

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Paulo Wilmar Barbosa Marques

**RELAXAÇÃO ESTRUTURAL EM LIGAS VÍTREAS E PARCIALMENTE
CRISTALIZADAS DO SISTEMA Cu-Zr-Al ATRAVÉS DA TÉCNICA DE
ESPECTROSCOPIA MECÂNICA**

São Carlos

2013

**RELAXAÇÃO ESTRUTURAL EM LIGAS VÍTREAS E PARCIALMENTE
CRISTALIZADAS DO SISTEMA Cu-Zr-Al ATRAVÉS DA TÉCNICA DE
ESPECTROSCOPIA MECÂNICA**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**RELAXAÇÃO ESTRUTURAL EM LIGAS VÍTREAS E PARCIALMENTE
CRISTALIZADAS DO SISTEMA Cu-Zr-Al ATRAVÉS DA TÉCNICA DE
ESPECTROSCOPIA MECÂNICA**

Paulo Wilmar Barbosa Marques

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de São Carlos
como parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Doutor em Ciências.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Odila Florêncio

Co-Orientador:

Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr.

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

M357re

Marques, Paulo Wilmar Barbosa.

Relaxação estrutural em ligas vítreas e parcialmente
cristalizadas do sistema Cu-Zr-Al através da técnica de
espectroscopia mecânica / Paulo Wilmar Barbosa Marques.
-- São Carlos : UFSCar, 2013.
144 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2013.

1. Física da matéria condensada. 2. Espectroscopia
mecânica. 3. Vidros metálicos. 4. Relaxação anelástica. 5.
Atrito interno. 6. Metais amorfos. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

PAULO WILMAR BARBOSA MARQUES

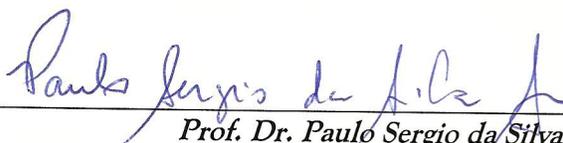
Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Aprovada em 08 de Novembro de 2013

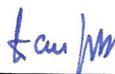
BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Odila Florêncio (orientadora)
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Junior
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Walter José Botta Filho
Universidade Federal de São Carlos - DEMa



Dr. Luis César Rodríguez Aliaga
Universidade Federal de São Carlos - DEMa



Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira
Universidade de São Paulo - EESC



Prof. Dr. Ariel Omar Moreno Gobbi
Universidad de La Repeública

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida.

À Profa. Dra. Odila Florêncio pela confiança, apoio e incentivo e pela excelente orientação desde o início deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio da Silva Jr. pela excelente co-orientação e incentivo.

Aos meus pais Ademar e Antônia (in memoriam).

À minha prima e irmã Dionéia que sempre foi um bom exemplo para mim, a ela, os meus agradecimentos por todos os ensinamentos.

A Adriana Abujanra pelo amor e carinho a mim dedicados.

Ao Prof. Dr. Walter José Botta Filho pelas discussões, além das facilidades e infraestruturas oferecidas para a obtenção e caracterização das amostras estudadas.

Ao Dr. Luis César Rodígues Aliaga, por sua ajuda essencial para a realização deste trabalho e pelas conversas, discussões, dúvidas e soluções durante todo o desenvolvimento deste estudo.

Ao Prof. Dr. Ariel Moreno Gobbi pelas medidas de Ultrassom realizados no Laboratório de Estudio de Propiedades Elásticas y Anelásticas de Materiales, pertencente ao Grupo de Acustica Ultrasonora do Instituto de Física de La Facultad de Ciencias de la Universidad de la Republica-Uruguay.

Ao Laboratório de Solidificação, ao LabNano e ao LCE do DEMa - UFSCar pela infraestrutura e materiais oferecidos para a obtenção e caracterização das amostras.

Ao meu colega Javier Andrés Muñoz, por sua ajuda essencial para a realização deste trabalho e pelas conversas, dúvidas e soluções durante os experimentos e desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas do Grupo de Metalurgia Física e Espectroscopia Mecânica pela ajuda oferecida.

A todos os colegas e amigos da Física, em especial ao Ricky, Thiago e Leonélio pela ajuda, conversas, incentivos e momentos de descontração.

Aos técnicos do DF-UFSCar, em especial ao Roberto, Claudinho (Criogenia), Denis e Luizão pela ajuda na confecção dos porta amostras metálicos, fornecimento de nitrogênio e conserto dos equipamentos do Laboratório de Metalurgia Física.

Ao DF-UFSCar pela utilização de sua infraestrutura para a realização deste doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFSCar pelo apoio a este trabalho.

À CAPES/PROCAD pela concessão inicial da bolsa de doutorado (de 08/2009 a 02/2010).

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de doutorado (de 03/2010 a 07/2013).

Agradeço ainda, sem citar nomes, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Nos últimos anos, o estudo e o processamento dos vidros metálicos de grande volume (BMG – *Bulk Metallic Glasses*), em sistemas multicomponentes, tem sido de grande interesse científico e tecnológico devido as suas propriedades únicas: como a falta de regularidade atômica de longo alcance e a sua homogeneidade composicional semelhante ao estado líquido. Estas ligas apresentam melhores propriedades mecânicas, resistência à corrosão e alta resistência à fratura quando comparado a sua contraparte cristalina. No entanto, um compreensivo entendimento físico da estrutura desordenada e de como a mesma afeta as propriedades dos vidros metálicos, ainda é considerado um dos grandes desafios na Física da Matéria Condensada e na Ciência dos Materiais. A Espectroscopia Mecânica que fornece o espectro anelástico (atrito interno e frequência de oscilação) em função da temperatura é considerada uma técnica sensível a transições de fase e a processos dinâmicos, através da qual são obtidas informações relevantes para a compreensão das alterações estruturais e vibracionais dos vidros metálicos. Neste estudo, foi utilizada a técnica de Espectroscopia Mecânica para investigar os processos dinâmicos relacionados a contribuições elásticas e eletrônicas devido aos movimentos atômicos e de *cluster*, bem como, as demais mudanças nas ligações atômicas nas ligas vítreas e parcialmente cristalizadas do sistema ternário Cu-Zr-Al. As amostras obtidas com base no diagrama topológico combinado $\lambda_{min} \cdot \Delta \bar{e}$ foram investigadas em temperaturas acima e abaixo da temperatura ambiente (300 K) com frequências da ordem de Hz, kHz e MHz. Acima da temperatura ambiente, aplicando tensões alternadas em Hz e kHz, foi possível observar as mudanças estruturais que envolvem rearranjos atômicos devidos aos aspectos anelástico, viscoelástico e termoelástico presentes no processo de relaxação. Nesta faixa de temperatura, o caráter viscoelástico e termoelástico sobrepõe os mecanismos de relaxação anelástica que poderiam ser observados nos vidros metálicos. Em temperaturas abaixo da ambiente, as amostras de composição nominal $Cu_{54}Zr_{40}Al_6$ - vítreas e nanocristalinas - mostram que os processos de relaxação anelástica se iniciam abaixo da temperatura ambiente e são dependentes da frequência aplicada. Nas frequências aplicadas em escala Hz, alguns *clusters* tem sua blindagem afetada pelas tensões elásticas alternadas. Quando as amostras são excitadas com uma frequência da escala de kHz surgem dois centros de relaxação bem definidos que envolvem a movimentação de *clusters* que tendem a ser criados e aniquilados ao mesmo tempo em que a tensão é aplicada. Em tensões aplicadas na ordem de MHz, os *clusters* passam a se reordenar de forma mais eficiente, de modo que, os *clusters* menos estáveis que envolvem o Zr são aniquilados e os *clusters* que possuem Al ou Cu em seu centro são reordenados de forma a promover a estabilidade da estrutura icosaédrica dentro da matriz amorfa. Conforme as energias mecânicas em MHz são aplicadas, mais estruturas estáveis são criadas de forma que os *clusters* tendem a aproximar, interagir e se interpenetrar dando origem aos planos de ligações livres por onde os *superclusters* passam a se reordenar originando cadeias de médio alcance. Com indefinidos estímulos mecânicos em MHz, as estruturas tendem a formar os primeiros precipitados cristalinos. Estes mecanismos de relaxação puramente anelástica se iniciam em baixas temperaturas, e na maioria das vezes, não são possíveis de serem observados em altas temperaturas devido ao caráter viscoelástico e termoelástico que, em geral, ocorrem simultaneamente nos vidros metálicos.

Abstract

In recent years the study of bulk metallic glasses (BMG) is being of great scientific and technological interest due to their unique properties (the *lack of long range atomic* order in the structure and compositional homogeneity similar to the liquid state). These alloys show better mechanical properties, superior corrosion resistance, high yield stress and fracture toughness, if compared to their crystalline counterparts. However, a physical understanding of disordered structure and how it affects the properties of metallic glasses is still considered one of the great challenges in Condensed Matter Physics and Materials Science. Since the Mechanical Spectroscopy technique is sensitive to phase transitions and dynamical processes, it provides the anelastic spectra (internal friction and oscillation frequency) as function of temperature, through which relevant informations to the understanding of structural and vibrational changes of metallic glasses are obtained. In this study, the mechanical spectroscopy technique was used to investigate dynamic processes related to elastic and electronic contributions of atomic motions and clusters, as well as other changes in the atomic bonds on the glassy and partially crystallized alloys of the ternary system Cu-Zr-Al. The samples were obtained combining criteria of the minimum topological instability and the average electronegativity ($\lambda_{min} \cdot \Delta \bar{e}$), and were investigated at temperatures above and below room temperature (300 K) with applied frequencies in Hz, kHz and MHz magnitude order. Above room temperature, the application of alternated stresses in the order of Hz and KHz allowed us to observe structural changes involving atomic rearrangements due to anelastic, viscoelastic and thermoelastic aspects present in the relaxation process. In this temperature range, the viscoelastic and thermoelastic character overlaps the anelastic relaxation mechanisms that could be observed in metallic glasses. Analysis of samples with nominal composition $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{40}\text{Al}_6$ - nanocrystalline and vitreous - show that the anelastic relaxation processes begin below room temperature, and are dependent of the applied frequency. When the applied frequencies are in the Hz magnitude order, some clusters have their shell affected by the alternate elastic stresses. When the samples are excited with kHz order of magnitude frequencies, two well-defined relaxation centers will appear. This phenomenon is caused by the movement of clusters which are created and annihilated at the same time the stress is applied. When the applied stresses are of MHz magnitude order, the clusters are rearranged in a more efficient way, in which the less stable clusters involving Zr are annihilated and clusters with Al or Cu at their centers are reordered in order to promote the stability of the icosahedral structure embedded in the amorphous matrix. Under applied mechanical energy corresponding to the MHz frequencies, more stable structures are created and the clusters approach, interact and interpenetrate each other, giving rise to the free bond planes where the superclusters rearrange leading to the formation of medium range chains. Under persistent mechanical stimulation in MHz, the structures begin to form long-range order that lead to formation of the first crystalline precipitates. Those purely anelastic relaxation mechanisms are initiated at low temperatures, and in most cases, it's not possible to observe them at higher temperatures due to the viscoelastic and thermoelastic character, which generally occur simultaneously in metallic glasses.

Lista de Figuras

- Figura 2.1: Variação das propriedades físicas extensivas em função da temperatura durante o resfriamento de um material.³⁶ 21
- Figura 2.2: Típica curva de calorimetria de um vidro metálico a base de paládio obtido por DSC⁴¹ 22
- Figura 2.3: Correlação entre a taxa de resfriamento crítica (R_c), a espessura máxima (d_{max}) e a temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) de um típico BMG⁴³ 23
- Figura 2.4: Evolução da viscosidade com a temperatura para vários sistemas vítreos⁴⁸ 27
- Figura 2.5: Diagrama esquemático mostrando a alta estabilidade térmica dos BMG quando comparados aos amorfos convencionais⁴⁹ 29
- Figura 2.6: Previsão das máximas espessuras amorfas (Z_c) indicadas por setas em comparação com os valores experimentais encontrados na literatura, para o sistema Cu-Zr-Al. Os números das linhas de contorno e dos símbolos indicam a espessura em mm³². Adaptado da Ref. 32..... 35
- Figura 2.7: (a) PDF e (b) fator de estrutura do Cu líquido em 1500 K obtido por Dinâmica Molecular⁸ 36
- Figura 2.8: Índices de Voronoi em 3D, (b) celas de Voronoi centradas no átomo A e (c) os vizinhos mais próximos de A. A cela Voronoi (b) tem três faces quadrangulares e cinco faces pentagonais e assim tem o índice Voronoi $\langle 0,3,6,0 \rangle$. Os pares A-B formam ligações de quinta ordem e no exemplo em (c) tem cinco vizinhos mais próximos em comum (1-5) formando um índice de 555⁸ 37
- Figura 2.9: Estruturas canônicas de Bernal: (a) tetraedro, (b) octaedro, (c) dedocaedro (d) prisma octaedrico e (e) o antiprisma de Arquimedes^{8; 82} 38
- Figura 2.10: Estrutura dos Z cluster, no modelo de empacotamento politetraedral com os átomos da blindagem ligados de forma triangular e o átomo central circundado pela cela de Voronoi⁸ 41
- Figura 2.11: Modelo estrutural de Miracle: (a) com estrutura CFC de clusters de médio alcance com soluto centrado. (b) A estrutura 3D de um cluster do tipo $\langle 12,10,9 \rangle_{CFC}$ ⁶⁶.43
- Figura 2.12: (a) Ordem de curto alcance e o empacotamento eficiente local para os vidros metálicos e em (b) o empacotamento eficiente de clusters com seus respectivos números de coordenação que variam de 3 a 20¹⁰² 43
- Figura 2.13: Caracterização da ordem icosaédrica em vidros metálicos feitas através da técnica por ABED. Em (a) é mostrado o procedimento experimental da técnica para um cluster de ordem icosaédrica em vidros metálicos realizados com feixes de elétrons

- de 0,36 nm de diâmetro. Em (b) a simulação de um icosaedro ideal e em (c) a comparação entre a simulação e os *clusters* icosaédricos do vidro metálico $Zr_{80}Pt_{20}$, contendo a informação dos ângulos do vetor de difração e as setas que indicam os *spots* da ordem icosaédrica¹⁰⁵. 45
- Figura 2.14: Cálculo das energias e análise de ordem orientacional em vidros metálicos. Em (a) a relação estrutural entre os *clusters* icosaédricos ideal, distorcido e com estrutura CFC. Em (b) A energia total calculada para os três *clusters* e (c) análise de ordem orientacional de 12.000 átomos obtidos com uma taxa de resfriamento de 10^{10} K/s com um histograma da função PDF mostrados com valores característicos de um icosaedro ideal e de uma CFC em função de \hat{W} ¹⁰⁵. 45
- Figura 2.15: Esquemas bidimensionais dos mecanismos de deformação atômicos proposta para os metais amorfos. (a) salto atômico local - modelo de volume livre (b) zona de transformação de cisalhamento⁵. 46
- Figura 2.16: Configuração 3D das amostras de (a) $Cu_{46}Zr_{54}$ (b) $Cu_{46}Zr_{47}Al_7$ obtidas por simulação computacional. Visto através da parte superior da caixa, a presença da estrutura icosaédrica $\langle 0,0,12,0 \rangle$ é maior em (d) que em (c)⁸. 48
- Figura 2.17: Distribuição de densidade de carga para a composição nominal $Cu_{46}Zr_{47}Al_7$, mostrando que os círculos escuros representam distribuição de carga não usual para as ligações Cu-Al devido ao processo de hibridização se comparada às ligações Cu-Zr⁸. . 49
- Figura 2.18: Em (a) pode ser visto o encurtamento dos pares de ligação indicados pelas barras verticais e um desvio que é provocado pelo encurtamento da ligação Cu-Al, este encurtamento é representado em (b), que mostra também que o encurtamento Cu-Al facilita quimicamente e topologicamente a estabilização do sistema formando uma *cluster* com Al centrado favorecendo a formação da estrutura icosaédrica⁹⁰. 50
- Figura 2.19: Densidade de estados parciais e a função de onda resultante da interpenetração de *clusters*: (a) $Cu_{13}Zr_{10}$; (b) $Cu_{12}Zr_9Al_2$; (c) $Cu_{13}Zr_9Al$ e (d) $Cu_{12}Zr_{10}Al$. As linhas azul, preta e magenta representam respectivamente os átomos de Cu, Zr e Al. As linhas sólidas correspondem ao sistema em equilíbrio e as linhas tracejadas representam o sistema deformado e a linha vertical representa o nível de Fermi¹²². 51
- Figura 2.20: Sequência de uma simulação feita através de dinâmica molecular de uma liga $Cu_{65}Al_{45}$ sob teste de tração. Em (a) o *supercluster* composto de dois *clusters* icosaédricos que se interpenetram, em (b) há uma acomodação atômica, em (c) os núcleos se realinham e em (d) há uma recriação do *supercluster* ao longo do eixo de deformação¹²³. 52
- Figura 2.21: Funções de onda e seu contorno demonstrando a presença dos planos de ligações livres formados dentro de um *supercluster*, em (a) $Cu_{12}Zr_{10}Al_1$ e em (b) $Cu_{12}Zr_9Al_2$, nos quais as esferas cinzas representam os átomos de Zr e as amarelas representam as de Cu¹²³. 53

Figura 2.22: Sete composições de linhas eutéticas e de <i>cluster</i> do sistema binário e as e suas composições formadoras de BMG estão dispostas no diagrama ternário do Sistema Cu-Zr-Al. Os círculos vazios representam os eutéticos do sistema Cu-Zr, os pentágonos representam as composições dos <i>clusters</i> e os retângulos a composição ternária ¹²⁵	54
Figura 3.1: Esquema do conceito de espectroscopia mecânica ¹¹	55
Figura 3.2: (a) Tensão constante σ aplicada entre os instantes t_1 e t_2 , (b) comportamento elástico ideal, (c) comportamento plástico e (d) comportamento anelástico ¹²⁶	56
Figura 3.3: Comportamento anelástico de um sólido real quando submetido a uma tensão mecânica alternada ¹²⁶	57
Figura 3.4: Relação de fase entre tensão, deformação, flexibilidade complexa e módulo de elasticidade complexo ¹⁰	59
Figura 3.5: Em (a) um dos possíveis modelos de três parâmetros constituídos de uma unidade de Voigt combinado em série com uma mola e em (b) seus respectivos mecanismos representados em um ciclo de carga e descarga ¹¹	61
Figura 3.6: Pico de Debye para um único processo de relaxação mecânica ¹⁰	63
Figura 3.7: Possíveis mecanismos de relaxação estrutural em vidros metálicos com dois níveis de assimetria Δ . (a) Com baixa ou nenhuma assimetria das perdas anelásticas, de acordo com o modelo anelástico padrão e (b) com larga assimetria, no qual os rearranjos atômicos ocorrem uma única vez, resultando em perdas viscoelásticas descritas pelo modelo de Maxwell, onde E representa a ativação de energia dos rearranjos atômicos. Em (c) é mostrada a ocorrência do mecanismo de relaxação do tipo B e em (d) ocorrem simultaneamente os mecanismos de relaxação dos tipos A e B ou somente o mecanismo de relaxação do tipo A ¹³³	67
Figura 3.8: Atrito interno (1-5) em baixas temperaturas em ligas amorfas de Ni ₆₀ N ₄₀ e com o módulo elástico normalizado (1'-5') obtidos com uma frequência de 300Hz. Na condição como recebida (1-1'), após passar por 3% de deformação a frio (2-2') em medidas subsequentes com a mesma deformação (22'), (3-3') e (4-4') e após uma deformação a frio aplicada de 12% (5-5') ¹³⁶	69
Figura 3.9: Em (a) módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e atrito interno ($\tan \phi$) para a liga La ₆₂ Al ₁₄ (Cu _{4.5/5.5} Ag _{1/5.5}) ₁₄ Ni ₅ Co ₅ em função da temperatura, com uma taxa de aquecimento de 3 K/min, frequência de 1 Hz e deformação de 0,01%. Em (b) a dependência da relaxação primária, α , e da relaxação secundária, β com a frequência ¹⁴⁴	71
Figura 4.1: Composições selecionadas através da sinergia de critérios $\lambda_{min} \Delta e$ que prevê as melhores composições formadoras de vidro metálico. As cinco primeiras composições	

foram fabricadas no LabNano do DEMa/UFSCar e a sexta composição foi fornecida pelo IMR da Universidade de Tohoku.....	73
Figura 4.2: Esquema do equipamento pêndulo de torção invertido tipo-Kê com as condições da amostra.....	80
Figura 4.3: Diagrama do sistema de aquisição de dados através do pêndulo de torção.....	81
Figura 4.4: Diagrama de blocos simplificado do equipamento elastômetro de decaimento livre, da Vibran Technologies.....	82
Figura 4.5: (1) Excitação do RF e ecos de retorno a partir da amostra para o MATEC, (2) saída de eco do RF para o osciloscópio digital (3), tensão de saída proporcional à atenuação para o multímetro digital, (4) sinais digitalizados para a porta do PC, (5) comunicação do PC com o controlador de temperatura.....	84
Figura 4.6: Em (a) o diagrama de blocos simplificado para a medida de velocidade de pulsos de ultrassom. Em (b) a ilustração esquemática de como a superposição de ecos é obtida no sistema.....	85
Figura 5.1: DSC das amostras como recebida A1, A2, A4 e A5. As inserções nos espectros de DSC mostram a inflexão da reta que caracteriza o início da transição vítrea de cada composição.....	89
Figura 5.2: Difratomogramas obtidos para as amostras como recebida A1, A2, A4 e A5. Em todas as amostras é possível observar a presença da fase <i>big cube</i> que se origina devido à interação do zircônio com o oxigênio.....	90
Figura 5.3: DSC e raio-X das amostras A6 para a composição completamente amorfa e para a composição com a presença de fases nanocristalinas na matriz amorfa.....	91
Figura 5.4: Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura para a amostra A6 completamente amorfa (a) e para a amostra nanocristalina (b) que apresenta alguns poros na sua superfície.....	93
Figura 5.5: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtida em escala de 50 nm para a amostras A6 Vítrea e A6 Nano. Em (a) a imagem de campo claro e (b) imagem de campo escuro com a inserção mostrando a difração correspondente à área selecionada para a amostra A6 Vítrea. Em (c) imagem de campo claro e em (d) imagem de campo escuro com a inserção da difração correspondente à área selecionada, mostrando os pequenos cristais presentes na amostra A6 Nano.....	93
Figura 5.6: Processo de relaxação observado nas amostras A1 e A2 do sistema Cu-Zr-Al para temperaturas acima da temperatura ambiente em aproximadamente 100 K abaixo da T_g . Os espectros foram mantidos na mesma escala para efeito de comparação.....	95

- Figura 5.7: Processo de relaxação observado nas amostras A4 e A5 do sistema Cu-Zr-Al para temperaturas acima da temperatura ambiente e aproximadamente 100 K abaixo da T_g . Os espectros foram mantidos na mesma escala para efeito de comparação..... 96
- Figura 5.8: Espectros de relaxação anelástica obtidos através de dois aparatos (a) no elastômetro acústico, no qual é possível ver os processos de relaxação que ocorrem na liga A6 Vítreo e em (b) medidas realizadas com o pêndulo de torção do tipo Kê, que mostra os mecanismos viscoelástico e anelástico da amostra A6 Vítreo. A inserção em cada figura mostra a redução do atrito interno da primeira para as demais corridas. 99
- Figura 5.9: Mecanismos de relaxação que ocorrem na amostra A2 no qual a primeira corrida expressa a amostra na condição como recebida, a segunda e terceira mostram o primeiro mecanismo de relaxação abaixo da T_g , a quarta corrida leva ao mecanismo de relaxação na região de líquido super-resfriado, no qual prevalece a viscoelasticidade e a quinta corrida representa a relaxação da amostra com a maior parte de fração cristalina. 100
- Figura 5.10: Relaxação anelástica da amostra A6 nanocristalina. Em (a) a forte mudança que ocorre na amostra, conforme esta sofre processo de envelhecimento e em (b) o destaque para os espectros de atrito interno em baixas temperaturas. 103
- Figura 5.11: Espectros de relaxação anelástica obtidos na frequência de 11,6 Hz no qual o quadro mostra um processo de relaxação que ocorre em baixas temperaturas durante o aquecimento. 105
- Figura 5.12: Em (a), (b) e (c) são mostrados os espectros de relaxação anelástica da amostra A6 Vítreo, evidenciando os picos de relaxação que surgem na amostra como recebida em três corridas consecutivas..... 107
- Figura 5.13: Detalhes dos espectros comparativos de atrito interno observados durante o resfriamento, em que pode ser visto a flutuação dos picos I e II em torno de 225 K e 258 K, respectivamente. Nos espectros de atrito interno observados no aquecimento I' é menos visível e II' se alarga e se desdobra. 108
- Figura 5.14: Mudanças que ocorrem no espectro anelástico da amostra A6 Nano obtidos em frequência de kHz em três ciclos consecutivos de medidas. Em (a) aparece um amplo pico na primeira medida, seguido por um decréscimo na segunda corrida (b) e desaparece na terceira corrida (c)..... 110
- Figura 5.15: Espectros de relaxação anelástica realizados em três corridas consecutivas (a), (b) e (c) após a amostra A6 Nano ficar presa por um mês no porta amostras. 112
- Figura 5.16: Espectros de atrito interno mostram os picos em torno de 195 K (I) e 270 (K) durante o resfriamento e sofrendo um deslocamento para maiores temperaturas, flutuando em torno de 210 K e 270 K, após a amostra A6 Nano ficar presa por um mês no porta amostras. 113

- Figura 5.17: Espectro comparativo de atenuação em função da temperatura obtidos para a amostra A6 Nano. A primeira corrida mostra um amplo pico em torno de 180 K que decresce nas medidas subsequentes isso é possível devido à aniquilação e criação de novos arranjos atômicos. O pico em 238 K, na segunda corrida se desloca para 245 K na terceira corrida e na quarta corrida o pico II se intensifica e alarga e começa a se juntar ao pico III..... 115
- Figura 5.18: Difractogramas comparativos, antes e após as medidas de atrito interno, em que são observadas as mudanças que ocorrem na amostra, após esta ficar um mês comprimida no porta amostra. Além do pico amorfo característico há um alargamento no pico acima de $2\theta = 50^\circ$ 117
- Figura A: Difractogramas obtidos antes e após as primeiras medidas de atrito interno para as amostras A5 (B1) e A6 Vítrea (B2), acima da temperatura ambiente.....130

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Classificação de elementos comuns na formação de vidros metálicos.....	20
Tabela 2.2: Classificação típica dos vidros metálicos com elemento base.....	20
Tabela 2.3: Tamanhos de raios R^* entre o soluto (Ω) e o solvente (α) e seus números de coordenação (NC) para o empacotamento eficiente de <i>cluster</i>	44
Tabela 5.1: Valores de densidade e calorimetria para cada uma das amostras.....	94
Tabela A1: Medidas de densidade da amostra A6 antes e após as medidas de atrito interno e sua respectiva variação mostrando a identificação das amostras e a temperatura em que cada uma foi submetida.....	127

Sumário

1. Introdução	16
2. Fundamentos Teóricos Sobre Vidros Metálicos	19
2.1. Breve História dos Vidros Metálicos e dos Vidros Metálicos de Grande Volume (BMG).....	19
2.2. Conceitos Básicos dos Materiais Amorfos	20
2.3. A Tendência à Formação de Vidro (TFV).....	23
2.3.1. A Estabilidade Termodinâmica	24
2.3.2. Cinética de formação do vidro.....	26
2.3.3. Aspecto Estrutural	29
2.4. Avaliação da Tendência à Formação de Vidro em Ligas Metálicas.....	30
2.5. Os Critérios Empregados na Seleção de Ligas Vítreas e Nanocristalinas	31
2.5.1. Critério λ_{min}	31
2.5.2. Critério Termodinâmico que Representa a Entalpia de Mistura (Δh)	33
2.5.3. A Combinação dos Critérios $\lambda_{min} + (\Delta h)^{1/2}$	34
2.6. Estrutura Atômica dos Vidros Metálicos	35
2.6.1. O Modelo de Esferas Rígidas	38
2.6.2. O modelo Estereoquímico	39
2.6.3. O Modelo de Empacotamento Politetraedral	40
2.6.4. Modelo de Empacotamento Eficiente de <i>Clusters</i> (EEC) com Sólido Centrado.....	42
2.6.4.1. Micromecanismos de Deformação em Vidros Metálicos	45
2.6.4.2. A Estrutura Eletrônica do Sistema Cu-Zr-Al em Vidros Metálicos	47
3. A Espectroscopia Mecânica	55
3.1. Comportamento Elástico de um Sólido	55
3.2. O Comportamento Anelástico de um Sólido	56
3.3. O Atrito Interno.....	57
3.4. Funções Respostas para o Sólido Anelástico Padrão.....	60
3.5. Método de propagação de ondas.....	63
3.6. Atrito Interno em Vidros Metálicos	64
3.7. Atrito Interno Abaixo da Temperatura Ambiente.....	68
3.8. Atrito Interno Acima da Temperatura Ambiente.....	70
4. Materiais e Métodos	73
4.1. A Escolha das Ligas do Sistema Cu-Zr-Al.....	73
4.2. A Preparação e o Processamento das Amostras	74

4.3.	Caracterização Microestrutural das Amostras	77
4.3.1.	Análise de Raios-X.....	78
4.3.2.	Análise Térmica (DSC)	78
4.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
4.3.4.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	79
4.4.	Caracterização Anelástica.....	79
4.4.1.	Pêndulo de Torção Invertido Tipo Kê	79
4.4.2.	Elastômetro Acústico de Decaimento Livre	82
4.4.3.	Medidas Ultrassônicas	84
5.	Análise e Discussão dos Resultados	88
5.1.	Caracterização Estrutural das Ligas Amorfas do Sistema Cu-Zr-Al.....	88
5.2.	Espectroscopia Mecânica Aplicada ao Estudo das Ligas do Sistema Amorfo Cu-Zr-Al 94	
5.3.	Espectroscopia Mecânica Envolvendo Altas e Baixas Temperaturas	101
5.4.	Análise dos Resultados para Temperaturas Abaixo da Temperatura Ambiente nas Amostras A6 Vítreas e A6 Nano.	105
6.	Conclusões	123
	Perspectivas Futuras	125
	Anexos	127
A.1.	Amostra Nanocristalina (A6 Nano)	127
A.1.1.	Medidas de Densidade	127
A.1.2.	Cálculo das Constantes Elásticas da Amostra $Cu_{54}Zr_{40}Al_6$ (A6 Nano).....	127
A.1.3.	Difratogramas Antes e Após as Medidas de Atrito Interno	130
7.	Referências	131

1. Introdução

Nas últimas cinco décadas, o estudo e a produção de vidros metálicos foram impulsionados devido às suas características únicas, que lhes conferem grandes perspectivas de aplicações industriais. A não ocorrência dos mecanismos de deformação plástica através de movimentos de discordâncias, devido à inexistência de ordenamento atômico de longo alcance, torna os metais com estrutura vítrea, materiais com alta resistência mecânica, acima de 2 GPa, alta elasticidade (2%, comparado com 0,2% dos metais cristalinos em geral) e melhor resistência à corrosão, que combinadas com sua elevada tensão de escoamento e tenacidade à fratura, os torna materiais de grande interesse científico e tecnológico^{1 - 5}. No entanto, um compreensivo entendimento físico da transição vítrea e da natureza vítrea destes materiais em si é considerado um dos grandes desafios na Física da Matéria Condensada e na Ciência dos Materiais. A falta de ordenamento atômico traz imensas dificuldades ao processo de caracterização dos materiais vítreos o que leva a problemas de compreensão da formação, deformação, processo de fratura, natureza vítrea e a relação entre propriedade e estrutura dos vidros metálicos^{3 - 8}.

Com o desenvolvimento de materiais vítreos cada vez mais espessos, os denominados vidros metálicos de grande volume (BMG- *Bulk Metallic Glasses*) com alta tendência à formação de vidros (TFV) a técnica de Espectroscopia Mecânica (EM) tornou-se uma ferramenta fundamental podendo ser aplicada ao estudo das propriedades acústicas e anelásticas, na determinação das constantes elásticas e atrito interno destes tipos de vidros metálicos, bem como a relação com sua composição, forma de processamento, taxa de resfriamento, temperatura, pressão, envelhecimento, fluência e a dependência das tensões externas aplicadas a estes novos materiais^{8 - 11} visando possíveis aplicações tecnológicas.

Por ser uma técnica não destrutiva e ser muito sensível a transições de fase e/ou a processos dinâmicos, a EM é amplamente utilizada em várias áreas de investigação científica, devido ao fato dela fornecer o espectro anelástico (atrito interno e frequência de oscilação) em função da temperatura tanto de materiais amorfos quanto cristalinos^{10 - 12}. Dentre os métodos experimentais que se utilizam na EM podem ser destacados os: (1) *sub-ressonantes* o pêndulo de torção invertido tipo Kê (com frequências de oscilação da ordem de hertz); (2) *ressonantes* como os métodos flexurais (com faixa de frequências entre 20 Hz e 20 kHz); (3) de *alta frequência* como os ultrassônicos (com ondas de frequência acima de 20 kHz).

Existem vários trabalhos na literatura, especificamente relacionado aos BMG, onde foram realizadas medidas do espectro anelástico, com objetivo de determinar o módulo de elasticidade do material, e entender o processo de cristalização e de formação de estrutura amorfa das ligas^{9; 13 - 18}. No entanto, grande parte deles utilizaram equipamentos de ultrassom ou pêndulos de torção, de modo que medidas flexurais, são pouco exploradas, embora este método envolva o mínimo efeito do aparato sobre a amostra.

A EM é bastante utilizada para caracterizar os BMG, mesmo aqueles que apresentam cristais em tamanhos nanométricos na matriz amorfa, as denominadas ligas nanocristalinas, que podem modificar as características de “amolecimento por deformação”, por meio da restrição da atividade das bandas de cisalhamento presentes. O estudo destas ligas também são importantes, uma vez que, os seus valores de resistência mecânica são da ordem de 30% superiores aos das ligas totalmente amorfas e podem chegar a ser 150% superiores aos das ligas cristalinas de alta resistência^{19 - 23}.

As ligas vítreas e parcialmente cristalizadas do sistema Cu-Zr-Al, foram estudadas através da técnica de espectroscopia mecânica em temperaturas abaixo e acima da ambiente. Os BMG são bastante estudados em temperaturas acima da temperatura ambiente e, nesta faixa de temperatura, eles possuem mecanismos de relaxação que envolvem uma fração anelástica, viscoelástica e termoelástica que, aqui neste trabalho, serão constatados através das medidas realizadas em escala de Hz e kHz. O que poucos pesquisadores realizam são estudos da estrutura dos vidros metálicos em temperaturas abaixo da temperatura ambiente tanto em amostras vítreas quanto em amostras nanocristalinas. O estudo nesta faixa de temperatura é de enorme importância por fornecer respostas a mecanismos que ocorrem em temperaturas acima da temperatura ambiente. Estas questões serão discutidas nesta tese utilizando a espectroscopia mecânica em escala de Hz, kHz e MHz, que podem fornecer informações importantes dos vidros metálicos na escala dos *cluster*.

Neste cenário, as principais propostas deste estudo consistem, primeiro, na produção de amostras amorfas do sistema Cu-Zr-Al e na caracterização estrutural por meio da técnica EM. Segundo, analisar os processos de alterações estruturais e dinâmicas que ocorrem nas microestruturas dos vidros metálicos aplicando-se tensões mecânicas oscilatórias nas escalas de Hz, kHz e MHz. Vale ressaltar que a presença de algumas fases cristalinas nas amostras modificou o projeto inicial do trabalho, uma vez que, seu objetivo era verificar a influência dos diferentes tipos de *cluster* em cada liga. No entanto, as fases cristalinas presentes tendem

a diminuir e a sobrepor a fase amorfa, o que resulta na redução dos mecanismos de relaxação estrutural do sistema investigado.

Este trabalho está dividido em 7 capítulos, o primeiro é esta introdução. No segundo capítulo serão discutidos os mecanismos de formação, empacotamento e de deformação que ocorrem nos vidros metálicos. No terceiro capítulo, será discutida de forma minuciosa a técnica de espectroscopia mecânica empregada para caracterizar as ligas amorfas do sistema Cu-Zr-Al e os mecanismos mais prováveis que são identificados por esta técnica. No quarto capítulo, serão detalhadas as formas pelas quais as amostras foram obtidas e as técnicas empregadas para caracterizá-las. No quinto capítulo, todos os resultados serão discutidos para cada método de caracterização empregado, tendo como principal ferramenta a caracterização dos processos de relaxação anelástica em temperaturas acima e abaixo da temperatura ambiente através da técnica de espectroscopia mecânica, no sexto capítulo as conclusões dos resultados analisados nesta tese e o sétimo contém as referências.

2. Fundamentos Teóricos Sobre Vidros Metálicos

2.1. Breve História dos Vidros Metálicos e dos Vidros Metálicos de Grande Volume (BMG)

Em 1960, Pol Duwez²⁴ e colaboradores obtiveram uma liga metálica com estrutura amorfa utilizando alta taxa de resfriamento de $\sim 10^6$ Ks⁻¹. A partir desta descoberta, vários estudos foram realizados na tentativa de produzir amostras amorfas volumosas com diâmetro ou espessura maior que 1 mm.

Em 1974, Chen²⁵ reportou a produção de ligas vítreas a base de paládio e platina com diâmetro de 1 a 3 mm e vários centímetros de comprimento, a uma taxa de resfriamento de $\sim 10^3$ Ks⁻¹, usando resfriamento em água. Composições sem adição de metais nobres permaneceram sendo fabricadas, com alguns micrometros de espessura, utilizando técnicas especiais de solidificação rápida como *splat-cooling* e *melt-spinning* a uma taxa de resfriamento superior a $\sim 10^4$ Ks⁻¹. Amostras amorfas com taxa de resfriamento de $\sim 10^1$ Ks⁻¹ foram produzidas a partir de 1984, utilizando técnicas de fusão em fluxo capaz de reduzir nucleação de fases cristalinas por heterogeneidades catalíticas²⁶.

A partir da década de 1990, Inoue e seus colaboradores, desenvolveram várias ligas multicomponentes que exigiam taxas de resfriamento muito baixas para a obtenção de estrutura totalmente amorfa, em alguns casos comparáveis a de vidros de óxidos (1 a 100 Ks⁻¹)²⁷. Trabalhos nestes sistemas possibilitaram a produção de amostras amorfas com até 30 mm de espessura para a liga Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀²⁸ e de até 40 mm para a liga Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀²⁹ utilizando técnicas simples de solidificação em moldes metálicos ou em tubos de sílica vítrea resfriados em água e sem tratamento especial de fusão em fluxo para eliminar heterogeneidades. Com a redução cada vez maior da taxa de resfriamento foi possível levantar diagramas experimentais que pudessem delimitar a formação de fase cristalina ou de fase amorfa durante o resfriamento^{30; 31}, o que permitiu a comparação com modelos teóricos para prever a formação da estrutura amorfa nas ligas metálicas³².

A partir destas novas descobertas, foi possível também estabelecer uma classificação mais sofisticada dos principais sistemas de ligas amorfas proposta por Inoue³³ e posteriormente desenvolvida por Takeuchi e Inoue³⁴, recebendo ligeira modificação feita por Cheng⁸, na qual, os elementos constituintes dos vidros metálicos podem ser agrupados em alcalinos e alcalinos terrosos (AM), semimetais ou metais simples (SM) dos grupos IIIA e IVA vizinhos dos semicondutores, metais de transição (TM), incluindo os metais de transição

dos grupos IVB-VIIB (ETM) e os metais de transição dos grupos VIIIB, IB, IIB (LTM), metais de terra rara (RE) e não metais (NM) os quais podem ser visto na Tabela 2.1. Todos os vidros metálicos contêm elementos de pelo menos dois grupos diferentes e certos pares combinados que estão estreitamente relacionados, e tornam-se mais complexos conforme se adicionam novos elementos como pode ser observado na Tabela 2.2.

Tabela 2.1: Classificação de elementos comuns na formação de vidros metálicos.

Abreviação	Descrição	Exemplos
AM	Metais dos grupos IA e IIA	Mg, Ca, (Be)
SM	Metais do grupo IIIA e IVA	Al, Ga
TM ETM	Metais do grupo IVB ao VIIIB	Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn
LTM	Metais do grupo VIIIB, IB e IIB	Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ag, Au, Zn
RE	Sc, Y, Lantanídeos (Ln)	Sc, Y, La, Ce, Nd, Gd
NM	Não metais e metalóides	B, C, P, Si, Ge

Tabela 2.2: Classificação típica dos vidros metálicos com elemento base.

Classificação	Metal base	Exemplos
LTM +NM	LTM	Ni-P, Pd-Si, Au-Si-Ge, Pd-Ni-Cu-P, Fe-Cr-Mo-P-C-B
ETM + LTM	ETM ou LTM	Zr-Cu, Zr-Ni, Ti-Ni, Zr-Cu-Ni-Al, Zr-Ti-Cu-Ni-Be
SM + RE	SM ou RE	RE Al-La, Ce-Al, Al-La-Ni-Co, La-(Al/Ga)-Cu-Ni
AM + LTM	AM	Mg-Cu, Ca-Mg-Zn, Ca-Mg-Cu

A diminuição na taxa de resfriamento também possibilitou, através de técnicas de análise térmica, observar o surgimento da transição vítrea e a ocorrência de líquido super-resfriado (líquido abaixo da temperatura de fusão) em ligas metálicas, uma vez que, estes fenômenos são característicos de vidros óxidos. A “estabilidade” térmica do líquido super-resfriado, antes da ocorrência de cristalização, possibilitou a produção de ligas amorfas mais espessas, maior que 1 mm, denominadas de ligas metálicas vítreas de grande volume ou simplesmente BMG. É bom observar que liga metálica vítrea ou vidro metálico se referem às ligas que apresentam o fenômeno da transição vítrea observados em técnicas de calorimetria³².

2.2. Conceitos Básicos dos Materiais Amorfos

Os materiais vítreos ou não cristalinos se diferem de sua contraparte cristalina na forma em que o processo de solidificação ocorre. A Fig. 2.1, mostra que quando um metal no estado líquido é resfriado com uma certa taxa de resfriamento, estes tendem a se solidificar na direção do equilíbrio termodinâmico — logo abaixo da temperatura de fusão (T_m), para o caso de metais puros, ou abaixo da temperatura liquidus (T_l), para o caso de ligas metálicas —

com isso, ocorre o processo de nucleação e crescimento dos cristais e o metal solidifica apresentando ordenamento estrutural³⁵. No entanto, se abaixo da temperatura de fusão for mantida uma taxa de resfriamento suficientemente alta para impedir que os átomos do metal formem núcleos ou que estes núcleos formados cresçam, o líquido super-resfriado intensifica sua viscosidade (em torno de 10^{12} Pa.s) de maneira contínua com o decréscimo da temperatura e se solidifica apresentando estrutura desordenada (amorfa), similar à do estado líquido, porém com mobilidade reduzida. A transição do líquido super-resfriado para amorfo é denominada temperatura de transição vítrea (T_g) e ocorre em uma faixa de temperatura conhecida como região de transição vítrea que depende da taxa de resfriamento imposta (lenta ou rápida) e não é uma propriedade intrínseca do material.

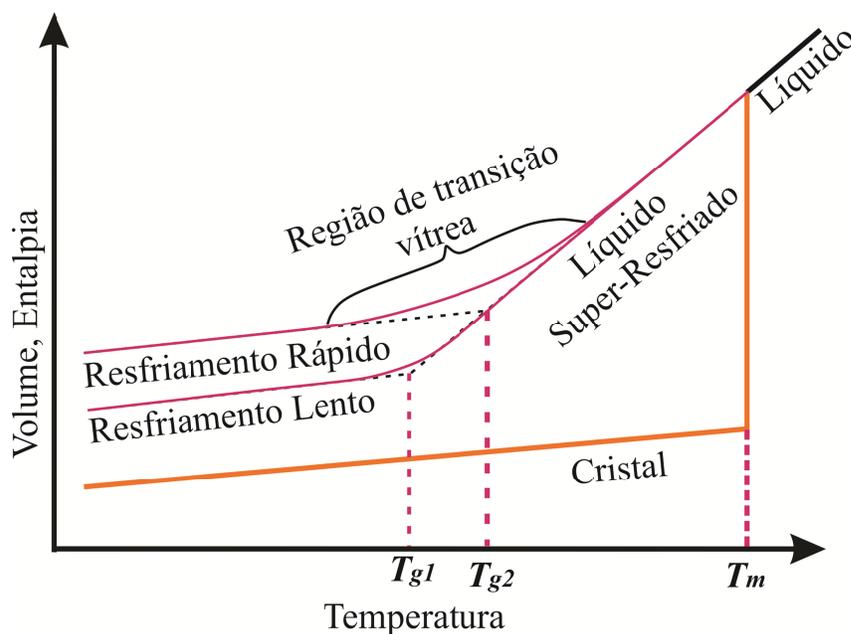


Figura 2.1: Variação das propriedades físicas extensivas em função da temperatura durante o resfriamento de um material.³⁶

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 de átomos vizinhos^{32; 37 - 39}. Assim, o processo de cristalização é uma transição de fase de primeira ordem e exhibe uma mudança brusca na curva representada por algumas das propriedades físicas extensivas como volume V , entalpia, H , e entropia S . Em contraste, o estado de líquido super-resfriado é caracterizado por uma mudança contínua destas variáveis termodinâmicas, desde o estado líquido até a solidificação do material.

