8	465,2	541,8	822,5	0,751854
Pd40Cu30Ni10P20	72	0,1	576,9	655,8	836	0,878828
Pd42,5Cu30Ni7,5P20		0,067	576	658	834	0,88729
Pd42,5Cu27,5Ni10P20		0,083	584	665	871	0,856487
Pd40Cu32,5Ni7,5P20		0,133	568	654	932	0,793991
Pd40Cu25Ni15P20		0,15	596	668	910	0,813187

continua

continuação

Liga	Z <sub>c</sub> (mm)	R <sub>c</sub> (K/s)	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	T <sub>l</sub> (K)	γ <sub>m</sub>
Pd45Cu25Ni10P20		0,1	595	675	884	0,854072
Pd45Cu30Ni5P20		0,083	577	659	861	0,860627
Pd37,5Cu30Ni12,5P20		0,133	574	649	932	0,776824
Pd37,5Cu32,5Ni10P20		0,013	572	647	929	0,77718
Pd43,2Cu28Ni8,8P20		0,005	579	693	859	0,939464
Pd43Cu27Ni10P20		0,09	576	660	845	0,880473
Pd44Cu26Ni10P20		0,01	587	667	874	0,854691
Pd30Pt17,5Cu32,5P20		0,067	540	614	807	0,85254
Pd79,5Cu4Si16,5	0,75	500	635	675	1086	0,658379
Pd77,5Cu6Si16,5	1,5	200	637	678	1058,1	0,67952
Pd77Cu6Si17	2	125	642,4	686,4	1128,4	0,647288
Pd56,5Cu27Si16,5		1,00E+06			1248,4	
Nd60Fe30Al10		12	591	722	958	0,890397
Fe83B17		1,00E+06			1447	
Fe89B11		3,00E+07	640	640	1599	0,40025
Fe91B9		2,60E+07	600	600	1628	0,36855
Fe41,5Ni41,5B17		3,50E+05	720	720	1352	0,532544
Fe80P13C7		2,80E+04	736	736	1258	0,585056
Co75Si15B10		3,50E+05	785	785	1393	0,563532
Ni75Si8B17		1,10E+05	782	782	1340	0,583582
Ni62,4Nb37,6		1,40E+03	945	945	1442	0,65534
Zr65Be35		1,00E+07	623	623	1238	0,503231
Ti63Be37		6,30E+06	673	673	1353	0,497413
Pd95Si5		5,00E+07	647	747	1688	0,501777
Pd82Si18		1,80E+03	648	658	1071	0,623716
Pd75Si25		1,00E+06	656	656	1343	0,488459
Pd40Ni40P20	25	1,67E-01	590	671	970	0,775258
Au77,8Si8,4Ge13,8		7,40E+05	293	293	629	0,465819
Zr38,5Ti16,5Ni9,75Cu15,15Be20		1,4	630	678	1003	0,723829
Zr39,88Ti15,12Ni9,98Cu13,77Be21,25		1,4	629	686	1006	0,738569
Zr41,2Ti13,8Cu12,5Ni10Be22,5	50	1,4	623	672	996	0,723896
Zr42,63Ti12,37Cu11,25Ni10Be23,75		5	623	712	1057	0,757805
Zr44Ti11Cu10Ni10Be25		12,5	625	739	1206	0,707297
Zr45,38Ti9,62Cu8,75Ni10Be26,25		17,5	623	740	1239	0,691687
Zr46,75Ti8,25Cu7,5Ni10Be27,5		28	622	727	1185	0,70211
Ti40Zr25Ni3Cu12Be20		3,2	602,1	654,1	980,4	0,720216

Tabela Ap.A.2 – Resultados dos cálculos para as ligas.