Os valores das temperaturas de transições no metal amorfo são comumente determinados experimentalmente durante o aquecimento do material. Uma típica curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC - *differential scanning calorimetry*) de uma liga a base de Pd pode ser vista na Fig. 2.2, na qual são observadas três transformações bem definidas: a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_x), e a temperatura liquidus (T_l). O valor da T_g é determinado pela inflexão da curva de DSC ou início da mesma e, é diretamente proporcional à taxa de aquecimento. Esta proporcionalidade indica que a transição vítrea é dominada por fatores cinéticos e dinâmicos^{35; 40}.

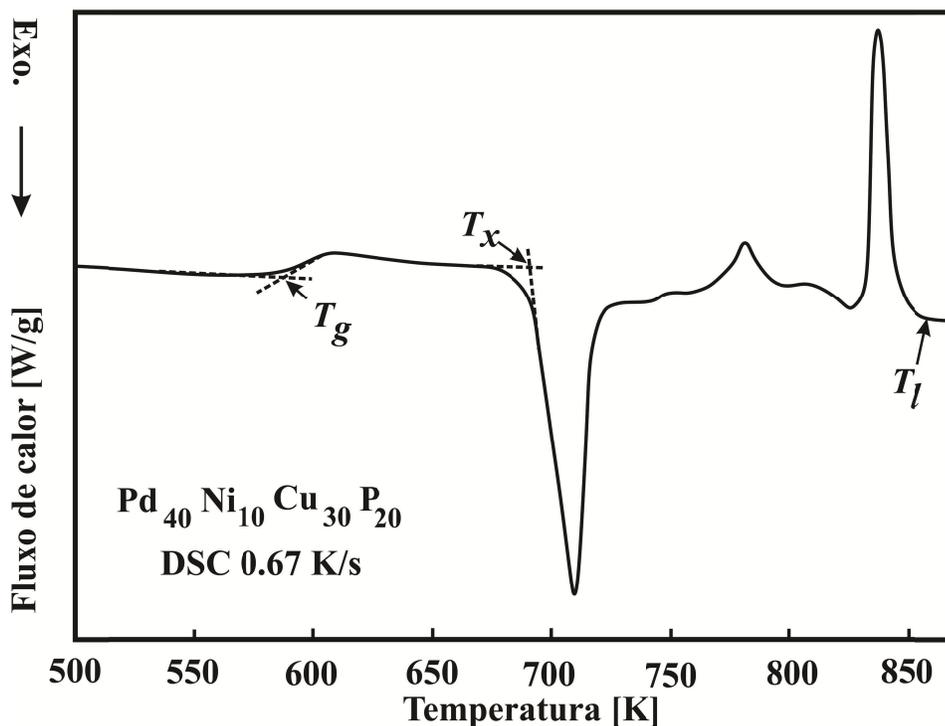


Figura 2.2: Típica curva de calorimetria de um vidro metálico a base de paládio obtido por DSC⁴¹.

O comportamento sob aquecimento de uma liga metálica que possui estrutura amorfa é o que permite classificá-la como amorfa ou vítrea. Neste contexto, a cristalização do sólido amorfo pode ocorrer de duas maneiras. A primeira, através do início da cristalização antes de se atingir a temperatura de transição vítrea, formando num primeiro estágio de cristalização, cristais de uma fase primária em dimensões nanométricas – as ligas que apresentam este comportamento são denominadas de ligas amorfas ou metais amorfos. Na segunda forma, o início da cristalização ocorre a uma temperatura acima da T_g , apresentando um intervalo de temperatura de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g$ – faixa de temperatura entre a transição vítrea, T_g , e o início da cristalização, T_x) e formam no primeiro estágio de cristalização uma

fase cristalina primária ou uma reação eutética – as ligas com esse comportamento são denominadas de ligas vítreas ou metais vítreos³⁶. E, em comparação com os vidros metálicos convencionais, a principal característica dos BMG é a sua estabilidade térmica contra o processo de cristalização no estado de líquido super-resfriado, o que permite investigações sobre a transição vítrea e o estado de líquido super-resfriado.

2.3. A Tendência à Formação de Vidro (TFV)

Apesar dos esforços e grandes avanços nestes mais de cinquenta anos de pesquisas na área de ligas metálicas amorfas, a formulação de uma liga metálica vítrea ainda não é uma tarefa fácil. A TFV de uma liga, depende de proporções corretas e da combinação adequada dos elementos químicos. Em um sistema metálico, apenas uma faixa estreita de composições químicas permitem a formação de vidros metálicos. Em muitos casos pequenos desvios da ordem de 0,3% atômico na composição reduzem drasticamente a TFV de uma liga⁴².

No entanto, a TFV de uma determinada liga é medida pela mínima taxa de resfriamento necessária para levar o metal líquido à amorfização completa denominada taxa de resfriamento crítica (R_c), como pode ser visto na Fig. 2.3. Quanto menor for R_c , maior será a TFV de uma liga, porém, esse parâmetro é difícil de ser medido experimentalmente.

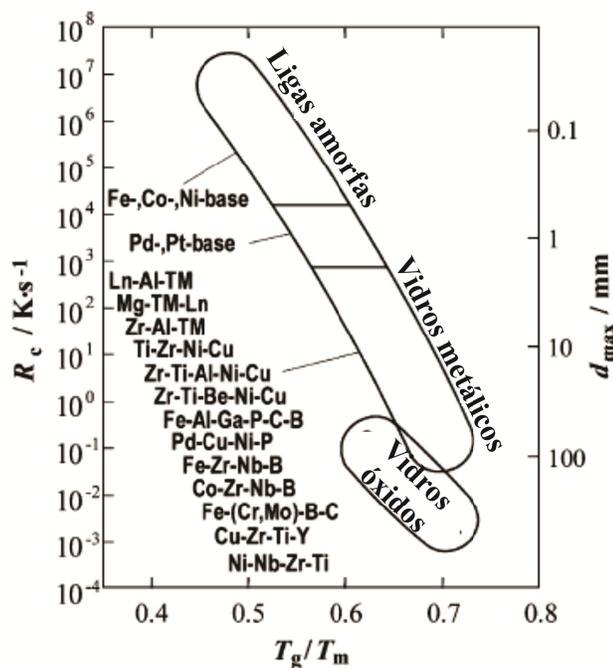


Figura 2.3: Correlação entre a taxa de resfriamento crítica (R_c), a espessura máxima (d_{max}) e a temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) de um típico BMG⁴³.

Usualmente, a TFV é medida pela espessura máxima (Z_c) de uma peça fundida em formato de cunha ou escalonada que preserva a estrutura amorfa. A peça é vazada em coquilha (molde metálico), sendo caracterizada estruturalmente mediante uma combinação de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difractometria de Raios-X (DRX). O maior BMG reportado na literatura possui 73 mm de diâmetro e 85 mm de comprimento com T_{rg} de 0.639⁴⁴. No entanto, embora muitos avanços tenham ocorrido nas últimas cinco décadas, não há uma regra geral para prever a TFV de uma liga, neste contexto 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^{36; 43; 45}.

2.3.1. A Estabilidade Termodinâmica

Quando um líquido se resfria, o estado de equilíbrio que minimiza a energia livre de Gibbs (G) de um sistema pode ser definido como:

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

onde H é a entalpia, T é a temperatura e S é a entropia. Várias fases em um material podem existir até que G seja minimizado em um estado de equilíbrio. Metais na forma cristalina se empacotam de forma a minimizar G enquanto que o estado líquido é mais desordenado por possuir elevada entropia.

Sob o enfoque termodinâmico, a alta TFV está relacionada à pequena força motriz para que o líquido super-resfriado sofra algum processo de cristalização e, assim atinja a transição vítrea. Desse modo, a variação da energia livre (ΔG) entre o núcleo cristalino e o líquido super-resfriado é composta pelos termos:

$$\Delta G = \Delta G_l + \Delta G_v \quad (2.2)$$

onde ΔG_l é a variação de energia livre devido à formação da interface sólido/líquido e ΔG_v é a variação de energia livre relativa ao volume que sofre a transformação líquido/sólido. Devido o sistema sempre consumir energia para formar a interface sólido/líquido, ΔG_l é sempre positivo e diretamente proporcional à energia interfacial por unidade de área (σ):

$$\Delta G_l = A \cdot \sigma \quad (2.3)$$

sendo A , área da interface sólido/líquido.

Para um metal puro, supõe-se que a mudança da energia livre entre o líquido e o sólido abaixo da temperatura de fusão (T_m), pode ser dada por:

$$\Delta G_{l/s} = \frac{\Delta H_m \cdot (T - T_m)}{T_m} = \frac{\Delta H_m \cdot \Delta T}{T_m} = -\Delta S_m \cdot \Delta T \quad (2.4)$$

onde ΔH_m é a entalpia de fusão e ΔS_m é a entropia de fusão expressas em unidade molar, T é a temperatura abaixo de T_m e ΔT é a variação entre $(T_m - T)$ e corresponde ao super-resfriamento. A variação de energia livre com relação ao volume é dada por:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G_{l/s}}{V_a} \cdot V = -\frac{\Delta S_m \cdot \Delta T}{V_a} \cdot V \quad (2.5)$$

no qual V_a é o volume molar e V é o volume do sólido cristalino. Abaixo de T_m , ΔG_v é sempre negativo, pois há sempre liberação de energia pelo volume do sólido cristalino formado em meio ao líquido. Com isso, a variação total da energia livre devido à formação do núcleo cristalino é dada por:

$$\Delta G = \sigma \cdot A - \frac{\Delta S_m \cdot \Delta T}{V_a} \cdot V \quad (2.6)$$

Quanto mais negativo for o valor da Eq. 2.6, maior será a tendência de cristalização. Para aumentar a TFV deseja-se aumentar σ e diminuir ΔS_m . A existência de grande afinidade química dentre os diferentes elementos presentes na liga corresponde a uma entalpia de mistura (ΔH_{mix}) negativa associada a diferentes tamanhos atômicos, o que provoca o aumento na compactação dos átomos levando a um aumento da energia interfacial (σ)^{33;36}.

A energia de ativação para formar um núcleo estável esférico, a partir do líquido, segundo a teoria de nucleação homogênea é dada por⁵:

$$\Delta G = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\Delta G_v)^2} \quad (2.7)$$

De maneira experimental, a mudança entre o líquido e o cristal, $\Delta G_{l/s}$, pode ser determinada a partir de dados de análise térmica, integrando a diferença da capacidade térmica específica $\Delta c_p^{l-s}(T')$ entre o líquido e o sólido de acordo a seguinte expressão⁴⁶:

$$\Delta G_{l/s} = \Delta H_m - \Delta S_m T_0 - \int_T^{T_0} \Delta c_p^{l-s}(T') dT' + T \int_T^{T_0} \frac{\Delta c_p^{l-s}(T')}{T'} dT' \quad (2.8)$$

no qual T_0 representa a temperatura na qual a energia livre de Gibbs do cristal é igual a energia livre de Gibbs do líquido.

Um baixo valor de $\Delta G_{l/s}$ pode ser devido a uma pequena entalpia de fusão e uma grande entropia de fusão³⁵. Grandes valores de entropia são esperados em sistemas multicomponentes já que ΔS_m é proporcional ao número de estados microscópicos⁵, que se relacionam estritamente ao grau de aleatoriedade no estado líquido.

2.3.2. Cinética de formação do vidro

Uma forma de avaliar a TFV de uma liga metálica é a taxa de resfriamento crítica (R_c), necessária para solidificar o líquido com estrutura amorfa suprimindo o processo de cristalização. De maneira complementar à pequena força motriz termodinâmica, a formação da estrutura amorfa é favorecida por fatores cinéticos que influenciam, de forma negativa, a nucleação e o crescimento de fases cristalinas durante o processamento das ligas.

A partir teoria de nucleação homogênea, Uhlman⁴⁷ apresentou uma expressão que tem dependência de um termo termodinâmico e outro cinético. O primeiro termo está relacionado à probabilidade de uma flutuação superar a barreira de nucleação, e o segundo termo depende do movimento dos átomos através de uma interface líquido-sólido dada por:

$$I_v = \frac{A_v}{\eta} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

onde A_v é uma constante da ordem de 10^{32} Pa.s/m³s, k_B a constante de Boltzmann, e $\eta(T)$ a viscosidade que é o parâmetro cinético que influencia a formação de vidros e se relaciona com a difusão atômica através da equação de Stokes – Einstein:

$$D = \frac{k_B \Delta T}{3\pi l \cdot \eta(T)} \quad (2.10)$$

em que l é o diâmetro atômico. A viscosidade de líquidos é geralmente descrita pela relação de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT):

$$\eta(T) = \eta_o \cdot \exp\left(-\frac{D^* T_v}{T - T_v}\right) \quad (2.11)$$

em que D^* é o parâmetro de “fragilidade”, T_v é a temperatura VFT, η_o é uma constante inversamente proporcional ao volume molar do líquido. A fragilidade descreve o grau com que a viscosidade de um líquido super-resfriado desvia do comportamento do tipo Arrhenius, como como pode ser visto na Fig. 2.4.

Líquidos são denominados de “frágeis” quando $D^* < 10$, e de “fortes” quando $D^* \geq 20$. Líquidos fortes possuem alta viscosidade em equilíbrio e tendem a se aproximar do comportamento do tipo Arrhenius, sendo este o caso dos líquidos que formam os BMG⁴⁸.

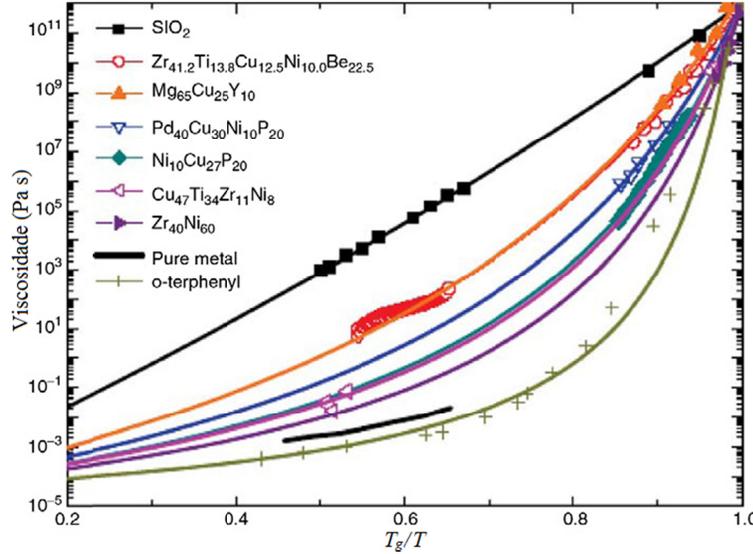


Figura 2.4: Evolução da viscosidade com a temperatura para vários sistemas vítreos⁴⁸.

De acordo com a teoria do modelo de volume livre ou modelo de entropia³⁶ do estado líquido é esperado que o líquido possa sofrer a transição para o estado vítreo prevendo que a cristalização poderá ser contornada ou evitada. Com isso o problema da formação do vidro passa a ser puramente cinética.

Se a taxa de resfriamento do líquido for suficientemente alta para prevenir uma quantidade de fases cristalinas detectáveis, a formação do vidro poderá ser atingida. A taxa de nucleação homogênea (I_v) e a velocidade de crescimento (U) para a formação de um núcleo cristalino esférico num líquido super-resfriado podem ser convenientemente expressas pelas seguintes equações:

$$I_v = \frac{A_v}{\eta} \cdot \exp\left(-\frac{b\alpha^3\beta}{T_r(\Delta T_r)^2}\right) \quad (2.12)$$

$$U = \frac{10^2 f}{\eta} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_r \Delta H_m}{RT}\right)\right] \quad (2.13)$$

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

$$\alpha = \frac{(N_A V^2)^{1/3}}{\Delta H_m} \sigma \quad (2.14)$$

$$\beta = \frac{\Delta H_m}{R} \quad (2.15)$$

onde R é a constante universal dos gases (J/mol.K). Nestas relações os parâmetros significativos são: α , β e η . O parâmetro cinético das Eq. 2.12 e 2.13 é a viscosidade (η), na qual pode ser observado que qualquer aumento na viscosidade, mantendo os outros parâmetros constantes, provoca uma redução em ambas as taxas, de nucleação (I_v) e de crescimento (U). Deste modo, o comportamento da viscosidade com a temperatura é um fator fundamental na TFV. Quanto maior a viscosidade e quanto maior o seu aumento com a diminuição da temperatura, maior será a TFV.

A redução de ΔS_m e o aumento de σ causam uma elevação no valor de $\alpha^3\beta$ e a diminuição do valor de β . Para ambos os casos, isso causa uma diminuição tanto da taxa de nucleação quanto da velocidade de crescimento, como pode ser observado nas Eq. 2.12 e 2.13, elevando a probabilidade de maior TFV. O termo $\alpha^3\beta$, na Eq. 2.12, mostra a resistência do líquido super-resfriado a promover a nucleação de cristais. Para conhecer como esse fator é importante, Inoue³⁰ mostrou que quando $\alpha\beta^{1/3}$ possui o valor de 0,9, um líquido sem heterogeneidades, não cristaliza com qualquer taxa de resfriamento. Por outro lado, quando $\alpha\beta^{1/3}$ for menor que 0,25, o líquido super-resfriado é tão instável, que é quase impossível suprimir a cristalização. Isso mostra que quando se considera todas as demais variáveis constantes, a máxima taxa de nucleação diminui 35 ordens de grandeza quando $\alpha\beta^{1/3}$ passa de 0,25 para 0,9^{30; 32; 36}.

Conhecendo-se as taxas de nucleação e crescimento, a fração de material cristalizada, x , pode ser determinada em função do tempo (t) e da temperatura usando-se a relação de Johnson-Mehl-Avrami^{36; 47}.

$$x = \frac{\pi}{3} \cdot I_v \cdot U^3 \cdot t^3 \quad (2.16)$$

em que I_v e U são as taxas de nucleação e crescimento, respectivamente. A expressão permite obter curvas de temperatura-tempo-transformação (TTT) para valores de $x \ll 1$. A partir dessas curvas, é possível calcular a temperatura de nucleação (T_n) e o tempo correspondente (t_n), e assim se obter a taxa de resfriamento crítica. A Fig. 2.5 mostra as curvas T-T-T e as curvas representativas da taxa de resfriamento na qual se observa a alta estabilidade térmica dos BMG quando comparados aos amorfos convencionais.

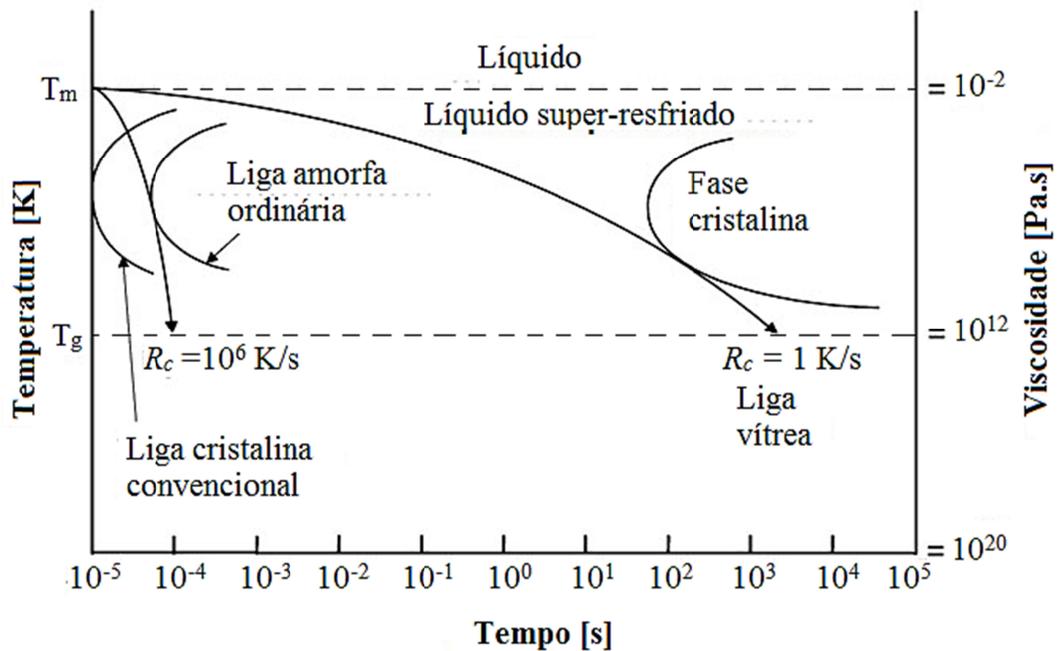


Figura 2.5: Diagrama esquemático mostrando a alta estabilidade térmica dos BMG quando comparados aos amorfos convencionais⁴⁹.

A taxa de resfriamento crítica (R_c) para obter a fase vítrea, pode ser dada relacionando a faixa de temperatura de super-resfriamento (ΔT) com o tempo t_n :

$$R_c = \frac{\Delta T}{t_n} \quad (2.17)$$

2.3.3. Aspecto Estrutural

Do ponto de vista estrutural, a TFV está relacionada à grande compactação atômica no estado líquido, em conformidade com os aspectos cinético e termodinâmico, sendo possível pela combinação de elementos que diferem em pelo menos, 10% no raio atômico, quando se leva em consideração os três principais elementos da liga⁴⁹. A afinidade entre os átomos para sua “estabilização” no líquido é de fundamental importância^{50; 51}, uma vez que, a formação de aglomerados de átomos com grande afinidade dentro do líquido, com ordem de curto alcance, são importantes para dificultar o rearranjo atômico necessário para atingir o processo de cristalização, e que já foram observados em alguns casos⁵².

A grande afinidade interatômica no líquido super-resfriado faz com que o processo de difusão, para formar os cristais, não envolva apenas a movimentação de simples átomos, mas requer a movimentação cooperativa de grupos inteiros de átomos que formam "correntes" ou

"anéis"³⁸ dificultando imensamente o processo de cristalização. A existência desses *clusters* já foi verificada experimentalmente na estrutura dos vidros metálicos⁵³ e é bastante empregada em simulações através de métodos computacionais⁸. Este aspecto estrutural em vidros metálicos concorda com os aspectos termodinâmicos e cinéticos anteriormente apresentados. A grande compactação atômica no líquido, com átomos nas proporções adequadas, com diferentes tamanhos e com grande afinidade entre eles, impulsionam a formação de *clusters*³².

O arranjo mais compacto dos átomos diminui a força motriz para a nucleação e surgimento de cristais, uma vez que, promove o aumento da energia interfacial e dificulta a mobilidade atômica. Todos esses fatores tendem a levar a um aumento da viscosidade e por consequência a uma maior TFV. A viscosidade em ligas com alta TFV pode chegar a 3 ordens de grandeza maior que a viscosidade observada em líquidos de metais puros^{32; 36; 54}. Este assunto sobre a formação dos *clusters* será discutido em maiores detalhes na Seção 2.6, deste Capítulo, envolvendo os aspectos experimentais e teóricos.

2.4. Avaliação da Tendência à Formação de Vidro em Ligas Metálicas

A partir do ano 2000, novas ligas vítreas com alta TFV têm sido obtidas em vários sistemas^{44; 55 - 58} correlacionando os aspectos termodinâmico, cinético e estrutural. Dentre estes critérios para prever a formação da TFV, um dos mais difundidos consiste nos três *Crítérios Empíricos de Inoue*: (1) o sistema deve ser formado por três ou mais elementos, (2) deve haver uma diferença maior que 12% no tamanho dos átomos dos elementos constituintes e (3) os elementos devem possuir entalpia de mistura negativa³⁰. A forma mais comum de se medir a TFV de uma liga amorfa é através dos parâmetros obtidos por DSC que fornece a região de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g$) a temperatura vítrea reduzida $T_{rg} = T_g/T_l$ e do parâmetro $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$ que têm sido definidos como indicadores de TFV, com T_g , T_x , e T_l sendo as temperaturas de transição vítrea, de cristalização e *liquidus* das ligas. Quanto maior esses parâmetros, maior a TFV em uma liga³⁶. A desvantagem destes parâmetros é que eles somente avaliam a TFV e não a preveem. Além destes critérios, existem mais de uma dezena de critérios que avaliam a TFV de um sistema de liga descritos na literatura e estão bem correlacionados à taxa de resfriamento crítica (R_c)³⁶ para cada tipo de liga estudada.

Wang e colaboradores^{59; 60} propuseram o critério da relação de elétrons de valência - átomo (e/a) para sistemas ternários, Ma e colaboradores⁶¹ propuseram um critério empírico de *pin-pointing* baseado na competição de fases cristalinas. Egami e Waseda⁶² elaboraram um

modelo de instabilidade topológica da solução sólida para explicar a região composicional de formação de amorfos em sistemas binários. Este modelo foi estendido para sistemas ternários⁶³ e depois para sistemas multicomponentes pelo grupo de pesquisa do Labnano do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMa/UFSCar)^{64; 65}, na tentativa de prever de maneira mais adequada a TFV de uma liga. Miracle⁶⁶ propôs um modelo de empacotamento eficiente de *clusters* que tenta descrever a estrutura dos vidros metálicos e também prever as composições químicas mais adequadas a uma alta TFV, no qual, os *clusters* seguem uma razão $R=r_i/r_o$, dos tamanhos atômicos dos elementos solutos (r_i), com o elemento do solvente (r_o), esta estrutura será retomada na Seção 2.6. O bom empacotamento atômico foi associado à formação de estruturas do tipo cúbica de face centrada (CFC) ou hexagonal compacta (HC). Todavia, esse modelo considera somente fatores geométricos para prever a TFV que, embora sejam muito importantes, não são os únicos responsáveis em atingi-la.

Em 2006, um critério de aproximação termodinâmica γ^* foi proposto para encontrar composições com alta TFV em sistemas binários^{67; 68}, considerando a competição das diversas fases a serem formadas durante o processo de resfriamento do metal líquido. Este critério foi aplicado a sistemas binários Ni-Nb, Cu-Zr e Cu-Hf e posteriormente estendido a ligas ternárias do sistema Cu-Zr-Al³⁵ correlacionando não só a TFV com as composições, mas também, determinando novas composições em campos do diagrama ternário.

Por fim, Oliveira^{69; 70} propôs um novo critério que combina um parâmetro de mínima instabilidade topológica (λ_{min}), usado como indicativo da competição de fases durante a solidificação, e um parâmetro termodinâmico (Δh), 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. Este novo critério prediz de maneira satisfatória a composição de ligas multicomponentes que foram empregados na seleção das ligas vítreas que serão estudadas nesta tese e que será melhor descrito na Seção 2.5 deste Capítulo.

2.5. Os Critérios Empregados na Seleção de Ligas Vítreas e Nanocristalinas

2.5.1. Critério λ_{min}

Em 1984, Egami e Waseda⁶² propuseram o modelo de instabilidade topológica para descrever a concentração mínima de soluto para amorfização de ligas binárias por solidificação rápida. O critério parte do cálculo da tensão elástica causada na rede cristalina

CFC com a inclusão de um átomo de soluto substitucional. Segundo o modelo, a concentração mínima (c_{min}^B , em porcentagem atômica) é determinada pelo ponto em que as tensões elásticas médias a nível atômico atingem um valor mínimo, ou em que, a instabilidade topológica de uma fase de solução sólida cristalina da mesma composição do líquido atinja um valor máximo. A razão entre os raios do soluto (r_B) e do solvente (r_A) pode ser empiricamente relacionada a um valor de concentração mínima de átomos de soluto necessária para a formação de estrutura amorfa, c_{min}^B , através de um parâmetro de instabilidade topológica (λ) dada pela relação:

$$\lambda = c_{min}^B \left| \left(\frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \right| \cong 0.1 \quad (2.18)$$

Em 2005 o critério de instabilidade topológica foi estendido para ligas multicomponentes⁶⁴:

$$\lambda_A = \sum_{i=B}^Z c_i \left| \left(\frac{r_i}{r_A} \right)^3 - 1 \right| \quad (2.19)$$

onde λ_A representa a instabilidade topológica do metal A, c_i é a concentração de qualquer soluto na rede, r_i seu raio atômico e r_A é o raio do átomo da matriz original.

Na aplicação da Eq. 2.19 em mais de 200 ligas amorfas ricas em Al⁶⁴ foi verificado que para $\lambda > 0,1$ o material sofria transição vítrea durante o aquecimento em experimentos de calorimetria diferencial exploratória. O critério foi estendido para fases intermetálicas⁶⁵, sendo aperfeiçoado com a construção de mapas de instabilidade topológica que permitiram a identificação de regiões com maior TFV.

A partir da Eq. 2.19 para uma solução sólida substitucional, foi possível encontrar uma equação que contempla a instabilidade topológica em qualquer fase cristalina para metais puros e compostos intermetálicos:

$$\lambda_A = \sum_{i=B}^Z c_i \left| \left(\frac{r_i}{r_A} \right)^3 - 1 \right| = \sum_{i=B}^Z c_i \left| \left(\frac{V_i}{V_A} \right)^3 - 1 \right| \quad (2.20)$$

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

Considerando que o número de solutos presentes em qualquer fase de um sistema com n elementos é, no máximo, igual a $n-1$ e 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 supersaturada (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 é a fase que irá controlar a TFV. Define-se, assim, para cada composição química, a mínima instabilidade topológica possível (λ_{min}) como sendo o menor valor de λ_A calculado entre todas as fases do sistema naquela composição³².

Verificando-se que o modelo de mínima instabilidade topológica não correlaciona muito bem com a TFV, Botta e colaboradores⁷¹ propuseram o uso da diferença média de eletronegatividade de Pauling ($\Delta\bar{e}$) entre os elementos que compõem a liga. Seguindo o princípio de Miadema⁷² 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 a contribuição de cada elemento é somada de acordo com a concentração de cada átomo na liga:

$$\Delta e = \sum \chi_i \sum C_j |e_i - e_j| \quad (2.21)$$

$$C_{Sj} = \frac{\chi_j V_{mj}^{2/3}}{\sum \chi_j V_{mj}^{2/3}} \quad (2.22)$$

no qual χ_i é a concentração atômica de cada elemento na liga, e_i é a sua eletronegatividade, e_j é a eletronegatividade de todos os outros elementos vizinhos e V_{mj} é o volume molar de cada elemento químico na cela de Wigner-Seitz. A inclusão deste critério $\lambda_{min} \cdot \Delta\bar{e}$, baseado na eletronegatividade, foi amplamente difundido nos trabalhos do Grupo de Pesquisa do Labnano do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar)^{71; 73 - 77}.

2.5.2. Critério Termodinâmico que Representa a Entalpia de Mistura (Δh)

Uma nova aproximação baseada em outro parâmetro eletrônico (Δh) proposta por Oliveira^{32; 69; 70}, possui melhor correlação com a taxa de resfriamento crítica (R_c) de vidros metálicos quando comparado ao critério de diferença média de eletronegatividade ($\Delta\bar{e}$) que deu origem ao parâmetro combinado $\lambda_{min} \cdot \Delta\bar{e}$ ⁴⁸. Este parâmetro pode ser calculado por:

$$\Delta h = (\Delta\phi)^2 - k(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 \quad (2.23)$$

onde k é uma constante empírica, determinada de acordo com a correlação encontrada entre Δh e R_c , avaliada em 5.7, $\Delta\phi$ é a diferença média da função trabalho e $\Delta n_{ws}^{1/3}$ é a diferença

média da densidade eletrônica dentre os elementos constituintes na formação da liga. Ambas as médias são medidas pela superfície de concentração de átomos de cada elemento químico, assumindo um empacotamento aleatório dado por:

$$\Delta\phi = \sum \chi_i \sum S_j |\phi_i - \phi_j| \quad (2.24)$$

$$\Delta n_{ws}^{1/3} = \sum \chi_i \sum S_j |\Delta n_{ws i}^{1/3} - \Delta n_{ws j}^{1/3}| \quad (2.25)$$

onde χ_i é a fração atômica e S_j é a fração superficial de cada elemento na liga. O parâmetro ϕ possui unidade de eV e Δn_{ws} possui unidade de e/au³. A fração superficial de cada elemento é calculada através da equação:

$$S_j = \frac{\chi_j r_j^2}{\sum \chi_j r_j^2} \quad (2.26)$$

onde χ_j é a fração atômica e r_j é o raio atômico de cada elemento na liga no qual, para cada cálculo, são usados os raios atômicos encontrados nas ligas amorfas.

Uma combinação apropriada de λ_{min} e Δh é um critério razoável e quantitativo para prever a TFV em ligas metálicas.

2.5.3. A Combinação dos Critérios $\lambda_{min} + (\Delta h)^{1/2}$

Um novo critério para prever a TFV foi proposto por Oliveira⁷⁰ combinando o critério topológico λ_{min} com o critério termodinâmico Δh . O parâmetro Δh fornece um comportamento geral da TFV dentre os diferentes sistemas de ligas, enquanto que λ_{min} é utilizado para refinar tal comportamento dentro do diagrama de fases. Portanto, uma simples combinação de $\lambda_{min} + (\Delta h)^{1/2}$ foi encontrada correlacionando razoavelmente com a taxa de resfriamento crítica (R_c) analisada para 68 ligas de 30 diferentes sistemas metálicos, concordando também com as regras empíricas de Inoue³⁰.

A Fig. 2.6, mostra o diagrama onde ocorrem as regiões de espessura máxima prevista pelo critério combinado $\lambda_{min} + (\Delta h)^{1/2}$, indicadas por setas³². Nesta figura, os símbolos mostram as espessuras máximas das ligas obtidas experimentalmente. Neste diagrama é possível observar que as curvas de nível, na qual as maiores espessuras até então reportadas, se aproximam bastante da região prevista como sendo a mais promissora segundo o novo critério.

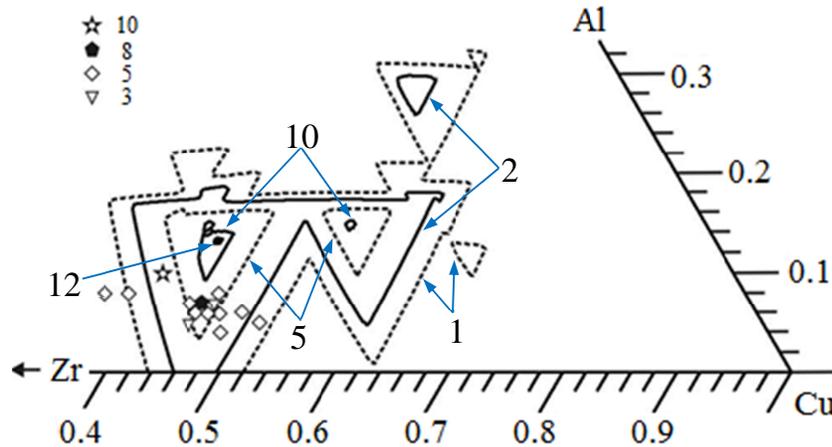


Figura 2.6: Previsão das máximas espessuras amorfas (Z_c) indicadas por setas em comparação com os valores experimentais encontrados na literatura, para o sistema Cu-Zr-Al. Os números das linhas de contorno e dos símbolos indicam a espessura em mm³². Adaptado da Ref. 32.

É interessante notar que as maiores espessuras previstas para o sistema Cu-Zr-Al, 10-12 mm, se aproximam do melhor valor encontrado na literatura, 10 mm, segundo os estudos feitos por Oliveira³².

2.6. Estrutura Atômica dos Vidros Metálicos

A função distribuição de pares (PDF) descreve a distribuição de distâncias entre os pares de átomos contido em um dado volume e, representa a probabilidade de encontrar um átomo do tipo β como função da distancia r de um átomo central α . A distribuição das distâncias interatômicas, a blindagem estrutural na direção radial, e o seu desaparecimento gradual com o aumento da distância, pode ser claramente visto através do PDF de um meio líquido ou vítreo. O PDF parcial de uma interação $\alpha - \beta$ é definido como:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{N}{4\pi r^2 \rho N_\alpha N_\beta} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta(r - |\vec{r}_{ij}|) \quad (2.27)$$

onde ρ é a densidade do número de átomos em um sistema de N átomos, N_α e N_β são os números de átomos do tipo α e do tipo β respectivamente, $|\vec{r}_{ij}|$ é a distancia interatômica entre dois átomos i (do tipo α) e átomos j (do tipo β). Para materiais amorfos o curto e o médio alcance são manifestados por um pequeno pico na posição r . A informação da estrutura é revelada pela posição, largura e intensidade relativa do pico no qual a ordem de médio alcance possui entre 1 nm e 2 nm e pode ser calculada diretamente através de medidas físicas como espalhamentos por radiação.

O PDF parcial está diretamente relacionado ao fator de estrutura parcial no espaço recíproco via transformada de Fourier⁷⁸ e pode ser dado por:

$$S_{\alpha\beta}(q) = \frac{4\pi\rho}{q} \int_0^{\infty} r[g_{\alpha\beta}(r) - 1]\sin(qr)dr \quad (2.28)$$

onde q é a variável no espaço recíproco que corresponde a um fator de espalhamento por raios-X com magnitude do vetor de difração ($4\pi\sin\theta/\lambda$). O fator de estrutura total é definido como a soma de todos os fatores parciais:

$$S(q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{C_{\alpha}C_{\beta}f_{\alpha}f_{\beta}}{(\sum_{\alpha} C_{\alpha}f_{\alpha})^2} S_{\alpha\beta}(q) \quad (2.29)$$

onde C_{α} e C_{β} são as frações molares dos componentes e f_{α} e f_{β} são os fatores de espalhamento atômico. O PDF e o fator de estrutura do Cu líquido são mostrados na Fig. 2.7.

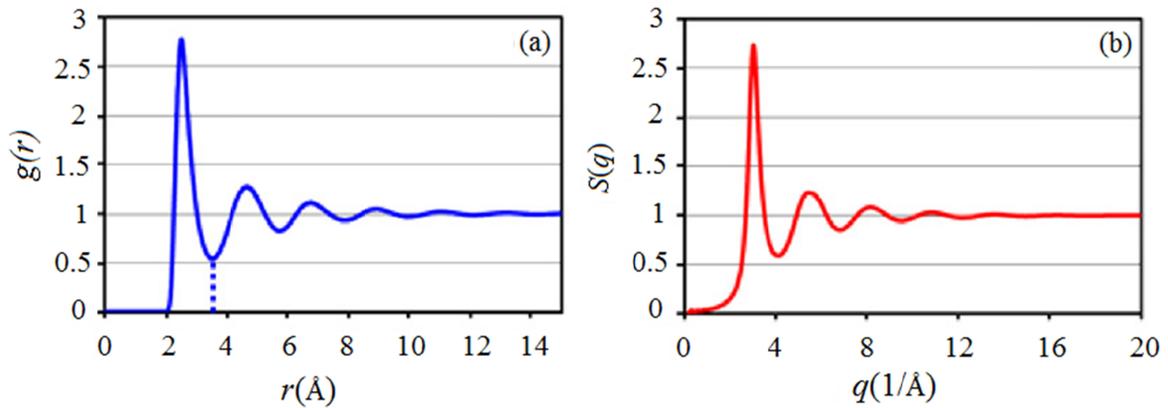


Figura 2.7: (a) PDF e (b) fator de estrutura do Cu líquido em 1500 K obtido por Dinâmica Molecular⁸.

Outro fator importante é o número de coordenação (NC) que é o número de átomos que estão no contorno de um dado átomo central e, para um vidro metálico por ser densamente empacotado, um alto NC é esperado. Para um material cristalino os vizinhos mais próximos são bem definidos enquanto que para os vidros metálicos isso é feito de forma arbitrária. Por exemplo, o corte na linha tracejada após o primeiro pico da Fig. 2.7(a), indica que todos os átomos que contribuem para este pico são os vizinhos mais próximos e estão ligados ao átomo central.

A análise dos vizinhos mais próximos promove a correlação de muitos corpos entre os átomos vizinhos e geralmente são analisadas através das celas de Wigner-Seitz ou celas de Voronoi que são usadas para determinar os NC sem a necessidade de corte. As celas de Voronoi podem ser indicadas pelos índices de Voronoi, por exemplo $\langle i_3, i_4, i_5, i_6 \rangle$ ⁷⁹ para descrever o arranjo e a simetria dos vizinhos mais próximos em torno do átomo central, onde

i_3 representa o número de triângulos no poliedro de Voronoi, i_4 o número de tetrágonos e assim por diante. Nos vidros metálicos os n -lados entre os polígonos das ligações atômicas são associadas aos n vizinhos de pares aleatórios comuns e as configurações poderiam constituir as n -simetrias de ligação de um ambiente local. Uma cela de Voronoi pode ser vista na Fig. 2.8 e se conecta com seus vizinhos mais próximos através dos pares de índice A-B mostrados na Fig. 2.8(c).

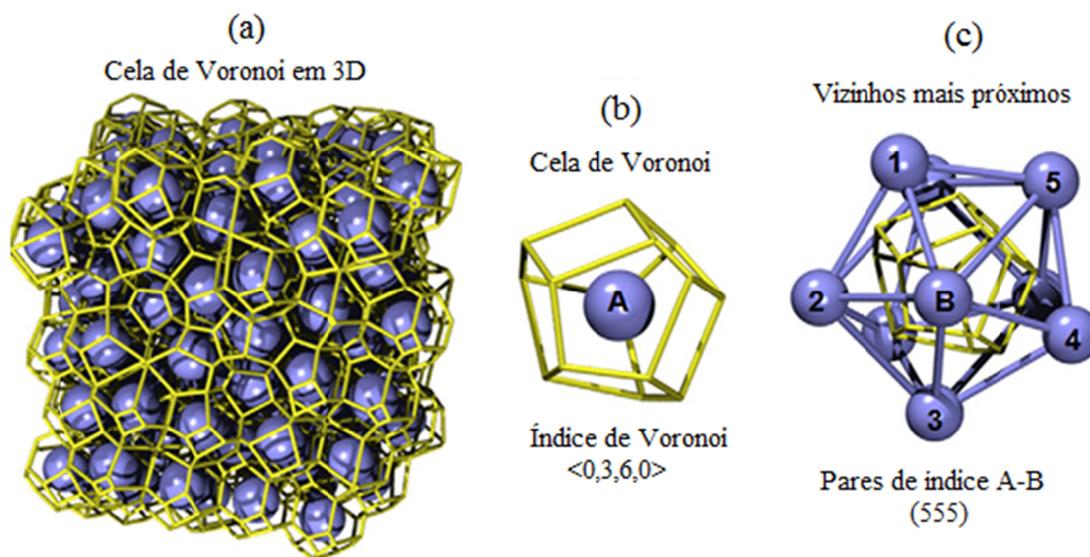


Figura 2.8: Índices de Voronoi em 3D, (b) celas de Voronoi centradas no átomo A e (c) os vizinhos mais próximos de A. A cela Voronoi (b) tem três faces quadrangulares e cinco faces pentagonais e assim tem o índice Voronoi $\langle 0,3,6,0 \rangle$. Os pares A-B formam ligações de quinta ordem e no exemplo em (c) tem cinco vizinhos mais próximos em comum (1-5) formando um índice de 555⁸.

A estrutura do líquido super-resfriado está intrinsecamente relacionada à estrutura dos BMG. Uma característica fundamental do líquido metálico é a sua alta densidade de empacotamento. Sabe-se que os metais puramente cristalinos são densamente empacotados com estruturas do tipo CFC ou HCP dentre outras. Durante a fusão do metal sua densidade diminui somente alguns por cento, indicando não possuir ordem de longo alcance de átomos. Para atingir alta densidade e eficiência no empacotamento, os arranjos atômicos locais dos metais devem ser bem correlacionados e apresentam certa ordem de curto e médio alcance. Em outras palavras, os átomos vizinhos mais próximos não podem ser dispostos de forma aleatória, em vez disso, devem ser ordenados de algum modo que satisfaça tanto os requisitos topológicos como de estabilidade química. A existência do ordenamento de curto alcance em

torno de cada átomo, naturalmente, leva a correlações para estruturas de médio alcance que envolve átomos vizinhos mais próximos.

A relação entre os tamanhos atômicos efetivos têm sido usadas para avaliar a eficiência do empacotamento em ligas multicomponentes com base no tamanho médio do solvente para a composição nominal da liga^{66; 80; 81}. No entanto, a composição para os melhores formadores de BMG não pode ser determinada a partir da relação entre o tamanho atômicos ideal de $\sim 0,902$, por causa das múltiplas variáveis composicionais das ligas multicomponentes e a eventual heterogeneidade química dos elementos constitutivos.

2.6.1. O Modelo de Esferas Rígidas

Os primeiros estudos para resolver a estrutura dos líquidos metálicos foram propostos por Bernal^{82; 83}, Scott⁸⁴ e Finney⁸⁵. O modelo estrutural de esferas rígidas densamente empacotadas são arranjos puramente geométricos no qual os vidros metálicos são considerados líquidos metálicos congelados com um arranjo atômicos determinado por cinco tipos de estruturas de lados com comprimentos iguais que são basicamente a unidade estrutural de líquidos monoatômicos. O modelo pressupõe esferas rígidas com o mesmo diâmetro e estrutura composta por diferentes tipos de poliedros, como representado na Fig.2.9.

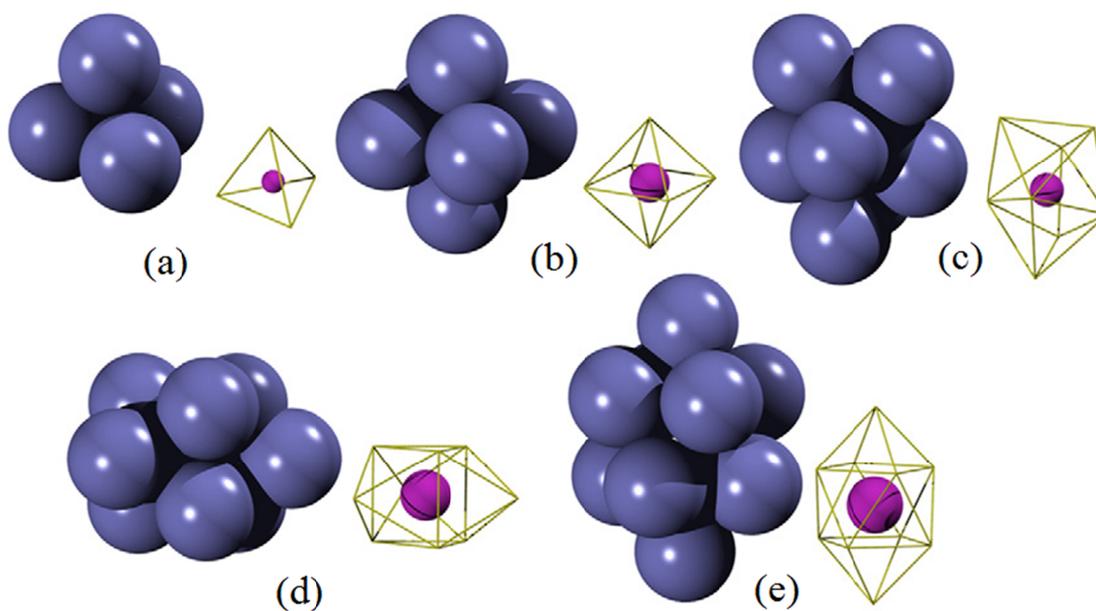


Figura 2.9: Estruturas canônicas de Bernal: (a) tetraedro, (b) octaedro, (c) dedocaedro (d) prisma octaedrico e (e) o antiprisma de Arquimedes^{8; 82}.

A ideia de Bernal é capaz de computacionalmente, modelar de forma satisfatória os sistemas de metais monoatômicos e ligas de espécimes constituintes com tamanhos atômicos comparáveis. No entanto, ele não fornece modelos estruturais para a ordem de curto e médio alcance observado em sistemas vítreos multicomponentes com baixas taxas de resfriamento críticas. Além disso, verificou-se que este modelo falha em descrever as ligas baseadas em metal-metalóide com ordem química de curto alcance⁸⁶.

Baseado no modelo de Bernall, um modelo com aproximação mais realística foi proposto usando a interação de esferas com pares de potencial, as esferas agora não são somente “macias”, mas possuem pares de energia potencial para dirigir a força e, assim, alcançar o empacotamento denso de forma mais eficiente⁸⁵. Apesar disso, os pares de potencial são insuficientes para descrever as realísticas interações de átomos metálicos, embora a ordem icosaédrica formando pequenos *clusters* tenham sido demonstradas.

2.6.2. O modelo Estereoquímico

A partir das ideias descritas anteriormente, Gaskell propôs um modelo estereoquimicamente definido, estipulando que a unidade local de vizinhos mais próximos em ligas metálicas amorfas metal-metalóide devem ter o mesmo tipo de estrutura que os compostos de sua contraparte cristalina, com uma composição semelhante^{43; 87; 88}. Este modelo explica muito bem a estrutura de silicatos, no entanto, este modelo não encontrou suporte para descrever os vidros metálicos baseados na estrutura do tipo metal-metal. Embora o modelo tenha sido muito bem aplicado para estruturas de compostos do tipo Ni₃P, mesmo para os BMG baseados em metal-metalóide, o modelo é insuficiente para explicar a excelente estabilidade do estado líquido super-resfriado. Independentemente das configurações atômicas, tem sido geralmente aceito que a desordem em vidros metálicos só pode ser preservada abaixo de uma determinada escala de comprimento. Átomos em vidros metálicos preferem formar ordem de curto alcance em que o ambiente de vizinho mais próximo de cada átomo seja semelhante a outros átomos equivalentes, mas essa regularidade não persiste em uma distância considerável. Devido ao fato de que os bons formadores de vidro possuem uma densidade maior do que a das ligas amorfas comuns, com elevadas R_c , tem sido sugerido que a elevada densidade de empacotamento é essencial para que a alta TFV^{36; 43} seja alcançada.

2.6.3. O Modelo de Empacotamento Politetraedral

Arranjos icosaédricos densamente empacotados têm sido amplamente considerados como uma possível unidade estrutural de BMG. Uma série de simulações e observações experimentais sugere que os icosaedros são estruturas atômicas energeticamente favoráveis para a formação dos vidros metálicos com base na interação metal-metal^{89; 90}. No entanto, os vidros metálicos que podem formar quasicristais icosaédricos durante o aquecimento nas regiões de líquido super-resfriado, geralmente não são os melhores formadores de vidro⁸⁹. Este fato indica que as estruturas icosaédricas densamente empacotadas não são as únicas unidades estruturais em vidros metálicos.

Com base nisso, o modelo de empacotamento politetraedral indica a coexistência de estruturas e surgiram das ideias de Nelson e Spaepen^{86; 91} e compõe uma mistura de estruturas tetraédrica de Bernal com os poliedros de Frank-Kasper com simetria de sexta ordem^{92; 93} formando estruturas com número de coordenação (NC) que variam de 8 a 16, sendo que, as estruturas com NC = 8, 9, 10 compõem os tetraedros de Bernal, as estruturas com NC = 12, 14, 15 e 16 pertencem aos poliedros de Frank-Kasper e as estruturas NC=11,13 são uma mistura de ambos os poliedros. Estas estruturas, que podem ser visualizadas na Fig. 2.10, possuem no máximo ligação de quinta ordem⁹⁴ e são classificados de “Z cluster” que variam de Z8 a Z16, nos quais a estrutura Z podem ser distorcidas mantendo o NC. A distorção poderia criar pares de quarta e sexta ordem e um processo reverso poderia recuperar a forma original do Z cluster. O modelo politetraedral é caracterizado por uma coordenação triangular dos átomos vizinhos que blindam o átomo central e explica razoavelmente bem a falta de restrição não local e de correlação de longo alcance, a fraca direcionalidade das ligações metálicas e a tendência de maximizar o número de ligações em um tamanho favorável⁸.

Estudos através de EXAFS (EXAFS - *Extended X-ray absorption fine structure*) mostraram que a excelente TFV, da liga de multicomponentes $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Ag}_{10}$ está associada a heterogeneidade estrutural e química em escala atômica formada pela interpenetração de clusters ricos em Zr, centrado com pares de átomos de Ag, bem como, poliedros icosaedrais enriquecidos com cobre. No entanto, as configurações atômicas dos BMG multicomponentes parecem ser bastante diversificadas, devido a variações interatômicas dos elementos constituintes^{53; 81}. A heterogeneidade estrutural/química pode ser um fenômeno universal em BMG multicomponentes, como tem sido demonstrado pelas recentes observações da estrutura

e as variações de propriedade em diferentes escalas de comprimento em muitos sistemas de vidros metálicos^{95 - 98}.

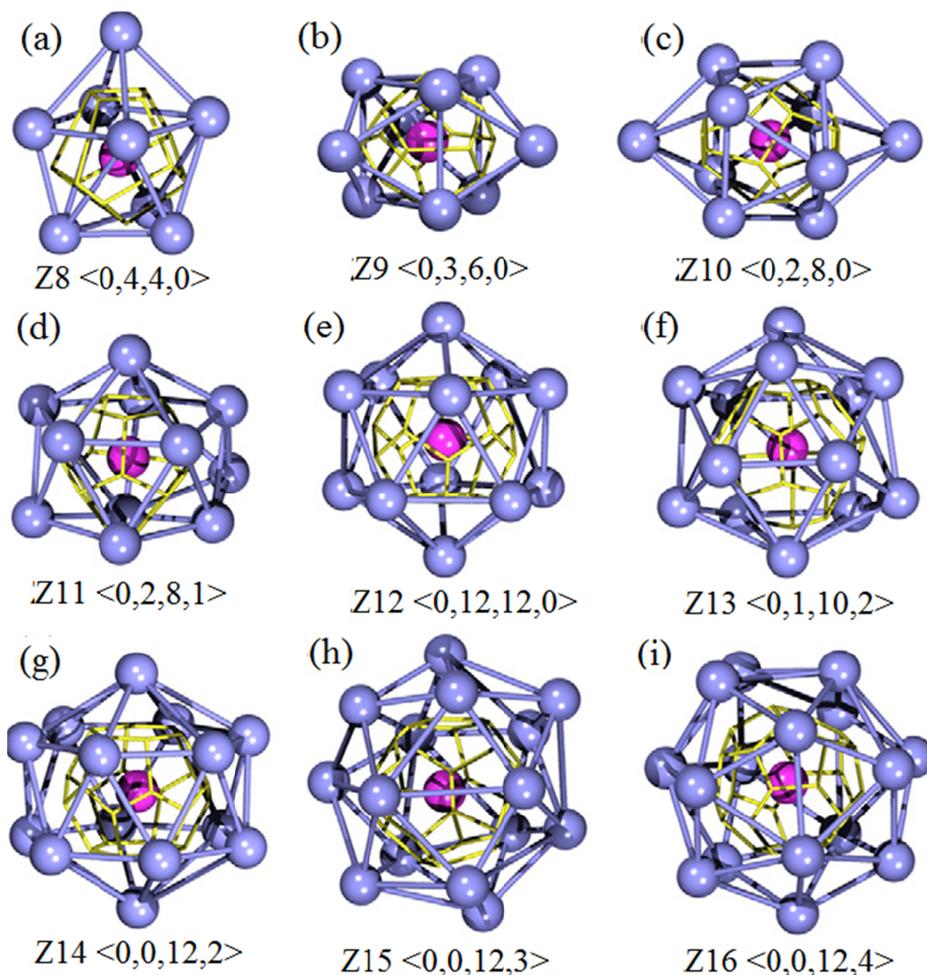


Figura 2.10: Estrutura dos *Z cluster*, no modelo de empacotamento politetraedral com os átomos da blindagem ligados de forma triangular e o átomo central circundado pela cela de Voronoi⁸.

Na prática, a estrutura atômica densamente empacotada dos vidros metálicos poderia ser estendida à escala macroscópica, pois, a ordem de curto alcance é insuficiente para determinar a estrutura geral de um sólido desordenado, que é bem diferente da de um cristal, para os quais, é necessária apenas uma subunidade para resolver a estrutura repetindo-a periodicamente e, assim, reproduzir a estrutura inteira.

2.6.4. Modelo de Empacotamento Eficiente de *Clusters* (EEC) com Soluto Centrado

Definir a estrutura de curto alcance dos vidros metálicos além do vizinho mais próximo permaneceu um desafio na pesquisa dos vidros metálicos. Em 2004, Miracle sugeriu um esquema de empacotamento atômico da ordem de médio alcance em vidros metálicos multicomponentes⁶⁶, através do qual os vidros metálicos consistem de *clusters* com identidades específicas definidas pela composição e relativos tamanhos atômicos que podem se ligar através de “moléculas metálicas” que são quimicamente e topologicamente ligadas e são limitadas a diâmetros de *clusters* que não passam de nanoescala⁹⁹. Neste, a diferença para os demais modelos de *clusters*, está baseada no novo esquema de empacotamento de esferas: o EEC, seguindo uma configuração de estrutura cristalina FCC e HCP mantidas como unidades estruturais locais que podem preencher um espaço tridimensional.

Como pode ser visto na Fig. 2.11, a estrutura básica do *cluster* é caracterizada por um sítio central ocupado com um soluto centrado, α , envolvido por átomos de solvente, Ω que ocupam a primeira camada de coordenação, pelo qual é gerado um empacotamento dos *clusters* em forma de uma cela. Os *clusters* com α centrado não se superpõem e, portanto, não compartilham os sítios Ω . Os *clusters* formados possuem sítios octaédricos, β , e tetraédricos, γ , onde outros átomos podem preencher os espaços aumentando o empacotamento dos *clusters*. Os *clusters* adjacentes se sobrepõem nas camadas de coordenação e o compartilhamento de vértices é preferencial para minimizar as tensões internas.

A Fig. 2.12 mostra os empacotamentos eficientes de *cluster* proposto por Miracle, os quais estão presentes nos vidros metálicos. Nestes, as melhores razões de empacotamento são aquelas que produzem *clusters* com o átomo central totalmente envolvido pelos átomos vizinhos como pode ser visto na Fig. 2.12(a), isto é, com o máximo possível de contato entre os átomos de soluto e solvente¹⁰⁰. Na Fig. 2.12(b) estão representadas as estruturas de empacotamento eficiente, que correspondem às melhores combinações entre os tamanhos dos átomos de solutos (α) e de solvente (Ω), que podem ser calculados através da razão entre seus raios dados ($R^*_{\alpha} = r_{\alpha}/r_{\Omega}$).

A Tabela 2.3, mostra os valores de R^* e o número de coordenação para as estruturas mostradas na Fig. 2.12 (b) com dados obtidos da referência¹⁰¹.

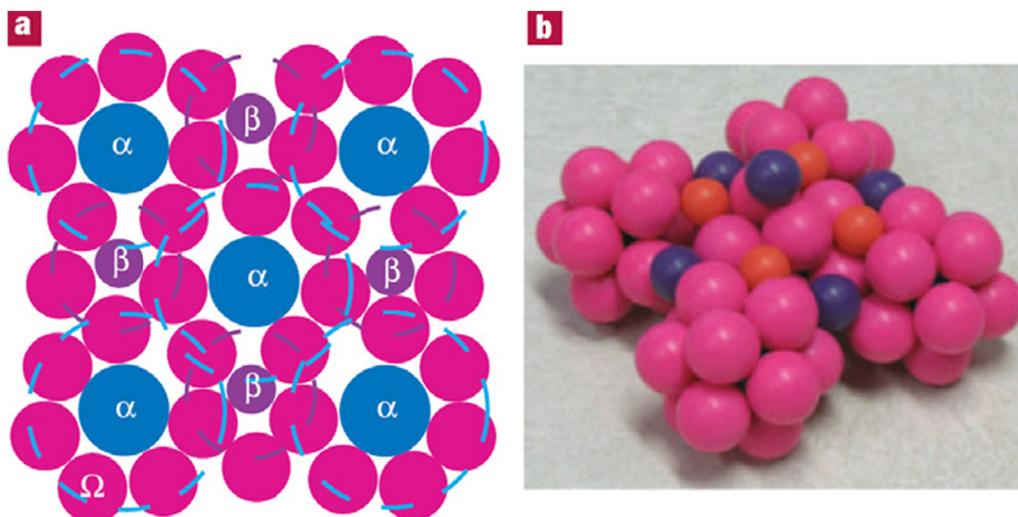


Figura 2.11: Modelo estrutural de Miracle: (a) com estrutura CFC de *clusters* de médio alcance com soluto centrado. (b) A estrutura 3D de um *cluster* do tipo $\langle 12,10,9 \rangle_{CFC}$ ⁶⁶.

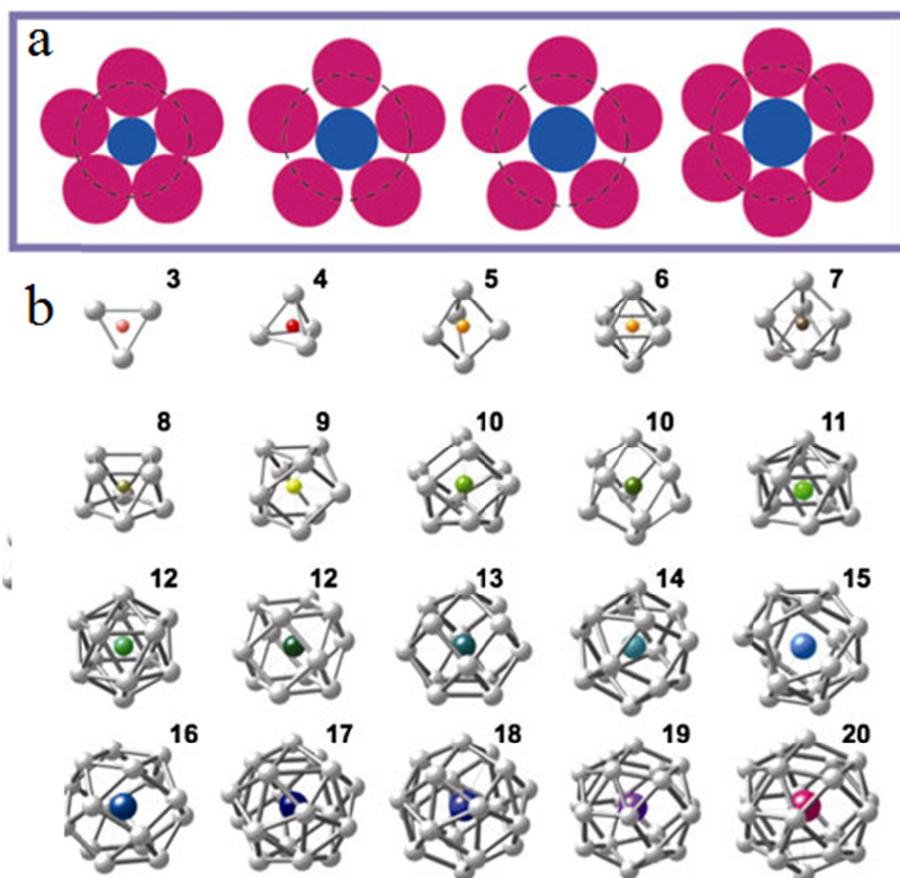


Figura 2.12: (a) Ordem de curto alcance e o empacotamento eficiente local para os vidros metálicos e em (b) o empacotamento eficiente de *clusters* com seus respectivos números de coordenação que variam de 3 a 20¹⁰².

Tabela 2.3: Tamanhos de raios R^* entre o soluto (Ω) e o solvente (α) e seus números de coordenação (NC) para o empacotamento eficiente de *clusters*.

NC	R^*	NC	R^*	NC	R^*
3	0.154	9	0.710	15	1.116
4	0.225	10	0.799	16	1.183
5	0.362	11	0.884	17	1.248
6	0.414	12	0.902	18	1.311
7	0.518	13	0.976	19	1.373
8	0.617	14	1.047	20	1.433

Em estudos mais recentes, as estruturas dos vidros metálicos estão sendo determinadas através de medidas experimentais^{81; 89; 103; 104}, por Dinâmica Molecular e Monte Carlo^{89; 90; 103}. Hirata e colaboradores⁵³, usaram a técnica de difração em escala de angstrom (ABED – *Angstrom-beam electron diffraction*), mostrada na Fig. 2.12, para caracterizar a estrutura dos materiais amorfos através de feixes de elétrons coerentes de $\sim 3,6 \text{ \AA}$, comparáveis ao tamanho de um *clusters* em vidro metálico. A técnica é a mesma que pode ser vista na Fig. 2.13 (a) a qual mostrou que a estrutura dos vidros metálicos é constituída de icosaedros geometricamente frustrados¹⁰⁵.

Tradicionalmente a distorção observada nos icosaedros tem sido atribuída a disparidade entre os elementos constituintes ou a flutuações cinéticas durante a formação do vidro, mas, recentemente Hirata e colaboradores¹⁰⁵, em estudos por meio da ABED e por simulação computacional em amostras de $Zr_{80}Pt_{20}$, mostram que todos os icosaedros encontrados, similar ao $\langle 0,0,12,0 \rangle$, são distorcidos e parcialmente compostos de simetria CFC, o que caracteriza uma estrutural local frustrada, como podem ser vistos nas Fig. 2.13 (b e c). A simetria CFC é energeticamente e geometricamente favorável ao arranjo icosaédrico distorcido e cada *cluster* possui distorções geométricas distintas que podem promover uma desordem de longo alcance com uma mistura de configurações geométricas compostas parcialmente de simetria icosaédrica e CFC como pode ser visto nas Fig. 2.14. Nesta mesma representação também é verificado o nível de distorção Fig. 2.14 (a), de energia Fig. 2.14 (b) e a função de distribuição de probabilidade em cada tipo de *cluster*. Este esquema de empacotamento de baixa simetria e com arranjo atômico denso, não é encontrado em estruturas cristalinas ou quasicristalinas.

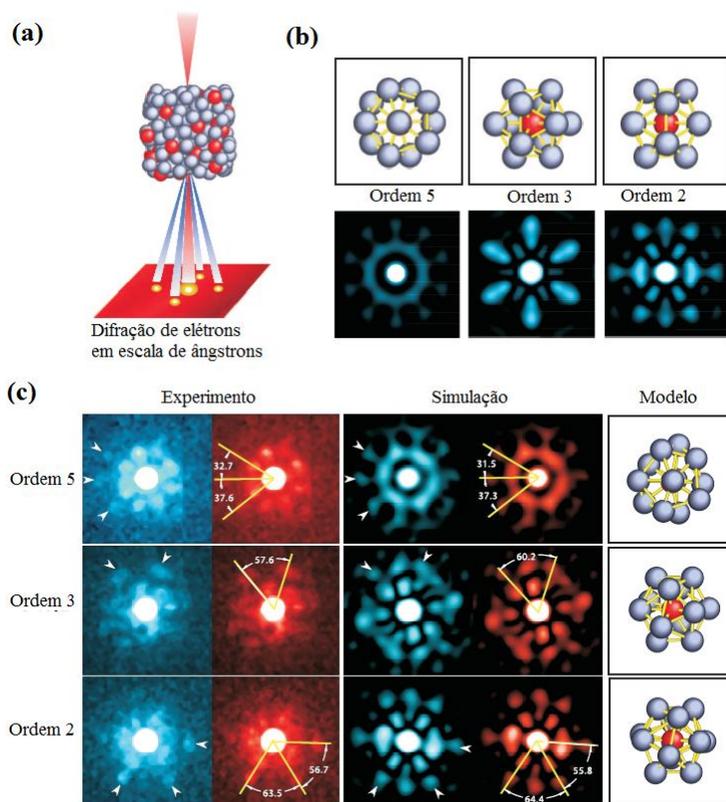


Figura 2.13: Caracterização da ordem icosaédrica em vidros metálicos feitas através da técnica por ABED. Em (a) é mostrado o procedimento experimental da técnica para um *cluster* de ordem icosaédrica em vidros metálicos realizados com feixes de elétrons de 0,36 nm de diâmetro. Em (b) a simulação de um icosaedro ideal e em (c) a comparação entre a simulação e os *clusters* icosaédricos do vidro metálico $Zr_{80}Pt_{20}$, contendo a informação dos ângulos do vetor de difração e as setas que indicam os *spots* da ordem icosaédrica¹⁰⁵.

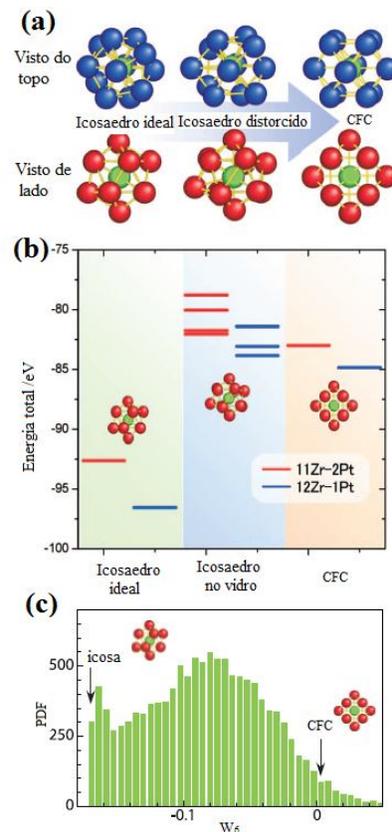


Figura 2.14: Cálculo das energias e análise de ordem orientacional em vidros metálicos. Em (a) a relação estrutural entre os *clusters* icosaédricos ideal, distorcido e com estrutura CFC. Em (b) A energia total calculada para os três *clusters* e (c) análise de ordem orientacional de 12.000 átomos obtidos com uma taxa de resfriamento de 10^{10} K/s com um histograma da função PDF mostrados com valores característicos de um icosaedro ideal e de uma CFC em função de \hat{W}^{105} .

2.6.4.1. Micromecanismos de Deformação em Vidros Metálicos

Antes de entrar em detalhes sobre a estrutura eletrônica dos vidros metálicos em particular do sistema Cu-Zr-Al, será feita uma breve discussão sobre os principais mecanismos de deformação em vidros metálicos, em especial em BMG, uma vez que, estes

mecanismos envolvem um rearranjo local de átomos que podem acomodar tensões de cisalhamento.

O primeiro ponto de vista sobre o mecanismo de fluxo plástico foi dado pelo modelo clássico de "volume livre", visto como uma série de saltos atômicos discretos no interior do vidro (Fig. 2.15(a)), em sítios onde o excesso de volume livre é grande, no qual ocorre um processo de difusão¹⁰⁶, em que a quantidade de volume livre necessário para que os átomos se movam em transformações de cisalhamento local parecem ser muito menores do que a quantidade de volume livre para a difusão¹⁰⁷. Um segundo tipo de deformação, desenvolvido por Argon¹⁰⁸ e, confirmada por estudos de simulação, se refere a uma zona de transformação de cisalhamento (STZ—*Shear transformation zone*). A STZ é essencialmente um arranjo local de átomos (*clusters*) que sofre uma distorção inelástica de uma configuração de energia relativamente baixa para uma segunda configuração de baixa energia, atravessando uma região ativada de alta energia e grande volume. Em contraste ao modelo do volume livre, onde ocorre o rearranjo atômico altamente localizado, a ativação de uma STZ envolve uma redistribuição sutil de muitos átomos ao longo de um volume difuso (Fig. 2.15b). Estes aglomerados compreendem a cerca de 100 átomos e são comumente observadas em simulações computacionais¹⁰⁹. A STZ que é ativada primeiramente entre os diferentes sítios em potencial, depende de mudanças energéticas, correlacionada com as disposições atômicas locais.

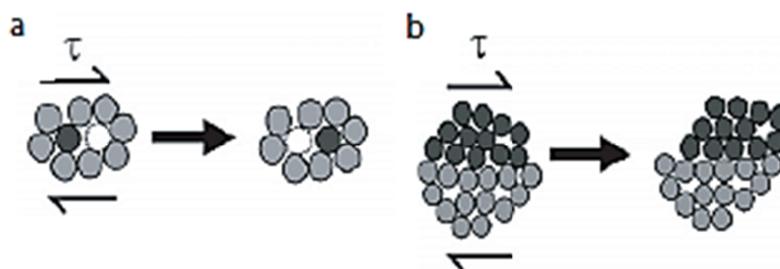


Figura 2.15: Esquemas bidimensionais dos mecanismos de deformação atômicos proposta para os metais amorfos. (a) salto atômico local - modelo de volume livre (b) zona de transformação de cisalhamento⁵.

Esta deformação macroscópica de vidros metálicos, por meio de operação das “STZ” ou “saltos atômicos” em espaços de volume livre, pode ocorrer de 2 formas: (1) não homogênea quando a temperatura é inferior a $0,5 T_g$ na qual a deformação é concentrada em algumas bandas de cisalhamento localizadas, muito finas, que se formam nos planos de tensão de cisalhamento em um ângulo de $\sim 45^\circ$ com o eixo de carga, sendo mecanicamente instáveis sob altas tensões e altas deformações e, conseqüentemente, levam a falha catastrófica e, (2) a

deformação homogênea em vidros metálicos ocorre em altas temperaturas maiores que $0,5 T_g$, e também no estado líquido super-resfriado. Esta deformação pode ser pensada como fluxo viscoso na qual a deformação plástica é distribuída continuamente, não necessariamente igual, entre diferentes elementos de volume dentro do material, no qual cada um contribui para a deformação. A temperatura de transição entre a deformação não homogênea e a homogênea pode ser entendida como uma transição frágil-dúctil, e é fortemente dependente da taxa de deformação aplicada³⁶.

Estudos mais recentes, através de simulação computacional, mostram a existência de planos que são formados entre os *clusters* e que podem explicar os mecanismos de microdeformação em vidros metálicos¹¹⁰, este tópico será abordado com maiores detalhes na próxima seção.

2.6.4.2. A Estrutura Eletrônica do Sistema Cu-Zr-Al em Vidros Metálicos

É bem conhecido que algumas ligações Al-LTM possuem uma natureza do tipo covalente, devido à forte interação dos elétrons *3d* dos LTM com os elétrons *sp* do Al^{111; 112}, o que provoca um encurtamento das ligações entre estes elementos e, o mesmo caso é visto para alguns vidros metálicos a base de Al-RE^{113; 114}.

Em 2007, Sheng e colaboradores¹¹⁵, usando difração de raios-X *in situ* e simulação computacional em um vidro metálico de $Ce_{55}Al_{45}$, mostraram uma significativa redução do volume com o aumento da pressão hidrostática, que quando descarregada formava uma histerese a cada novo ciclo carga-descarga. Eles atribuíram a origem desta transição poliamórfica, ao encurtamento das ligações Ce-Ce que acabam por provocar a delocalização do elétron *4f* do cério e a formação de uma nova blindagem da estrutura Ce-Ce, que foram confirmadas através de medidas experimentais^{116; 117}.

Com base nestas informações, o sistema Cu-Zr, tem recebido muita atenção por ser um sistema binário formador de BMG^{118 - 120}, e por possuir uma boa TFV sobre uma ampla faixa de composições que servem de protótipo para a categoria ETM-LTM e multicomponente. Neste sistema binário a distribuição de *clusters* $\langle 0,0,12,0 \rangle$ não ocorre de forma aleatória e tende a se conectar com outros *clusters* formando cadeias com simetria de quinta ordem e de ordem icosaédrica¹²¹.

A partir da descoberta do poliamorfismo e do encurtamento das ligações atômicas, principalmente provocadas em razão da presença do alumínio, medidas experimentais e

teóricas mostraram que uma pequena porcentagem de Al adicionada ao sistema Cu-Zr, intensifica significativamente a TFV dos vidros metálicos deste sistema, modificando obviamente suas propriedades, o que leva a uma discussão de como a estrutura da liga a base de Cu-Zr pode ser alterada pela adição do Al.

Estudos realizados por Cheng⁹⁰, com simulação computacional, mostram que a adição do Al aumenta significativamente a fração de coordenação poliedral $\langle 0,0,12,0 \rangle$ em torno do Cu e do Al, intensificando assim, a maior presença da simetria de ordem cinco e do tipo icosaédrica como pode ser observado na Fig. 2.16, que mostra a comparação entre os sistemas binário Cu-Zr Fig. 2.16 (a) e ternário Cu-Zr-Al Fig. 2.16 (b) e suas respectivas cadeias icosaédricas Fig. 2.16 (c) e Fig. 2.16 (d).

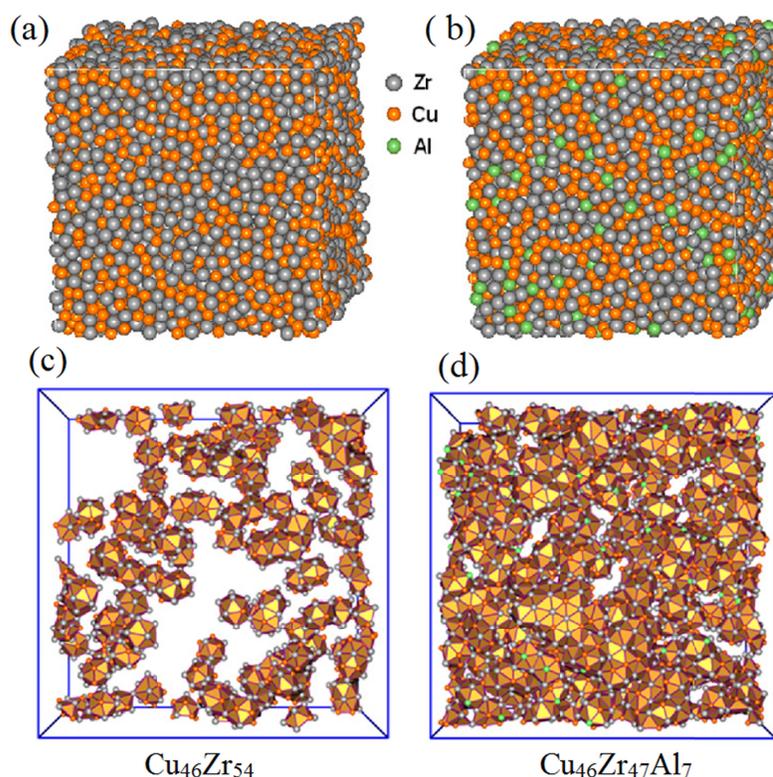


Figura 2.16: Configuração 3D das amostras de (a) $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$ (b) $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$ obtidas por simulação computacional. Visto através da parte superior da caixa, a presença da estrutura icosaédrica $\langle 0,0,12,0 \rangle$ é maior em (d) que em (c)⁸.

Como pode ser observado na Fig. 2.16, o sistema ternário possui maior possibilidade de formação de ordem estrutural de médio alcance, o que leva à formação de cadeias interconectadas, preferencialmente, por estruturas do tipo icosaédrica com simetria de quinta ordem. Estudos através de simulação computacional têm demonstrado duas origens para a apresentação deste efeito quando o Al é adicionado ao sistema Cu-Zr⁸.

A primeira é devido a hibridização *entre* o orbital eletrônico *sp* do Al e o do tipo *d* do Cu, uma vez que a ligação Al-Cu é ~ 5% mais curta que a soma de seus raios atômicos. Devido a limitação dos estados *d*, por átomo de Cu, que podem se delocalizar e hibridizar com o orbital *sp* do Al, um ambiente rico em Cu, torna-se importante para um encurtamento uniforme das ligações Al-Cu. A Fig. 2.17, mostra que a distribuição da densidade de carga em torno do Al ligado a átomos de Cu apresentam certo grau de polarização, em contraste à distribuição esférica em torno do Cu tendo como vizinho o Zr. Como resultado, o Al apresenta tamanho menor quando ligado ao Cu, mas exibe tamanho normal quando ligado ao átomo de Zr^{8;90}.

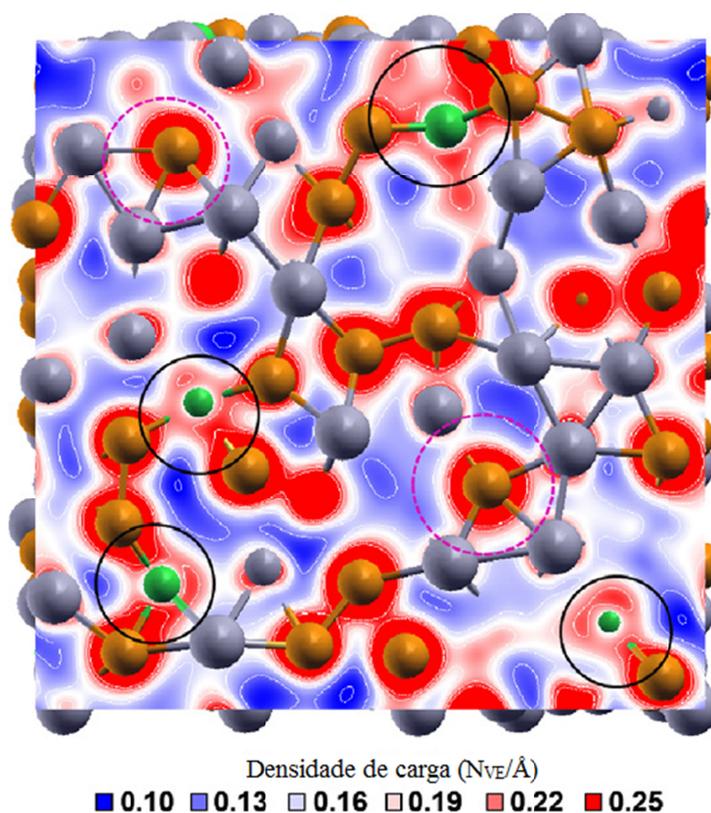


Figura 2.17: Distribuição de densidade de carga para a composição nominal $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$, mostrando que os círculos escuros representam distribuição de carga não usual para as ligações Cu-Al devido ao processo de hibridização se comparada às ligações Cu-Zr⁸.

O segundo, é a composição do efeito químico com o encurtamento da ligação Al-Cu que topologicamente favorece tanto o Cu quanto o Al centrado na configuração $\langle 0,0,12,0 \rangle$. A afinidade química torna mais estável os *clusters* do tipo icosaédrico, assim, os efeitos químico e topológico trabalham em conjunto e, efetivamente, intensificam o arranjo atômico de quinta

ordem diminuindo a energia do sistema, o que favorece a compactação atômica formada por Al centrado ou Cu centrado, como pode ser observado na Fig. 2.18⁹⁰.

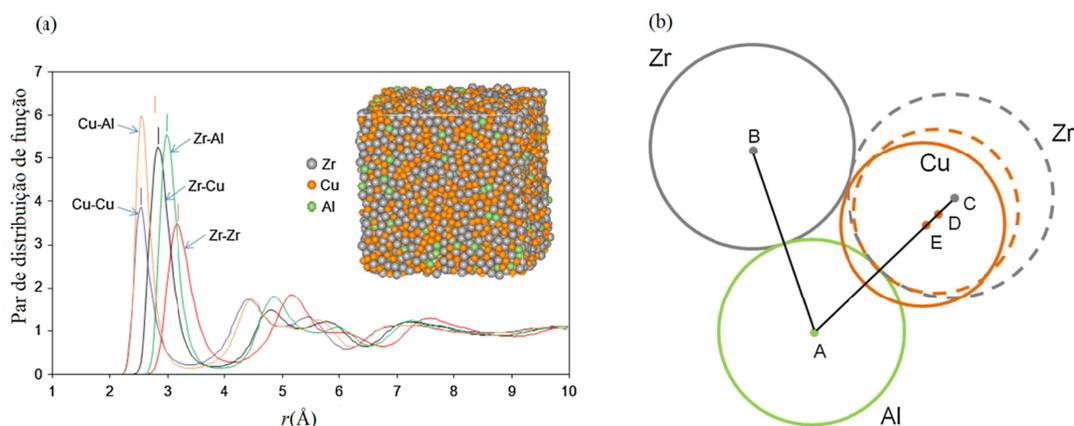


Figura 2.18: Em (a) pode ser visto o encurtamento dos pares de ligação indicados pelas barras verticais e um desvio que é provocado pelo encurtamento da ligação Cu-Al, este encurtamento é representado em (b), que mostra também que o encurtamento Cu-Al facilita quimicamente e topologicamente a estabilização do sistema formando uma *cluster* com Al centrado favorecendo a formação da estrutura icosaédrica⁹⁰.

Estudos realizados por Lekka e colaboradores¹²², mostram que as ligações do tipo σ dão um caráter covalente às interações em *clusters* do tipo Cu_7Zr_6 e Cu_9Zr_6 quando se adiciona uma pequena porcentagem de Al, o que explica o endurecimento e o aumento da TFV das ligas ternárias. A Fig. 2.19 mostra que quando os *clusters* de Cu_7Zr_6 e de Cu_9Zr_6 são compactados, eles se entrelaçam e se interpenetram, formando *superclusters* do tipo $\text{Cu}_{13}\text{Zr}_{10}$ com dois átomos centrais de Cu e Zr (Fig. 2.19 (a)), o Al substitucional, nesta estrutura, produz três diferentes combinações de átomos centrais nos *superclusters* – Al-Al em substituição aos átomos centrais (Fig. 2.19 (b)); Al-Cu quando o átomo de Zr é substituído (Fig. 2.19 (c)); Al-Zr em substituição ao átomo central de Cu (Fig. 2.19 (d)). A densidade de estados eletrônicos mostra que quando há interação de núcleos Zr-Zr, como visto nos destaques (i) das Fig. 2.19 (a-d), o átomo central de Al causa forte ligação covalente com o átomo central de Cu ou com vizinhos mais próximos de Cu e uma fortíssima interação nas ligações covalentes entre os átomos Al-Al, como pode ser visto nos destaques (i) das Fig. 2.19 (b-c). Os estados b são devido à interação entre núcleo-blindagem nos átomos de Cu com hibridização *dd*, porém, quando um dos átomos de Cu é substituído por um átomo de Al, estas ligações tornam-se covalentes através da hibridização dos orbitais *s* e *p_y* do Al com os elétrons *d* do Cu (destaques (ii) da Fig. 2.19). O estado c pode ser produzido pelas contribuições das ligações *dd* dos átomos de Cu, enquanto que a presença dos átomos de Al de um *cluster* resulta em ligações do tipo σ que são originadas pela hibridização dos orbitais

p_z do Al com os orbitais d_{xy} do Cu (destaques (iii) da Fig. 2.19) e, os estados d são atribuídos às interações entre os átomos de Zr.

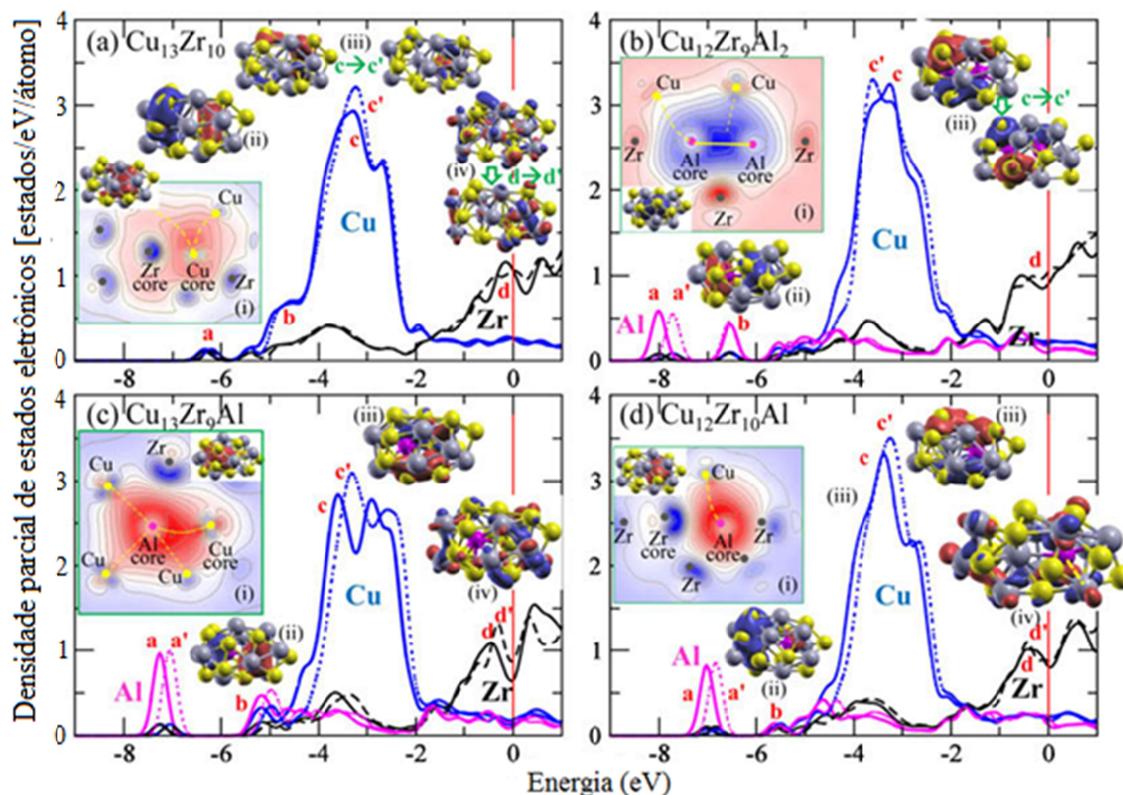


Figura 2.19: Densidade de estados parciais e a função de onda resultante da interpenetração de *clusters*: (a) $\text{Cu}_{13}\text{Zr}_{10}$; (b) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_9\text{Al}_2$; (c) $\text{Cu}_{13}\text{Zr}_9\text{Al}$ e (d) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{10}\text{Al}$. As linhas azul, preta e magenta representam respectivamente os átomos de Cu, Zr e Al. As linhas sólidas correspondem ao sistema em equilíbrio e as linhas tracejadas representam o sistema deformado e a linha vertical representa o nível de Fermi¹²².

O sistema exibe estabilidade quando deformado permitindo mudanças somente no estado c marcado pela transferência de carga entre os *clusters* com núcleo em Zr e os átomos que blindam o núcleo de Cu, vistos nos destaques (iii) da Fig. 2.19 (a). No caso do *supercluster* com dois átomos de Al no núcleo (Fig. 2.19 (b)) a carga é envolta pelo *cluster* Cu_9Zr_6 . Portanto a adição de Al diminui a energia do sistema apresentando forte ligação atômica entre os elementos Cu-Al e Al-Al.