Liga	$\lambda_{\min}$	$\Delta e$	$\Delta\phi$ (eV)	$\Delta n_{ws}^{1/3}$ ( $e^{1/3}/au$ )	$\lambda_{\min}+(\Delta h)^{1/2}$
Mg80Ni10Nd10	0,1	0,124113	0,322652	0,091561	0,3493725
Mg75Ni15Nd10	0,126464	0,164428	0,425845	0,129652	0,4383878
Mg70Ni15Nd15	0,15	0,177654	0,461721	0,130727	0,5074041
Mg65Ni20Nd15	0,176464	0,21457	0,556233	0,165098	0,5925265
Mg77Ni18Nd5	0,118807	0,171311	0,441073	0,149694	0,4060408
Mg90Ni5Nd5	0,05	0,064866	0,168669	0,047963	0,1801804
Mg65Cu25Y10	0,125745	0,216407	0,503493	0,105092	0,5710348
Mg65Cu25Gd10	0,125684	0,22057	0,545139	0,105091	0,6175749
Mg65Cu15Ag5Pd5Gd10	0,136214	0,256126	0,598976	0,120085	0,6716296
Zr66Al8Ni26	0,132012	0,221826	0,404887	0,120405	0,4344143
Zr66Al8Cu7Ni19	0,129492	0,221532	0,377083	0,099483	0,4339711
Zr66Al8Cu12Ni14	0,127692	0,221238	0,354081	0,082229	0,4302901
Zr66Al9Cu16Ni9	0,115342	0,218071	0,321886	0,06269	0,4051006
Zr65Al7,5Cu17,5Ni10	0,13611	0,227241	0,344378	0,067894	0,4452182
Zr58,5Nb2,8Cu15,6Ni12,8Al10,3	0,130186	0,241706	0,376693	0,089013	0,4500002
Zr57Nb5Cu15,4Ni12,6Al10	0,134512	0,24263	0,379122	0,094452	0,4493573
Zr55Al20Co25	0,040521	0,237943	0,404471	0,120795	0,3415835
Zr55Al22,5Co22,5	0,01414	0,230128	0,377211	0,112285	0,2956505
Zr55Al19Co19Cu7	0,048882	0,23301	0,333443	0,103051	0,2898931
Zr57Ti5Al10Cu20Ni8	0,150634	0,240572	0,351048	0,067874	0,4671773
Ti34Zr11Cu47Ni8	0,152975	0,229608	0,358155	0,069009	0,4761835
La55Al25Ni20	0,175288	0,325265	0,594319	0,198219	0,5712194
La55Al25Ni15Cu5	0,220837	0,324744	0,572111	0,181752	0,6235053
La55Al25Ni10Cu10	0,200804	0,324381	0,548314	0,163904	0,6086337
La55Al25Ni5Cu15	0,149943	0,323961	0,522397	0,144498	0,5604304
La55Al25Cu20	0,148976	0,323485	0,494369	0,12354	0,5589638
La66Al14Cu20	0,203429	0,284991	0,443469	0,107615	0,5759334
La55Al25Ni5Cu10Co5	0,200656	0,322561	0,534846	0,163965	0,5900625
Pd40Cu30Ni10P20	0,128313	0,144174	0,544665	0,100665	0,6242892
Pd42,5Cu30Ni7,5P20	0,132321	0,141115	0,54555	0,097262	0,6326458
Pd42,5Cu27,5Ni10P20	0,135017	0,140851	0,543821	0,096684	0,634018
Pd40Cu32,5Ni7,5P20	0,128211	0,144398	0,545386	0,100718	0,6249247
Pd40Cu25Ni15P20	0,132972	0,143646	0,540322	0,098428	0,6264369
Pd45Cu25Ni10P20	0,131715	0,136726	0,541347	0,09218	0,6322845
Pd45Cu30Ni5P20	0,131303	0,137308	0,545851	0,093678	0,6353614