Quando se aplica um teste de tração, a deformação afeta a existência dos *superclusters* que são forçados a reorganizar sua forma e orientação contribuindo assim para a sua acomodação sob solicitação mecânica. Uma representação deste processo é mostrada na Fig 2.20 para um *supercluster* de Cu-Zr, no qual os núcleos atômicos inicialmente aleatórios Fig 2.20 (a), se alinham na direção da deformação aplicada em 0,3% Fig 2.20 (b)

principalmente pelo movimento dos núcleos de Cu. Os *superclusters* se realinham via rearranjo da blindagem, como mostrados pelas setas nas Fig. 2.20 (c-d). Neste caso, as interações entre os núcleos dentro do *supercluster* são decisivos para sua rigidez e são distintas das interações da blindagem que são as mais fracas¹²³.

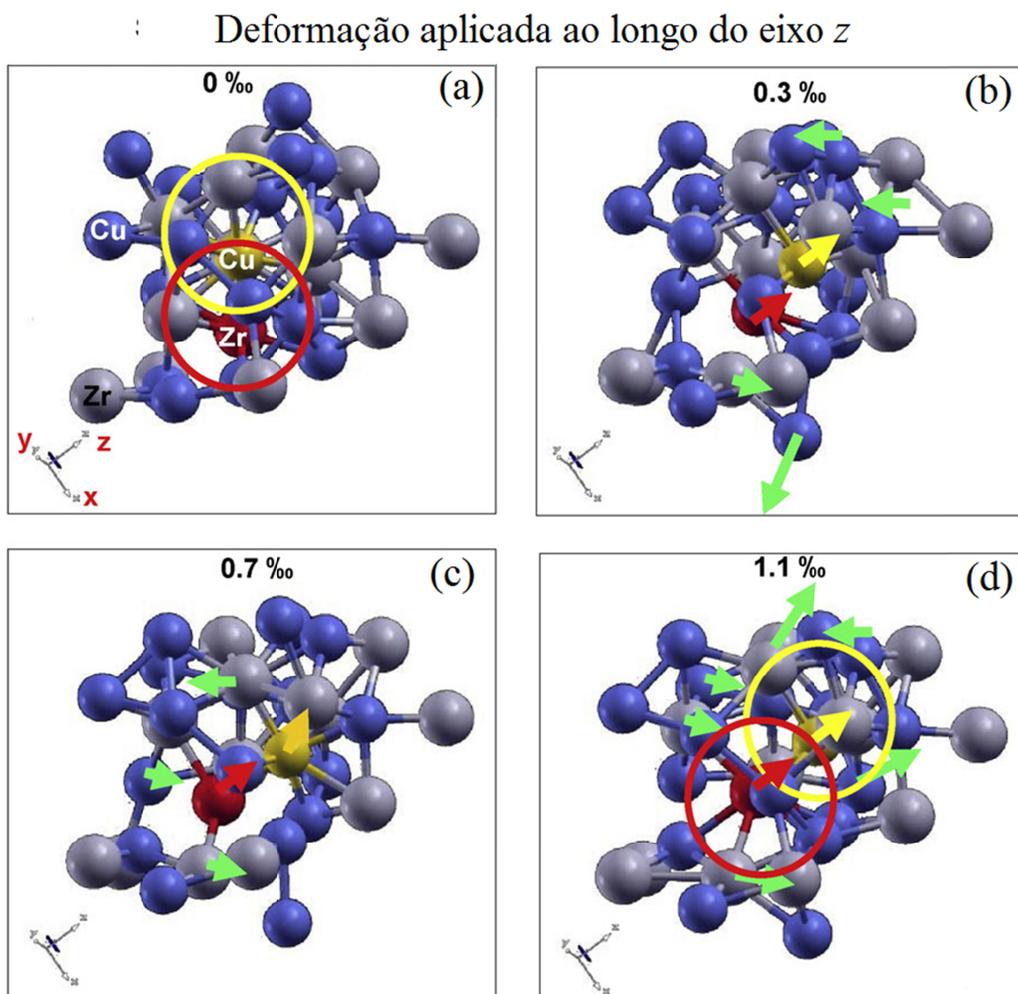


Figura 2.20: Sequência de uma simulação feita através de dinâmica molecular de uma liga $\text{Cu}_{65}\text{Al}_{45}$ sob teste de tração. Em (a) o *supercluster* composto de dois *clusters* icosaédricos que se interpenetram, em (b) há uma acomodação atômica, em (c) os núcleos se realinham e em (d) há uma recriação do *supercluster* ao longo do eixo de deformação¹²³.

Através de dados obtidos por simulação computacional, é demonstrado que, dentro do regime elástico, a acomodação dos *clusters* está ligada ao processo de acomodação, aniquilação e recriação de *clusters*, principalmente os do tipo icosaédrico¹²⁴. Quando se passa para o regime de deformação plástica estes mecanismos, em vidros metálicos, ocorrem através da ativação das STZ, que consistem de agrupamento de *clusters* que sob certa tensão, se reorganizam e recuperam sua forma via movimentos cooperativos. A macroscópica falta de

ductilidade dos vidros metálicos é atribuída a tensões extremamente localizadas dentro de finas bandas, de aproximadamente 10 nm, que são formadas quando as STZ percolam.

A existência desses *clusters*, a forma, a composição e os mecanismos de como eles se interconectam são decisivos para desvendar as propriedades mecânicas dos vidros metálicos em geral e, principalmente dos BMG. Neste cenário, o fator da adição de um novo elemento a uma liga, podem incluir a formação de microligas (*microalloys*) que alteram significativamente a TFV e a ductilidade de ligas de mesma família, pois as microligas estão relacionadas com a mudança na composição dos *clusters*, como pode ser visto na Fig. 2.21.

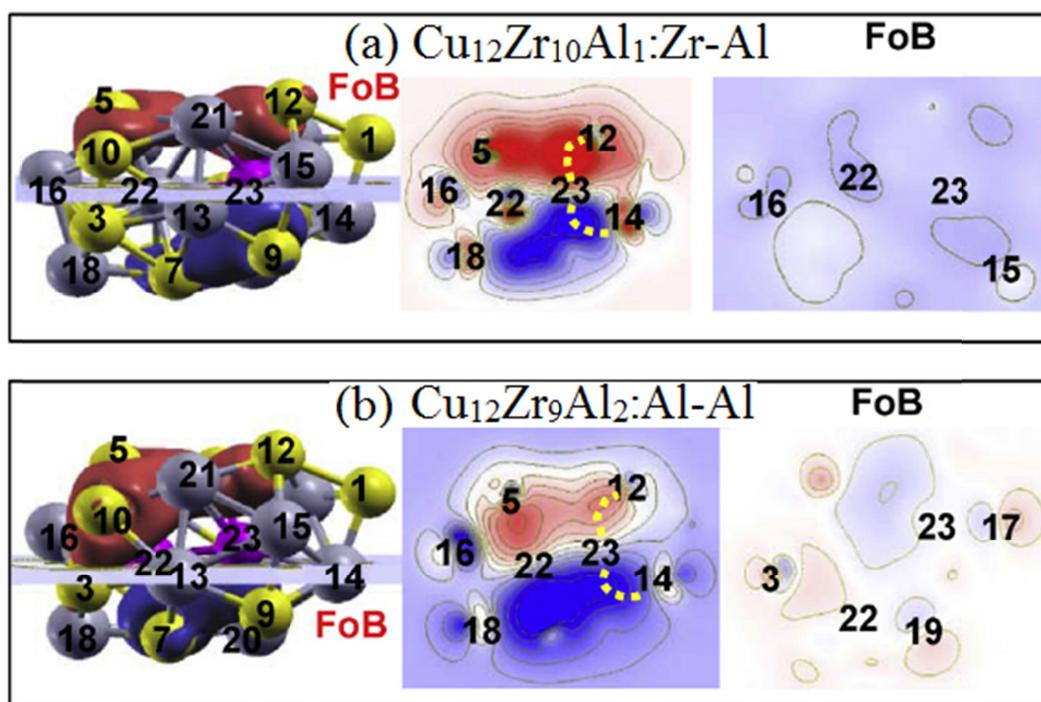


Figura 2.21: Funções de onda e seu contorno demonstrando a presença dos planos de ligações livres formados dentro de um *supercluster*, em (a) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{10}\text{Al}_1$ e em (b) $\text{Cu}_{12}\text{Zr}_9\text{Al}_2$, nos quais as esferas cinzas representam os átomos de Zr e as amarelas representam as de Cu^{123} .

Trabalhos recentes sugerem que as microligas estão relacionadas a elementos adequados que possuem na camada de valência, elétrons do tipo *s* ou *p*, que alteram significativamente as ligações dos átomos nos *clusters*. A diferença entre ligações mais fortes e as mais fracas, induzidas nas direções de *s* e de *p*, dão origem aos planos de ligações livres (FoB – *Free bond planes*) dentro dos *clusters* ou que se originam através de ligações *intercluster* mais fracas e mais fortes ou pela interpenetração de *clusters*, como pode ser ilustrado na Fig. 2.21^{110; 123}. Essa combinação de elementos resulta em uma espécie de

microliga formada por núcleos Zr-Al e Al-Al, dentro dos *clusters* que se interconectam e se interpenetram e formam os FoB entre elas.

Predizer quais são as composições dos *clusters* mais estáveis ainda é um desafio na pesquisa em vidros metálicos, embora, os átomos de alumínio permitam melhor empacotamento. Baseado em critérios termodinâmico, usando o digrama de fases e diferenciando as fases eutéticas das intermetálicas, e envolvendo os critérios topológico, eletrônico e cinético, Wang e colaboradores¹²⁵ baseados também na cinética de cristalização de um sistema binário Cu-Zr, estabeleceram os critérios de linha de *clusters*, que mostram os principais *clusters* que podem ser formados com empacotamento mais eficientes e estão dispostos na Fig. 2.22.

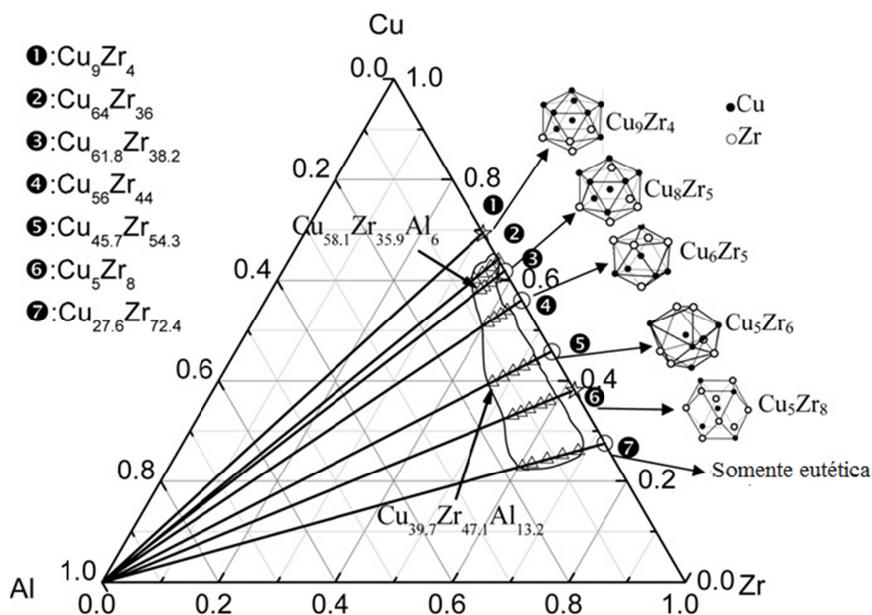


Figura 2.22: Sete composições de linhas eutéticas e de *cluster* do sistema binário e as suas composições formadoras de BMG estão dispostas no diagrama ternário do Sistema Cu-Zr-Al. Os círculos vazios representam os eutéticos do sistema Cu-Zr, os pentágonos representam as composições dos *clusters* e os retângulos a composição ternária¹²⁵.

3. A Espectroscopia Mecânica

A Espectroscopia Mecânica é uma técnica experimental empregada para medir os processos de relaxação anelástica. A técnica consiste na aplicação de energia em forma de ondas de tensão mecânica, de frequência ω , em um determinado sólido no qual é medida a fração de energia absorvida, como pode ser observado na Fig. 3.1. A energia absorvida ou atrito interno é uma resposta mecânica macroscópica originada a partir do nível microscópico devido a movimento de fônons, elétrons, átomos, moléculas e demais processos microscópicos. Desta forma, a Espectroscopia Mecânica pode ser definida como uma técnica de espectroscopia de absorção, a qual permite a obtenção simultânea do espectro anelástico característico do material (atrito interno e módulo de elasticidade) em função da frequência e da temperatura^{10; 11}.

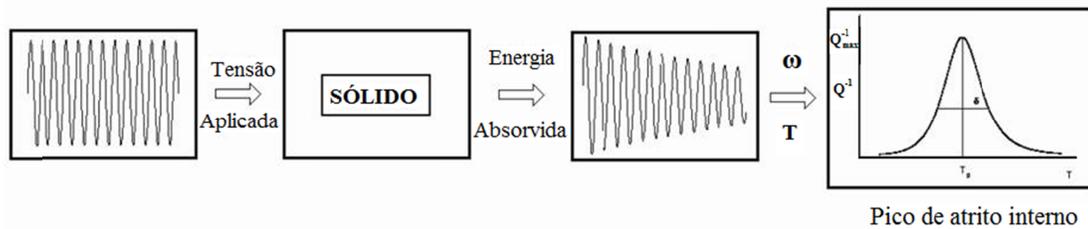


Figura 3.1: Esquema do conceito de espectroscopia mecânica¹¹.

Nos equipamentos utilizados neste trabalho, o atrito interno do material é determinado através da razão entre as amplitudes de oscilação durante certo intervalo de tempo, denominado de decremento logarítmico das oscilações livres do material e o módulo de elasticidade dinâmico pode ser determinado a partir da frequência de vibração do material¹⁰.

3.1. Comportamento Elástico de um Sólido

A base teórica da espectroscopia mecânica consiste na análise do comportamento anelástico sofrido pelos materiais. Inicialmente, o comportamento elástico ideal, descrito pela lei de Hooke, prevê a dependência entre a tensão mecânica (σ) aplicada ao sólido e a resposta observada através da deformação (ε) produzida, e pode ser escrita de forma simplificada pelas seguintes equações^{10; 11}:

$$\sigma = M\varepsilon \quad (3.1)$$

$$\varepsilon = J\sigma \quad (3.2)$$

onde M é o módulo de elasticidade (*stiffness*) e $J = M^{-1}$ é conhecido como módulo de flexibilidade (*compliance*) do material.

De uma forma geral, a lei de Hooke generalizada para um material anisotrópico, a tensão (σ) e a deformação (ε) podem ser reescritas na forma de tensores de segunda ordem e o módulo de rigidez (M) e a flexibilidade (J) do material são tensores de quarta ordem. Assim as Eq. 3.1 e 3.2 são escritas na forma tensorial como^{10;11}:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (3.4)$$

onde C_{ij} e S_{ij} são os tensores módulo de elasticidade (*stiffness*) e o módulo elástico de flexibilidade (*compliance*), respectivamente.

As Eq. 3.1 e 3.2 têm implícitas as três condições que definem o comportamentoanelástico ideal de um sólido:

- 1) A relação entre tensão e deformação é biunívoca.
- 2) A relação entre tensão e deformação é linear.
- 3) O equilíbrio é atingido instantaneamente.

Assim, a completa recuperação da condição inicial após a retirada da tensão aplicada, é uma característica do comportamento elástico ideal.

3.2. O Comportamento Anelástico de um Sólido

A Fig. 3.2 mostra que a lei de Hooke prevê que há uma relação biunívoca e linear entre tensão Fig. 3.2 (a) e a deformação Fig. 3.2 (b) e que o equilíbrio entre essas duas variáveis é atingido instantaneamente.

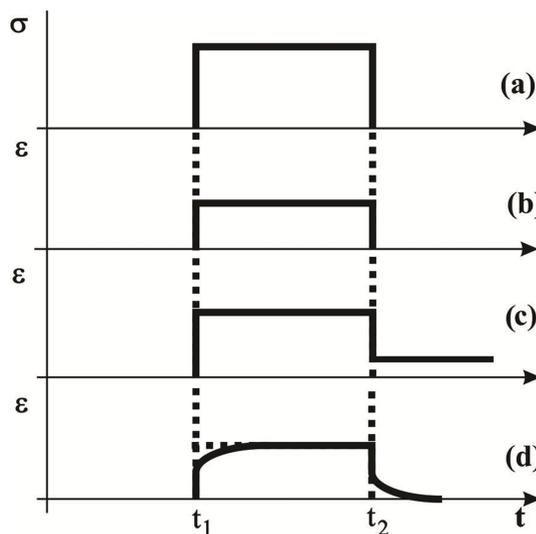


Figura 3.2: (a) Tensão constante σ aplicada entre os instantes t_1 e t_2 , (b) comportamento elástico ideal, (c) comportamento plástico e (d) comportamentoanelástico¹²⁶.

No entanto, quando apenas a condição de instantaneidade da resposta não é respeitada, diz-se que o material apresenta um comportamento denominado anelástico Fig. 3.2 (d). Nos sólidos anelásticos esta dependência temporal é devida a processos de relaxação de variáveis internas, e o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido é denominado tempo de relaxação. Assim, a anelasticidade é uma manifestação externa do acoplamento entre tensão e deformação por meio de variáveis internas. Se a variável externa é de origem mecânica (tensão ou deformação), o fenômeno é conhecido como relaxação anelástica^{10;11}.

3.3. O Atrito Interno

Aplicando-se uma tensão alternada em um sólido real, dentro do regime elástico, a deformação exibida pelo sólido também deve ser alternada e, estará defasada da tensão devido à dependência temporal para o alcance do equilíbrio. A diferença de fase (φ) entre a tensão e a deformação ocorre devido à transformação da energia vibracional em energia térmica por meio de processos internos. Deste modo, o atrito interno pode ser considerado uma manifestação macroscópica do comportamento anelástico. A Fig. 3.3, mostra o comportamento de um sólido quando submetido a uma tensão mecânica alternada, mostrando a diferença de fase (φ) entre a tensão e a deformação.

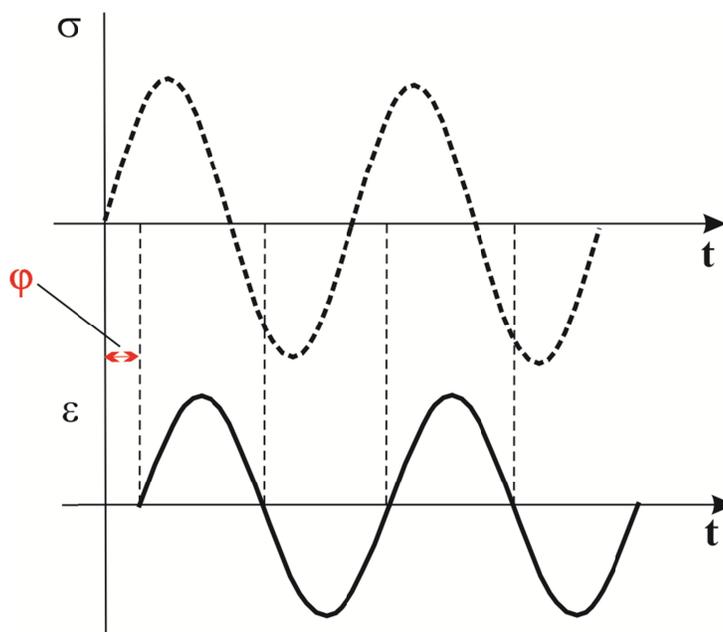


Figura 3.3: Comportamento anelástico de um sólido real quando submetido a uma tensão mecânica alternada¹²⁶.

Na presença de uma tensão mecânica periódica, a tensão aplicada ao material e a deformação sofrida por este, podem ser escritas em notação complexa:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (3.5)$$

onde σ_0 é a amplitude da tensão e ω é a frequência angular de oscilação ($\omega = 2\pi f$).

A condição de linearidade da relação tensão-deformação assegura que a deformação seja periódica com a mesma frequência, sendo expressa por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp[i(\omega t - \varphi)] \quad (3.6)$$

ε_0 é a amplitude da deformação e φ é o ângulo de defasagem da deformação em relação à tensão aplicada, denominado ângulo de perda.

Para o caso elástico $\varphi = 0$ e razão σ/ε é a rigidez do material. Para o caso anelástico, $\varphi \neq 0$ e a razão σ/ε é uma grandeza complexa denominada módulo de elasticidade complexo ($M^*(\omega)$) e pode ser escrito como:

$$M^*(\omega) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = |M|(\omega) \exp[i\varphi(\omega)] \quad (3.7)$$

onde $|M|(\omega)$ é o valor absoluto de M^* , denominado módulo de elasticidade dinâmico absoluto, descrito por:

$$|M|(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (3.8)$$

Deste modo, é conveniente introduzir outras duas funções respostas relacionadas a $|M|(\omega)$ e $\varphi(\omega)$ reescrevendo a Eq. 3.5 da seguinte maneira:

$$\varepsilon(t) = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \exp(i\omega t) \quad (3.9)$$

no qual ε_1 é a amplitude da componente ε em fase com a tensão e ε_2 é a amplitude da componente da deformação defasada de 90° com a tensão.

Dividindo a Eq. 3.5 pela Eq. 3.9, e lembrando-se da lei de Hooke, obtém-se:

$$M^*(\omega) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = M_1(\omega) + iM_2(\omega) \quad (3.10)$$

onde $M_1(\omega)$ e $M_2(\omega)$ são as partes real e imaginária de $M^*(\omega)$, sendo conhecidos como módulo de elasticidade armazenado e módulo de elasticidade de perda, respectivamente.

De forma análoga, o módulo de flexibilidade complexo ($J^*(\omega)$) pode ser obtido, de forma que:

$$J^*(\omega) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma(t)} = J_1(\omega) - iJ_2(\omega) \quad (3.11)$$

onde a parte real $J_1(\omega)$ e é conhecida como flexibilidade armazenada e a parte imaginária $J_2(\omega)$ é conhecida como flexibilidade de perda.

A Fig. 3.4 mostra uma representação vetorial no plano complexo de σ no qual é possível observar que:

$$\tan(\varphi) = \frac{M_2}{M_1} = \frac{J_2}{J_1} \quad (3.12)$$

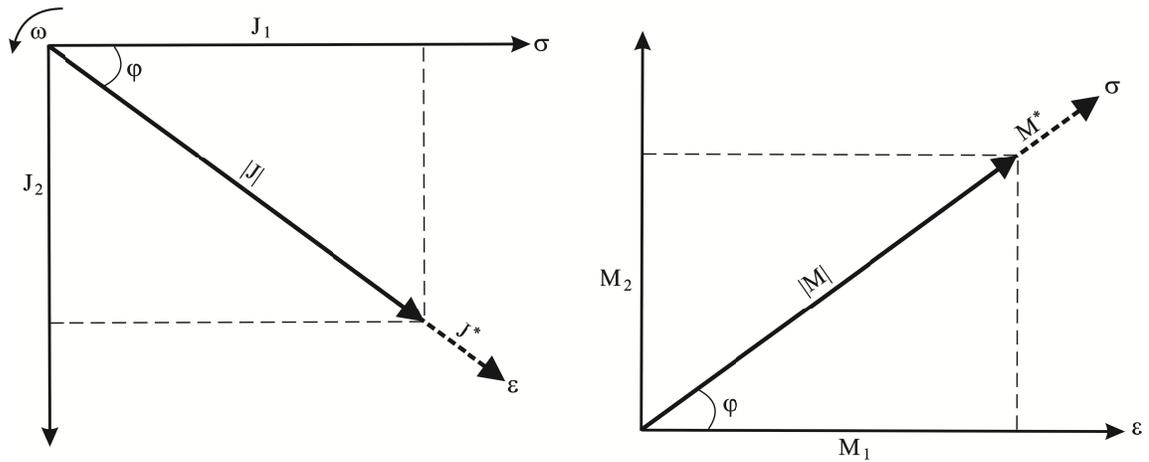


Figura 3.4: Relação de fase entre tensão, deformação, flexibilidade complexa e módulo de elasticidade complexo¹⁰.

O significado das quantidades $J_1(\omega)$ e $J_2(\omega)$ é obtido pelo cálculo das energias armazenada e dissipada por ciclo de vibração. A energia dissipada (ΔW) por unidade de volume em um ciclo completo é:

$$\Delta W = \oint \sigma d\varepsilon = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} dt = \pi J_2 \sigma_0^2 \quad (3.13)$$

E a energia armazenada (W) por unidade de volume é dada por:

$$W = \int_0^{\pi/2\omega} \sigma \frac{d\varepsilon}{dt} dt = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2 \quad (3.14)$$

A partir da razão entre as Eq. 3.13 e 3.14, a fração de energia dissipada por ciclo é obtida:

$$\frac{\Delta W}{W} = 2\pi \frac{J_2}{J_1} = 2\pi \tan(\varphi) \quad (3.15)$$

O atrito interno (Q^{-1}) exibido pelo material, que é a medida da absorção de energia mecânica pelo sólido, é definido como a tangente da diferença de fase entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo sólido. Deste modo, a partir da relação de fase descrita o atrito interno pode ser definido como^{10; 11}:

$$Q^{-1} = \tan(\varphi) = \frac{M_2}{M_1} \quad (3.16)$$

No caso de oscilações livres, a dissipação de energia fornecida pela Eq. 3.15 causa uma redução gradual da amplitude de oscilação, isto é, um amortecimento. Neste caso ΔW não representa mais uma energia fornecida de fora do sistema, mas a redução por ciclos da energia de oscilação. Neste contexto, ΔW e W são muito pequenos e, assim, pode-se afirmar que¹²⁶:

$$\frac{\Delta W}{W} \approx \ln\left(1 + \frac{\Delta W}{W}\right) = \ln\left(\frac{W_t}{W_{t+T}}\right) \quad (3.17)$$

onde W_t e W_{t+T} são as energias de oscilações em dois momentos separados por um ciclo T . A partir das equações 3.13 e 3.14, e para pequenos valores de φ a energia de oscilação (W) é proporcional ao quadrado da amplitude σ_0 , com isso:

$$\frac{\Delta W}{W} \approx \ln\left(1 + \frac{\Delta W}{W}\right) = 2\ln\left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{t+T}}\right) \quad (3.18)$$

Este logaritmo natural da razão de dois valores de amplitude num ciclo é classificado como decremento logarítmico (δ) da oscilação livre e está relacionado com o atrito interno, deste modo:

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{\Delta W}{W} = \pi Q^{-1} \quad (3.19)$$

Com isso, o atrito interno pode ser determinado pelo decremento logarítmico (δ) das oscilações livres.

Assim, a partir da determinação da absorção de energia mecânica em função da temperatura e da frequência, o espectro de relaxação anelástica do material pode ser obtido, caracterizando a técnica de espectroscopia mecânica.

3.4. Funções Respostas para o Sólido Anelástico Padrão

Um método alternativo para descrever o comportamento anelástico de um sólido é através de um modelo mecânico com elementos que formam a caracterização completa do sistema. O modelo mecânico que melhor descreve o comportamento anelástico é a

combinação dos modelos de Voight (amortecedor e mola em paralelo) e um outro modelo (por exemplo, o de Maxwell com o amortecedor e a mola em série). Na Fig. 3.5 são apresentados o modelo mecânico e o comportamento do sólido anelástico que mostra a evolução da flexibilidade em função do tempo¹⁰⁻¹².

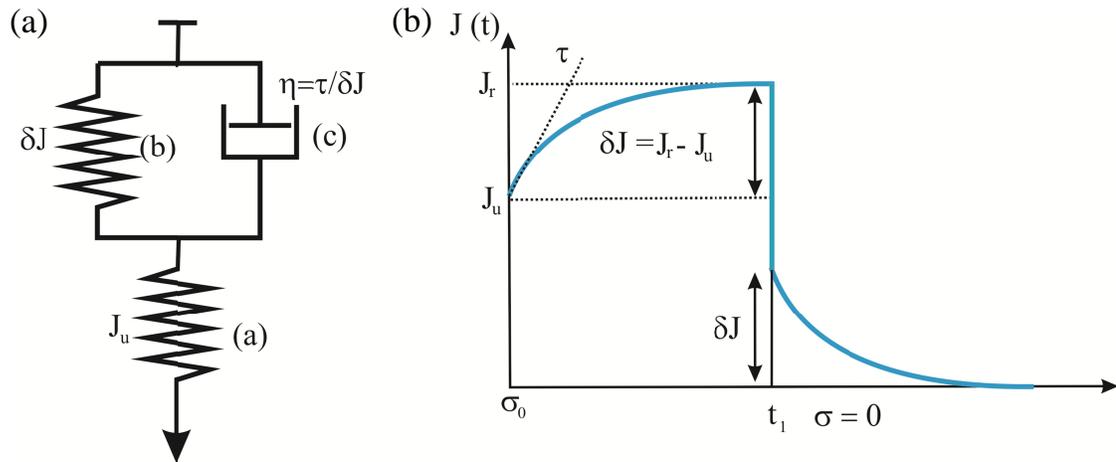


Figura 3.5: Em (a) um dos possíveis modelos de três parâmetros constituídos de uma unidade de Voigt combinado em série com uma mola e em (b) seus respectivos mecanismos representados em um ciclo de carga e descarga¹¹.

Após a aplicação de uma tensão em um tempo $t=0$ a mola (a) deforma imediatamente enquanto, devido ao amortecimento, a unidade de Voigt permanece não deformado e, após a passagem de tempo suficiente, a unidade Voigt flui até que toda a tensão seja transferida para a mola (b) então a tensão sobre o amortecedor se anula. O comportamento da fluência representa todas as características do material anelástico representados na Fig. 3.5 (b) por onde J_r é flexibilidade relaxada, J_u representa a flexibilidade não relaxada e δJ descreve a flexibilidade de relaxação. No modelo mecânico a mola com valor de flexibilidade constante em paralelo com o amortecedor de viscosidade $\eta = \frac{\tau}{\delta J}$, onde τ é o tempo de relaxação, é essencial para a recuperação da deformação anelástica.

Neste tipo de modelo, a combinação dos dois elementos pode ser descrita como $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ e $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ para elementos em série ou $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ e $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ para elementos em paralelo, com isso o modelo da Fig. 3.5 (a) tem-se:

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_b = \eta \dot{\varepsilon}_{an} + \frac{\varepsilon_{an}}{\delta J} \quad (3.20)$$

$$\sigma = \sigma_c = \frac{\varepsilon_{el}}{J_u} \quad (3.21)$$

igualando as equações acima e substituindo η e δJ e com $\varepsilon_{an} = \varepsilon - \varepsilon_{el}$, obtém-se:

$$(J_r - J_u)\sigma = \tau(\dot{\varepsilon} - \dot{\varepsilon}_{el}) + (\varepsilon - \varepsilon_{el}) \quad (3.22)$$

E finalmente obtém-se a equação para um sólido anelástico:

$$J_r\sigma + \tau J_u \dot{\sigma} = \varepsilon + \tau \dot{\varepsilon} \quad (3.23)$$

A partir da definição da tensão e deformação alternada, Eq. 3.5 e 3.9, e a Eq. 3.23 para um sólido anelástico, as seguintes relações para as flexibilidades relaxadas e não relaxadas podem ser obtidas em função das flexibilidades complexas armazenada J_l e de perda J_2 :

$$J_r = J_1 + \omega\tau J_2 \quad (3.24)$$

$$\omega\tau J_u = J_2 + \omega\tau J_1 \quad (3.25)$$

Assim, resolvendo-se J_l e J_2 , obtém-se:

$$J_r = J_1 + \omega\tau J_2 \quad (3.26)$$

$$\omega\tau J_u = J_2 + \omega\tau J_1 \quad (3.27)$$

onde ω é a frequência de oscilação e τ é o tempo de relaxação.

As Eq. 3.26 e 3.27 são conhecidas como equações de Debye e foram desenvolvidas para explicar os fenômenos de relaxação dielétrica. A partir disso, a Eq. (3.13) para o atrito interno em função da frequência é dada por:

$$Q^{-1} = \Delta \left[\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \quad (3.28)$$

sendo $\Delta = \delta J / J_u$ a intensidade da relaxação. O máximo valor de Q^{-1} é obtido pela condição de ressonância do sistema ($\omega\tau=1$).

Os tempos de relaxação estão relacionados com o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio através dos mecanismos internos que podem ser considerados termicamente ativados e que seguem uma relação do tipo Arrhenius.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.29)$$

onde τ é o tempo de relaxação, E é a energia de ativação do processo, k_B a constante de Boltzman e τ_0 a frequência de salto dos defeitos presentes. Deste modo pode-se obter o atrito interno em função da temperatura:

$$Q^{-1} = Q_{max}^{-1} \operatorname{sech} \left[\frac{E}{k_B T} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \right] \quad (3.30)$$

em que $Q_{max}^{-1} = \Delta/2$ para a condição de ressonância e T_p a temperatura onde Q^{-1} é máximo. Na Fig. 3.6 pode ser visto um pico de Debye para um único processo de relaxação mostrando as principais características: temperatura do pico T_p do tipo de interação presente, Q_{max}^{-1} proporcional à concentração de solutos presentes em solução sólida e, δ , a largura do pico que é inversamente proporcional à energia de ativação do processo de relaxação.

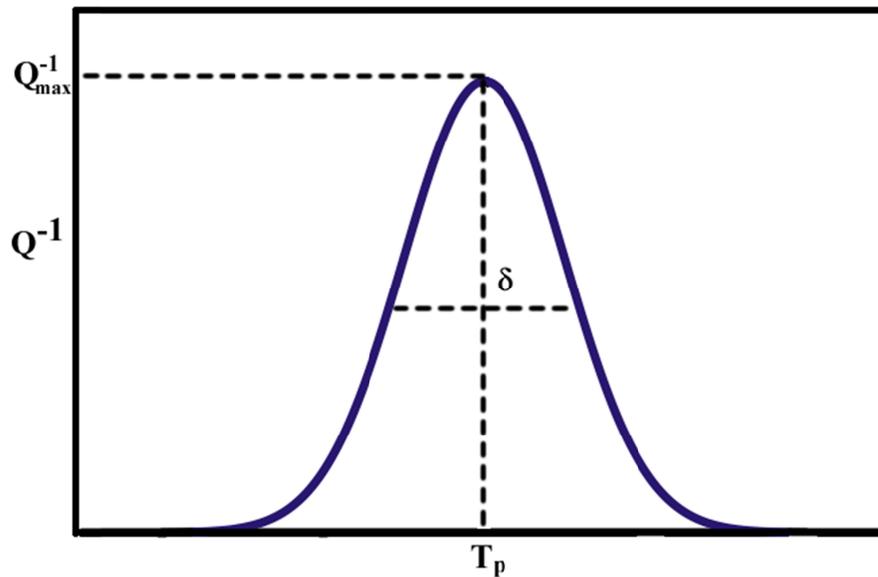


Figura 3.6: Pico de Debye para um único processo de relaxação mecânica¹⁰.

3.5. Método de propagação de ondas

Em métodos ressonantes com distribuição de inércia, a amostra é excitada em seu modo natural de vibração e a sua caracterização de amortecimento, geralmente é feita através de métodos de propagação de pulsos. Este método emprega um pulso ou um pacote de ondas cujo comprimento é pequeno se comparado o comprimento da amostra, por onde a onda se propaga. O pulso é gerado por um transdutor ligado a um dos lados da amostra. A velocidade do pulso pode ser determinada pelo tempo que a onda leva para atingir o outro lado da amostra ou pelo tempo de retorno ao ponto inicial, após sofrer uma reflexão no lado livre, enquanto que a atenuação do pulso pode ser determinado pelo decréscimo de sucessivas reflexões¹⁰.

O tipo de propagação que mais se analisa é o de ondas planas em um meio elástico. A direção de propagação é feita ao longo do eixo x , enquanto o deslocamento da partícula u pode ser na direção x (longitudinal) ou perpendicular (transversal). E neste caso pode ser expressa por uma equação de onda bidimensional¹⁰.

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = M \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (3.31)$$

onde ρ é a densidade do meio e M é o módulo apropriado.

Para um material anelástico se o movimento ocorre com uma frequência ω , M pode ser substituído pelo módulo complexo, neste caso a Eq. 3.31 pode ser reescrita como:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\rho \omega^2 u = M^* \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) \quad (3.32)$$

Considerando-se que a onda seja pequena em relação ao comprimento do material e pela definição da frequência, quanto maior o pulso maior quantidade de ondas presentes neste. A solução para a Eq. 3.32 pode ser dada por uma onda amortecida movendo-se na direção $+x$, dada por:

$$u = u_0 \exp(-\alpha x) \exp[i\omega \left[t - \left(\frac{x}{v} \right) \right]] \quad (3.33)$$

onde v representa a velocidade de onda, e α é chamada de atenuação, que é melhor descrita por:

$$U(x) = u_0 \exp(-\alpha x) \quad (3.34)$$

onde a atenuação, geralmente se expressa em Nepper/cm que equivale a 8,686 dB.

Substituindo a Eq.3.33 na Eq.3.32 obtém-se os parâmetros v e α . Para pequenos amortecimentos ($\varphi \ll 1$) podem-se escrever que $M^* = M_1(1 + i\varphi)$ e, deste modo:

$$v^2 = \frac{M_1}{\rho} \quad (3.35)$$

$$\alpha = \frac{\varphi \omega}{2v} = \frac{\pi \varphi}{\lambda}, \quad \varphi \ll 1 \quad (3.36)$$

onde o comprimento de onda $\lambda = v/f$. Deste modo, dois parâmetros observáveis α e v são medidos em um experimento de propagação de onda relacionando os valores das duas respostas primárias $M_1(\omega)$ e $\varphi(\omega)$ na frequência de propagação ω .

As relações entre as várias medidas de atrito interno podem ser dadas por¹⁰:

$$\varphi = \frac{\delta}{\pi} = Q^{-1} = \frac{\alpha \lambda}{\pi}, \quad \varphi \ll 1 \quad (3.37)$$

3.6. Atrito Interno em Vidros Metálicos

A variação no atrito interno tem sido atribuída à relaxação estrutural dos vidros metálicos no qual a redistribuição e a redução do volume livre dos BMG resultam em uma diminuição na mobilidade de átomos e *clusters* que estão posicionados de forma aleatória na estrutura da matriz amorfa. Uma das formas de definir uma unidade de relaxação estrutural é identificá-la como uma região com os átomos em torno de um sítio de volume livre, onde a mobilidade pode ser intensa. A relaxação estrutural devido à ativação térmica poderia levar

estes átomos a um local preferencial dentro das unidades de relaxação estrutural sendo denominados “átomos relaxores”. Além disso, estes átomos podem se mover de alguma forma sob a ação de algum tipo de tensão. E estes “átomos relaxores” são provavelmente os responsáveis diretos pela variação do atrito interno observado. Se a tensão aplicada (σ) for muito pequena, novas unidades estruturais não surgirão sob a ação de tal tensão. O efeito anelástico pode ser similar ao ordenamento de tensão induzida, por exemplo, o ordenamento Snoek em cristais. Porém, o movimento dos átomos de relaxação são diferentes dos de impureza entre átomos intersticiais, implicando que os átomos de relaxação são movidos sob a ação de tensão cisalhante¹²⁷.

Em geral^{10; 128}, a anelasticidade e a viscoelasticidade podem denotar o comportamento do material. Quando se aplica uma carga abrupta para um determinado material com uma tensão constante, uma resposta instantânea (elasticidade) e também uma resposta não elástica dependente do tempo pode ser mostrada. Se a resposta dependente do tempo é completamente recuperável sob a descarga e obedece a relação linear para tensão e deformação este, pode ser considerado como anelástico. No entanto, se a condição completa de recuperabilidade não aparecer, o comportamento em geral pode ser classificado como viscoelástico e a anelasticidade pode ser tratada como um caso especial de viscoelasticidade¹²⁹.

Sinning e colaboradores¹²⁸ tem proposto que a região de líquido super-resfriado no material amorfo pode ser considerada como uma substância viscoelástica e o modelo de Maxwell-Boltzman pode ser aplicado para descrever o comportamento do atrito interno do material na região de líquido super-resfriado dos BMG. No entanto, o termo viscoelástico em BMG é restrito às contribuições não elásticas. Assim, o atrito interno é a soma das componentes anelástica e viscoelástica^{130; 131}. Na região de líquido super-resfriado pode ser relacionado à viscosidade e dado por^{129; 132}:

$$Q_{liq}^{-1} = G_u / \omega \eta \quad (3.38)$$

onde G_u é o módulo não relaxado e ω é a frequência angular. O equilíbrio da viscosidade na região de líquido super-resfriado é expresso com a relação de Vogel-Funchel-Tammam (VFT), dada pela Eq. 2.11.

$$\eta(T) = \eta_o \cdot \exp\left(-\frac{D^* T_v}{T - T_v}\right) \quad (2.11)$$

substituindo este valor na Eq. 3.38, obtém-se:

$$Q_{liq}^{-1} = \frac{G_u}{\omega\eta_o \cdot \exp\left(-\frac{D^*T_v}{T-T_v}\right)} \quad (3.39)$$

Derivando a Eq. 3.39 em relação à temperatura, pode ser obtida a tendência da variação de Q^{-1} na região de líquido super-resfriado que pode ser expressa por:

$$Q_{liq}^{-1} = \frac{G_u D^* T_v}{\omega\eta_o (T - T_v)^2 \exp\left(-\frac{D^* T_v}{T - T_v}\right)} > 0 \quad (3.40)$$

A Eq. 3.33, indica que na região de líquido super-resfriado o atrito interno aumenta continuamente com a elevação da temperatura e, quando a cristalização ocorre o atrito interno poderá ser a soma de Q_{liq}^{-1} e Q_x^{-1} , onde Q_x^{-1} representa o atrito interno da fase cristalina do correspondente BMG. Q_x^{-1} usualmente tem a ordem de magnitude de 10^{-2} e 10^{-3} e se eleva lentamente com o aumento da temperatura. A expressão que envolve Q_{liq}^{-1} e Q_x^{-1} pode ser expressa como:

$$Q_{liq}^{-1} = \frac{(1 - X(T))G_u}{\omega\eta_o \exp\left(-\frac{D^* T_v}{T - T_v}\right) + X(T)Q_x^{-1}} > 0 \quad (3.41)$$

onde $X(T)$ é a fração cristalizada. Desta forma o aumento da fração cristalina $X(T)$ pode bloquear o aumento do atrito interno com a elevação da temperatura em subsequentes aquecimentos.

Para o caso mais geral, Khonik^{133 - 135} propôs que o atrito interno em vidros metálicos possui dois constituintes a perda Q_{sr}^{-1} devido à relaxação estrutural e a perda Q_{rel}^{-1} causada por rearranjos termoativados, devido ao gradiente de temperatura no interior da amostra, que faz com que a estrutura amorfa relaxe. Desta maneira, o atrito interno obtido durante a primeira corrida de aquecimento e, após um pré-aquecimento pode ser dado por:

$$Q_{sr}^{-1}(T, t) = Q^{-1}(T, t) - Q_{rel}^{-1}(T) \quad (3.42)$$

Representados na Fig. 3.7 há dois mecanismos que podem estar associados ao Q_{sr}^{-1} . A) rearranjos atômicos reversíveis, em que uma transição reversível ocorre entre dois níveis dos centros de relaxação com baixa ou nenhuma assimetria (Δ) do potencial, como pode ser visto na Fig 3.7(a), os quais sob tensão alternada, resulta em comportamento anelástico e define o atrito interno como sendo proporcional à concentração dos centros de relaxação (*clusters*, volume livre). Assim, o Q_{sr}^{-1} é determinado pelo grau de relaxação estrutural. B) rearranjos atômicos irreversíveis que ocorrem somente uma vez nos centros de relaxação com larga assimetria do potencial, visto na Fig. 3.7(b). Um conjunto de rearranjos sob um campo de

tensão alternado resulta em atrito interno viscoplástico de acordo com o modelo reológico mostrado na Fig. 3.7(b). Assim, o atrito interno é proporcional à taxa de decréscimo da concentração dos centros de relaxação.