continua

continuação

Liga	$\lambda_{\min}$	$\Delta e$	$\Delta\phi$ (eV)	$\Delta n_{ws}^{1/3}$ (e/au <sup>3</sup> )	$\lambda_{\min}+(\Delta h)^{1/2}$
Pd37,5Cu30Ni12,5P20	0,129414	0,146473	0,543187	0,103883	0,6204273
Pd37,5Cu32,5Ni10P20	0,122649	0,146685	0,543861	0,104118	0,6141591
Pd43,2Cu28Ni8,8P20	0,133147	0,139912	0,544377	0,095911	0,6334982
Pd43Cu27Ni10P20	0,13535	0,14009	0,543456	0,095825	0,6347826
Pd44Cu26Ni10P20	0,133533	0,138472	0,542531	0,094044	0,6336509
Pd30Pt17,5Cu32,5P20	0,124	0,157	0,5812	0,123	0,6360043
Pd79,5Cu4Si16,5	0,075687	0,08886	0,198144	0,052478	0,2353483
Pd77,5Cu6Si16,5	0,075109	0,096178	0,212674	0,057675	0,2442189
Pd77Cu6Si17	7,73E-02	0,097783	0,216427	0,058585	0,2495579
Pd56,5Cu27Si16,5	0,070535	0,145382	0,310451	0,093955	0,299101
Nd60Fe30Al10	0,17793	0,294326	0,649887	0,227684	0,581852
Fe83B17	0,104542	0,049255	0,068019	0,004794	0,171711
Fe89B11	0,067645	0,033157	0,045788	0,003227	0,1128608
Fe91B9	0,055346	0,027466	0,037929	0,002673	0,0928002
Fe41,5Ni41,5B17	0,056609	0,079825	0,298358	0,010292	0,3540787
Fe80P13C7	0,127	0,127	0,184	0,023	0,3036664
Co75Si15B10	0,104	0,02756	0,13518	0,0597	0,1252881
Ni75Si8B17	0,123005	0,032415	0,22402	0,034593	0,3332464
Ni62,4Nb37,6	0,106719	0,151638	0,383986	0,053897	0,4713014
Zr65Be35	0,194245	0,115615	0,04542	0,007013	0,2368731
Ti63Be37	0,201344	0,122388	0,048081	0,007423	0,2464689
Pd95Si5	2,28E-02	0,024153	0,05515	1,37E-02	0,0687115
Pd82Si18	8,20E-02	0,078512	0,17927	4,44E-02	0,2313128
Pd75Si25	0,00E+00	0,102274	0,233527	5,78E-02	0,1944909
Pd40Ni40P20	1,18E-01	0,139425	0,459606	4,39E-02	0,5674362
Au77,8Si8,4Ge13,8	1,18E-03	0,195771	0,333803	5,78E-02	0,3089488
Zr38,5Ti16,5Ni9,75Cu15,15Be20	0,169356	0,237067	0,494644	0,138051	0,555856
Zr39,88Ti15,12Ni9,98Cu13,77Be21,25	0,188902	0,233437	0,490934	0,136233	0,5738935
Zr41,2Ti13,8Cu12,5Ni10Be22,5	0,165394	0,22922	0,476706	0,128546	0,5456943
Zr42,63Ti12,37Cu11,25Ni10Be23,75	0,164366	0,225007	0,478674	0,130037	0,5446034
Zr44Ti11Cu10Ni10Be25	0,187706	0,220411	0,480291	0,131416	0,5676116
Zr45,38Ti9,62Cu8,75Ni10Be26,25	0,211027	0,215445	0,481576	0,132674	0,5903721
Zr46,75Ti8,25Cu7,5Ni10Be27,5	0,234366	0,210112	0,482531	0,133815	0,6129213
Ti40Zr25Ni3Cu12Be20	0,129511	0,177055	0,383424	0,099643	0,4415537

## APÊNDICE B – Programa e listas de dados utilizados nos cálculos

Programa desenvolvido em Perl para o cálculo de  $\lambda_{\min}$ ,  $\Delta e$ ,  $\Delta\phi$  e  $\Delta n_{ws}^{1/3}$ . Em ambiente MS Windows esse programa necessita da instalação do Active Perl, disponível em <<http://www.activestate.com/activeperl/downloads>>.