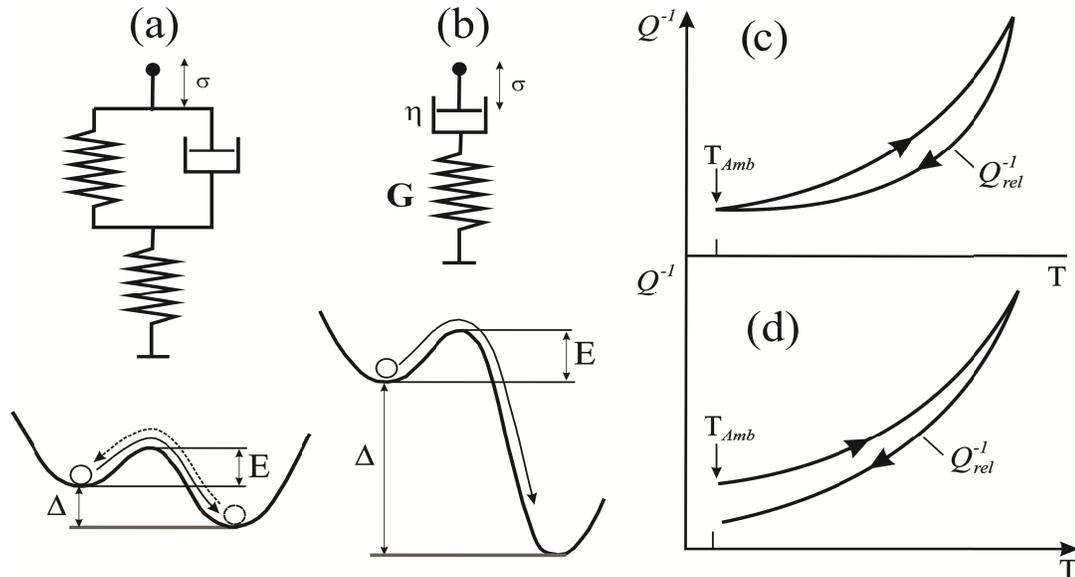


Figura 3.7: Possíveis mecanismos de relaxação estrutural em vidros metálicos com dois níveis de assimetria Δ . (a) Com baixa ou nenhuma assimetria das perdas anelásticas, de acordo com o modelo anelástico padrão e (b) com larga assimetria, no qual os rearranjos atômicos ocorrem uma única vez, resultando em perdas viscoelásticas descritas pelo modelo de Maxwell, onde E representa a ativação de energia dos rearranjos atômicos. Em (c) é mostrada a ocorrência do mecanismo de relaxação do tipo B e em (d) ocorrem simultaneamente os mecanismos de relaxação dos tipos A e B ou somente o mecanismo de relaxação do tipo A¹³³.

Obviamente estes mecanismos estão operando em um vidro metálico e suas contribuições são esperadas como sendo dependentes da frequência. A Fig. 3.7(c) mostra que para $T < T_x$, no caso em que apenas a presença do mecanismo B é visualizada, o ciclo de aquecimento-resfriamento será fechado, devido à taxa de relaxação estrutural ser extremamente baixa. Em caso contrário, serão apresentados os mecanismos A e B, como mostrado na Fig. 3.7(d) ou somente o primeiro deles estará presente, uma vez que, a diferença entre os níveis de atrito interno, antes e depois do aquecimento, refletem as mudanças dos centros de relaxação como resultado do tratamento térmico.

É geralmente conhecido que a relaxação estrutural em vidros metálicos, quando são pré-aquecidos em amostras a partir da condição como recebida, é predominantemente composta de fenômenos reversíveis e irreversíveis. Conseqüentemente, deve-se esperar que, o atrito interno de amostras como recebida seja principalmente viscoplástico, pelo menos, se as

frequências forem baixas o suficiente. Perdas anelásticas podem ser observadas principalmente sob aquecimento ou em altas frequências¹³³.

O primeiro modelo quantitativo de atrito interno viscoplástico devido à relaxação estrutural, não apenas para o caso particular da região de líquido super-resfriado, pode levar em conta todos os centros de relaxação, N_0 do sistema de vidros metálicos e o atrito interno poder ser designado pela expressão:

$$Q_{sr}^{-1} = \frac{G}{\eta\omega} \quad (3.43)$$

onde G é o módulo de cisalhamento não relaxado, ω é a frequência angular e η é a viscosidade dependente da relação tempo/temperatura. Sob um ciclo de aquecimento:

$$\eta^{-1}(T) = N_0(E_0(T))\Omega CA\dot{T} \quad (3.44)$$

onde \dot{T} é a taxa de aquecimento, $A = \text{const} \approx 3.1 \cdot 10^{-3}$ eV/K, N_0 é a concentração dos centros de relaxação por unidade de energia de ativação e Ω é a unidade de um centro de relaxação estrutural, C é um parâmetro que leva em conta a orientação da influência da tensão externa aplicada sobre as estruturas (tensor). N_0 é dependente da temperatura via dependência das características da energia E_0 com a temperatura, que é determinada pela energia correspondente à taxa máxima de energia dos centros de relaxação. É possível observar que Q_{sr}^{-1} aumenta com a taxa de aquecimento e diminui com a frequência aplicada.

3.7. Atrito Interno Abaixo da Temperatura Ambiente

Dados da literatura apontam que em baixas temperaturas os picos de relaxação anelástica podem ocorrer de duas maneiras, após a absorção de hidrogênio ou após a amostra passar por processos de deformação plástica, no qual o pico principal é amplo, e pode ser composto por múltiplos picos que se apresentam em torno de 200 K a 300 K e um pico secundário que se forma em torno de 100 K¹². O pico provocado pela deformação pode variar conforme a laminação a frio aplicada ou pode variar com a amplitude de deformação como pode ser visto na Fig. 3.8^{133; 136}. No entanto, estudos feitos por Fukuhara e colaboradores, realizados em amostras de $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$, mostram que há uma anomalia do atrito interno na faixa do pico mais intenso¹³⁷, mesmo sem a amostra ter passado por qualquer tipo de deformação a frio. O mesmo fato foi observado por Bakai utilizando medidas ultrassônicas¹³⁸. Obviamente que a origem desta deformação, induzida pela tensão mecânica aplicada, deve estar nas modificações estruturais locais produzidas nas bandas de cisalhamento que exercem a deformação plástica que é altamente localizada em vidros metálicos a baixas

temperaturas^{139; 140}. Um entendimento microscópico destes processos de relaxação tem sido discutido em termos de volume livre, *policlusters* ou conceito de deslocamento. Mais recentemente esta deformação pode estar relacionada à interpenetração de *clusters* que pode causar um tipo de plano entre as ligações interatômicas mais fortes e mais fracas dentro dos *clusters* que se entrelaçam¹¹⁰.

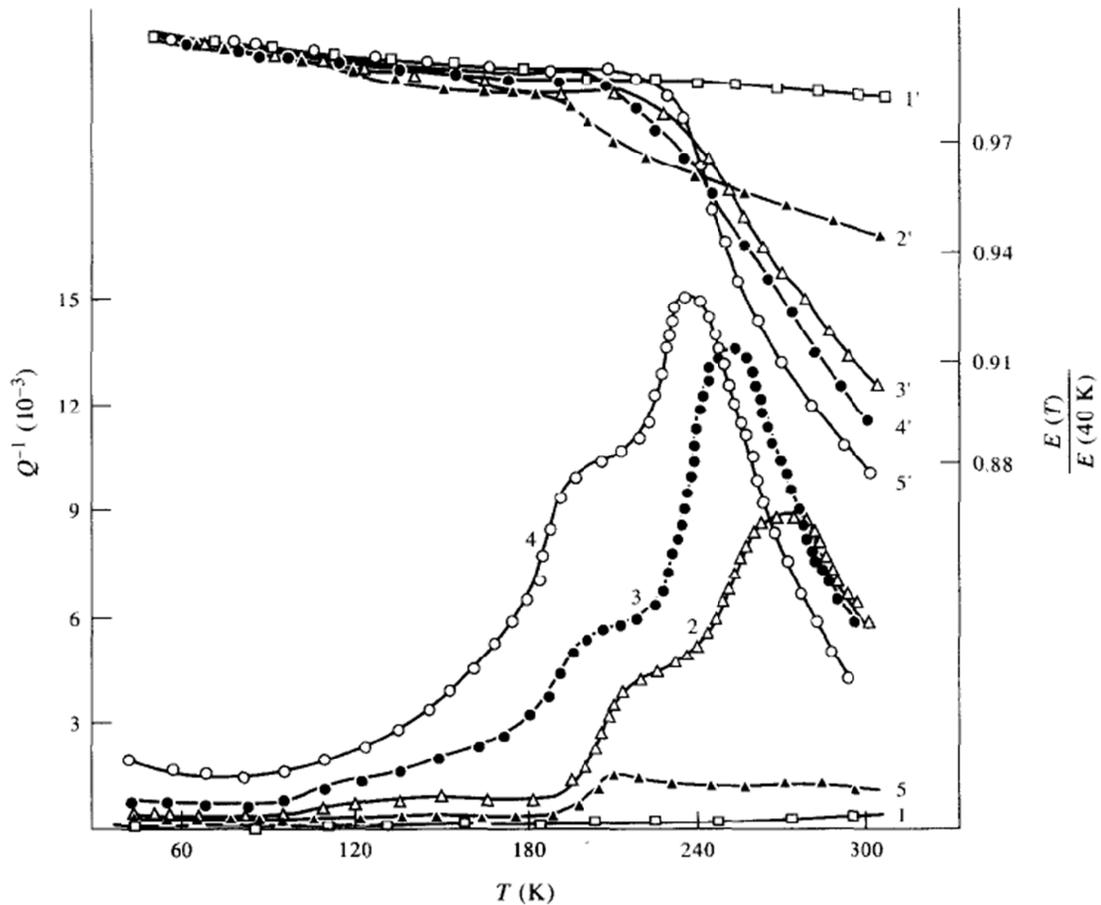


Figura 3.8: Atrito interno (1-5) em baixas temperaturas em ligas amorfas de $\text{Ni}_{60}\text{N}_{40}$ e com o módulo elástico normalizado (1'-5') obtidos com uma frequência de 300Hz. Na condição como recebida (1-1'), após passar por 3% de deformação a frio (2-2') em medidas subsequentes com a mesma deformação (2-2'), (3-3') e (4-4') e após uma deformação a frio aplicada de 12% (5-5')¹³⁶.

3.8. Atrito Interno Acima da Temperatura Ambiente

Em vidros metálicos os mecanismos de relaxação estão relacionados a uma faixa de temperatura dependentes da frequência aplicada. As pesquisas que envolvem os vidros metálicos geralmente são relacionadas à formação de líquido super-resfriado^{66; 141}. Primeiramente, como foi observado por Johari e colaboradores¹⁴², os vidros e a formação do líquido super-resfriado possuem dois principais mecanismos de relaxação: o primário (α) e o secundário (β). A relaxação do tipo α envolve uma larga escala de rearranjos de átomos sendo a responsável pela temperatura de transição, ou seja, dá início a vitrificação do material, e seu entendimento, ainda representa um dos principais desafios na física de vidros^{141; 143}.

Medidas realizadas por analisadores dinâmico mecânico (DMA) são comumente usadas para determinar os mecanismos de relaxação que ocorrem em vidros metálicos acima da temperatura ambiente, uma vez que, este é um método que possui alta sensibilidade em detectar rearranjos atômicos associados a defeitos em sólidos. Através de medidas realizadas por DMA, é possível obter o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E''), onde o atrito interno é dado por⁹:

$$\tan \varphi = \frac{E''}{E'} \quad (3.45)$$

Um típico exemplo dos espectros obtidos através de medidas de DMA pode ser visto na Fig 3.9 para uma liga de $\text{La}_{62}\text{Al}_{14}(\text{Cu}_{4.5/5.5}\text{Ag}_{1/5.5})_{14}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ ¹⁴⁴. A Fig. 3.9 (a) mostra a dependência de E' e E'' e do atrito interno ($\tan \varphi$) com a temperatura para uma única frequência $f=1$ Hz, realizada com uma taxa de 3 K/min. Em temperatura ambiente, o módulo de armazenamento é de 23 GPa. Um rápido decréscimo de E' é observado, associado com o aumento de E'' em uma dada temperatura, $T_{\alpha 1}$, que corresponde ao início da relaxação do tipo α . O valor máximo de E'' aparece em uma temperatura de T_{α} (~430 K), que é geralmente referente à relaxação do tipo α e está associada com a dinâmica do processo de transição vítrea¹⁴⁴. O atrito interno indica a máxima energia amortecida na faixa de temperatura onde a liga se encontra completamente dentro na região de líquido super-resfriado antes de ocorrer o processo de cristalização. A Fig 3.9(b), mostra a dependência da frequência da relaxação primária, α , que ocorrem em altas temperaturas e da secundária, β , que ocorre em temperaturas menores. A ideia geral, é de que a relaxação do tipo β seja reversível e esteja relacionada a rearranjos atômicos locais¹⁴⁴.

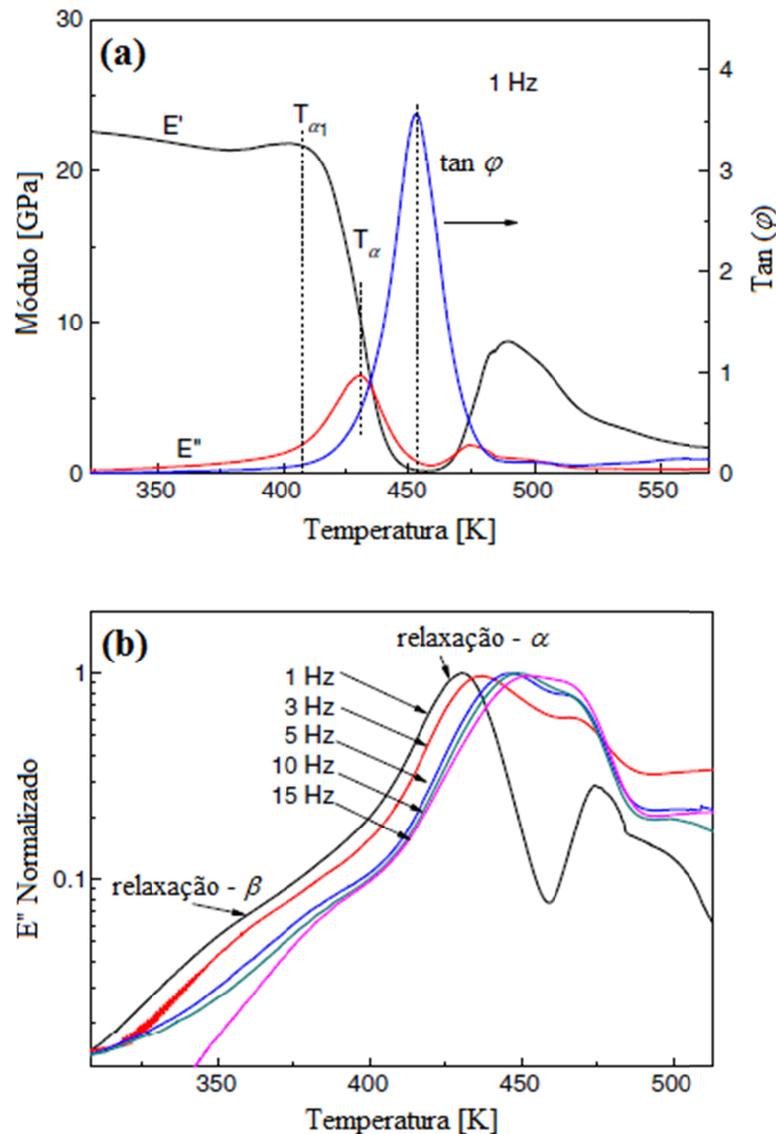


Figura 3.9: Em (a) módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e atrito interno ($\tan \varphi$) para a liga $\text{La}_{62}\text{Al}_{14}(\text{Cu}_{4.5/5.5}\text{Ag}_{1/5.5})_{14}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ em função da temperatura, com uma taxa de aquecimento de 3 K/min, frequência de 1 Hz e deformação de 0,01%. Em (b) a dependência da relaxação primária, α , e da relaxação secundária, β com a frequência¹⁴⁴.

Observando-se a figura 3.9(b), a relaxação do tipo β tende a diminuir ou se aproximar da relaxação do tipo α com o aumento da frequência e, segundo estudos realizados por Yu e colaboradores¹⁴⁵ a relaxação do tipo β é susceptível à concentração de elementos que são adicionados em uma liga e ela pode ocorrer em forma de pico, com excesso de *wing* e com um pico bastante alargado (*broad hump*)¹⁴¹.

O mecanismo fundamental da relaxação do tipo β foi proposto originalmente por Johari¹⁴² para indicar locais de difusão em regiões isoladas fracamente empacotadas. A estas regiões foram referidas como “ilhas de mobilidade” ou “defeitos” em uma estrutura vítrea mecanicamente rígida. No entanto, uma teoria de transição de primeira ordem aleatória prediz que a relaxação do tipo β é governada por uma ramificação de *clusters*, que pode estar organizada em forma de cadeia ou do tipo quadrupolar, enquanto que, a relaxação do tipo α ocorre através de eventos ativados envolvendo regiões compactas¹⁴⁶. Em medidas ultrassônicas estes mecanismos também estão presentes, mas a relaxação do tipo β se aproxima da relaxação do tipo α ^{96; 147}.

Usualmente, em vidros metálicos a transição vítrea ocorre após a temperatura de cristalização, mas existem duas condições em que a cristalização pode ocorrer antes de atingir a temperatura de cristalização^{96; 147}: a primeira através de perturbação por algum campo periódico externo que pode acelerar ou promover a cristalização abaixo da T_g e, a segunda que ocorre em alguns vidros metálicos, menos estáveis, onde a temperatura de transição não pode ser detectada antes da cristalização por medidas de DSC convencionais, o que implica que a cristalização ocorre antes da T_g sob certa taxa de aquecimento. Ambas as condições são consideradas correlacionadas com a transição β . Um exemplo dessa situação, é a cristalização de uma liga a base de Pd que foi mantida sob medida ultrassônica a 10 K abaixo da T_g , realizada por Ichtsubo e colaboradores⁹⁶. Os autores atribuíram o processo de cristalização à acumulação de saltos atômicos associado à relaxação do tipo β que são mecanismos ressonantes com as vibrações supersônicas, o que eventualmente leva a cristalização. Outra importante conclusão foi a de que os vidros metálicos são mecanicamente não homogêneos em nanoescala e a relaxação do tipo β pode estar relacionada a isso. Ichtsubo¹⁴⁷ propôs que a relaxação do tipo β também é um dos responsáveis pela cristalização antes de se atingir a T_g em vidros metálicos menos estáveis.

4. Materiais e Métodos

Nesta seção, são apresentadas a metodologia de preparação, as técnicas utilizadas para caracterizar as ligas amorfas do sistema Cu-Zr-Al, bem como o critério de escolha da composição das ligas.

4.1. A Escolha das Ligas do Sistema Cu-Zr-Al

A Fig. 4.1, apresenta o mapa de metaestabilidade para o sistema ternário Cu-Zr-Al, o qual foi obtido com informações referentes à sinergia do valor do critério de instabilidade topológico multiplicado pelo valor médio da eletronegatividade $\lambda_{min} \cdot \Delta \bar{e}$, este parâmetro classifica as amostras de acordo com sua resistência à cristalização.

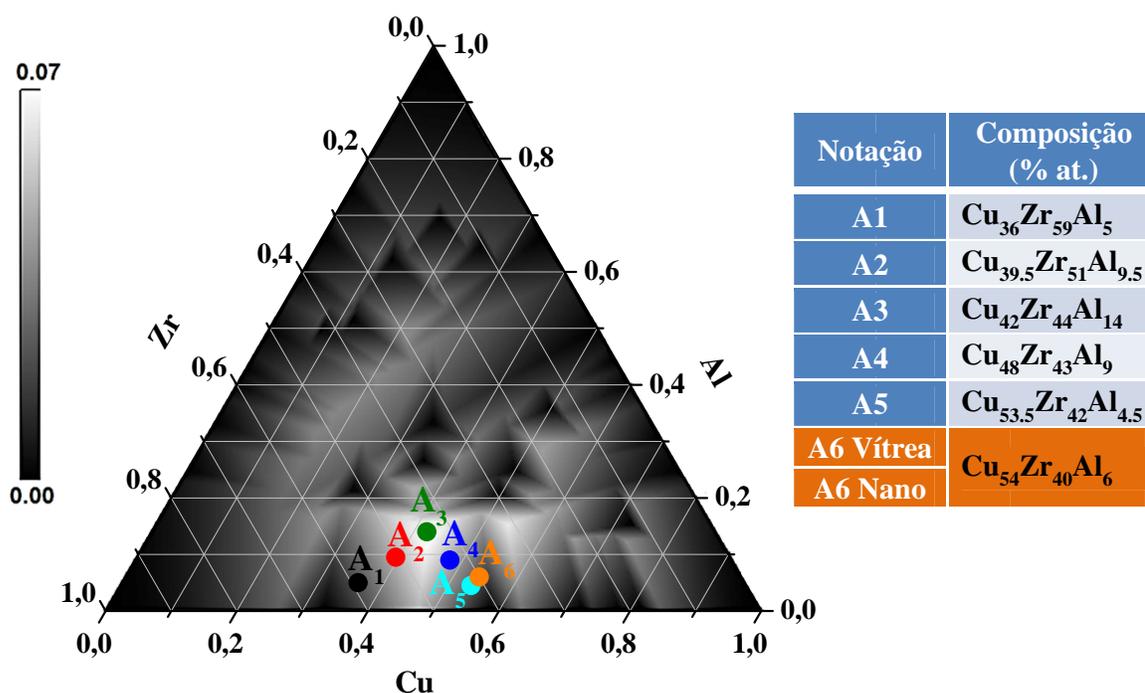


Figura 4.1: Composições selecionadas através da sinergia de critérios $\lambda_{min} \cdot \Delta \bar{e}$ que prevê as melhores composições formadoras de vidro metálico. As cinco primeiras composições foram fabricadas no LabNano do DEMa/UFSCar e a sexta composição foi fornecida pelo IMR da Universidade de Tohoku.

As regiões mais claras do diagrama representam composições com topologia local que teoricamente são mais favoráveis a um aumento na TFV, enquanto que, nas regiões mais escuras há maior probabilidade de obter amostras com a presença de fases cristalinas, as regiões intermediárias são favoráveis à formação de estruturas parcialmente cristalizadas.

Com base neste diagrama, foram escolhidas as cinco primeiras composições que estão listadas na tabela ao lado do diagrama e foram fabricadas no LabNano do Dema/ UFSCar, e uma sexta composição foi fornecida pelo IMR da Universidade de Tohoku – Japão, esta sexta composição é composta de uma amostra completamente amorfa e outra parcialmente cristalizada. Estas seis composições foram usadas para o estudo dos mecanismos de relaxação estrutural em BMG, realizados através da técnica de espectroscopia mecânica, que é o principal enfoque deste estudo.

A partir da análise do diagrama topológico, é possível verificar que as composições A2, A3 e A4 estão localizadas na região mais clara do diagrama, estas teoricamente tendem a apresentar maior possibilidade de apresentar o comportamento vítreo, enquanto as amostras A1, A5 e A6 estão presentes na região mais escura do diagrama topológico e, desta forma, tendem a possuir maior possibilidade de apresentar fases cristalinas embebidas na matriz amorfa.

Apesar disso, a amostra amorfa da composição A3, que deveria ser a melhor formadora de vidro, não foi produzida pelo fato de sempre se obter amostras completamente cristalinas e, portanto muito frágeis, que se esfarelavam assim que retiradas do molde, por coincidência, esta é a amostra que possui a maior quantidade de Al.

4.2.A Preparação e o Processamento das Amostras

As amostras do sistema Cu-Zr-Al foram produzidas no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanomateriais (Labnano) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFSCar) através da escolha de composições com regiões de alta TFV, tendo como base para a escolha de cada composição os critérios empíricos de Inoue e a sinergia dos critérios topológico e de eletronegatividade $\lambda_{min} \Delta e$, o qual foi posteriormente atualizado para o critério $\lambda + \Delta h$. A partir disto, a proposta do trabalho foi obter e caracterizar as cinco composições produzidas e que apresentam diferenças no nível de metaestabilidade.

As ligas metálicas do sistema Cu-Zr-Al foram preparadas a partir dos elementos de alta pureza adquiridos junto à empresa Alfa Aesar: Cu em esferas com 99,999% de pureza; lingote de Al com 99,999% de pureza; Zr esponja, que foi o menos puro, com 99,5% de pureza.

Cuidados especiais na decapagem dos elementos para eliminação dos óxidos e outras impurezas foram tomadas antes da obtenção da liga. A decapagem do Cu foi realizada com

uma solução de 1:1 de HNO_3 e água destilada durante alguns minutos, até a percepção de limpeza superficial das esferas fossem percebidas. O alumínio, em pequenas barras, foi decapado da mesma maneira, em uma solução de 2% em volume de HF em água destilada por 5 minutos.

Uma das mais importantes características dos metais amorfos é a sua alta sensibilidade ao oxigênio, a presença de oxigênio da ordem de alguns ppm pode modificar fortemente a capacidade da liga formar estrutura amorfa. Aqui, vale ressaltar, que as ligas vítreas a base de zircônio, devido à absorção do oxigênio no processo de fusão, causa alguns problemas significativos na obtenção de ligas vítreas, uma vez que o Zr em esponja possui uma concentração de oxigênio que varia de 330 ppm a 1500 ppm. O ideal, para a fabricação de BMG é que a quantidade de oxigênio não ultrapasse 100 ppm¹⁴⁸. Neste contexto, devido ao fato do alto custo do zircônio de alta pureza, este metal passou por um tratamento, que consiste em um processo de fusão a arco utilizando dois *getter* de titânio de 10 g, com objetivo de diminuir o teor de oxigênio. A partir desta etapa, o Zr foi devidamente decapado em uma solução de $5 \text{HNO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{HF}$.

Depois deste primeiro processo de limpeza, as massas dos elementos foram medidas em uma balança (Mettler Toledo, modelo AB204 Dual Range com precisão de 0,1 mg). Foram medidos o zircônio, o cobre e o alumínio, em quantidades previamente determinadas por estequiometria, para cada 30g de liga a ser preparada. Na sequência, os elementos foram colocados em equipamento de ultra-som, com álcool isopropílico, durante 10 min.

O processo de obtenção das amostras amorfas em um formato adequado para sua medição no elastômetro acústico envolveu algumas etapas. Primeiro, os elementos foram fundidos em um forno a arco voltaico Arc-Melter, Hechingen D72329, equipado com um eletrodo não consumível de tungstênio com uma câmara de fusão com atmosfera inerte de argônio de alta pureza e um cadinho de cobre refrigerado por água. O cadinho do forno a arco foi previamente polido e limpo com álcool isopropílico para evitar a presença de qualquer contaminante externo.

Em seguida os elementos foram depositados seguindo a ordem de colocação dos elementos no cadinho do forno, o que é de crucial importância para o processo de fusão. Primeiro foi depositado o alumínio, que possui o menor ponto de fusão dentre os elementos da liga, e por isso foi colocado embaixo de todos, para evitar sua fusão prematura e altas

perdas de massa; em seguida foi colocado o zircônio e posteriormente o cobre. Com o intuito de retirar o oxigênio residual proveniente principalmente do Zr, foram adicionados, em cadinhos separados, dois *getters* de titânio para serem fundidos simultaneamente.

Antes de iniciar o processo de fusão, a câmara do forno foi evacuada até 10^{-5} Torr e preenchida com argônio ultrapuro até 0,6 atm por quatro vezes. Após a última lavagem a câmara foi preenchida com argônio até a pressão de 0,9 atm. Finalmente, os elementos entraram em processo de fusão formando um único lingote que foi virado e refundido por pelo menos cinco vezes para garantir a homogeneidade química. Como este processo não possibilita taxas de resfriamento elevadas, a amostra resultante foi um lingote cristalino.

Na etapa de preparação para a produção das amostras amorfas, os lingotes foram cortados em três pedaços de aproximadamente 10 g cada utilizando uma cortadeira *ISOMET* 2000, com um disco de corte diamantado, sob peso de 450g e velocidade de rotação 800 rpm. Os pedaços foram desengordurados com álcool isopropílico em um equipamento de ultrassom durante 5 minutos. Cerca de 10 g de cada liga foi levado para ser fundido novamente. O primeiro lote de amostras foram obtidos na câmara de um forno Discovery Plasma – EDG e o segundo lote foi obtido no melt-spinning, modelo D7400 Tubingen.

Na parte superior da câmara do forno EDG, as amostras foram depositadas dentro de um cadinho de cobre e na parte inferior foi ajustada uma matriz de cobre com orifício de 1 mm de largura por 30 mm de comprimento e 70 mm de profundidade. Depois de selada, a câmara foi evacuada e preenchida três vezes com argônio ultrapuro, após isso, a liga foi fundida novamente pela técnica de sucção (*skull push-pull*), sendo depositada na matriz sob pressão de 29 pol/Hg.

No caso das amostras preparadas no *melt spinning*, os lingotes de aproximadamente 10 g, correspondentes às ligas preparadas foram colocados em cadinho de quartzo, previamente decapado com solução aquosa de 1% vol. HF, desengordurado com álcool isopropílico. O orifício de vazamento do cadinho utilizado foi de aproximadamente 1 mm. Antes da fusão, a câmara do *melt-spinning* foi evacuada a 10^{-5} Torr e preenchida com argônio ultrapuro até 200 Torr, sendo esse procedimento repetido por 5 vezes. A pressão final utilizada foi de 300 Torr e a pressão de ejeção, de 500 Torr, havendo, portanto uma sobrepressão de 200 Torr.

Por fim, as amostras foram cortadas por uma lâmina diamantada *Buehler* em uma cortadeira *Isomet 2000* com uma taxa de rotação de 800 rpm e peso de 200 g e polidas em uma lixadeira manual com lixas, seguindo a ordem, de nº 600, 1500 e 2500 sob água corrente, para que fossem corrigidas imperfeições. Para eliminar quaisquer resíduos na superfície, após o processo de lixamento as amostras foram lavadas em água corrente e esfregadas com algodão. Posteriormente as amostras foram polidas em uma politriz bl4, usando pasta de diamante com 1/4 µm sob lubrificação de álcool etílico. As amostras foram novamente enxaguadas em álcool isopropílico usando novamente o ultrassom durante 10 minutos.

As ligas amorfas escolhidas através dos critérios anteriormente mencionados para seu estudo apresentam as seguintes composições nominais $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$ (A1), $\text{Cu}_{39,5}\text{Zr}_{51}\text{Al}_{9,5}$ (A2), $\text{Cu}_{42}\text{Zr}_{44}\text{Al}_{14}$ (A3), $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$ (A4) e $\text{Cu}_{53,5}\text{Zr}_{42}\text{Al}_{4,5}$ (A5).

O Prof. Dr. Walter José Botta Filho também solicitou a um de seus colaboradores do *Institute for Materials Research* (IMR) da Universidade de Tohoku – Japão, uma amostra completamente amorfa de composição nominal $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{40}\text{Al}_6$. O colaborador nos enviou duas amostras uma nanocristalina (A6 Nano) em formato cilíndrico e uma completamente amorfa (A6 Vítreo). A amostra amorfa foi cortada por eletro erosão, sendo separada uma para ser medida no pêndulo de torção. A amostra nanocristalina, foi cortada, sendo uma delas para ser medida através do ultrassom. As amostras foram cortadas e polidas seguindo os passos previamente descritos.

Antes das amostras serem medidas, elas passaram por uma solução de decapagem de 1:1 de HNO_3 e H_2O por alguns segundos e, posteriormente, lavadas com uma solução de água destilada e álcool etílico, a fim de limpar sua superfície. Todas as amostras foram deixadas em dimensões convenientes para a realização de cada medida.

4.3. Caracterização Microestrutural das Amostras

Antes das amostras serem caracterizadas estruturalmente, elas foram embutidas a frio com uma resina polimérica para que fosse mantido o histórico da condição térmica fora do equilíbrio durante o polimento. Em seguidas, as amostras foram cuidadosamente removidas da resina sólida e devidamente tratadas para cada forma de análise.

4.3.1. Análise de Raios-X

A análise por difração de raios-X (DRX) realizada em cada amostra foi feita em um Difratorômetro Siemens D5005, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar, com radiação Cu-K α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) com ângulo 2θ no intervalo de 5 a 90 graus ao passo de 1 grau por minuto. A corrente utilizada foi de 40 mA com a voltagem de 40 kV. Os difratogramas obtidos foram analisados pela comparação dos ângulos dos picos de difração com a base de dados do “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS), utilizando-se os softwares Match!1.11g e o Crystallographica Search-Match. Após a indexação dos picos por meio do software, fez-se também, para aumentar a confiabilidade da análise, uma comparação manual dos difratogramas de raios-X com os dados das fichas cristalográficas das possíveis fases a serem encontradas no material além de dados contidos na literatura.

4.3.2. Análise Térmica (DSC)

A análise de DSC foi realizada para a confirmação ou não da presença de fase amorfa nas amostras. Alguns parâmetros determinados pelos termogramas de DSC foram a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_x) e a temperatura de fusão (T_m) ou líquidos (T_l). As análises de DSC foram realizadas no equipamento DSC 404 da Netzsch, realizados no Laboratório de Solidificação do DEMa-UFSCar, utilizando-se cadinho de alumina (Al_2O_3), atmosfera de argônio ultra puro com aquecimento a uma taxa de 1K/min até 870 K e outras amostras foram analisadas com uma taxa de aquecimento de 40 K/min até 870 K.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresenta excelente profundidade de foco, permitindo a análise de superfícies regulares e irregulares, bem como superfícies de fratura. O seu princípio é baseado nas possíveis interações que ocorrem entre o elétron e a matéria durante a incidência de um feixe de elétrons. Cada um desses eventos produz informação sobre a amostra. A detecção dos raios-X gerados pela amostra no microscópio é utilizada para identificar e quantificar os elementos presentes.

Para esse caso, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30 FEG, equipado com microanálise por dispersão de raios-X, com detector Oxford Link

Tentafet X-ray, pertencentes ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar. Esta técnica de caracterização foi empregada nas amostras que não apresentaram fases observáveis em seus respectivos difratogramas.

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a preparação das amostras foi utilizado um polidor iônico Bal-Tec RES 010. Amostras foram lixadas até se atingir uma espessura de 60 μm . Posteriormente foram cortados em placas com $\sim 3\text{mm}$ de largura e levadas ao afinador iônico, até se obter uma amostra com área fina o suficiente para que o feixe de elétrons do microscópio eletrônico de transmissão atravessasse a amostra. O estado estrutural das amostras foi investigado utilizando-se os microscópios eletrônico de transmissão CM120 Philips e FEI TECNAI G² F20 HRTEM, com voltagem de aceleração utilizada na operação dos equipamentos de 120 kV e 200 kV respectivamente. O porta amostra utilizado foi do tipo inclinação biaxial (“double-tilt holders”), pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar. Esta técnica de caracterização foi empregada nas amostras que não apresentaram fases observáveis através da técnica de difração de raios-X.

4.4. Caracterização Anelástica

4.4.1. Pêndulo de Torção Invertido Tipo Kê

Parte das medidas dos processos relaxação anelástica (atrito interno e frequência de oscilação em função da temperatura) deste trabalho, foi realizado utilizando um pêndulo de torção invertido tipo-Kê¹⁴⁹, esquematizado pela Fig. 4.2, este equipamento normalmente opera em frequências de oscilação entre 1 e 12 Hz, e pertence ao Laboratório de Metalurgia Física, do DF-UFSCar, operando num intervalo de temperatura entre 150 K e 650 K, com uma taxa de aquecimento de 1 K/min, pressão melhor que 10^{-5} Torr.

No braço de inércia existem massas ajustáveis localizadas em posições simétricas, com a função de determinar a frequência de oscilação do sistema, com isso, variando-se as distâncias entre as massas e o centro da barra de inércia é possível variar a frequência de oscilação do sistema. De cada lado do braço de inércia, simetricamente dispostos estão os eletroímãs, que são responsáveis pela torção inicial da amostra. No centro da barra existe um espelho, que tem a função de refletir o feixe de “laser”. Como o pêndulo é invertido, existe uma massa presa a um fio de nylon que tem a função de contrabalancear a massa móvel do

sistema para que a amostra não seja tensionada. O sistema é hermeticamente fechado com auxílio de uma camisa de aço inoxidável e uma campânula metálica com visor.

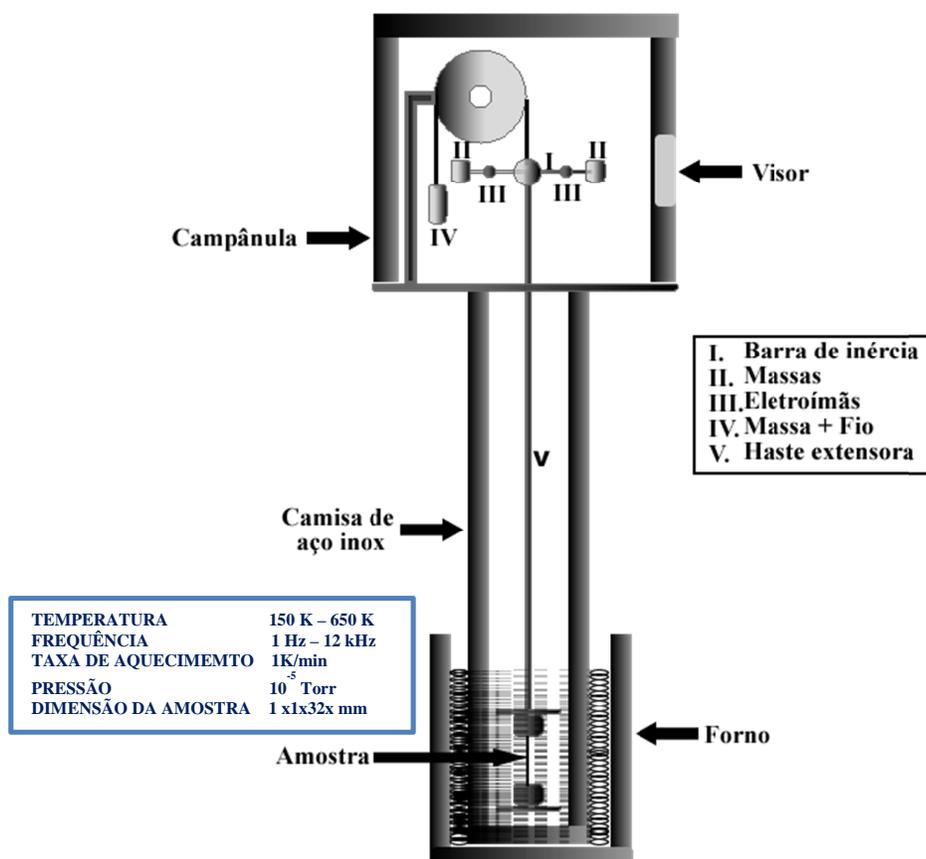


Figura 4.2: Esquema do equipamento pêndulo de torção invertido tipo-Kê com as condições da amostra.

Exteriormente ao sistema existe um forno de resistência que é posicionado de forma que a camisa de aço inoxidável, que fecha o pêndulo, fique imersa em seu interior. A variação da temperatura é obtida a partir do controle manual da corrente que percorre a resistência do forno através de um transformador regulável, sendo esta corrente elétrica monitorada por um amperímetro. A temperatura da amostra é medida por um termopar do tipo cobre-constantan conectado à amostra. Este sistema possui uma referência de temperatura em uma garrafa térmica onde se coloca água com gelo, gerando o padrão necessário para a obtenção da temperatura na amostra. O vácuo do sistema é feito pela associação de uma bomba mecânica com uma difusora, o que garante uma pressão entre 10^{-4} e 10^{-6} Torr. Para medidas a baixa temperatura foi adaptado um sistema de refrigeração contendo nitrogênio líquido, para resfriar o sistema. Os dados de atrito interno foram obtidos a partir do decaimento livre das amplitudes de oscilações do pêndulo de torção. Para isso determinou-se o decremento

logarítmico das oscilações do sistema que é dado pela Eq. 3.19, que depende da razão entre duas amplitudes de oscilação do sistema. A Fig. 4.3 mostra um diagrama que representa o equipamento experimental de aquisição de dados do pêndulo de torção.

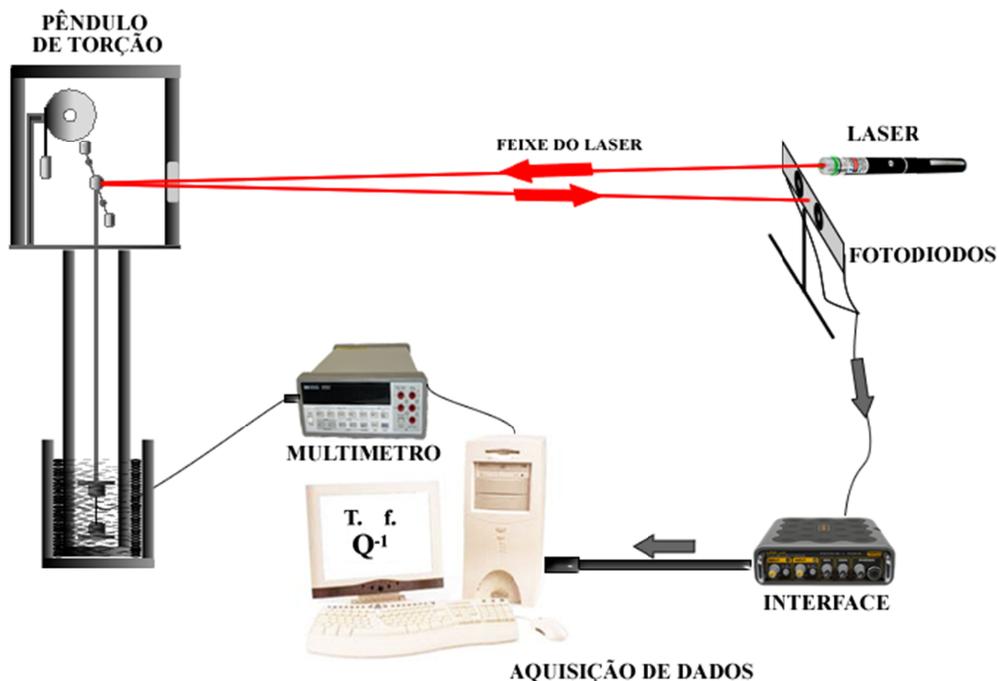


Figura 4.3: Diagrama do sistema de aquisição de dados através do pêndulo de torção.

Neste sistema, a aquisição de dados é realizada através de dois fotodiodos localizados em um anteparo que transformam os sinais luminosos, do feixe laser refletido pelo espelho localizado na barra de inércia do pêndulo, em sinais elétricos. Estes sinais são enviados a uma interface microcontrolada que é conectada via porta serial ao microcomputador, onde um *software* de aquisição de dados realiza a coleta automática dos dados de atrito interno e frequência de oscilação como função da temperatura.

Experimentalmente não é simples obter diretamente as amplitudes de oscilação do sistema, assim, a aquisição de dados baseia-se no método das velocidades, onde a amplitude de oscilação do sistema é proporcional à velocidade instantânea. Como o movimento descrito pelas oscilações do pêndulo de torção é do tipo harmônico amortecido, em torno da posição de equilíbrio do sistema a velocidade instantânea é aproximadamente igual à velocidade média. Assim, através do anteparo que possui dois fotodiodos localizados de maneira equidistante da posição de equilíbrio, e como a distância entre eles é fixa, o decremento logarítmico só dependerá da razão entre tempos de trânsito do feixe laser sobre os sensores.

4.4.2. Elastômetro Acústico de Decaimento Livre

O equipamento elastômetro acústico produzido pela empresa Vibran Technologies foi utilizado para a caracterização anelástica das amostras do sistema Cu-Zr-Al. Este equipamento opera no intervalo de frequência de 20 Hz a 20 kHz, com resolução de frequência menor que 10^{-6} , amplitude de deformação entre 10^{-7} e 10^{-5} , medindo o amortecimento mecânico entre 10^{-6} e 10^{-1} , com resolução de amortecimento mecânico menor que 1%, no intervalo de temperaturas entre 150 K e 870 K. Neste trabalho a temperatura máxima limitou-se a menos de 100 K abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) de cada amostra, com algumas exceções. A determinação das propriedades anelásticas de cada uma das ligas no elastômetro acústico, foi realizada através das técnicas de frequência modulada e variação de capacitância.

A vibração da amostra induz a uma modulação do sinal de alta frequência e, através desta, é possível determinar a variação da capacitância entre uma das faces da amostra e o sensor capacitivo (capacitor de placas paralelas), devido ao amortecimento que a amostra apresenta durante o processo de aquisição de dados. A diferença de potencial eletrostático entre a amostra e o capacitor faz com que a amostra oscile na frequência de excitação. A Fig. 4.4 mostra uma representação em diagrama de blocos do equipamento elastômetro de decaimento livre.

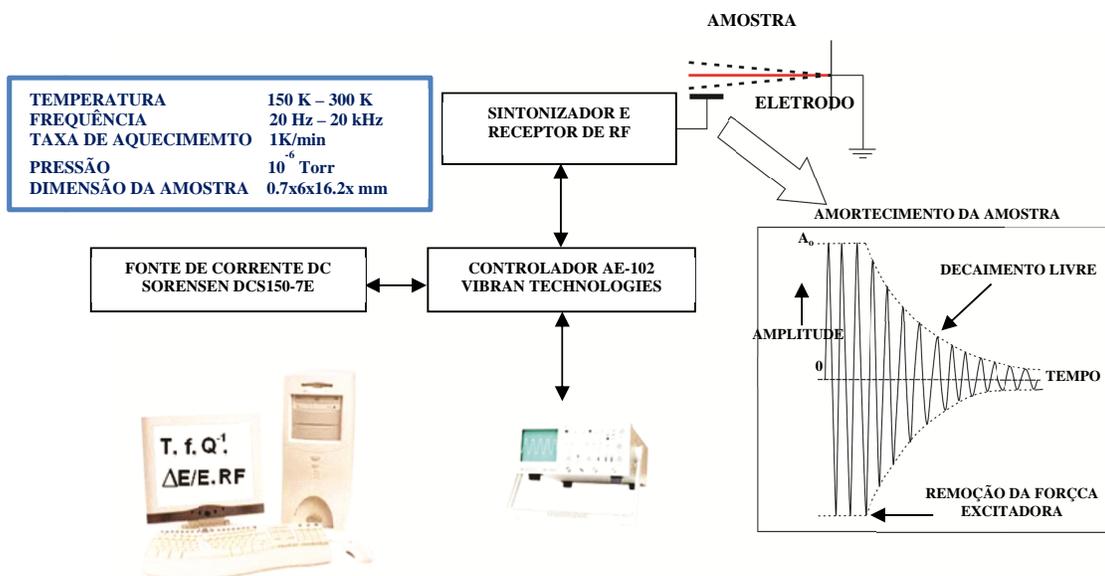


Figura 4.4: Diagrama de blocos simplificado do equipamento elastômetro de decaimento livre, da Vibran Technologies.