Todos os arquivos de entrada devem estar no mesmo diretório de execução desse programa. O arquivo de saída (lmin\_e\_deltas.txt) é composto de colunas contendo os valores consecutivos para  $\lambda_{\min}$ ,  $\Delta e$ ,  $\Delta\phi$  e  $\Delta n_{ws}^{1/3}$  relativos a cada linha do arquivo de entrada das composições de interesse (pontos.txt). A estrutura dos outros arquivos de entrada (fases&volumes.txt e legendas.txt), contendo os volumes molares de cada fase do sistema e os símbolos dos elementos químicos, bem como as estruturas de cada um dos arquivos de dados, necessários à execução, são descritas nos comentários, dentro do corpo do programa.

---

```
#####
#
# Lmin,DeltaX,DeltaPhi,DeltaNws - versão 1.0
#
# Autor: Marcelo Falcão de Oliveira
# LabSolid - SMM - EESC - USP
# Julho de 2010
#
#####

use strict;

print "\n";
print "#####\n";
print "#          #\n";
print "# Lmin e Deltas - v1.0  #\n";
print "#          #\n";
print "#####\n";
print "\n";
print "Aguarde, calculando...\n";

# abre o arquivo com a lista dos pontos que mapeiam o sistema ABC..., fração de A,
# fração de B, etc.
# recupera os pontos segundo o padrão usado em pontos.txt: fração de A, fração de
# B, etc.; separados por espaço
# exemplo de um ternário ou quaternário sem a fração complementar:
# 1 0 0
# 0 1 0
# 0.1 0.9 0
# 0.2 0.3 0.5
# obs.: a fração do último elemento (complementar) é desnecessária, se colocada
# será ignorada pelo programa
# o número de elementos no sistema é definido pelo aquivo fases&volumes.txt

open (LISTA,"pontos.txt");
```

```
my @lista = <LISTA>;
close LISTA;
```

```
#coloca a lista de pontos num array de arrays
my @pontos;
foreach my $linha (@lista) {
    push (@pontos,[split(/\s+/, $linha)]);
}
```

```
# a linha seguinte do programa abre o arquivo com a lista das fases num sistema
ABC..etc. e seus Volumes molares
# o padrão desse arquivo, fases&volumes.txt, é o seguinte:
# quantidade de A "espaço" quantidade de B "espaço" quantidade e C "espaço"
etc... "espaço" Volume molar
# exemplos para um sistema ternário:
# 1 0 0 10 (significa somente A e Vm de 10)
# 0 100 0 20 (significa somente B e Vm de 20)
# 0 0 100.0 15 (significa somente C e Vm de 15)
# 1 1 0 30 (significa um intermetálico AB e Vm de 30)
# 0.5 0.5 0 30 (mesmo que o anterior)
#
# obs.: não é preciso calcular as frações para os intermetálicos, o programa
transforma
# os números das fórmulas em frações, mas as quantidades de TODOS os
elementos devem ser colocadas.
# Assim binários terão arquivos de 3 colunas, ternários terão arquivos com 4
colunas, quaternários com 5 e assim por diante.
#
# ATENÇÃO: as fases dos elementos puros devem ser necessariamente colocadas
```

```
open (LISTA, "fases&volumes.txt");
@lista = <LISTA>;
close LISTA;
```

```
#coloca a lista num array de arrays
my @fases;
my @Vm_elemento;
foreach my $linha (@lista) {
    #Recupera os dados segundo o padrão usado em fases&volumes.txt com
    numeros separados por espaços
    my @temp = split(/\s+/, $linha);
    #transforma tudo em frações
    my $soma = 0;
    for my $i (0..($#temp-1)) {
        $soma += $temp[$i];
    }
    for my $i (0..($#temp-1)) {
        $temp[$i] = $temp[$i] / $soma;
    }
    #coloca o array em @fases
```



```

push (@fases,@temp);
#verifica se é um elemento puro e guarda o volume molar
for my $i (0..($#temp-1)) {
    if ($temp[$i] == 1) {
        $Vm_elemento[$i] = $temp[$#temp];
    }
}
}
}

```

# as linhas seguintes do programa abrem os arquivos com as listas dos elementos com suas eletronegatividades, work functions e densidades eletrônicas (nws)  
# o padrão desses arquivos é o seguinte:  
# Símbolo "espaço" Eletronegatividade  
# exemplo:  
# Al 10.2

```

open (LISTA,"eletronegs.txt");
@lista = <LISTA>;
close LISTA;
#coloca a lista num hash
my %eletronegatividade;
foreach (@lista) {
    #Recupera os pontos segundo o padrão usado em eletronegs.txt
    /(\w+)\s+(-?\d*\.\d*)/;
    $eletronegatividade{$1}=$2;
}

```

```

open (LISTA,"work_functions.txt");
@lista = <LISTA>;
close LISTA;
#coloca a lista num hash
my %workfunction;
foreach (@lista) {
    #Recupera os pontos segundo o padrão usado em work_functions.txt
    /(\w+)\s+(-?\d*\.\d*)/;
    $workfunction{$1}=$2;
}

```

```

open (LISTA,"densidades_eletronicas.txt");
@lista = <LISTA>;
close LISTA;
#coloca a lista num hash
my %eletrodensidade;
foreach (@lista) {
    #Recupera os pontos segundo o padrão usado em densidades_eletronicas.txt
    /(\w+)\s+(-?\d*\.\d*)/;
    $eletrodensidade{$1}=$2;
}

```

# as linhas seguintes do programa abrem o arquivo de legendas

```
# isso é feito para colocar as eletronegatividades, densidades eletrônicas e work
functions em arrays
```

```
# o padrão desse arquivo é o seguinte:
```

```
# A "espaço" = "espaço" Símbolo
```

```
# B "espaço" = "espaço" Símbolo
```

```
# exemplo:
```

```
# A = Zr
```

```
# B = Al
```

```
# Atenção: a ordem das linhas não pode ser trocada!
```

```
open (LISTA,"legenda.txt");
```

```
@lista = <LISTA>;
```

```
close LISTA;
```

```
#coloca as constantes em arrays de acordo com o elemento químico
```

```
my @eletro;
```

```
my @work;
```

```
my @nws;
```

```
foreach (@lista) {
```

```
    #Recupera os pontos segundo o padrão usado em legenda.txt
```

```
    ^w+\s+=\s+(\w+);
```

```
    push (@eletro,$eletronegatividade{$1});
```

```
    push (@work,$workfunction{$1});
```

```
    push (@nws,$eletrodensidade{$1});
```

```
}
```

```
#inicializa a variável dos pontos de saída ND
```

```
my @pontosND;
```

```
#este é o looping para o cálculo em cada ponto
```

```
foreach my $linha (@pontos) {
```

```
    #armazena as coordenadas em uma variável temporária @pnt para facilitar a
    sintaxe
```

```
    #a dimensão é dada por $fases assim despreza-se a última fração
    (complementar) em $pontos, caso haja
```

```
    my @pnt = @{$linha}[0..($#{fases[0]}-2)];
```

```
    my $soma = 0;
```

```
    foreach my $j (@pnt) {
```

```
        $soma += $j;
```

```
    }
```

```
    #acrescenta a fração complementar em @pnt
```

```
    #não importando se houve ou não esse dado na entrada
```

```
    push (@pnt,(1-$soma));
```

```
#calcula as concentrações superficiais de cada elemento no ponto
```

```
$soma = 0;
```

```
for my $j (0..$#pnt) {
```

```
    $soma += $pnt[$j] * $Vm_elemento[$j]**(2/3);
```

```

}
my @SF;
for my $j (0..$#pnt) {
    $SF[$j] = $pnt[$j] * $Vm_elemento[$j]**(2/3) / $soma;
}

#calcula a diferenca de eletronegatividade media de cada elemento com os
vizinhos
#e também as outras diferenças: densidade eletrônica e work function
my @deltaXel;
my @deltaWork;
my @deltaEletroD;
for my $j (0..$#pnt) {
    $deltaXel[$j] = 0;
    $deltaWork[$j] = 0;
    $deltaEletroD[$j] = 0;
    for my $k (0..$#eletro) {
        $deltaXel[$j] += $SF[$k] * abs($eletro[$k] - $eletro[$j]);
        $deltaWork[$j] += $SF[$k] * abs($work[$k] - $work[$j]);
        $deltaEletroD[$j] += $SF[$k] * abs($nws[$k]**(1/3) - $nws[$j]**(1/3));
    }
}

#calcula o delta X médio total no ponto
#e também as médias da work function e da densidade eletrônica
my $deltaX = 0;
my $deltaWF = 0;
my $deltaNws = 0;
for my $j (0..$#deltaXel) {
    $deltaX += $pnt[$j] * $deltaXel[$j];
    $deltaWF += $pnt[$j] * $deltaWork[$j];
    $deltaNws += $pnt[$j] * $deltaEletroD[$j];
}

#o próximo looping varre todas as fases presentes para a escolha do menor
lambda
my $lambda_min = 1000;
for my $j (0 .. $#fases) {

    #cálculo das frações relativas de cada elemento "adicionado" à uma fase
de acordo com a composição do ponto
    #começa com razão entre a fração do elemento no ponto e na fórmula da
fase igual 1
    my $fp = 1;
    #procura o elemento que está 100% dentro da fase
    #portanto com a menor razão entre a fração do elemento no ponto e na
fórmula da fase
    for my $k (0 .. $#pnt) {
        if ($fases[$j][$k]!=0) {