Através de oscilações livres, em medidas dinâmicas, o atrito interno é determinado a partir do decremento logarítmico das oscilações, definido como o logaritmo natural da razão entre amplitudes de oscilação em decaimento livre. Desta maneira:

$$\delta = \ln \left(\frac{A_i}{A_{i+N}} \right) = N\pi Q^{-1} \quad (4.1)$$

onde A_i e A_{i+N} são, respectivamente, a i -ésima e a $(i+N)$ -ésima amplitudes em decaimento livre. Em medidas flexurais, o módulo de elasticidade (M) do material torna-se o próprio módulo de Young (E), sendo que a determinação deste módulo dinâmico ocorre através da frequência natural de vibração do material. Para a configuração de operação do sistema elastômetro acústico, onde a amostra é presa em uma de suas extremidades e livre na outra, sendo tal material submetido a uma tensão flexural em seu extremo livre, uma solução pode ser observada para a dependência da frequência natural (f_n) de vibração para um dado modo normal de vibração n do material e seu respectivo módulo de Young é dada por:

$$f_n = C_n \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (4.2)$$

onde C_n é uma constante de proporcionalidade que depende das posições modais para as vibrações flexurais, do comprimento e espessura da amostra, entre outras variáveis, e ρ é a densidade do material. A obtenção de grandezas adimensionais é muitas vezes conveniente e, para o caso do módulo de elasticidade (ou módulo de Young) será utilizado não o seu valor absoluto, mas sua variação relativa, normalizada a temperatura de 305 K, para temperaturas acima da ambiente, dada pela seguinte relação:

$$\frac{E(T)}{E(T_{ref})} = \left[\frac{f(T)}{f(T_{ref})} \right]^2 \quad (4.3)$$

onde $f(T)$ representa a frequência de vibração da amostra e $f(T_{ref})$ o valor da frequência para uma dada temperatura T_{ref} .

O vácuo do sistema é feito pela associação de uma bomba mecânica com uma difusora, o que garante uma pressão entre 10^{-5} e 10^{-7} Torr. Para medidas a baixa temperatura foi adaptado um sistema de refrigeração contendo nitrogênio líquido, para resfriar o sistema.

Neste estudo, os ensaios no elastômetro acústico consistiram em várias séries de medidas, em que a amostra foi aquecida a partir da temperatura ambiente até uma temperatura cerca de 80 K abaixo da temperatura de transição vítrea, sob taxa de 1 K/min, sendo que a

varredura do osciloscópio. A intensificação seletiva de ecos (4), que neste caso são o 1º e o 2º, permite serem observados superpostos e separados dos demais ecos. A determinação dos ciclos corretos dos ecos superpostos se dá através do critério de Mc Skimin¹⁵⁰, que uma vez alcançado, se obtém o tempo de trânsito a partir do inverso da frequência.

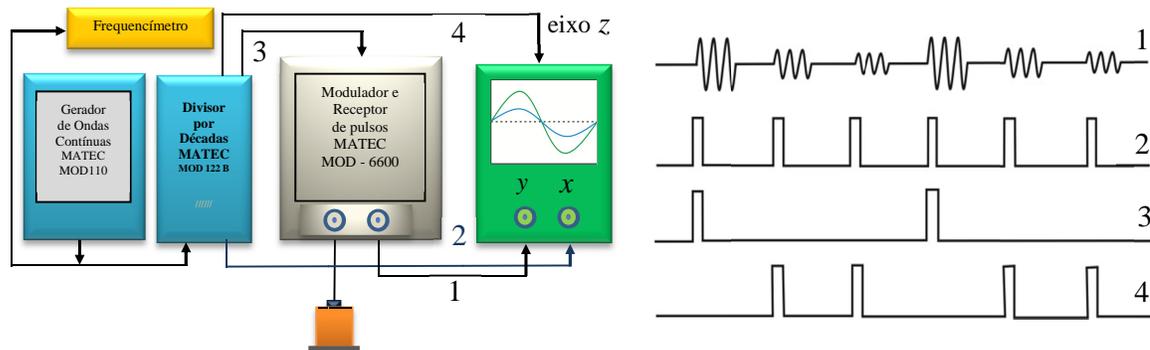


Figura 4.6: Em (a) o diagrama de blocos simplificado para a medida de velocidade de pulsos de ultrassom. Em (b) a ilustração esquemática de como a superposição de ecos é obtida no sistema.

O tempo medido (t_m) pode ser escrito em termos de trânsito verdadeiro (t_v) da seguinte forma¹⁵⁰:

$$t_m = pt_v - \frac{p\gamma}{360f} + \frac{n}{f} \quad (4.4)$$

onde p é o número completo de viagens que o pulso realiza entre os dois ecos superpostos, $\gamma/360f$ é o incremento de tempo devido à defasagem γ que o pulso sofre durante a reflexão na interface entre a amostra – acoplante – transdutor e n/f é o desvio do tempo de trânsito que é produzido por uma superposição incorreta de n ciclos de radiofrequência. De modo que se diminui a radiofrequência do pulso em 10% e se realiza novamente a superposição dos ecos. Mede-se o novo tempo e trânsito t_b , e se calcula a diferença temporal $\Delta t = t_b - t_a$. Como as condições de ajuste se alternam ciclo a ciclo (n não varia), este tempo pode ser escrito a partir da Eq. 4.4:

$$\Delta t = t_b - t_a = \frac{1}{f_b} \left(n - \frac{p\gamma_b}{360} \right) - \frac{1}{f_a} \left(n - \frac{p\gamma_a}{360} \right) \quad (4.5)$$

onde os índices a e b indicam as magnitudes medidas em frequência alta (ressonância) baixa (10% menor que a ressonância), respectivamente. O ângulo de fase γ a partir dos parâmetros do sistema transdutor – acoplante – amostra e de frequência da onda e pode ser verificado que γ_a é negativo e γ_b é positivo. Para camadas muito finas do acoplante γ_a será muito pequeno, comparado a γ_b e poderá ser omitido. A Eq. 4.5 pode ser escrita como:

$$\Delta t^{(0)} \cong \frac{1}{f_a} \left(0,111n - \frac{p\gamma_b}{324} \right) \quad (4.6)$$

onde o índice superior indica que as condições consideradas são as de $k_1 l_1 \cong 0$ e $\gamma_a = \gamma_b \cong 0$, sendo l_1 a espessura da camada de acoplante e k_1 a constante de propagação da onda no meio acoplante. Esta equação mostra que Δt é sempre negativo na condição $n=0$.

Dependendo dos valores de p e γ_b , o valor correspondente a $n=0$, pode ser o primeiro valor negativo, o mesmo ocorre para $p=0$. Este é o princípio de McSkimin, que permite determinar o ciclo correto de superposição. Uma vez identificada a condição $n=0$, o valor verdadeiro do tempo de trânsito do pulso ultrassônico na amostra é obtido a partir da Eq. 4.4, dado por:

$$t_r = \frac{t_m}{p} + \frac{\gamma_a}{360f_a} \quad (4.7)$$

desta forma, se determina corretamente o tempo de transito dos pulsos e a temperatura de início do experimento. Assim, se adquire um ciclo completo de um dos ecos selecionados para a posterior medição do tempo de trânsito dos pulsos, no qual se seleciona uma região em torno de um ponto, e suas variações são seguidas com a temperatura.

Esta metodologia permite obter o tempo de trânsito dos pulsos com uma precisão de 50 ppm. Para amostras de aproximadamente 10 mm de diâmetro e uma tolerância de 1 μ m em cada superfície, o qual permite assegurar um erro de aproximadamente 0,01% na velocidade. A atenuação dos pulsos é obtida diretamente da unidade de saída do sistema MATEC que necessita contar com um ecograma de pelo menos dois ecos com o propósito de medir a atenuação e a superposição dos ecos que são necessárias no método Parpadakis¹⁵⁰.

O decremento logarítmico δ , a velocidade de trânsito e o defeito de módulo $\Delta M/M_o$ na amostra, são calculados pela s equações:

$$\delta = 0.115 \left[\alpha \left(\frac{\text{db}}{\mu\text{s}} \right) - \alpha_o \left(\frac{\text{db}}{\mu\text{s}} \right) \right] / f(\text{MHz}) \quad (4.8)$$

$$v(m/s) = 2d_o(\text{mm})(1 - \Omega)10^3 / t_v(\mu\text{s}) \quad (4.9)$$

$$\Delta M/M_o = v_o^2 - v^2 / v_o^2 \quad (4.10)$$

onde $f(\text{MHz})$ é a frequência da onda em MHz, d_o é o comprimento da amostra na direção de propagação da onda, Ω é o fator de correção dilatacional. Os valores de atenuação α_o e de velocidade v_o correspondem ao *background* sobre as amostras não deformadas.

A amostra nanocristalina de composição nominal $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{40}\text{Al}_6$ (A6 Nano), com comprimento de 9,84 mm e diâmetro de 6 mm, foi caracterizada através de medidas acústicas

de pulso eco ultrassônico usando ondas transversais com frequência de 5 MHz. A amostra foi medida na faixa de temperatura de 150 K a 300 K, sob taxa de aquecimento de 1 K/min. Estas medidas ultrassônicas foram realizadas no Laboratório de Estudio de Propiedades Elásticas y Anelásticas de Materiales, pertencente ao Grupo de Acustica Ultrasonora do Instituto de Física de La Facultad de Ciencias de la Universidad de la Republica-Uruguay - UDELAR.

5. Análise e Discussão dos Resultados

5.1. Caracterização Estrutural das Ligas Amorfais do Sistema Cu-Zr-Al

Após a produção das amostras, com exceção da amostra A3, todas as demais foram caracterizadas, inicialmente, mediante análises térmicas por DSC e análises estruturais através de DRX. Através destas duas técnicas de caracterização, é possível verificar (confirmar ou não) a presença da fase amorfa. A Fig. 5.1 mostra os espectros de DSC e a Fig. 5.2 apresenta os difratogramas das amostras A1, A2, A4 e A5, obtidas com base no diagrama topológico do parâmetro combinado $\lambda_{min} \cdot \Delta \bar{e}$. As curvas de DSC apresentadas foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 40 K/min em porções de 10 a 15 mg de amostra. Os espectros de DRX foram obtidos em chapas de 1 mm de espessura, medidas ao passo de um grau por minuto com radiação $K\alpha$ de Cu.

Através da análise térmica por DSC para cada amostra, foi possível determinar a temperatura de transição (T_g) vítrea e a temperatura de cristalização (T_x) para cada composição obtida, pelas quais, é possível determinar a região de líquido super-resfriado, ΔT_x , que é um dos indicadores de bons formadores de TFV, quanto maior este parâmetro, maior a possibilidade da existência de estrutura amorfa em cada uma das amostras. Na Fig. 5.1, é possível observar que todas as amostras obtidas no LabNano apresentam a região de líquido super-resfriado acima de 50 K, o que sugere a boa TFV das amostras produzidas. Nos resultados apresentados pelos espectros de raios-X, é possível verificar a existência de um pico amplo, centrado em $2\theta = 40^\circ$ como visto nas Fig. 5.2, que é uma característica da presença da estrutura amorfa. No entanto, em todas as amostras produzidas no LabNano, nota-se a presença de picos referentes a fases cristalinas embebidas na matriz amorfa. Apenas a amostra A6 Vítreo (Fig. 5.3), que foi produzida no IMR – Tohoku, possui estrutura característica de composição completamente amorfa. O difratograma da composição A6 Nano, não apresenta traços de cristalização embora o DRX feito no IMR - Tohoku a indique.

Uma observação mais cuidadosa nos ensaios de calorimetria mostra que a T_g é mais evidente nas composições A2 e A4, conforme observadas nas inserções de cada figura. Isto pode ser devido ao fato destas amostras, segundo o critério $\lambda_{min} \cdot \Delta \bar{e}$, apresentarem maior TFV, enquanto as outras têm maior tendência à formação de fase nanocristalina. As amostras apresentadas na Fig. 5.2 apresentam fases cristalinas embebidas na matriz amorfa, sendo que, as amostras A1 e A4 são aquelas com maior número de picos cristalinos visto no DRX.

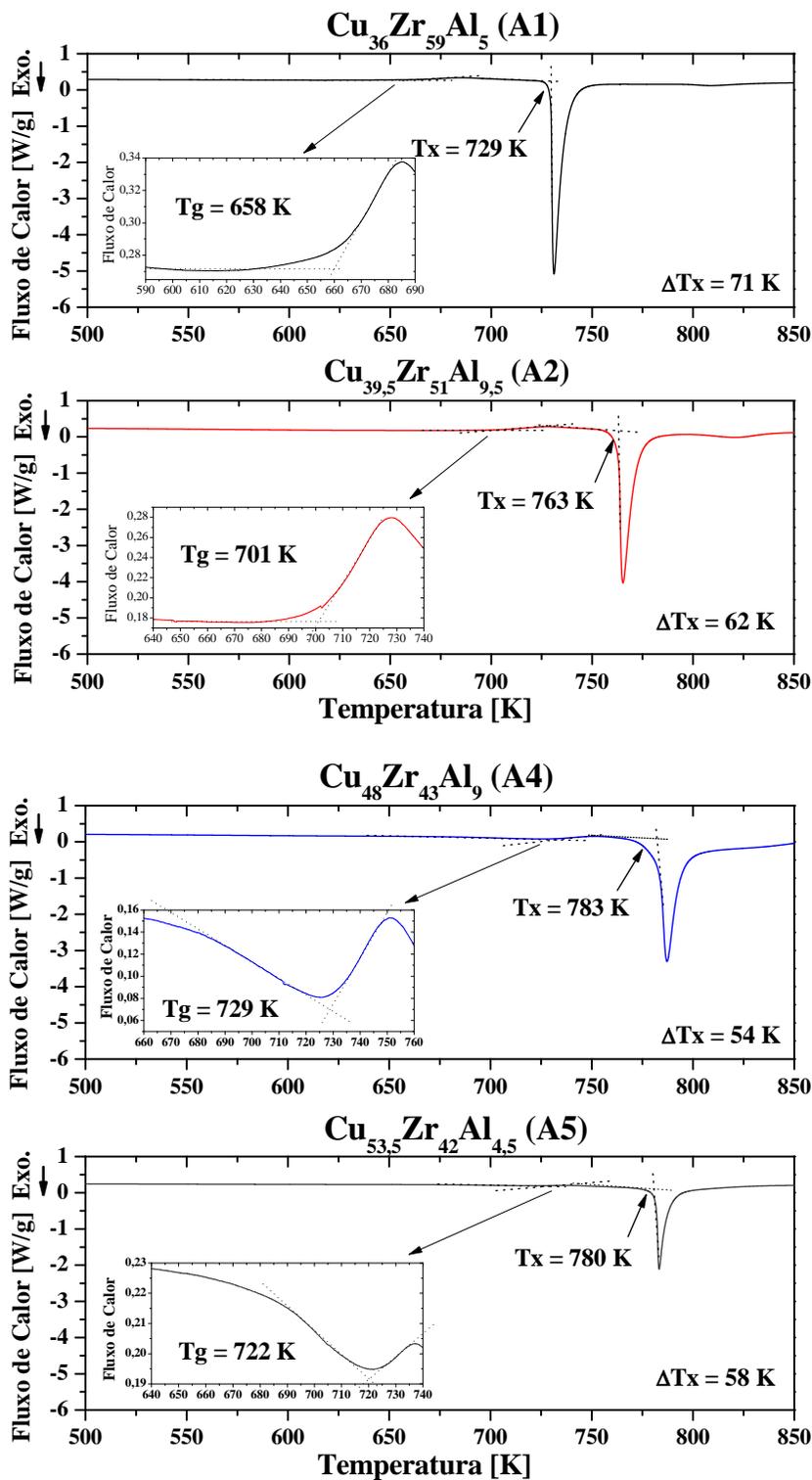


Figura 5.1: DSC das amostras como recebida A1, A2, A4 e A5. As inserções nos espectros de DSC mostram a inflexão da reta que caracteriza o início da transição vítrea de cada composição.

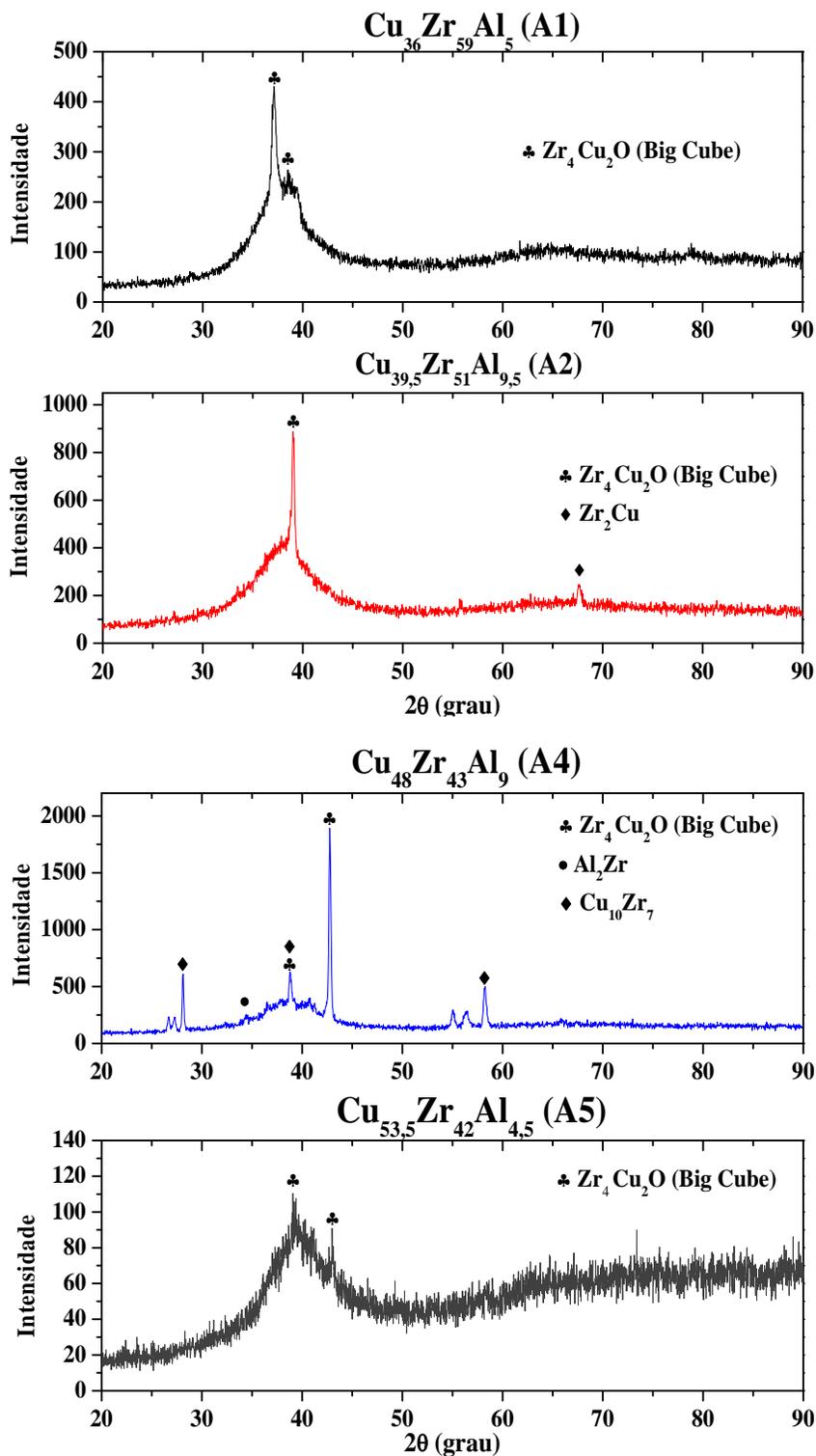


Figura 5.2: Difratomogramas obtidos para as amostras como recebida A1, A2, A4 e A5. Em todas as amostras é possível observar a presença da fase *big cube* que se origina devido à interação do zircônio com o oxigênio.

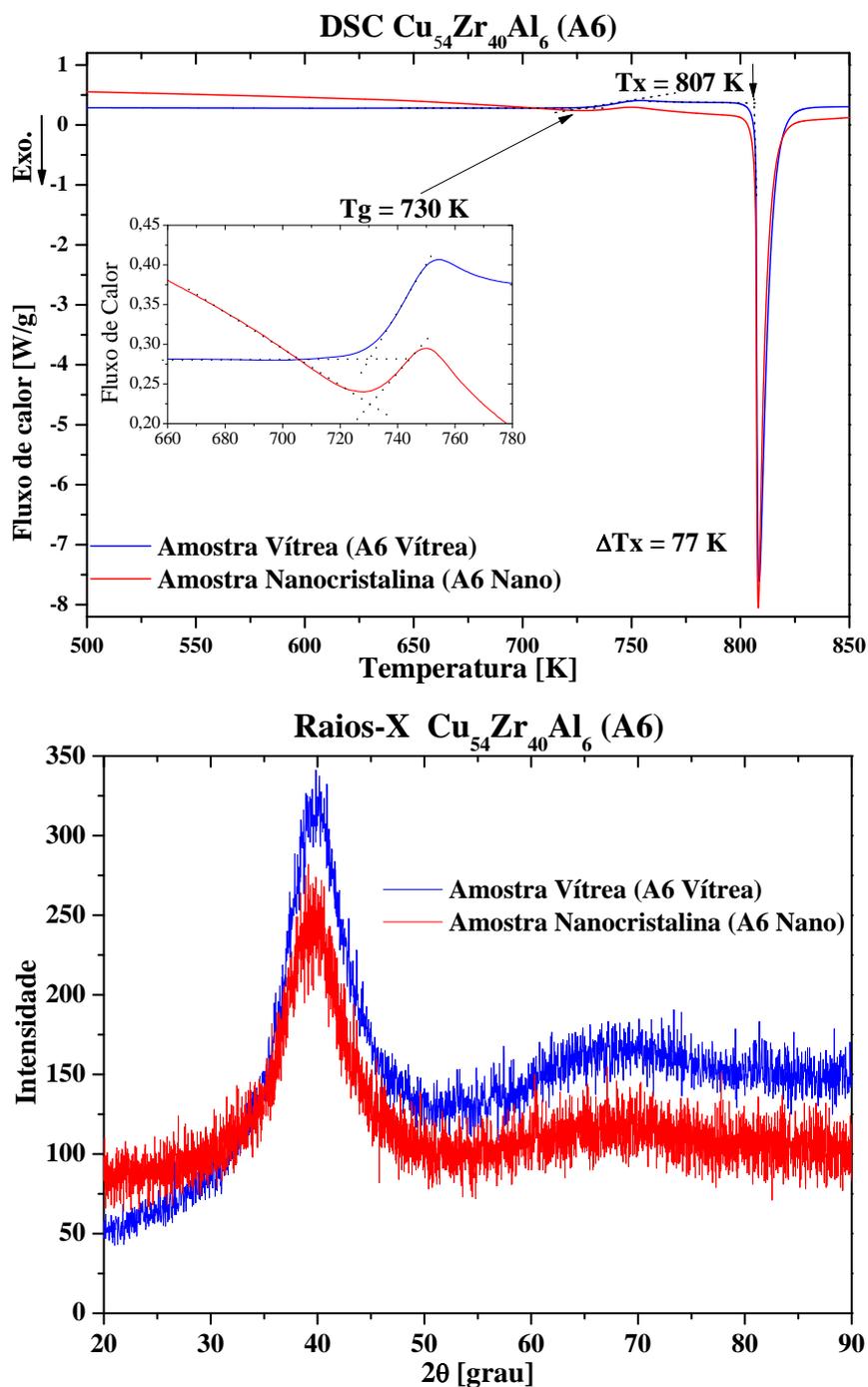


Figura 5.3: DSC e raio-X das amostras A6 para a composição completamente amorfa e para a composição com a presença de fases nanocristalinas na matriz amorfa.

A presença dos picos cristalinos observados no DRX da Fig. 5.2, ocorre em sua maior parte, devido à grande afinidade que o Zr possui com o oxigênio¹⁴⁸, uma vez que, é sabido que certo teor de oxigênio no interior das amostras provoca o surgimento da estrutura *big*

cube (Zr_4Cu_2O)¹⁵¹ que se forma durante o processo de fusão das amostras em teores relativamente baixos. Por este motivo, as composições A1 - A5 não são completamente amorfas, e apresentam algumas fases cristalinas embebidas em matriz amorfa, embora, em trabalho recente, desenvolvido por Coury e colaboradores¹⁵², tenha sido possível minimizar a presença do oxigênio no Zr e desenvolver amostras completamente amorfa com até 2,5 mm de espessura.

A amostra A6 Vítreas (Fig. 5.3) é completamente amorfa, mas sua contraparte A6 Nano, de mesma composição, possui uma fração nanocristalina embora, sua T_g e T_x possuam os mesmos valores da A6 Vítreas, a técnica de raios-X não é capaz de detectar a presença dessas fases devido à sua pequena fração volumétrica. A Fig. 5.4 mostra que estas duas amostras, foram caracterizadas também através de microscopia eletrônica de varredura na condição como recebida, nas quais é possível ver a homogeneidade das amostras, de forma que, não é possível identificar fases cristalinas nestas duas amostras. No entanto, análise feita através de microscopia eletrônica de transmissão, com imagens em escala de 50 nm, a Fig 5.5 mostra pequenos cristalitos na amostra A6 Nano, enquanto que, a amostra A6 Vítreas apresenta a sua estrutura completamente amorfa. A Fig. 5.5(a) e (b) mostram as imagens de campo claro e campo escuro com sua respectiva imagem de difração da área selecionada revelando os anéis espessos típicos da estrutura completamente amorfa para a amostra A6 Vítreas. As micrografias de campo claro (Fig. 5.5(c)) da amostra A6 Nano revelam a presença de pequenos cristais embebidos na matriz amorfa que possuem tamanhos de no máximo 20 nm, enquanto que, as imagens de campo escuro não mostram claramente a estrutura dos feixes difratados (Fig.5.5 (d)), mas, estes picos podem ser observados nas imagens de difração da mesma área, inserida na Fig.5.5 (d), com o anel mais espesso próximo ao centro da difração seguido por anéis mais finos e com alguns picos referentes aos pequenos cristais e presentes na matriz amorfa. A presença ou surgimento dessas fases cristalinas podem ser intensificadas devido ao polimento iônico, o aquecimento provocado pelo processo também pode induzir ao surgimento de precipitados cristalinos, de forma que, ainda é um tema discutido na literatura¹⁵³.

A análise química realizadas através da técnica de energia dispersiva de raios-X (EDX), mostra que a estrutura da amostra A6 Vítreas possui, em porcentagem atômica, 56,49% de Cu, 37,53% de Zr e 5,98% de Al, e a amostra A6 Nano, possui em sua composição: 57,91% de Cu; 37,08% de Zr e 5,01% de Al.

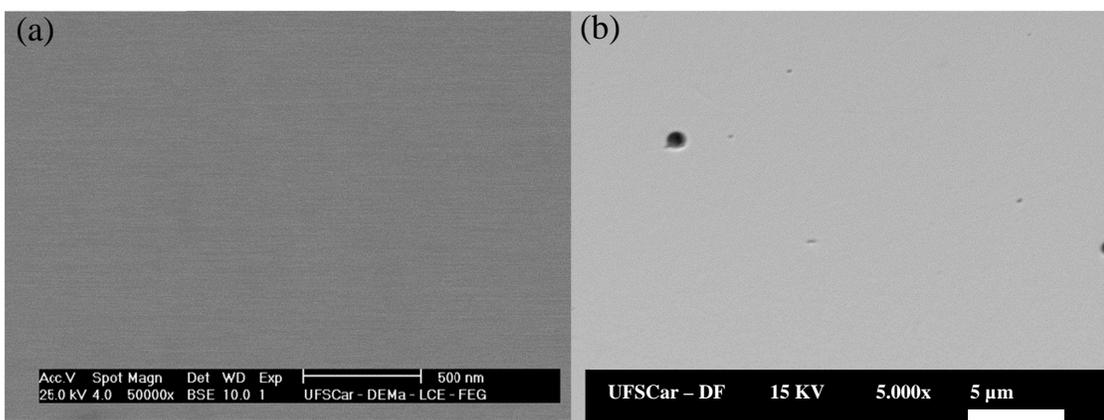


Figura 5.4: Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura para a amostra A6 completamente amorfa (a) e para a amostra nanocristalina (b) que apresenta alguns poros na sua superfície.

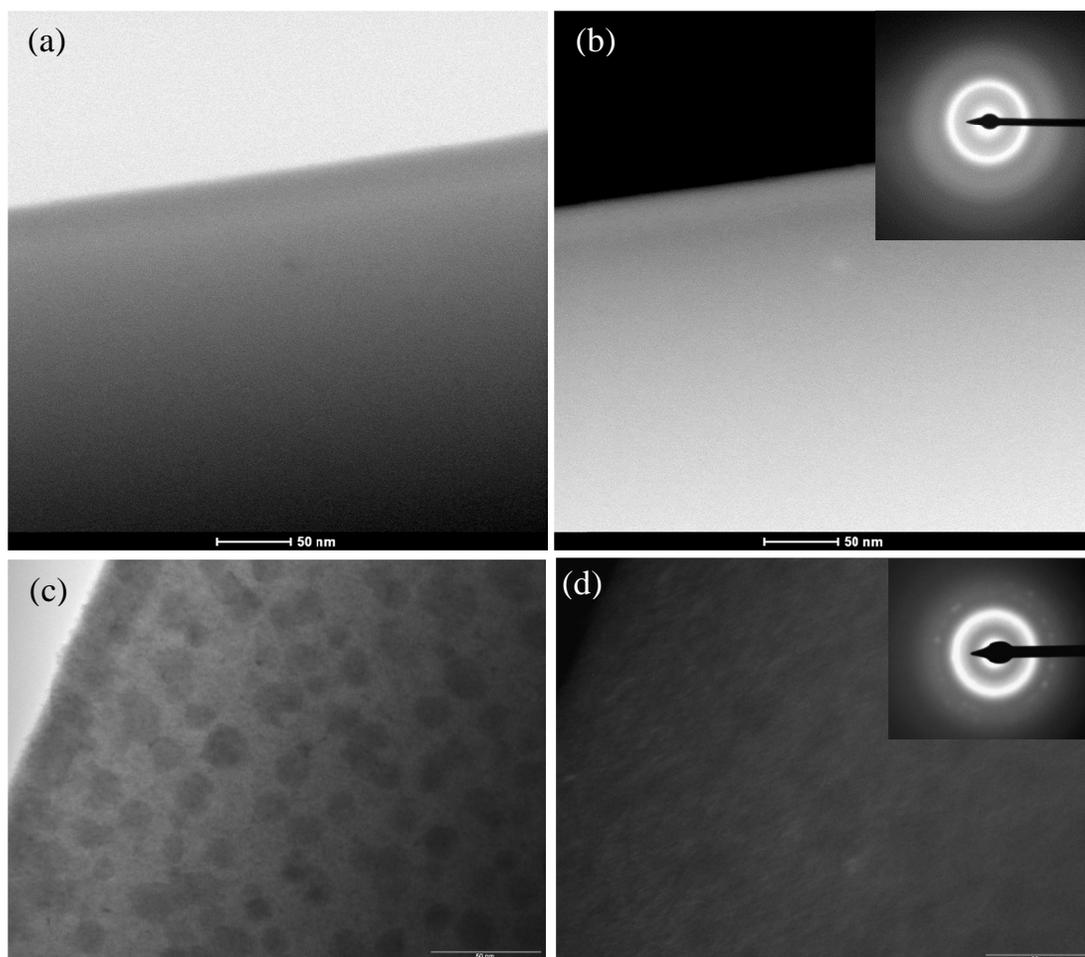


Figura 5.5: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtida em escala de 50 nm para a amostras A6 Vítrea e A6 Nano. Em (a) a imagem de campo claro e (b) imagem de campo escuro com a inserção mostrando a difração correspondente à área selecionada para a amostra A6 Vítrea. Em (c) imagem de campo claro e em (d) imagem de campo escuro com a inserção da difração correspondente à área selecionada, mostrando os pequenos cristais presentes na amostra A6 Nano.

Depois de realizada esta primeira etapa de caracterização estrutural, medidas de densidade foram realizadas em cada amostra, na condição como recebida, através do método de Arquimedes. A Tabela 5.1, mostra os valores de densidade para cada espécime, bem como suas características térmicas como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_x) e intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x).

Tabela 5.1: Valores de densidade e calorimetria para cada uma das amostras.

Notação	Densidade [Kg/m ³]	T_g [K]	T_x [K]	ΔT_x [K]
A1	6959 ± 2	658 ± 1	729 ± 1	71 ± 2
A2	6889 ± 2	701 ± 1	763 ± 1	62 ± 2
A4	7041 ± 2	729 ± 1	783 ± 1	54 ± 2
A5	7381 ± 2	722 ± 1	780 ± 1	58 ± 2
A6 Vítrea	7358 ± 2	730 ± 1	807 ± 1	77 ± 2

Nota-se pela tabela acima que a densidade das amostras aumenta conforme a redução do elemento de menor densidade que no caso é o Alumínio, com exceção da amostra A4, que por possuir maior quantidade de fases cristalinas, apresenta maior densidade, uma vez que a estrutura amorfa é menos densa que a estrutura cristalina.

5.2. Espectroscopia Mecânica Aplicada ao Estudo das Ligas do Sistema Amorfo Cu-Zr-Al

As Fig 5.6 e 5.7 mostram os espectros de relaxação anelástica das ligas nanocristalinas A1, A2, A4 e A5, nas quais são plotados os espectros da frequência ao quadrado (f^2), normalizado em 305 K, e do atrito interno (Q^{-1}) em função da temperatura, mantidos na mesma escala para efeito de comparação entre as medidas de cada liga. Todas as medidas mostradas nas figuras foram realizadas em escala de frequência dos kHz. Nos espectros, pode ser visualizado que o atrito interno não é reprodutível, porém as amostras A1 e A5 que possuem a menor quantidade de fases cristalinas, o processo de amortecimento é maior e fica mais claro que a partir da segunda corrida o atrito interno diminui, caracterizando que as amostras estão sofrendo um processo de ordenamento estrutural ou de migração atômica através de volume livre que ocorre de forma irreversível. Já nas amostras A2 e A4, o processo de amortecimento é menos visível e é menos reprodutível, e neste caso, a amostra A2 ainda apresenta um pico próximo à temperatura ambiente, que certamente, está vinculado à presença de alguma fase intermetálica que se sobressai nesta composição.

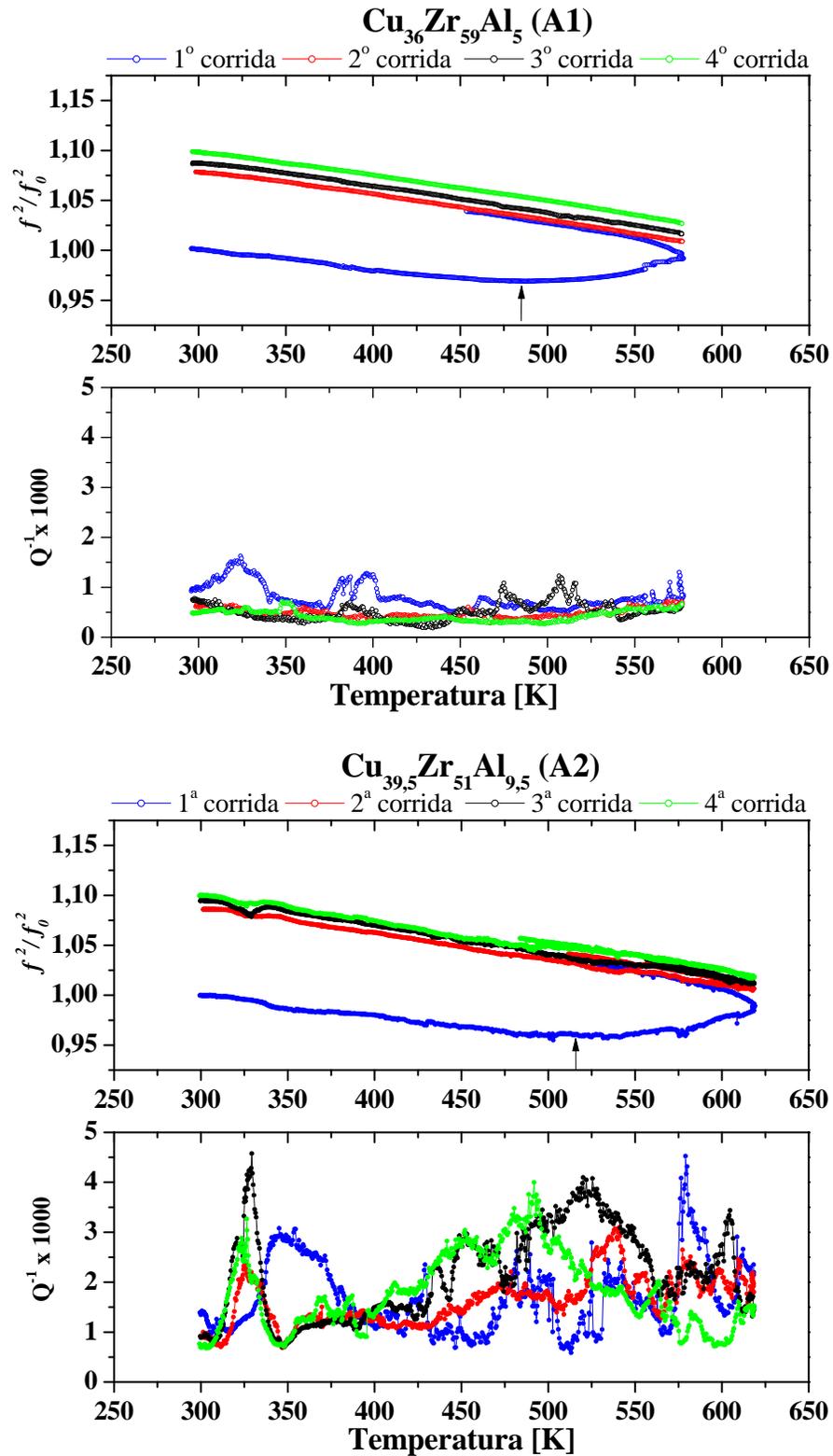


Figura 5.6: Processo de relaxação observado nas amostras A1 e A2 do sistema Cu-Zr-Al para temperaturas acima da temperatura ambiente em aproximadamente 100 K abaixo da T_g . Os espectros foram mantidos na mesma escala para efeito de comparação.

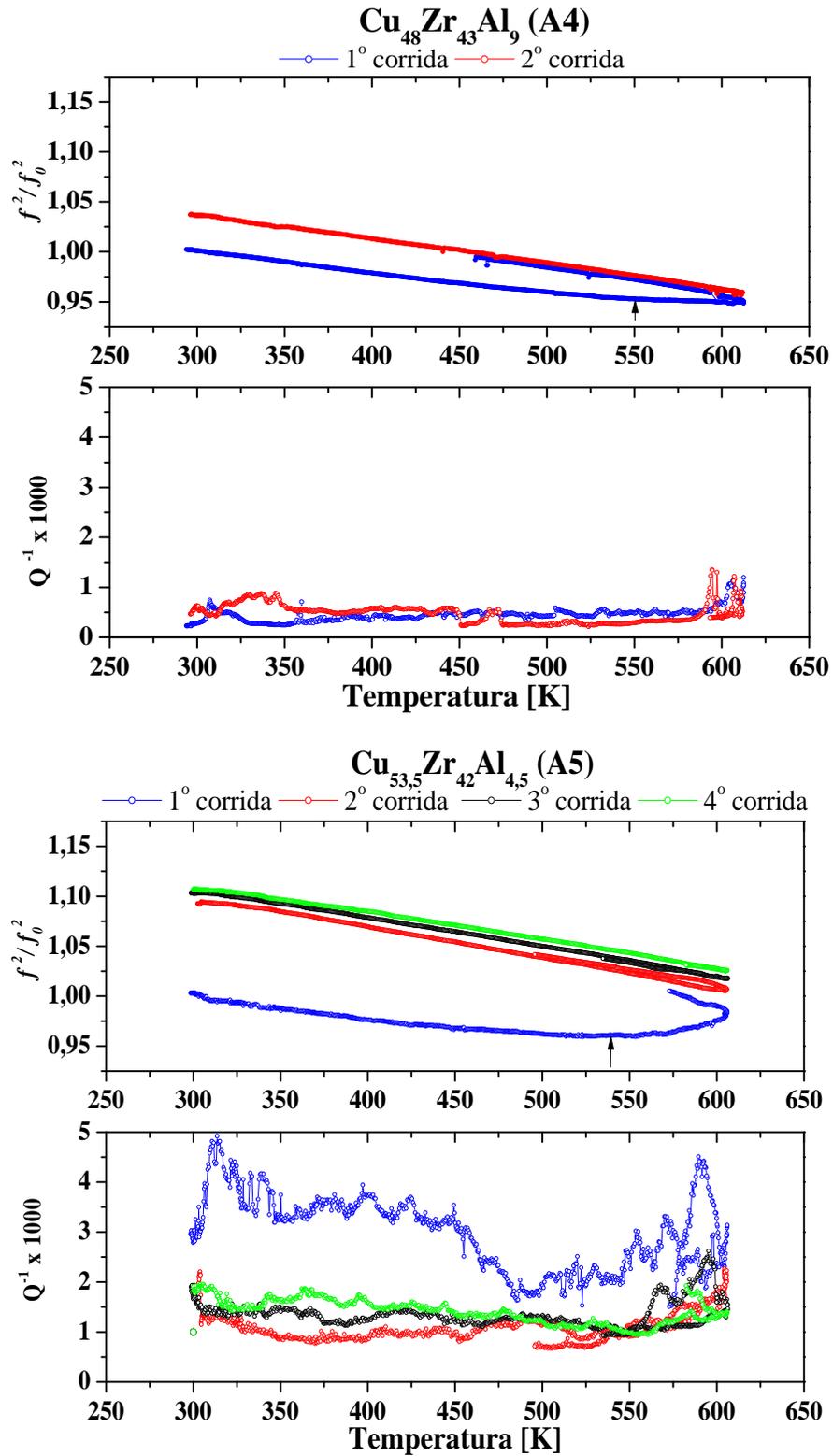


Figura 5.7: Processo de relaxação observado nas amostras A4 e A5 do sistema Cu-Zr-Al para temperaturas acima da temperatura ambiente e aproximadamente 100 K abaixo da T_g . Os espectros foram mantidos na mesma escala para efeito de comparação.

Nas Fig. 5.6 e 5.7, os processos de relaxação anelástica são mais nítidos nos espectros de frequência e, uma das características do espectro anelástico em relação à frequência, é a diminuição desta conforme a temperatura aumenta. As setas presente em cada espectro de frequência indicam o início do processo de relaxação estrutural, como indicado anteriormente, estes mecanismos de relaxação são irreversíveis e estão associados à forte migração atômica que leva o material ao processo de relaxação da estrutura amorfa, mas também, mostra uma contribuição viscoelástica no material.

Os centros geradores destes mecanismos de relaxação fazem com que os “centros relaxores” se empacotem de tal forma que a partir da temperatura indicada na seta eles passem por um tipo de escoamento onde os grupos interagem de forma a promover uma estabilização destas estruturas nesta dada faixa de temperatura onde ocorreu a máxima temperatura ao qual foi submetida cada amostra. Nas seguintes corridas, após a primeira, é visto que as estruturas se estabilizam de modo a não permitir mais que ocorra uma forte relaxação estrutural durante o processo de envelhecimento, nos quais os processos de relaxação são contínuos e irreversíveis. Na mudança que ocorre da primeira para as demais, é observado que quanto maior a presença da fase amorfa, maior é o processo de migração atômica para estruturas mais estáveis, isso é caracterizado pela grande quantidade de volume livre presente na estrutura amorfa. Nas amostras que contém mais fases cristalinas o volume livre é menor e, portanto, existem menos barreiras para que o processo de cristalização ocorra.

Os resultados obtidos mostram uma inflexão que ocorre em torno de $2/3$ da T_g , e estão indicados por uma seta, a partir deste ponto, a amostra começa a apresentar uma forte interação viscoelástica, e não há unicamente uma forma de relaxação anelástica mas há a participação viscoelástica juntamente com uma contribuição termoelástica que é caracterizada por uma forte migração atômica que leva à diminuição da viscosidade, permitindo um rearranjo mais eficiente de forma a levar o material ao processo de cristalização. É evidenciado também, que a presença das fases cristalinas inibe o processo viscoelástico e termoelástico, uma vez que elas já estão presentes no material e o processo de relaxação, evidentemente é bem menor e está expressa no espectro de relaxação da amostra A4 da Fig. 5.7. O que se pode assegurar, é que a presença dessas fases cristalinas inibe o processo de relaxação associado a volumes livres ou a defeitos presentes nos materiais e, aos poucos, esses volumes livres se reagrupam e passam a formar centros melhores empacotados ou se rearranjam junto aos cristalitos presentes na amostra dando o propício rearranjo para formar

estruturas inteiramente cristalinas. As mudanças que ocorrem nas amostras, da primeira para as demais corridas, podem ser visto nos difratogramas comparativos da Fig. A(B1), para a amostra A5, inseridos na Seção A.1.3 do Apêndice. As demais amostras (A1, A2 e A4) seguem o mesmo comportamento da amostra A5.

A amostra A6 completamente amorfa mostrada na Fig. 5.8(a), corrobora para o quadro comparativo visto nas amostras das Fig. 5.6 e 5.7, na qual se pode ver uma nítida redução do atrito interno durante o processo de resfriamento quando comparado à primeira corrida de aquecimento, da mesma forma o aumento no módulo também é visível, em ambas as medidas embora, seus difratogramas antes e após as medidas não mostrem alterações como pode ser visto na Fig. A(B1), inseridos na Seção A.1.3 do Apêndice. O atrito interno começa a subir na temperatura próxima a 525 K, ou mesmo antes disso. A partir desta faixa de temperatura, a parte viscoelástica também começa a competir e a contribuir para o processo de relaxação. Agora, a amostra apresenta uma espécie de deformação viscoelástica junto com a deformaçãoanelástica, que foi previamente discutido na Seção 3.6. Na Fig. 5.8(b) os espectros de atrito interno, obtidos através do pêndulo de torção invertido do tipo Kê, mostram um nítido ciclo de histerese que representa a contribuição termoelástica e viscoelástica que ocorre na amostra A6 Vítreas. É difícil separar estes tipos de mecanismos de relaxação nas ligas amorfas, uma vez que, elas ocorrem de forma simultânea.

Em estudos realizados por Wang e colaboradores¹³² e por Cai e colaboradores¹⁵⁴, sugere-se que os mecanismos que governam os processos de relaxação, e envolvem o processo cinético na região de líquido super-resfriado, são controlados por um único átomo em ligas a base de Zr, geralmente o elemento de menor raio atômico, que depois acaba por acionar o movimento coletivo dos demais átomos “mais pesados” na região de líquido super-resfriado para formar a cristalização primária. Isso mostra que os resultados obtidos, através dos estudos de espectroscopia mecânica, envolvem rearranjo estrutural que se inicia bem abaixo da temperatura de transição vítrea, em temperaturas geralmente acima de 2/3 da T_g e que estes mecanismos de relaxação estrutural podem ser governados pelo cobre que leva os demais elementos a se reordenarem ainda em temperaturas bem abaixo da T_g . Algumas ligas vítreas são caracterizadas pela presença da transição do tipo β , que geralmente ocorre quando se realizam medidas de relaxação anelástica com frequência da ordem de 1 Hz^{9; 141}, mostrando que alguns mecanismos em vidros metálicos são altamente dependentes da frequência de oscilação aplicada ao material.

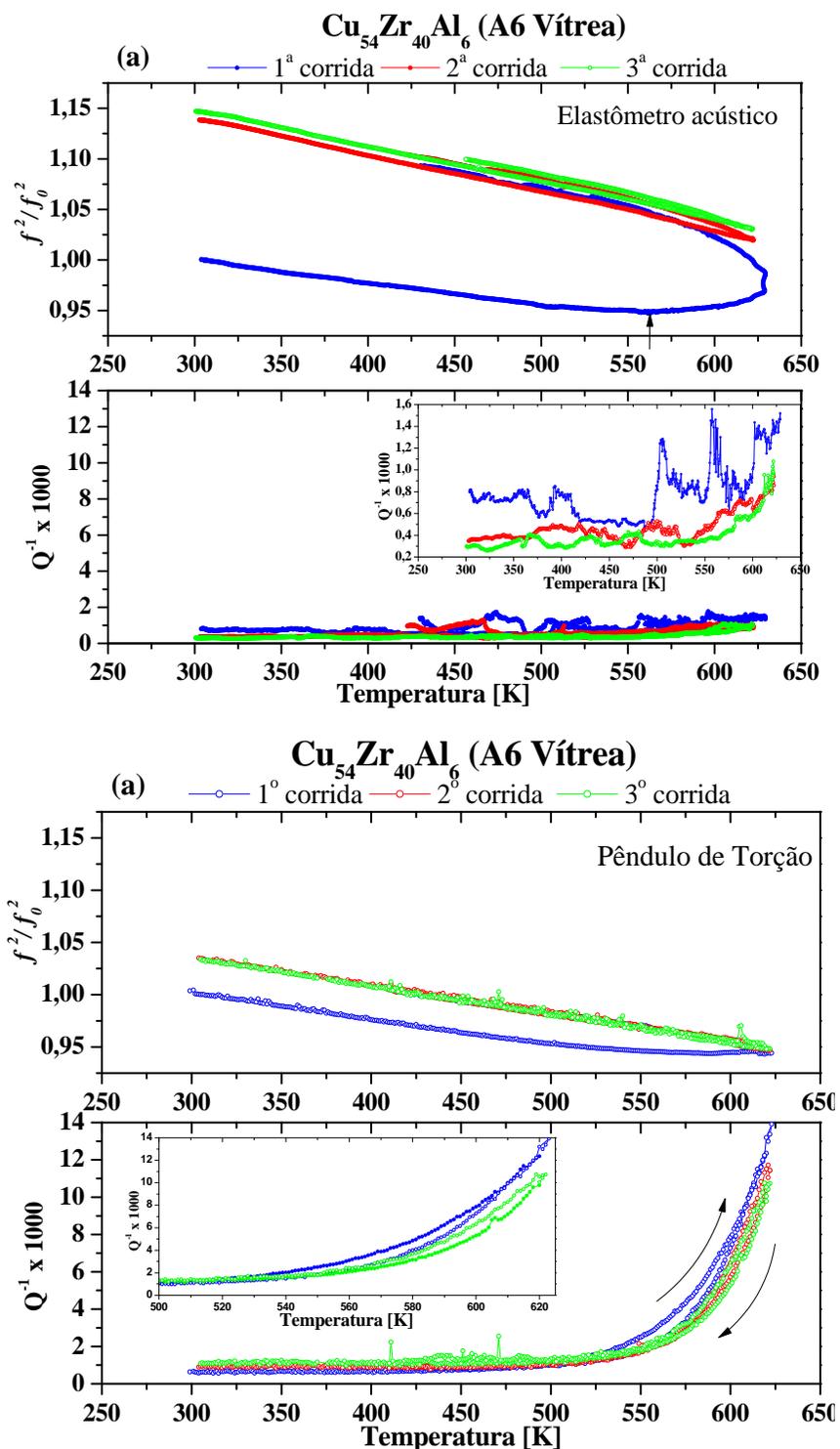


Figura 5.8: Espectros de relaxação anelástica obtidos através de dois aparatos (a) no elastômetro acústico, no qual é possível ver os processos de relaxação que ocorrem na liga A6 Vítreo e em (b) medidas realizadas com o pêndulo de torção do tipo Kê, que mostra os mecanismos viscoelástico e anelástico da amostra A6 Vítreo. A inserção em cada figura mostra a redução do atrito interno da primeira para as demais corridas.

Com o propósito de verificar o comportamento amorfo o mais próximo possível da região de líquido super-resfriado, a amostra A2 foi aquecida até que fosse ultrapassado a T_g da liga parcialmente cristalizada e, assim, fazer um comparativo dos dois estágios: abaixo da T_g e atravessando a T_g . A Fig. 5.9 mostra de forma explícita, principalmente nos espectros de frequência, que a cristalização intensifica o módulo, como é de se esperar em ligas amorfas após ser cristalizada. Na Fig. 5.9, pode ser claramente observado que as três primeiras corridas, feitas a 100 K abaixo da T_g apresentaram processos de relaxação parecidos com os já discutidos. A quarta corrida foi realizada até uma temperatura de forma a passar de T_g , de modo que quando a amostra atingiu 654 K, o módulo de elasticidade que decrescia com a temperatura passou a ter um leve aumento e o atrito interno se intensificou de forma rápida o que corresponde a uma forma característica da temperatura de transição vítrea^{15; 129}.

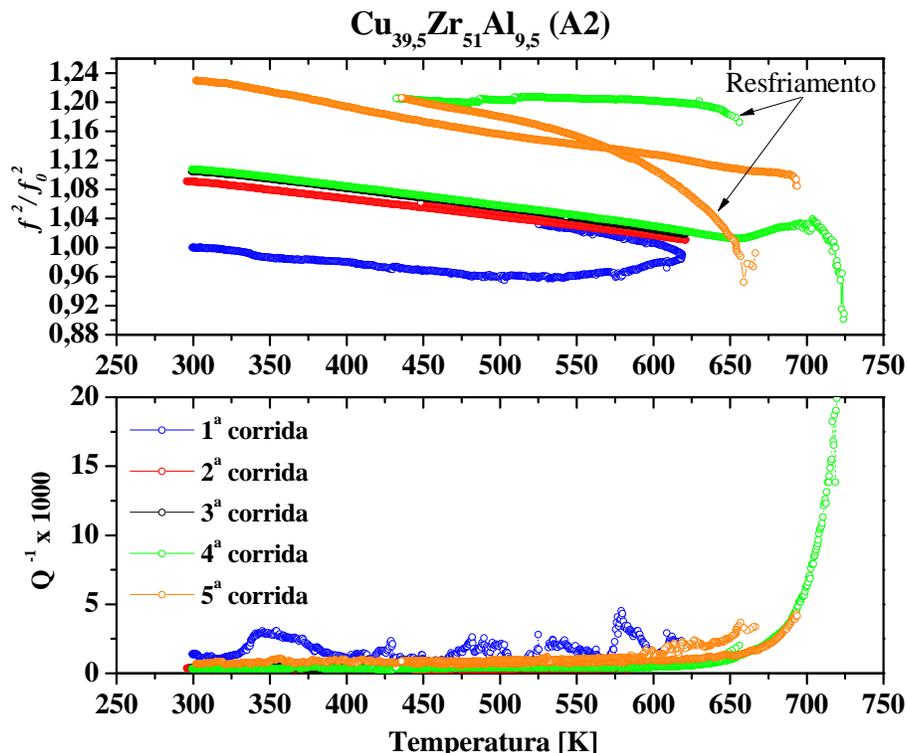


Figura 5.9: Mecanismos de relaxação que ocorrem na amostra A2 no qual a primeira corrida expressa a amostra na condição como recebida, a segunda e terceira mostram o primeiro mecanismo de relaxação abaixo da T_g , a quarta corrida leva ao mecanismo de relaxação na região de líquido super-resfriado, no qual prevalece a viscoelasticidade e a quinta corrida representa a relaxação da amostra com a maior parte de fração cristalina.

Acima desta temperatura, segundo estudos realizados por Cai e colaboradores¹⁵⁴, os mecanismos viscoelásticos dirigem o processo de relaxação que é provavelmente comandada pelos átomos Cu e que posteriormente aciona a blindagem compostas por Al e Zr e faz com

que estes e outros agrupamentos de átomos deem pequenos saltos e, coletivamente passam a fluir até que o processo de cristalização comece a ocorrer e, com este amolecimento, o atrito interno causado pela tensão aplicada tende a crescer de forma ilimitada até que o processo viscoso se equilibre com a fase cristalina e assim, atinja a cristalização primária e, enquanto isso, o módulo de elasticidade dinâmico decresce até que todo o processo de cristalização seja completado. Este comportamento na região de líquido super-resfriado é típico dos metais amorfos e alguns destes processos já foram relatados na literatura^{132; 154; 155} e ocorre devido ao aumento da perda de energia mecânica pela transformação de fase amorfa para a cristalina.

Ainda no resfriamento da quarta medida, nota-se que o módulo de elasticidade representado pelo quadrado da frequência normalizado, apresenta um valor mais elevado do que no aquecimento, indicando que houve um processo de cristalização da amostra. Esta ocorrência fica ainda mais clara, quando se analisa a quinta corrida e não se consegue identificar a T_g , apesar de o atrito interno ainda subir para altas temperaturas. Desse modo, foi possível determinar que a temperatura de transição vítrea para uma taxa de aquecimento de 1 K/min, ocorre próxima da inflexão da frequência na quarta corrida. A diferença entre aquela obtida por DSC e esta foi de 64 K, o que corrobora a análise feita acima a respeito de processos de relaxação devido à cristalização parcial das amostras, haja vista que a temperatura atingida durante as medidas estavam mais próximas de T_g .

É nítida a presença do aspecto irreversível nos processos que ocorrem nas ligas do sistema Cu-Zr-Al, quando observadas em alta temperatura e, o atrito cresce de forma exponencial em uma temperatura bem abaixo da temperatura de transição vítrea. Nas medidas apresentadas neste trabalho, observa-se que a relaxação estrutural sempre se desloca para altas temperaturas em cada ciclo de medida (Fig. 5.9) o atrito interno é reduzido quando se compara com o espectro anterior e está intimamente correlacionado ao aumento da frequência de ressonância de cada composição analisada. O atrito interno e a frequência de ressonância mostram claramente o caráter da presença de um termo de relaxação estrutural reversível e irreversível.

5.3. Espectroscopia Mecânica Envolvendo Altas e Baixas Temperaturas

Em temperaturas acima da temperatura ambiente, o que pode ser previsto e observado é que os mecanismos de relaxação em vidros metálicos envolvem fenômenos anelástico, viscoelástico e termoelástico e podem ter sua origem nas interações eletrônicas entre os elementos presentes no material e as tensões mecânicas alternadas podem acelerar estas

contribuições interatômicas. Para isso, medidas de espectroscopia mecânica foram realizadas nas ligas de composição nominal $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{40}\text{Al}_6$, tanto na amostra nanocristalina (A6 Nano) quanto na completamente amorfa (A6 Vítreo) e, com o ensejo de verificar a origem destes processos de relaxação em vidros metálicos, foram realizadas medidas de atrito interno em temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Desta forma os espectros anelásticos das amostras puderam ser medidos com diferentes frequências.

Primeiramente foram feitas medidas anelásticas varrendo a amostra A6 Nano entre as temperaturas de 150 K a 625 K, garantindo que a T_g não fosse ultrapassada, para que em seguida, pudessem ser utilizadas as amostras completamente amorfas, A6 Vítreo. Os espectros anelásticos obtidos na amostra A6 Nano podem ser visualizados na Fig. 5.10, na qual, para baixas temperaturas, pode ser presenciada uma curva de histerese na primeira corrida de resfriamento da amostra (azul). Nesta primeira corrida (1) quando a amostra é resfriada abaixo da temperatura ambiente, o atrito interno apresenta um pico amplo até atingir a temperatura mínima, enquanto que no aquecimento (1') o comportamento do atrito interno se eleva e se desloca para temperaturas mais altas e atinge seu nível mínimo em torno de 340 K, a partir deste ponto, o atrito volta a subir até que o ciclo seja interrompido em 446 K. O que pode ser observado é que um ciclo de histerese é formado entre o resfriamento (1) e o aquecimento (2) que pode ser provocado pelo deslocamento do pico quando aquecido, isto pode ser melhor visualizado na Fig. 5.10 (b). Neste ciclo de aquecimento-resfriamento a amostra foi envelhecida até a temperatura de 446 K. É possível perceber que a frequência fica praticamente inalterada durante o ciclo de resfriamento e aquecimento.

Na segunda corrida a amostra foi novamente resfriada (2) a partir da temperatura ambiente, na qual pode ser presenciado um aumento substancial do atrito interno conforme a temperatura diminui que segue acompanhado do amplo pico visto na primeira corrida de resfriamento (1). Este comportamento provavelmente é provocado por rearranjo de *cluster* e pela criação e aniquilação de volume livre que se tornam mais susceptíveis devido ao envelhecimento da amostra^{123; 133; 138}. Na sequência, a amostra foi novamente aquecida, desta vez até atingir a temperatura de 525 K e durante o seu resfriamento, após ter atingido esta temperatura a frequência sofre um leve aumento mostrando que houve uma contribuição termoelástica de rearranjo atômico. Neste ciclo de medidas, é perceptível que abaixo da temperatura ambiente o atrito interno acompanha o espectro da primeira corrida (1') mas, há

uma pequena redução nas curvas de atrito interno acima da temperatura ambiente, enquanto que os espectros de frequência normalizada permanecem praticamente superpostos.

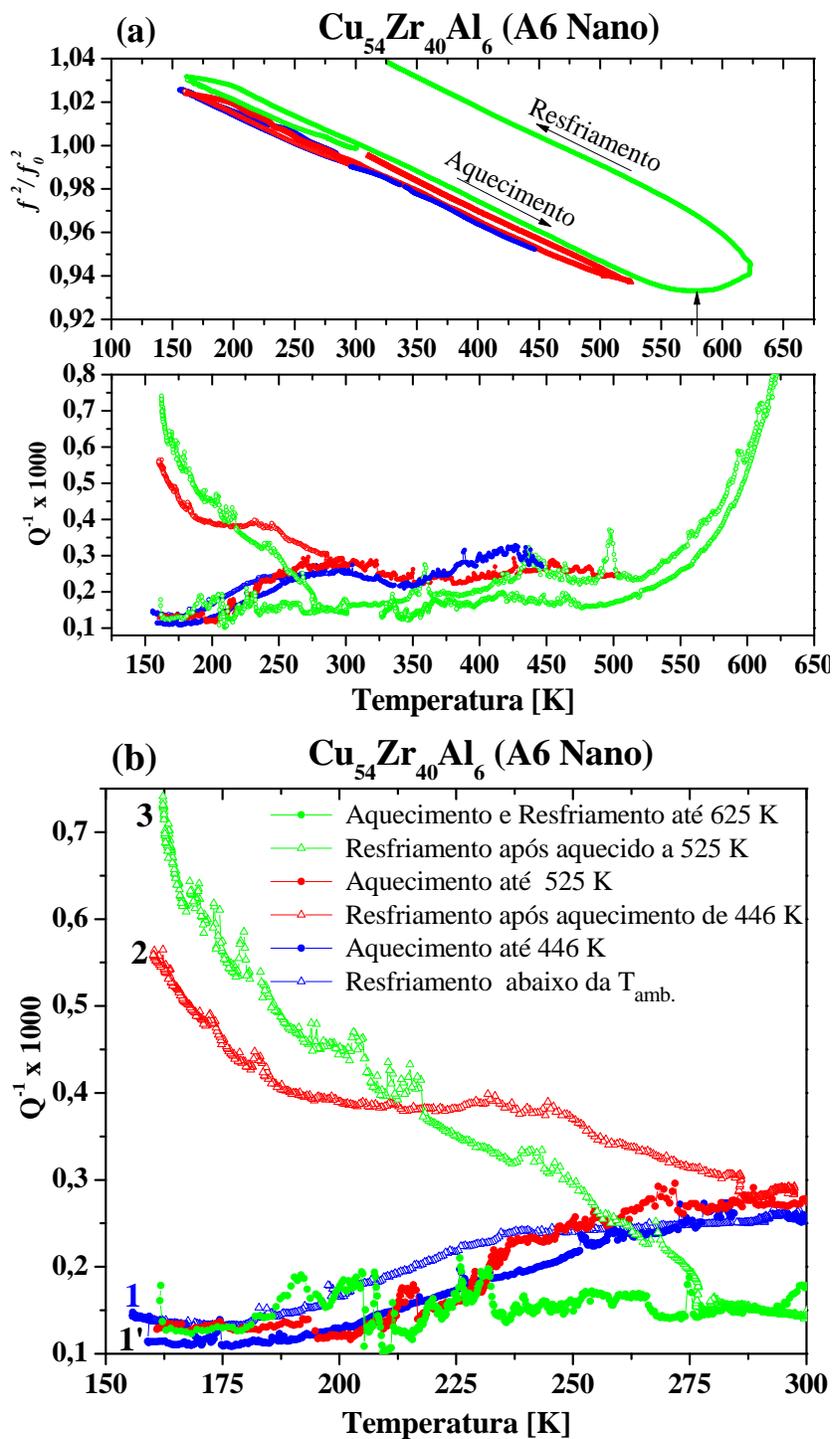


Figura 5.10: Relaxação anelástica da amostra A6 nanocristalina. Em (a) a forte mudança que ocorre na amostra, conforme esta sofre processo de envelhecimento e em (b) o destaque para os espectros de atrito interno em baixas temperaturas.

No terceiro ensaio, a amostra foi novamente resfriada a partir da temperatura ambiente (3) e o espectro de atrito interno ficou mais intenso conforme a temperatura diminui e o pico amplo desaparece. Durante o processo de aquecimento, o atrito diminui bastante, indicando um fenômeno que é perceptível apenas em baixas temperaturas, mas que é de certa forma induzido pelo processo de envelhecimento que permanece indiferente nas curvas de aquecimento, acima da temperatura ambiente. Neste terceiro ciclo de resfriamento-aquecimento, abaixo da temperatura ambiente, o que pode ser notado é que o atrito interno diminuiu bastante durante o aquecimento o pico amplo que antes era visto nas duas primeiras corridas durante o aquecimento praticamente desaparece em temperaturas abaixo da ambiente, restando apenas um pico amplo que aparece em torno de 450 K. Na terceira corrida, a amostra seguiu o ciclo de aquecimento até ser interrompido em 623 K, e seu resfriamento, após atingir a temperatura máxima, mostra claramente a presença dos mecanismos de relaxação anelástica indicada pela histerese aberta e que vem também acompanhada do mecanismo de relaxação viscoelástico mostrado pela inflexão da frequência que está indicado pela seta. As mudanças na densidade das amostras em cada ciclo térmico foram calculadas e estão inseridas na Seção A.1.1 do Apêndice.

Durante estes três ciclos de aquecimento-resfriamento, em baixas temperaturas, o pico de atrito interno aumenta bastante durante o resfriamento e o pico amplo se deteriora à medida que a amostra é envelhecida mostrando que há um ordenamento de certos tipos de *clusters* e um processo de criação e aniquilação de volume livre que também ocorre com alguns tipos de *clusters*, de forma muito parecida com o observado por Lekka e colaboradores^{122; 123} através de simulação computacional. A partir do momento em que a amostra é aquecida, e que há uma influência da temperatura, a tensão mecânica aplicada provavelmente induz ao ordenamento ou aproximação dos centros de relaxação e, quando atinge e passa de 500 K, as contribuições viscoelástica e termoelástica agem fazendo com que os centros de relaxação se aproximem e se reorientem de forma mais eficiente, de forma que, isso reflete no espectro de relaxação anelástica representando uma diminuição no atrito interno e pela intensificação no módulo de elasticidade dinâmico.

No último ciclo de aquecimento, fica evidente que a amostra sofre um processo de relaxação que pode envolver criação e aniquilação de *clusters* de diversos tipos, ao reordenamento destes e a uma forte migração de volume livre, que se combina para formar estruturas mais estáveis¹⁵⁶, que pode ser observado pela diminuição do atrito interno e pelo

aumento no espectro normalizado da frequência. Agora fica mais claro que há a criação e a aniquilação de *clusters* e de volume livre num processo de ordenamento irreversível, que tende a iniciar em baixas temperaturas e que se reflete nos espectros anelásticos em altas temperaturas visto anteriormente.

5.4. Análise dos Resultados para Temperaturas Abaixo da Temperatura Ambiente nas Amostras A6 Vítreas e A6 Nano.

A partir deste comportamento revelado pela amostra A6 Nano, passamos a investigar os processos de relaxação em temperaturas abaixo da ambiente nas amostras A6 Vítreas de mesma composição e na amostra A6 Nano com diferentes frequências aplicadas.

Primeiro foi utilizada uma amostra completamente amorfa, que fora medida em escala de Hz com os espectros sendo obtidos através do pêndulo de torção invertido tipo Kê. A Fig. 5.11, mostra o espectro de relaxação anelástica em duas corridas na frequência de 11 Hz, na qual pode ser visto que durante o resfriamento não são observados processos relativos a perdas mecânicas, mas durante o ciclo de aquecimento, pode ser observado claramente um pequeno deslocamento no atrito interno e a frequência sofre um processo de histerese. Esta amostra permaneceu na mínima temperatura durante 15 minutos, a fim evitar qualquer processo de oscilação na taxa de aquecimento.

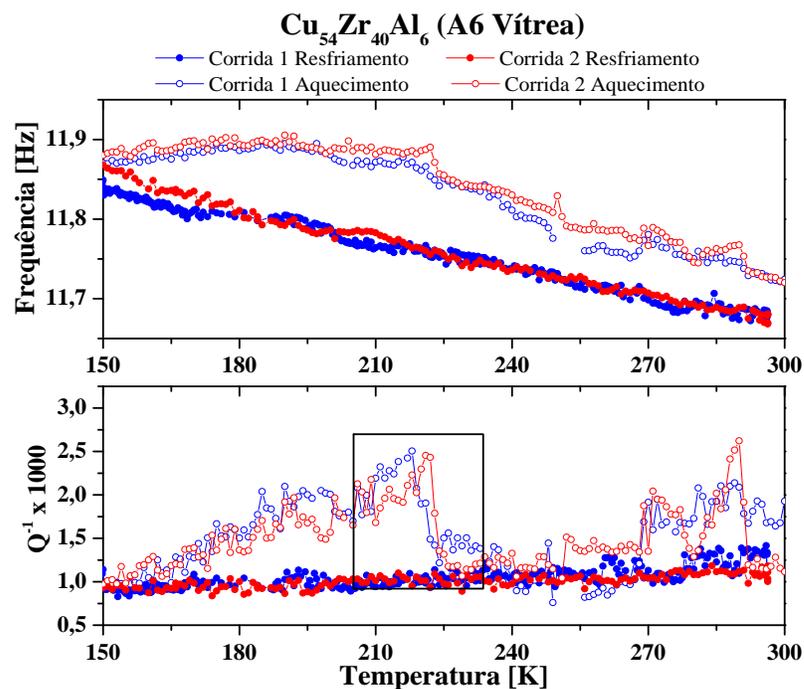


Figura 5.11: Espectros de relaxação anelástica obtidos na frequência de 11,6 Hz no qual o quadro mostra um processo de relaxação que ocorre em baixas temperaturas durante o aquecimento.

O processo de histerese que se presencia no espectro de frequência está relacionado a processos de relaxação de volume livre e de *clusters* que se contraem durante o resfriamento. Este processo de redução da frequência durante o resfriamento está relacionado à diminuição da densidade do volume livre e ao aumento da rigidez das ligações atômicas que torna mais difícil o processo de mobilidade atômica dos elementos constituintes, uma vez que, a difusividade se torna bastante reduzida e pode ser praticamente negligenciada em baixas temperaturas. Estes fenômenos também são observados em ensaios de tração em baixas temperaturas e culminam com o enrijecimento dos vidros metálicos^{139; 140; 157}.

Durante o processo de aquecimento a frequência mostra que os volumes livres são ativados rapidamente evidenciados pela mobilidade devido ao efeito térmico provocando a histerese no espectro de relaxação da amostra, já os espectros de atrito interno, evidenciam que os processos não estão somente associados ao efeito térmico e a coalescência do volume livre. O decréscimo no atrito interno pode estar associado a mecanismos de criação e aniquilação dos centros de relaxação ou mesmo a um processo de relaxação nos próprios *clusters*, que tendem a se aproximar com a redução da temperatura e, de alguma forma sofrem um processo de acomodação que não é a mesma da forma original do *cluster*. Pode haver uma espécie de mudança no posicionamento atômico dentro de determinado tipo de *cluster*, mas que talvez não tenha energia suficiente para excitá-lo por completo e podem estar relacionados à liberação gradativa das tensões internas da amostra.

Para verificar essa hipótese uma série de medidas foi realizada no elastômetro acústico, mudando a frequência para a escala de kHz, com uma amostra da mesma matriz da utilizada no pêndulo de torção. As Fig. 5.12 e 5.13 mostram os espectros de relaxação anelástica das quatro primeiras corridas. Nos espectros da Fig. 5.12 são mostrados os dois principais picos de relaxação anelástica que ocorrem no material durante as primeiras três corridas completando o ciclo térmico de aquecimento-resfriamento. O primeiro pico (I) de atrito interno, que surge durante o processo de resfriamento, é observado com maiores detalhes na Fig. 5.12(a), este pico aparece em torno de 225 K e o segundo pico (II) surge em 258 K, de forma bastante intensa e provocando uma intensa diminuição no módulo elástico dinâmico (frequência) seguido de um leve ombro em torno de 262 K (Fig. 5.12(a)). Durante o aquecimento, o pico (I) se desloca para temperaturas menores e varia em torno de 210 K (pico (I')) e, o segundo pico (II') se desdobra em torno de 255 K sofrendo um alargamento, que pode ser visto no espectro de aquecimento da Fig. 5.13.

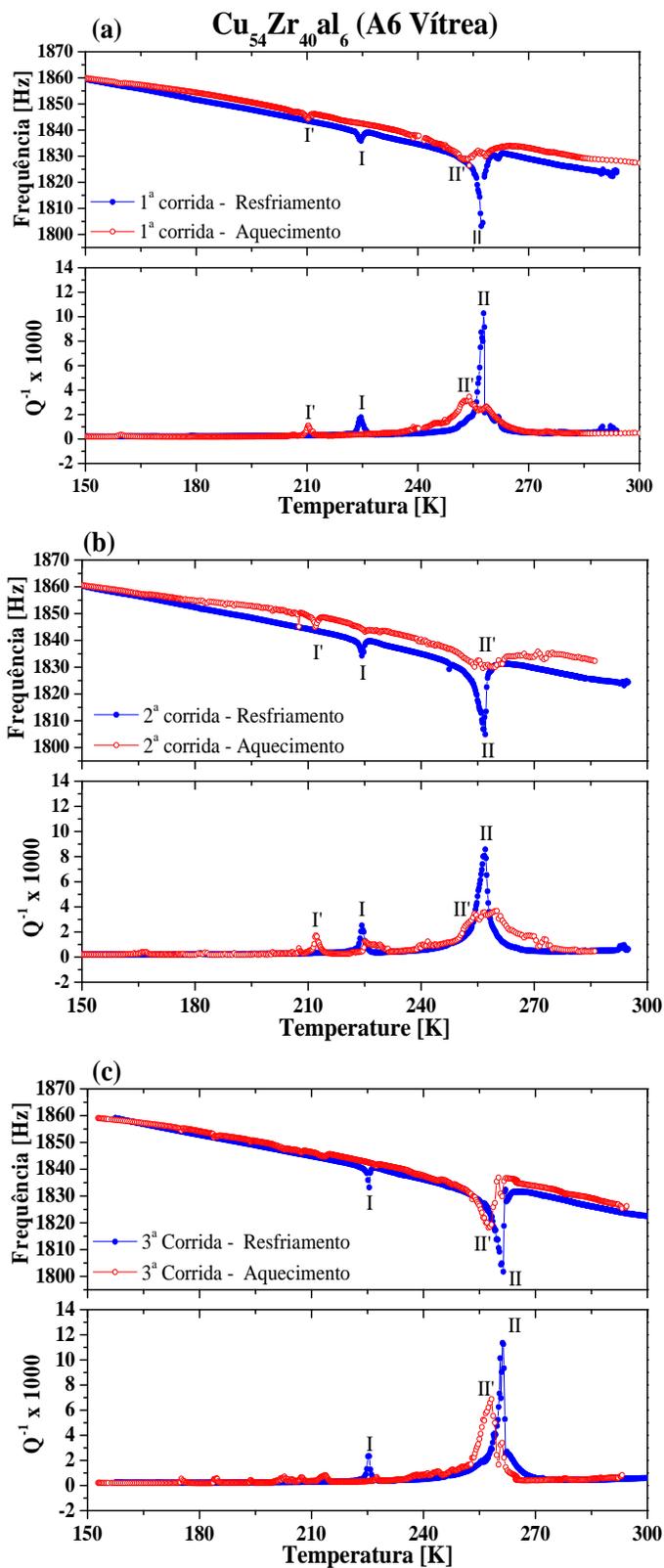


Figura 5.12: Em (a), (b) e (c) são mostrados os espectros de relaxação anelástica da amostra A6 Vítreo, evidenciando os picos de relaxação que surgem na amostra como recebida em três corridas consecutivas.

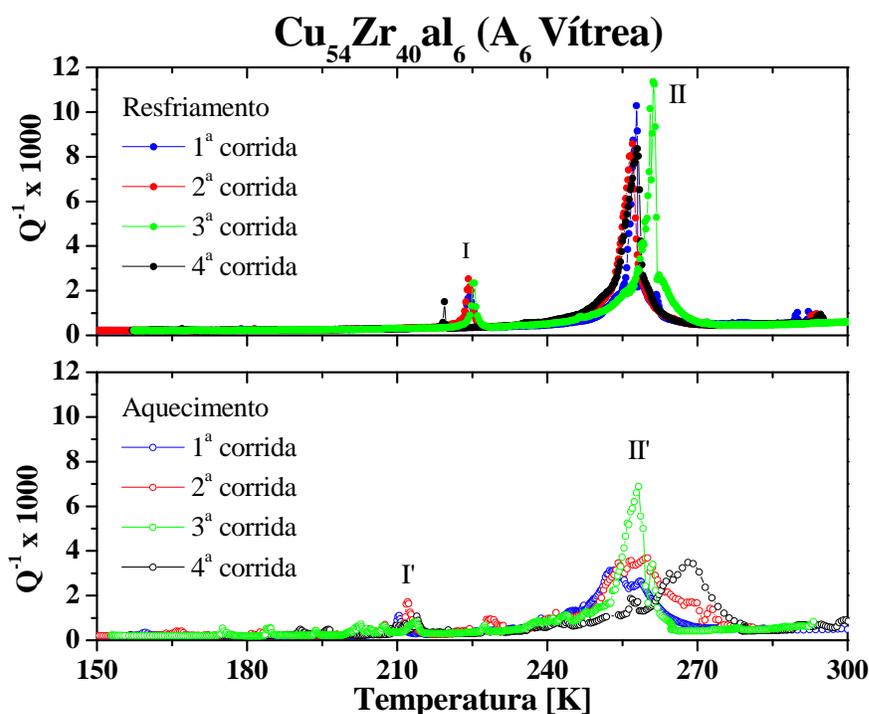


Figura 5.13: Detalhes dos espectros comparativos de atrito interno observados durante o resfriamento, em que pode ser visto a flutuação dos picos I e II em torno de 225 K e 258 K, respectivamente. Nos espectros de atrito interno observados no aquecimento I' é menos visível e II' se alarga e se desdobra.

É possível verificar na Fig. 5.13 que durante o resfriamento o atrito interno e a frequência variam de posição em uma pequena faixa de temperatura em torno de 225 K para o primeiro pico (I) e em torno de 260 K no segundo pico (II), o que dificulta a obtenção de energia de ativação do processo, embora Bakai¹³⁸ considere que este tempo para o processo ocorrer seja de aproximadamente 10^{-13} s. Outras medidas obtidas com uma variação de frequência em um intervalo de 100 Hz (não apresentada na tese) mostram apenas o segundo pico nesta mesma faixa de temperatura e que está sempre mudando de posição, mostrando a possibilidade de haver a criação e aniquilação de centros de relaxação ou simplesmente o deslocamento da blindagem atômica dos *clusters* que são susceptíveis à tensão oscilante aplicada^{124; 138; 158}.

Na literatura, é relatado que os dois picos característicos em amostras amorfas surgem quando esta é hidrogenada ou passa por algum tipo de deformação ou até mesmo pela falta de cuidado durante o processo de ajuste da amostra^{12; 133}. Os picos característicos, geralmente aparecem na faixa entre 100 K a 300K, como discutido na Seção 3.6.1. O detalhe é que a amostra, cujos espectros estão nas Fig. 5.12 e 5.13, não passaram por nenhum dos dois

tratamentos citados acima e o sistema de ajuste é realizado de forma muito cuidadosa exatamente para evitar que qualquer processo de deformação ocorra nas amostras, o que indica que algum outro processo de relaxação ocorre não apenas induzido por interstícios ou processos cisalhantes previamente realizados nas amostras.

Considerando que a amostra é produzida a partir do sistema Cu-Zr-Al, e que o Al tem certa afinidade em promover um processo de hibridização com os demais átomos, essa interação eletrônica pode ser um reflexo da forte mudança vista nos espectros de frequência, uma vez que, ocorre uma aproximação maior dos *clusters* e dos volumes livres em baixas temperaturas¹⁵⁷. E esta aproximação quando excitada por uma tensão mecânica externa provoca uma distorção do perfil da energia potencial de rearranjos atômicos do sistema, em particular dos centros de relaxação na direção da tensão aplicada. Segundo estudos realizados por Bakai¹³⁸, isso pode induzir o processo de relaxação estrutural de forma direta, orientada pela tensão externa que leva a acumulação de deformação inelástica, de acordo com a magnitude da tensão aplicada. Se a tensão provém de uma alta taxa, então o carregamento alternado pode resultar em atrito interno mais elevado¹³⁸.

Comparando as corridas realizadas com frequência em escala de Hz, relativamente baixa, e a frequência da ordem de kHz, três ordens de grandeza superior, torna-se evidente que os processos observados são induzidos pela tensão oscilante aplicada, uma vez que, pode ser descartada a possibilidade de deformação da amostra neste primeiro estágio de medidas. Para atestar que as medidas anteriores não promovem uma influência dos processos de deformação induzidos na amostra, e resolver estas dúvidas, novas medidas de atrito interno foram realizadas em uma amostra A6 Nano, a fim de verificar, não apenas a influência que o processo de ajuste causa na amostra (deformação), mas também, se há a presença de outros mecanismos de relaxação nas amostras.

A Fig. 5.14 mostra a evolução do espectro anelástico da amostra nanocristalina, recém-ajustada no porta amostras e medida em frequências dos kHz, obtidos através de medidas flexurais, durante os ciclos térmicos na faixa de temperatura entre 150 K e 300 K. As mudanças que ocorrem na microestrutura da amostra como recebida são nítidas nos espectros de atrito interno (Q^{-1}), enquanto que, a frequência permanece praticamente inalterada, muito parecido com o primeiro processo de relaxação anelástica visto na Fig.5.10.

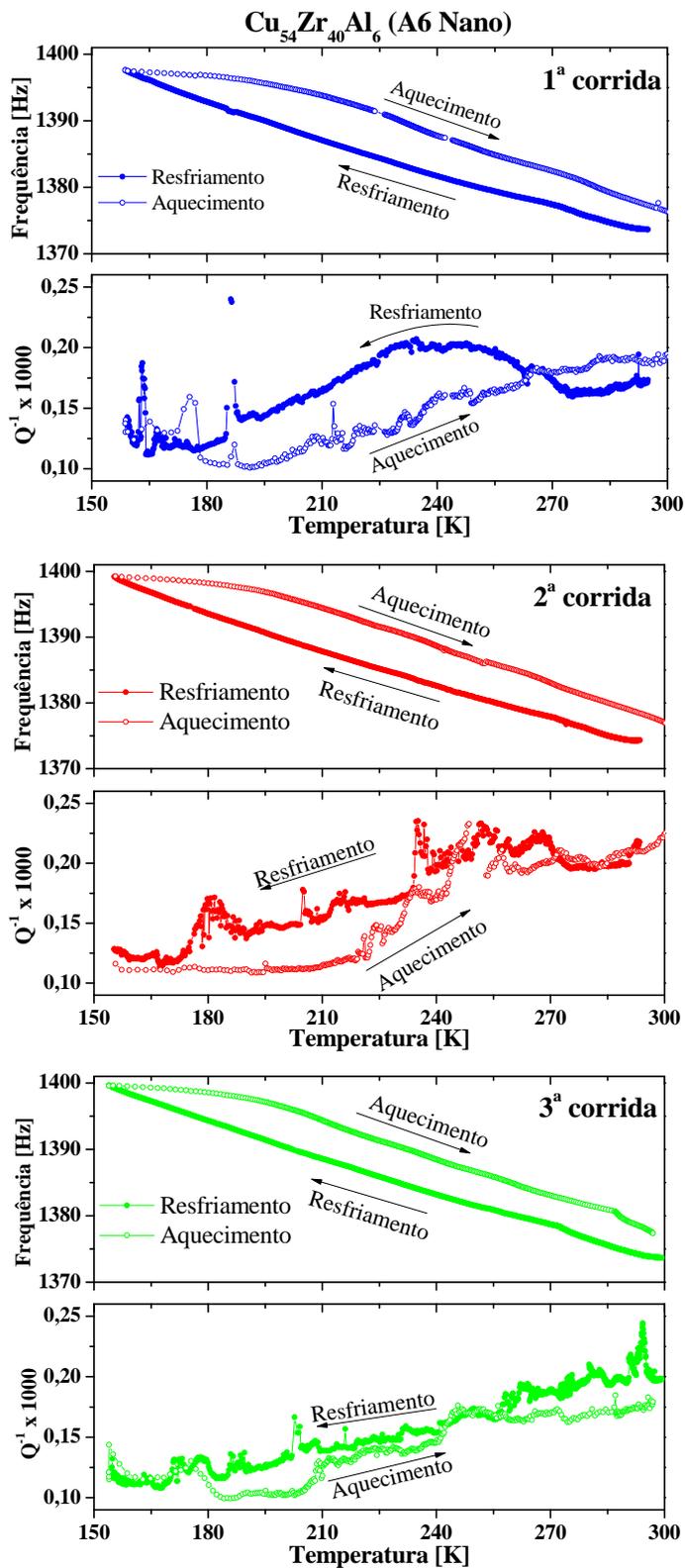


Figura 5.14: Mudanças que ocorrem no espectro anelástico da amostra A6 Nano obtidos em frequência de kHz em três ciclos consecutivos de medidas. Em (a) aparece um amplo pico na primeira medida, seguido por um decréscimo na segunda corrida (b) e desaparece na terceira corrida (c).

No primeiro ciclo térmico (Fig. 5.14(a)), o atrito interno, durante o resfriamento, mostra um pico amplo que se inicia em 276 K e termina em torno de 190 K e, também apresenta um pico aparente em 174 K. Na medida em que a amostra é aquecida um pico em torno de 186 K, que também está presente no resfriamento, aparece novamente e o pico amplo desaparece. Na segunda corrida (Fig.5.14(b)), o pico em torno de 180 K é mais evidente durante o resfriamento, mas, não aparece durante o aquecimento e o atrito interno mostra um leve aumento a partir de 220 K, seguindo os valores obtidos no resfriamento. Na terceira corrida (Fig. 5.14(c)), os picos já não são claramente observados e o atrito interno torna-se contínuo (linear) com o aumento da temperatura, muito parecido com o fenômeno ocorrido quando a amostra foi submetida a ciclos térmicos, visto na Fig. 5.10.

O decréscimo em cada pico observado em cada curva de atrito interno indica uma redução na mobilidade atômica e, em consequência disso, ocorre a redução da distância interatômica, também dentro dos *clusters* quando a amostra é submetida a baixas temperaturas. Esta redução no tamanho dos *clusters* leva a uma nova redistribuição e migração do volume livre, levando-os a estados mais estáveis. Como discutido anteriormente na frequência em Hz, a redução da mobilidade atômica causa o aumento na frequência conforme a temperatura é reduzida, e a presença da histerese térmica se justifica pela aniquilação e recriação do volume livre. Este fenômeno também provoca o aumento da tensão e da plasticidade em ligas do sistema Cu-Zr-Al, como foi observado por Kawashima e colaboradores¹⁵⁹, em testes de tração realizados em temperaturas criogênicas.

Apesar desta mudança na frequência, a mudança no atrito interno não se justifica apenas devido a migração de volume livre para esta amostra, por isso, novas medidas foram realizadas, desta vez, deixando a amostra por um mês comprimida no porta amostras na configuração *camped free*. Esta iniciativa tem o intuito de verificar o efeito da compressão realizada no ajuste da amostra. As Fig. (5.15 e 5.16) mostram o espectro anelástico da amostra nesta condição em que o efeito da compressão produz dois picos evidentes em cada medida. Na primeira corrida (Fig. 5.15(a)), durante o resfriamento, o primeiro pico (I) surge em 195 K e o segundo (II) surge em 270 K. O pico (I) se desloca para 209 K na segunda corrida (Fig. 5.15(b)) e retorna para 196 K (Fig. 5.15(c)) na terceira corrida. O segundo pico (II) torna-se mais intenso nas medidas subsequentes durante o resfriamento e permanece praticamente na mesma posição como pode ser visto na Fig. 5.16.