```

```

        my $ft = $pnt[$k]/$fases[$j][$k];
        if ($ft < $fp) {
            $fp = $ft;
        }
    }
}
#cálculo das frações em solução, lambdas parciais e soma de lambda
my $lambda = 0;
for my $k (0 .. $#pnt) {
    my $frac = $pnt[$k] - $fp * $fases[$j][$k];
    $lambda += $frac * abs ($Vm_elemento[$k]/$fases[$j][#{ $fases[$j]}] -
1);
}

#verifica se é o menor lambda nesse ponto e armazena
if ($lambda < $lambda_min) {
    $lambda_min = $lambda;
}
}

#calculado o lambda minimo multiplica-se por deltaX, as coordenadas (N-1) e o
valor de deltaX.lambda são armazenados em pontosND
push (@pontosND,"$lambda_min\t$deltaX\t$deltaWF\t$deltaNws");
}

#grava o resultado final no arquivo de saída com a dimensão correspondente, N-1,
mais o último valor do cálculo
#my $d = $#{$pontosND[0]}+1;
my $nome = "lmin_e_deltas.txt";
open (LISTA,">$nome");
foreach my $linha (@pontosND) {
    print LISTA "$linha\n";
}
close LISTA;

print "\n";
print 'PRONTO! Aperte qualquer tecla.';

my $key = "";
while ($key eq "") {$key = getc(STDIN)}

```

---

Arquivo de dados com o valor da função trabalho (em eV) dos elementos (work\_functions.txt):

---

Ag 4.63  
Ba 2.61  
Cd 4.08  
Cu 4.815  
Hf 3.9  
La 3.5  
Mo 4.655  
Os 5.93  
Re 4.72  
Se 5.9  
Ta 4.4  
Tl 3.84  
Yb 2.60  
Al 4.16  
Be 4.98  
Ce 2.9  
Eu 2.5  
Hg 4.475  
Li 2.93  
Na 2.36  
Pb 4.25  
Rh 4.98  
Si 4.725  
Tb 3.00  
U 3.765  
Zn 4.265  
As 3.75  
Bi 4.34  
Co 5  
Fe 4.74  
In 4.09  
Lu 3.3  
Nb 4.41  
Pd 5.41  
Ru 4.71  
Sm 2.7  
Te 4.95  
V 4.3  
Zr 4.05  
Au 5.285  
C 5  
Cr 4.5  
Ga 4.32  
Ir 5.335  
Mg 3.66  
Nd 3.2  
Pt 5.525

Sb 4.625  
Sn 4.42  
Th 3.4  
W 4.77  
B 4.45  
Ca 2.87  
Cs 2.14  
Gd 2.90  
K 2.29  
Mn 4.1  
Ni 5.195  
Rb 2.261  
Sc 3.5  
Sr 2.59  
Ti 4.33  
Y 3.1  
P 3.9

---

Obs.: para o fósforo (P) utilizou-se um valor ligeiramente maior do que para o As uma vez que esse dado não está disponível. Para mais detalhes ver:  
ALLRED, A. L.; HENSLEY Jr., A. L. Electronegativities of nitrogen, phosphorus, arsenic, antimony and bismuth. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 17, p. 43-54, 1961.

Arquivo de dados com o valor da densidade eletrônica (em  $e/\text{au}^3$ ) dos elementos (densidades\_eletronicas.txt):

---

Li 0.94  
Th 2.10  
Na 0.55  
Lu 1.91  
K 0.27  
Tm 1.86  
Rb 0.22  
Er 1.86  
Cs 0.17  
Y 1.77  
H 3.38  
Dy 1.82  
Be 4.66  
Ho 1.82  
Zn 2.30  
Tb 1.82  
Cd 1.91  
Gd 1.77  
Hg 1.91  
Sm 1.77  
Mg 1.60  
Pm 1.77  
Ca 0.75  
Nd 1.73  
Sr 0.59  
Yb 1.86  
Ba 0.53  
Pr 1.73  
B 5.36  
La 1.64  
Al 2.70  
Ce 1.69  
Ga 2.25  
Eu 1.77  
In 1.60  
Hf 3.05  
As 3.00  
Ti 3.51  
Sb 2.00  
Zr 2.8  
Bi 1.56  
Au 3.87  
P 4.49  
Cu 3.18  
Tl 1.40  
Ag 2.52  
N 4.49

Ta 4.33  
C 5.55  
Nb 4.41  
Si 3.38  
V 4.41  
Ge 2.57  
U 3.44  
Sn 1.90  
Pt 5.64  
Pb 1.52  
Pd 4.66  
Pu 2.99  
Ni 5.36  
Sc 2.05  
Ir 6.13  
Th 2.10  
W 5.93  
Lu 1.91  
Rh 5.45  
Tm 1.86  
Mo 5.55  
Er 1.86  
Co 5.36  
Y 1.77  
Cr 5.18  
Dy 1.82  
Os 6.33  
Ho 1.82  
Ru 6.13  
Tb 1.82  
Fe 5.55  
Gd 1.77  
Re 6.33  
Sm 1.77  
Mn 4.17  
Pm 1.77  
Tc 5.93  
Sc 2.05

---



Arquivo de dados com o valor da eletronegatividade de Pauling dos elementos (eletronegs.txt):

---

Ac 1.1  
Ag 1.93  
Al 1.61  
Am 1.3  
As 2.18  
At 2.2  
Au 2.54  
B 2.04  
Ba 0.89  
Be 1.57  
Bi 2.02  
Bk 1.3  
Br 2.96  
C 2.55  
Ca 1.00  
Cd 1.69  
Ce 1.12  
Cf 1.3  
Cl 3.16  
Cm 1.3  
Co 1.88  
Cr 1.66  
Cs 0.79  
Cu 1.90  
Dy 1.22  
Er 1.24  
Es 1.3  
F 3.98  
Fe 1.83  
Fm 1.3  
Fr 0.7  
Ga 1.81  
Gd 1.20  
Ge 2.01  
H 2.20  
Hf 1.3  
Hg 2.00  
Ho 1.23  
I 2.66  
In 1.78  
Ir 2.20  
K 0.82  
Kr 3.00  
La 1.10  
Li 0.98  
Lu 1.27  
Md 1.3

Mg 1.31  
Mn 1.55  
Mo 2.16  
N 3.04  
Na 0.93  
Nb 1.6  
Nd 1.14  
Ni 1.91  
No 1.3  
Np 1.36  
O 3.44  
Os 2.2  
P 2.19  
Pa 1.5  
Pb 2.33  
Pd 2.20  
Po 2.0  
Pr 1.13  
Pt 2.28  
Pu 1.28  
Ra 0.9  
Rb 0.82  
Re 1.9  
Rh 2.28  
Ru 2.2  
S 2.58  
Sb 2.05  
Sc 1.36  
Se 2.55  
Si 1.90  
Sm 1.17  
Sn 1.96  
Sr 0.95  
Ta 1.5  
Tc 1.9  
Te 2.1  
Th 1.3  
Ti 1.54  
Tl 1.62  
Tm 1.25  
U 1.38  
V 1.63  
W 2.36  
Xe 2.6  
Y 1.22  
Zn 1.65  
Zr 1.33

---

## ANEXO A – Dados para os elementos químicos

Tabela An.A.1 – Raios atômicos em ligas amorfas binárias.

Sistema i-j	r <sub>i</sub> (nm)	r <sub>j</sub> (nm)	Sistema i-j	r <sub>i</sub> (nm)	r <sub>j</sub> (nm)
Ag-Mn	0,142	0,132	Mg-Zn	0,16	0,138
-Si	0,142	0,102	-Zr	0,16	0,158
Al-Ce	0,143	0,182	Mn-Si	0,132	0,102
-Cu	0,143	0,127	Na-Ag	0,185	0,142
-Er	0,143	0,176	-Au	0,185	0,145
-Gd	0,143	0,174	-Cu	0,185	0,127
-La	0,143	0,187	-Ga	0,185	0,132
-Y	0,143	0,18	-Ge	0,185	0,114
Au-Ge	0,145	0,114	-Ni	0,185	0,128
-Pb	0,145	0,175	Nb-Ni	0,146	0,128
-Si	0,145	0,102	Ni-B	0,128	0,078
-Sn	0,145	0,162	-Dy	0,128	0,177
Ca-Ag	0,197	0,142	-Hf	0,128	0,167
-Al	0,197	0,143	-P	0,128	0,1
-Cu	0,197	0,127	-Ta	0,128	0,149
-Ga	0,197	0,132	-Zr	0,128	0,158
-Mg	0,197	0,16	Pb-Au	0,175	0,145
-Zn	0,197	0,138	Pd-Ge	0,141	0,114
Co-Au	0,128	0,145	-Si	0,141	0,102
-B	0,128	0,078	Pt-Ge	0,138	0,114
-Hf	0,128	0,167	-P	0,138	0,1
-P	0,128	0,1	-Si	0,138	0,102
-Ti	0,128	0,146	Rh-Si	0,134	0,102
-Zr	0,128	0,158	Th-Fe	0,18	0,128
Cu-Ti	0,127	0,146	Ti-Be	0,146	0,112
-Zr	0,127	0,158	-Ni	0,146	0,128
Fe-B	0,128	0,078	-Si	0,146	0,102
-C	0,128	0,077	U-Co	0,158	0,128
-Gd	0,128	0,174	-Fe	0,158	0,128
-Hf	0,128	0,167	-Mn	0,158	0,132
-P	0,128	0,1	-Ni	0,158	0,128
-Zr	0,128	0,158	-V	0,158	0,134
Gd-Al	0,174	0,143	Y-Ni	0,18	0,128
-Cu	0,174	0,128	Zr-Al	0,158	0,143
-Fe	0,174	0,128	-Be	0,158	0,112
Hf-Co	0,16	0,128	-Co	0,158	0,128
-Ni	0,167	0,128	-Cu	0,158	0,127
La-Al	0,187	0,143	-Fe	0,158	0,128
-Au	0,187	0,145	-Ni	0,158	0,128
-Ni	0,187	0,128	-Pd	0,158	0,141
Mg-Ca	0,16	0,197	-Rh	0,158	0,134
-Ga	0,16	0,132	-Si	0,158	0,102

Fonte: MIRACLE, D. B.; SANDERS, W. S. Philosophical Magazine, v. 83, n. 20, p. 2418, 2003.