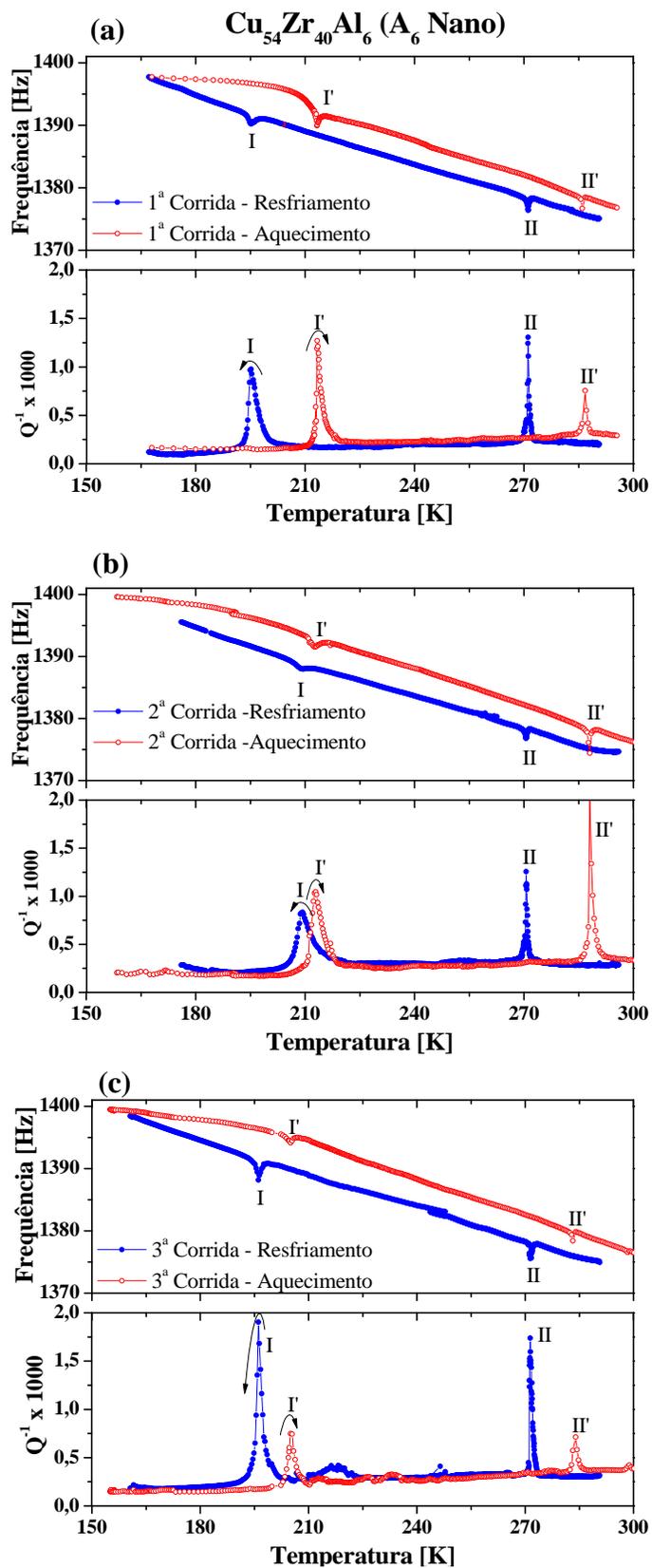


Figura 5.15: Espectros de relaxação anelástica realizados em três corridas consecutivas (a), (b) e (c) após a amostra A6 Nano ficar presa por um mês no porta amostras.

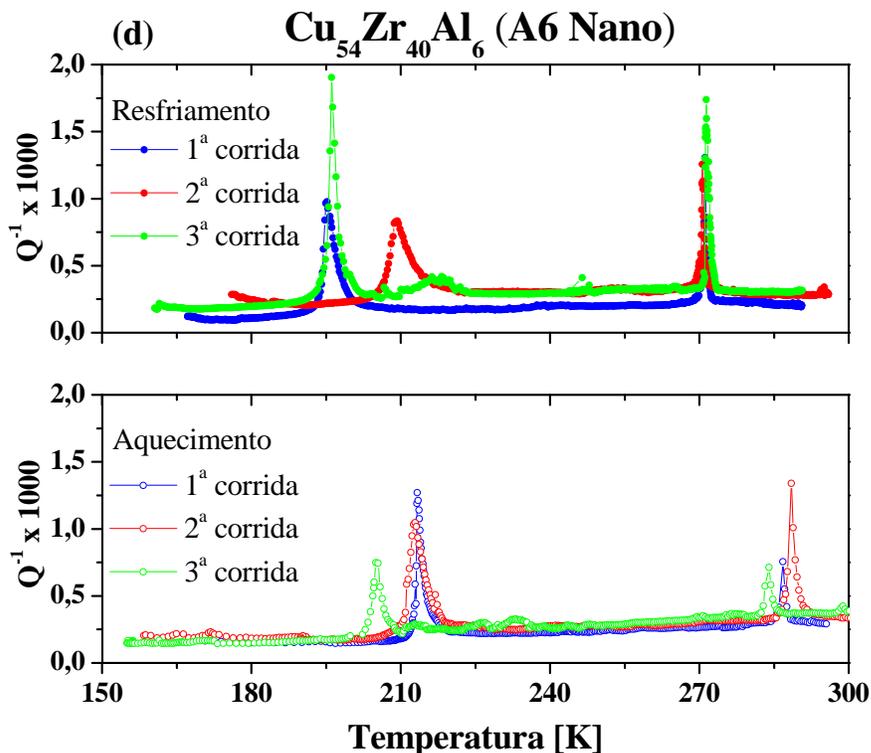


Figura 5.16: Espectros de atrito interno mostram os picos em torno de 195 K (I) e 270 (K) durante o resfriamento e sofrendo um deslocamento para maiores temperaturas, fluando em torno de 210 K e 270 K, após a amostra A6 Nano ficar presa por um mês no porta amostras.

O deslocamento destes picos durante o aquecimento visto na Fig. 5.16, tornam-se mais sensíveis e deslocam bastante durante as corridas de aquecimento, pois além da tensão alternada aplicada, há também o efeito térmico que acaba contribuindo para o efeito anelástico que, conseqüentemente, registra maior amortecimento devido à mobilidade mais intensa de volume livre e de agrupamento de átomos que se rearranjam durante este processo^{133; 138}.

Nos ciclos de aquecimento durante a primeira corrida, visto na Fig. 5.16, ao contrário do que ocorreu na amostra A6 Vítreo, onde o pico se deslocava para menores temperaturas, o pico (I) se desloca para 217 K e passa a ser denominado de (I') e o pico (II) desloca-se para 286 K sendo denominado pico (II'). Estes picos são reproduzíveis e apresentam pequenos deslocamentos em suas posições e revelam anomalias que são evidentes na frequência de oscilação da amostra em torno de cada pico de relaxação.

O aumento no atrito interno mostra uma forte mudança nas ligações atômicas entre os elementos constituintes da liga. Os picos de relaxação anelástica bem definidos, que são mostrados na Fig. 5.15 e 5.16, podem fornecer a informação topológica do sistema em baixas

temperaturas e, estão relacionados aos rearranjos estruturais de *clusters* induzidos pela deformação aplicada na amostra nanocristalina. No entanto, Fukuhara^{137; 160} e colaboradores tem discutido que a presença do pico em torno de 287 K está relacionado a transformações associadas ao acoplamento elétron-fônon, acompanhada pelo acúmulo de deformação durante o processo de relaxação que pode ser provocado por tensões internas intrínsecas do material que são induzidas pelas tensões externas aplicadas¹³⁸.

Neste estudo, o amplo pico visto na Fig. 5.14 que decresce e o surgimento dos picos na amostra em baixas temperaturas após passar um mês comprimida no porta amostras não estão apenas vinculadas a processos de deformação, mas estão relacionadas a mudanças nas configurações topológicas e eletrônicas dos *clusters* vistos nas Seção 2.6.4. Assim, os diferentes tipos de *clusters* presentes na amostra absorvem diferentes quantidades de energia devido à formação de novos rearranjos de curto e médio e alcance durante cada ciclo de medida e isso reflete na aleatoriedade mostrada na posição dos picos de relaxação a cada nova medida. É bom observar que anomalias idênticas foram observadas nas Fig. 5.12 e 5.13 para a amostra A6 Vítreas, e isto mostra que o efeito da compressão observado na amostra A6 Nano (Fig. 5.15 e 5.16), não é o único mecanismo responsável pelo processo de relaxação nas amostras, mas, como observado por Bakal¹³⁸ e Lekka^{122; 123}, podem estar relacionados a mudanças internas que são estimuladas pela tensão mecânica oscilante aplicada que acabam por interagir com outros micromecanismos que estão envolvidos no processo de absorção de energia do material. Estes mecanismos e seus comportamentos foram estudados através de ondas ultrassônicas, para ver se os picos tendem a aumentar conforme visto nas frequências dos Hz e kHz.

A Fig. 5.17 mostra os espectros de atenuação durante o aquecimento na faixa de temperatura entre 150 K e 300 K, obtidas através de medidas de ultrassom, com ondas transversais, na escala de frequência de MHz. Nestes espectros, a segunda corrida (2) foi realizada cinco dias após a primeira corrida (1) e, a terceira corrida foi realizada 34 dias após a primeira corrida. Em cada intervalo de medida a amostra foi mantida sob vácuo fora do criostato para evitar qualquer tipo de efeito térmico e de deformação. Na primeira corrida, se observa um amplo pico (I) em torno de 180 K e um ombro em torno de 215 K (II). Como pode ser visto na Fig. 5.17, o pico (I) em 180 K decresce da primeira (1) para a segunda corrida (2) e desaparece na terceira corrida (3), o que sugere fortemente que as estruturas atômicas, tanto em termos de *cluster* quanto de volume livre, passam a se estabilizar a cada

nova corrida, e isto pode ser observado na quarta corrida (4), na qual o pico desaparece completamente. Tais fatos são corroborados por estudos preditos por cálculo de estrutura eletrônica baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) e dinâmica molecular (MD) reportados na literatura^{90; 123; 124; 161}. É importante ressaltar que os picos descritos anteriormente, não foram observados nos estudos realizados por Fukuhara¹³⁷, sendo tais fatos relacionados à pressão de 0,2 MPa provocada pelo acoplamento da amostra com os transdutores.

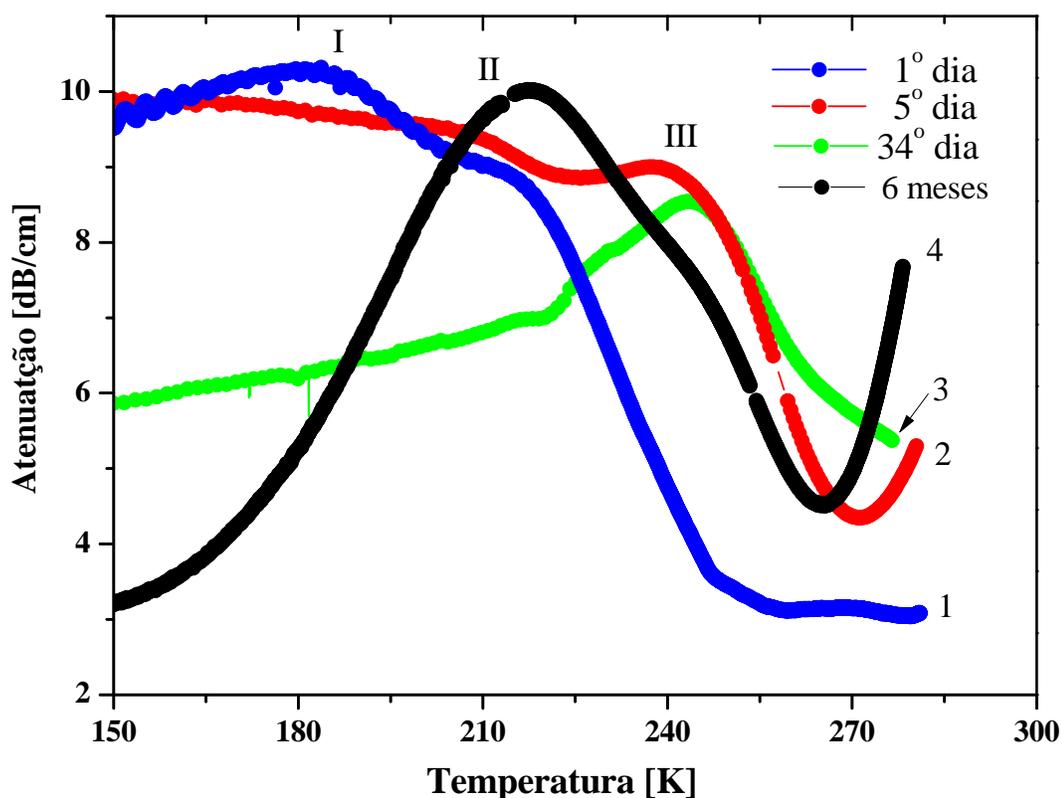


Figura 5.17: Espectro comparativo de atenuação em função da temperatura obtidos para a amostra A6 Nano. A primeira corrida mostra um amplo pico em torno de 180 K que decresce nas medidas subsequentes isso é possível devido à aniquilação e criação de novos arranjos atômicos. O pico em 238 K, na segunda corrida se desloca para 245 K na terceira corrida e na quarta corrida o pico II se intensifica e alarga e começa a se juntar ao pico III.

Na segunda corrida (2), é observada uma redução da intensidade da atenuação do pico (II) e o surgimento de um terceiro pico (III) em torno de 238 K. O terceiro pico (III) continua a aumentar a cada nova medida e se torna evidente nas medidas subsequentes com um leve deslocamento para 245 K, enquanto o pico (II) cai e retorna mais intenso na quarta corrida (4), quando passa a se juntar ao terceiro pico e começa a se alargar. Estas mudanças que

ocorrem nos picos de atenuação são devido a possíveis interações, discutidas na Seção 2.4.6.2, que ocorrem nos rearranjos atômicos similar ao do atrito interno presenciado nos espectros de relaxação observado nas Fig. 5.14, 5.15 e 5.16, no qual o mecanismo é intensificado pelo processo de deformação em que a amostra foi submetida ao ficar comprimida no porta amostras. Estas mudanças que ocorrem nos espectros de atrito interno também foram observadas por Khonik¹³⁶, apenas quando as amostras vítreas são submetidas a processos de laminação a frio. Assim, estas mudanças que foram observadas nos espectros de relaxação anelástica das amostras, em baixas temperaturas, tendem a estar relacionadas a processos de deformação, observados experimentalmente por Khonik¹³⁶ e Fukuhara¹³⁷, e a processos de relaxação devido à interação eletrônica que ocorrem no interior dos *clusters* causando a aniquilação, criação e formação de novos *clusters*, previsto por estudos de simulação computacional realizados por Sheng⁹⁰, Lekka^{123; 124} e Bokas¹¹⁰.

A natureza do pico que surge em torno de 245 K, pico (III) da atenuação e o pico (II) em 270 K obtida pelo método flexural da amostra A6 Nano, certamente descrevem os mesmos processos de relaxação das amostras A6 Vítreas, uma vez que, eles surgem não somente devido ao longo tempo em que permaneceram comprimidos. Desta forma, os picos vistos através das duas técnicas não podem estar associados apenas a defeitos induzidos por deformação, mas podem estar muito bem relacionados a mudanças polimórficas que ocorrem em certos tipos de vidros metálicos¹¹⁵ e que mudam durante cada ciclo de medidas, indicando que a cada nova corrida realizada, novas estruturas são criadas. Estas estruturas podem ter uma natureza termicamente ativada, induzidas por um campo externo aplicado, de forma idêntica ao observado por Bakai¹³⁸, onde o pico fica mais amplo conforme se eleva a frequência aplicada na amostra. A atenuação gerada pelo campo de frequência MHz depende da densidade, da distribuição e da extensão das interações dos defeitos com as ondas mecânicas.

Para observar as mudanças de ordem estrutural que ocorreram na amostra medida pelo método flexural e sua relação com a temperatura, medidas de difração de raios-X foram realizadas e os difratogramas são mostrados na Fig. 5.18, em três casos: na amostra como recebida, após as medidas de atrito interno e após a amostra ficar comprimida durante um mês no porta amostras. A Fig. 5.18, mostra que, após a amostra ficar comprimida por um mês no porta amostras no modo *clamped-free*, os padrões de difração acima de $2\theta = 50^\circ$ apresentam um pico amplo quando comparado com a amostra na condição como recebida. Este

comportamento está associado a mudanças na ordem química de curto alcance do material, o que sugere que a compressão afeta a estrutura da amostra, provocando a intensificação dos picos de atrito interno obtidos em baixas temperaturas.

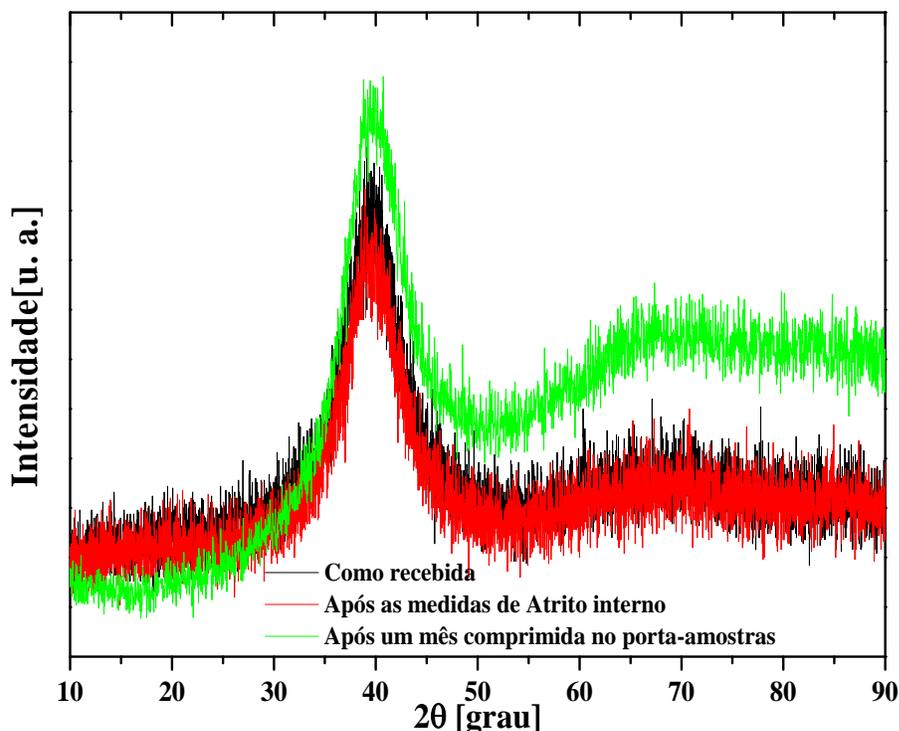


Figura 5.18: Difratogramas comparativos, antes e após as medidas de atrito interno, em que são observadas as mudanças que ocorrem na amostra, após esta ficar um mês comprimida no porta amostra. Além do pico amorfo característico há um alargamento no pico acima de $2\theta = 50^\circ$.

Em todos os espectros de relaxação anelástica obtidos tanto na amostra vítrea (A6 Vítrea) quanto na amostra nanocristalina (A6 Nano), foi nitidamente observado, que em todas as medidas feitas em baixa temperatura há a presença de pelo menos um processo de relaxação, o que mostra que os vidros metálicos começam a sofrer processos de mudança em sua estrutura mesmo com uma frequência da escala de Hz, estes processos se intensificam a medida que se eleva o nível de energia mecânica aplicada em cada a amostra e revelam também que tanto as amostras completamente amorfa quanto as amostras nanocristalinas, levam ao mesmo tipo de fenomenologia. Em escala Hz percebe-se um único pico de relaxação em torno de 220 K. Em escala kHz, é possível verificar a presença de dois picos o primeiro em torno de 200 K e o e segundo pico de atrito interno em torno de 270 K. Estes dois processos de relaxação são os mesmos visualizados quando se aplica uma frequência de

escala MHz, porém o pico (I) aparece de forma ampla, da mesma forma em que se presencia nas primeiras medidas da amostra nanocristalina.

O que se pode pensar sobre estas relaxações é que elas não estão associadas a fenômenos puramente de deformação ou de sítios intersticiais, elas estão diretamente ligadas a processo de movimentação atômica, seja de volume livre, de centros de relaxação, ou de átomos dentro dos *clusters*, que devido a sua uma contribuição eletrônica promovem mudanças sutis e que são detectadas em baixas temperaturas uma vez que o caráter termoelástico e viscoelástico acaba mascarando o surgimento destes fenômenos acima da temperatura ambiente.

Primeiramente como foi tratado na Seção 2.4, em um sistema vítreo Cu-Zr-Al, os átomos de alumínio formam processos de hibridização do tipo *s*, *p* e *sp* que possuem uma certa afinidade eletrônica com os átomos de cobre com hibridização do tipo *d*. Quando estes dois elementos são colocados juntos, em um vidro metálico, eles encurtam a distância interatômica, hibridizam e formam *clusters* com ligações fortes do tipo σ , que dão um caráter covalente a essa interações. As ligações que envolvem a estrutura Cu-Cu, dentro de um *cluster*, são ligações estáveis e direcionais do tipo *dd*. As ligações de um átomo central de Cu com a sua blindagem composta também de Cu são menos intensas e formam ligações mais abrangentes dentro de um *cluster*. As interações que envolvem o elemento Zr são as mais fracas do sistema, de forma que, embebido na matriz amorfa são os mais fáceis de sentir processos de deformação induzidos por ondas acústicas. As ligações Al-Al e Al-Cu são as mais fortes, portanto mais difíceis de serem aniquiladas e quando agrupadas formam uma estrutura do tipo icosaédrica, que são mais rígidas com hibridização do tipo *sp* e *spd* respectivamente.

O fato é que, quando as estruturas menos estáveis formadas por *clusters* composta pelos três elementos estão sujeitas a certa tensão mecânica¹²³, suas estruturas podem entrar em ressonância com a energia das ondas mecânicas¹³⁸, tendendo a passar por processos de rearranjo atômico em busca de estruturas mais estáveis este é um dos aspectos presenciados na estrutura estudada neste trabalho, uma vez que, apenas os mecanismos de deformação induzidos por compressão não explicam o surgimento dos picos nas escalas de frequências aplicadas.

Pode-se dizer que quando se aplica uma tensão mecânica na escala de Hz, alguns *cluster* menos estáveis e que possuem menor empacotamento são excitados por este tipo de onda mecânica. Estas ligações destes *clusters* provavelmente envolvem o elemento Zr que fica de forma mais “aleatória” na blindagem de qualquer tipo de *cluster* ou também pode ser devido ao elemento Cu¹²², na blindagem, o que é menos provável, mas, o *cluster* em si pode sofrer um giro ou pequenas vibrações dentro da matriz amorfa mesmo com uma onda de baixa escala, semelhante ao observado quando se aplica ondas ultrassônicas transversais¹³⁷, o que caracteriza o brusco decréscimo visto no espectro de atrito interno presenciado na Fig 5.11, quando se aplica tensões na escala de Hz.

Na escala em kHz, as ondas acústicas agem de forma bem mais intensa e, então, as camadas superiores dos *clusters* são totalmente afetadas e as mudanças são bem mais evidentes caracterizadas pela forte absorção de energia e pelo amolecimento da amostra em cima de cada pico observado. Esta energia mecânica interage com os *clusters* e provoca uma deformação em alguns sítios menos estáveis e em sítios de estabilidade média causando uma deformação no material, que rapidamente se recompõe. Pode haver duas situações, a primeira, a onda age e provoca uma deformação de caráter reversível no material onde o núcleo do *cluster* se move e leva junto à blindagem que sofre uma leve deformação e rapidamente se recupera e em um segundo caso, algumas estruturas pouco estáveis como as formadas pelas ligações Zr-Zr acabam por ser aniquiladas e são rapidamente recriadas¹²³, o que causa a grande redução na frequência visto nas Fig. (5.12 e 5.13) e nas Fig. (5.15 e 5.16) os pequenos deslocamentos nas posições dos picos de relaxação anelástica. Estes mecanismos de relaxação tendem a demonstrar que alguns *clusters*, sob certa tensão, se acomodam de forma o mais eficiente possível e até poder provocar uma aproximação dos *clusters*, visto que, em cada nova medida há sempre um diminuto aumento no módulo do material, observados em frequências de kHz. Neste caso o *cluster* do tipo icosaédrico que existe de forma frustrada na matriz amorfa¹⁰⁵, com um alumínio central, se acomoda de forma mais eficiente a cada nova tensão aplicada e, encurta mais a distância das ligações com os átomos de Cu, de forma que, alguns átomos não conseguem voltar a sua forma original, o mesmo caso acontece quando se tem um átomo de Cu central que se empacota de forma mais eficiente com seus pares e com os átomos de Zr. Esta tensão mecânica, por ser muito baixa provoca apenas uma acomodação local ou no máximo agrega um ou outro átomo que vaga livremente na matriz amorfa. A técnica flexural por ser muito sensível, consegue detectar estes fenômenos de

relaxação que ocorrem no interior dos vidros metálicos, de modo que, qualquer alteração é detectada de imediato sendo, na maioria dos casos, difícil detectar através de outras técnicas.

Os espectros de atenuação obtidos através da técnica de pulso-eco ultrassônico em frequência de 5 MHz, mostram que quando a energia mecânica na escala ultrassônica foi aplicada na amostra A6 Nano do sistema Cu-Zr-Al, este promoveu o rompimento das ligações atômicas menos eficientes e mais fracas dos *clusters* na primeira corrida, provavelmente das ligações Zr-Zr e Cu-Zr, fazendo com que a matriz amorfa se rearranjasse de forma rápida para se estabilizar em uma nova configuração. Isso ocorre com o pico amplo em torno de 180 K, o qual diminui na primeira corrida de forma irreversível, uma vez que, as estruturas de *clusters* menos estáveis se rompem para formar estruturas cada mais estáveis e mais fortes, como as do tipo icosaédrica, de modo a manter a matriz amorfa.

À medida que novos ensaios em escala de MHz são realizados, praticamente todas as estruturas de *clusters* presentes na amostra entram em ressonância em uma certa faixa de temperatura, algumas são aniquiladas e recriadas e outras estruturas dos *clusters* vão se tornando mais eficientemente empacotadas, principalmente aquelas comandadas por núcleos de Al e de Cu^{90; 122}, enquanto que seus núcleos atômicos tendem a se aproximar e ou a absorver parte dos átomos dos *clusters* que foram aniquilados em ensaios anteriores. Até a quarta corrida, a estrutura em torno do pico de 180 K, devido à aniquilação das estruturas menos estáveis, se estabiliza em certa estrutura eficiente, enquanto que, as outras mantêm a busca por novos arranjos^{138; 156}.

Essa busca por novas estruturas estáveis, com as subsequentes tensões mecânicas aplicadas, tendem a aproximar cada vez mais os *clusters* com diferentes formas de empacotamento, até que, eles se aproximem e se interpenetrem formando ligações mais fortes, enquanto que os átomos das outras estruturas continuam a ser aniquiladas para formar outras estruturas estáveis. Este processo continua até que os núcleos de cada *cluster* passem a interagir. Um exemplo do que pode ocorrer na amostra, seria a interpenetração de dois *clusters* com núcleo de Al, que devido ao processo de hibridização *sp*, podem formar ligações estáveis extremamente fortes, formando um *supercluster*¹⁵⁶ com uma blindagem que passa a interagir de forma eficiente com outros *superclusters*, como por exemplo os de núcleo Cu-Al⁹⁰, de maneira que em longo prazo e com excitações mecânicas contínuas, o espectro de atenuação se elevará a cada nova medição, de forma que o pico que surge em torno de 245 K, vai se intensificar até que toda a estrutura estável seja atingida. Enquanto o processo de

reacomodação atômica não se estabilizar, o pico continuará a se elevar e, as estruturas de *superclusters* começarão a se reordenar para formar estrutura atômica de médio alcance, pois haverá cada vez mais processos de ligação *intersuperclurtes* que vão ocorrer de modo contínuo a cada novo estímulo de tensões mecânicas em escala MHz, como previsto nos trabalhos de simulação computacional realizados por Sheng⁹⁰, Bokas¹²³ e Lekka^{122; 123; 156}.

Nesta tese é sugerido que o pico mais intenso se dá pela deformação dos *clusters* formados por zircônio, uma vez que este elemento forma ligações mais fracas e que estão praticamente sobre o nível de Fermi^{90; 122}, seguido pelos *clusters* formados por átomos de Cu e por fim quem comanda o processo de reordenamento são os átomos que interagem entre Al-Al e Al-Cu por possuírem as ligações mais fortes, então eles se encarregam de empacotar de forma mais eficiente os *clusters* e a medida que se excita com maiores energias mais fácil fica para destruir os centros menos estáveis que envolvem todos os tipos de arranjo estrutural discutido na Seção 2.4.

Além dessa contribuição de que a tensão alternada em escala MHz induz a formação de *clusters* mais estáveis estes, por sua vez, se interpenetram e formam, nanoplanos de escorregamento para que as estruturas se reacomodem de forma mais eficiente dentro dos *superclusters*. Desse modo, através da hibridização *sp* das ligações que são formadas entre o Al e Zr e Al-Al⁹⁰, são formadas microligas dentro dos *superclusters*¹²³ e, em consequência deste processo de hibridização entre os núcleos, são formados os planos de ligações livres (FoB)¹¹⁰ que culminam com uma espécie nanoplano de escorregamento dentro dos *clusters*^{110; 123}. Devido a grande mudança que ocorre nos espectros de frequência em escala kHz, estes nanoplanos podem estar presentes, uma vez, que eles promovem uma espécie de amolecimento no módulo e provoca um grande amortecimento.

Este ordenamento de *supercluster*, seja via estrutural ou por escorregamento de nanoplanos, pode desencadear a interconexão da ordem de médio alcance até que os primeiros precipitados ou nanocristais sejam formados, uma vez que, a estrutura mais eficiente de um vidro metálico é a icosaédrica frustrada com uma parte de estrutura do tipo CFC, a interconexão destas estruturas em *supercluster* interconectados^{89; 90; 123} tendem levar à formação de estruturas de longo alcance. Na literatura é bem descrito que as medidas de ultrassom induzem ao processo de cristalização dos vidros metálicos^{162; 163}, mas estes relatos são feitos para temperaturas acima da ambiente, onde fica claro que os efeitos viscoelástico e termoelástico não permite visualizar estas mudanças. A aplicação de ondas mecânicas

alternadas, em escala MHz, induz de forma mais rápida o processo de ordenamento atômico que em longo prazo tenderão a se cristalizar. Primeiro, no sistema estudado, o rearranjo parte de estruturas de *cluster* de todos os tipos, como discutido na Seção 2.4, que quando excitados ou sob pressão se ordenam para estruturas do tipo icosaédrica, com uma porcentagem de estruturas do tipo CFC^{105; 164} e a posteriori, quando excitados mais vezes estas estruturas se reordenam formando nanocristais de estrutura CFC embebida na matriz amorfa. Este processo de cristalização foi muito bem estudado por Louzguine, em composições do sistema Cu-Zr-Al, de modo que, os primeiros precipitados que se formam são os de estrutura CFC cf96 seguido da fase Zr_2Cu ¹⁶⁵ e, desta forma, se o sistema continuar sendo excitado por tensões mecânicas alternadas em MHz, poderá ter grande parte de as suas fases intermetálicas completadas com estruturas do tipo CFC^{164 - 166}. Olhando por este lado, as excitações com energias mais baixas são capazes de excitar apenas alguns tipos de *cluster* que mudam de forma contínua, mas de maneira muito lenta.

6. Conclusões

A técnica de espectroscopia mecânica foi empregada para investigar os processos dinâmicos relacionados a contribuições anelásticas e eletrônicas, devido a movimentos atômicos e de *clusters*, que acabam por promover mudanças nas ligações atômicas que ocorrem nas ligas vítreas e parcialmente cristalizadas do sistema Cu-Zr-Al. Estas mudanças microestruturais foram investigados em temperaturas acima e abaixo da temperatura ambiente com frequências da ordem de Hz, kHz e MHz em amostras que foram obtidas com base no diagrama $\lambda_{min} \cdot \Delta \bar{e}$.

Acima da temperatura ambiente, aplicando-se tensões alternadas em Hz e kHz, foi possível observar as mudanças estruturais que ocorrem nas ligas estudadas. Estes rearranjos atômicos envolvem mecanismos nos quais estão presentes contribuições de aspecto anelástico, viscoelásticos e termoelástico presentes no processo de relaxação das ligas tanto vítreas quanto nanocristalinas. Acima de $2/3$ da T_g , quando a viscosidade começa a diminuir, o átomo de cobre comanda o processo de reordenamento estrutural, o qual aciona o movimento coletivo dos átomos “pesados” de Al e Zr, que a 100 K abaixo da T_g promovem mudanças estruturais irreversíveis no sistema amorfo, e estão de acordo com a literatura. Estas mudanças estruturais são observadas durante o resfriamento da primeira corrida e na estabilização das demais corridas em subsequentes ciclos térmicos, nos quais, é perceptível a diminuição do atrito interno e a elevação da frequência relativa em um percentual significativo. Nos espectros de relaxação estrutural, amostras que contém maior quantidade de fases cristalinas são menos afetadas pelo processo de relaxação por conterem um menor percentual de volume livre e de *cluster* presentes na matriz amorfa, enquanto que nas amostras vítreas, o processo de migração atômica para estruturas mais estáveis ocorre de maneira mais contundente e coordenada pelos átomos de Cu, que acionam a migração dos demais átomos. O caráter viscoelástico e termoelástico se sobrepõem aos demais mecanismos, que poderiam ser observados através dos processos puramente anelásticos nos vidros metálicos em temperaturas acima da ambiente.

Em temperaturas abaixo da temperatura ambiente, as amostras de composição nominal $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{40}\text{Al}_6$ em composições vítreas e nanocristalinas mostram que os processos de relaxação anelástica se iniciam abaixo da temperatura ambiente e são dependentes da frequência aplicada. Quando se aplica uma tensão na escala de Hz, alguns *clusters* que, possuem ligações mais fracas envolvendo o Zr, tem sua blindagem afetada pelas tensões elásticas alternadas. A

partir do momento em que as amostras são excitadas com uma frequência da escala de kHz surgem dois centros de relaxação bem definidos e, de acordo com dados teóricos da literatura, envolvem a movimentação dos *clusters*, de modo que, estes são criados e aniquilados ao mesmo tempo em que a tensão é aplicada, e alguns conseguem manter sua forma original e outros são aniquilados e recriados com outra configuração atômica, principalmente em sua blindagem, o que reflete na mudança da posição dos picos de atrito interno e na forte redução do módulo de elasticidade sobre estes picos, além do sutil aumento da frequência a cada ciclo térmico estes resultados estão de acordo com as previsões teóricas.

Em tensões aplicadas na ordem de MHz, os *clusters* passam a se reordenar de forma mais eficiente, deste modo, os *clusters* menos estáveis, principalmente os que envolvem o Zr, são aniquilados e os *clusters* que possuem Al ou Cu em seu centro são reordenados de forma a promover a estabilidade da estrutura icosaédrica dentro da matriz amorfa. E sob subsequente tensão, novas estruturas cada vez mais estáveis são criadas de forma que, os *clusters*, devido ao processo de hibridização que ocorre entre os elementos presentes acabam por se aproximar, passam a interagir e a se interpenetrar dando origem aos planos de ligações livres por onde os *superclusters* passam a se reordenar. Este reordenamento acaba por dar origem a cadeias cada vez mais longas que se interpenetram e se interconectam dando origem aos processos de médio alcance e, muito provável que com indefinidos estímulos mecânicos em MHz, podem formar ordem de longo alcance dando início à formação dos primeiros precipitados cristalinos CFC que se iniciam a partir das estruturas icosaédricas frustradas. A movimentação de *clusters* em vidros metálicos é prevista em estudos teóricos obtidos na literatura mas, ainda é controverso do ponto de vista experimental e gera grande discussão na literatura sobre o tema.

O que fica bem claro, é que através do estudo da técnica de espectroscopia mecânica, utilizando frequências variadas, os mecanismos de relaxação puramente anelástica, se iniciam em baixas temperaturas. Estes mecanismos não são observados em altas temperaturas, devido ao processo viscoelástico e termoelástico sobrepor os mecanismos anelásticos do sistema vítreo nos vidros metálicos.

Perspectivas Futuras

- Contribuir para a otimização do processo de fabricação de vidros metálicos volumosos de forma a tornar viável a obtenção de ligas espessas, a fim de serem estudadas através de técnicas variadas.
- Os mecanismos de evolução microestrutural em ligas metálicas amorfas são pouco explorados em baixas temperaturas e, uma compreensão destes mecanismos através de estudos por outras técnicas podem fornecer informações uteis para os fenômenos que ocorrem em temperaturas acima da ambiente.
- Este trabalho poderá ser mais explorado no sistema Cu-Zr-Al em baixas temperaturas aplicando-se a técnica de Espectroscopia Mecânica, para que possa ser estudado em maiores detalhes em outras composições do diagrama ternário e, a partir disso, ser estudado em outros sistemas de ligas amorfas.
- Outro fato que precisa ser melhor apurado é se o resfriamento abaixo da temperatura ambiente induz ao processo de cristalização ou se somente contribui para a aproximação atômica.
- A montagem de porta amostras que permita a medição de amostras no modo *free-free* é de fundamental importância para medir vidros metálicos, sem que a amostra sofra compressão em uma de suas extremidades, o que pode permitir medir fitas amorfas.
- A obtenção de fitas com aproximadamente 10 mm de espessura com um porta amostras no modo *free-free*, seria uma das melhores formas para que os fenômenos em baixas temperaturas fossem observadas.
- Medidas de baixas temperaturas através de outros métodos de caracterização ainda são pouco empregados em vidros metálicos. Assim, a caracterização de amostras amorfas através de analisadores dinâmicos mecânicos (DMA) ainda são pouco exploradas.
- A obtenção de ligas com um diâmetro maior que 5 mm permitiria o estudo através de técnicas de ultrassom e isto seria fundamental para comprovar ou não os processos de relaxação em ligas vítreas, através da qual, poder-se-iam definir a afinidade química dos elementos presentes em cada liga e assim, predizer quais os elementos que apresentam maior afinidade que e que podem levar ao processo de cristalização.
- Um estudo através de simulação computacional destes mecanismos de relaxação, que ocorrem em baixas temperaturas, é de fundamental importância para descrever a afinidade que ocorre entre os elementos e, que podem levar a compreensão das

alterações estruturais que ocorre em cada tipo de sistema, além de prever um modelo para o desenvolvimento de novas ligas e que hoje já está sendo bastante estudado por alguns grupos teórico-experimentais em vidros metálicos.

Anexos

A.1. Amostra Nanocristalina (A6 Nano)

A.1.1. Medidas de Densidade

A Tabela A1 mostra as medidas de densidade realizadas na amostra de composição nominal $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{40}\text{Al}_6$ (A6 Nano) realizadas na condição como recebida após cada tratamento térmico visto na Seção 5.4. Nesta tabela a identificação (Id), corresponde a cada pedaço de amostra cortada e submetida a uma das faixas de temperatura que corresponde as medidas de relaxação anelástica que foram realizadas amostra principal (B).

Tabela A1: Medidas de densidade da amostra A6 Vítreas antes e após as medidas de atrito interno e sua respectiva variação mostrando a identificação das amostras e a temperatura em que cada uma foi submetida.

Id	Tempertura	Densidade (Kg/m^3) Temperatura Ambiente	Densidade (Kg/m^3) Após tratamento térmico	Densidade (Kg/m^3) Variação em módulo
		7306 ± 3	7440 ± 3	134 ± 3
b.1.1	155 K	7336 ± 8	7314 ± 8	22 ± 11
b.1.2	623	7346 ± 9	7349 ± 9	3
b.1.3	3 x 155 K	7301 ± 7	7323 ± 7	22 ± 9
b.1.4	446 K	7294 ± 7	7323 ± 7	29 ± 9
b.1.5	3 x 446 K	7333 ± 7	7374 ± 7	41 ± 9
b.1.6	525 K	7301 ± 6	7280 ± 6	21 ± 8
Cristalina	773 K	7421 ± 4		

A.1.2. Cálculo das Constantes Elásticas da Amostra $\text{Cu}_{54}\text{Zr}_{40}\text{Al}_6$ (A6 Nano)

Os valores obtidos através das medidas das medidas de ultrassom:

Massa da amostra = 2,0307g

Densidade (ρ)= 7444 Kg/m^3

Velocidade longitudinal (v_l) = 4680 m/s

Velocidade transversal (v_s) = 2178 m/s

Primeira constante de Lamé (λ) = $9,242 \cdot 10^{10}$

Segunda constante de Lamé (μ) = $3,531 \cdot 10^{10}$

Razão de Poisson (ν) = 0,3618

O módulo de cisalhamento (G) foi obtido relacionando-se os valores da primeira constante de Lamé (λ) e razão de Poisson(ν)¹⁶⁷.

$$G = \lambda \left(\frac{1 - 2\nu}{2\nu} \right)$$

Para o caso isotrópico, G é igual a segunda constante de Lamé (μ). Assim, para os vidros metálicos de forma geral, $G=\mu$.

$$G = 9.242 * 10^{10} \left(\frac{1 - 2 * 0.3618}{2 * 0.3618} \right) = 35.30 \text{ GPa}$$

ou

$$G = \rho v_s^2$$

$$G = 7.444 * 2178^2 = 35.31 \text{ GPa}$$

Módulo Elástico (E)

$$E = 2G(1 + \nu)$$

$$E = 2 * 3.531 * 10^{10} * (1 + 0.3618) = 96.17 \text{ GPa}$$

ou

$$E = \rho v_s^2 \left(\frac{3v_l^2 - 4v_s^2}{v_l^2 - v_s^2} \right)$$

$$E = 7.444 * 2178^2 \left(\frac{3 * 4680^2 - 4 * 2178^2}{4680^2 - 2178^2} \right) = 96.17 \text{ GPa}$$

Módulo Volumétrico (B)

$$B = E + \frac{2G}{3} = 9.617 * 10^{10} + \frac{2 * 3.531 * 10^{10}}{3} = 119.1 \text{ GPa}$$

Módulo Longitudinal (L)

$$L = \rho v_s^2 = 7444 * 4680^2 = 163.04 \text{ GPa}$$

ou

$$L = \lambda + 2G = 9.242 * 10^{10} + 2 * 3.531 * 10^{10} = 163.04 \text{ GPa}$$

Para relacionar os valores obtidos através das medidas de ultrassom com as obtidas através do método flexural. Partimos da condição de que:

$$v_l \cong 2v_s$$

Assim:

$$v_l^2 \cong 4v_s^2$$

E que o módulo elástico está relacionado ao primeiro modo da frequência através da seguinte expressão:

$$f_1 = 0.1615 \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (A.1)$$

E pelas velocidades transversal e longitudinal dada por:

$$E = \rho v_s^2 \left(\frac{3v_l^2 - 4v_s^2}{v_l^2 - v_s^2} \right) \quad (A.2)$$

Substituindo os valores de v_s em v_l :

$$E = \rho v_s^2 \left(\frac{3 \cdot 4v_s^2 - 4v_s^2}{4v_s^2 - v_s^2} \right) = \rho v_s^2 \left(\frac{12v_s^2 - 4v_s^2}{4v_s^2 - v_s^2} \right) = \rho v_s^2 \frac{8v_s^2}{3v_s^2} = \frac{8}{3} \rho v_s^2 \quad (A.3)$$

Substituindo o valor de A.3 em A.1, temos:

$$f_1 = 0.1615 \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{\frac{8}{3} \rho v_s^2}{\rho}}$$

Sabendo que $G = \rho v_s^2$, obtém-se:

$$f_1 \cong 0.1615 \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{8G}{3\rho}} \quad (A.4)$$

A partir desta expressão é possível calcular o módulo elástico do material.

$$E \cong \frac{8}{3} G \cong \frac{8}{3} * 3.531 * 10^{10} \cong 94.16 GPa$$

Este valor para o módulo elástico está em torno de 2% abaixo do valor obtido através das medidas de ultrassom.

Quanto às medidas utilizando o modo flexural obtém-se o módulo de cisalhamento através da Eq. A 4.

$$f_1^2 \cong (0.1615)^2 \left(\frac{h}{l^2} \right)^2 \frac{8G}{3\rho}$$

$$G \cong \frac{3}{8} \frac{\rho f_1^2}{(0.1615)^2} \left(\frac{l^2}{h} \right)^2$$

$$G \cong \frac{3 \cdot 7444 * (1270)^2 (15.568 * 10^{-3})^4}{8 (0.1615)^2 (0.56 * 10^{-3})^2} = 32.33 GPa$$

Em termos de módulo:

$$E \cong \frac{8}{3} G \cong \frac{8}{3} * 3.233 * 10^{10} \cong 86.21 GPa$$

Por nossas medidas diretas este valor é de:

$$E \cong 86.93 GPa$$

A.1.3. Difratogramas Antes e Após as Medidas de Atrito Interno

As amostras A1, A2, A4 e A5, após o primeiro ciclo de medidas acima da temperatura ambiente, cujos resultados são mostrados na Seção 5.2, apresentam o comportamento similar ao apresentado na Fig.A (B1), onde as fases metaestáveis se intensificam e, junto com a pequena fração cristalina presente na amostra, se reorganizam e promovem o surgimento de novas fases. Por outro lado, as amostras A6 Vítreo e A6 Nano apresentam comportamentos similares aos apresentados na Fig A(B2), após as primeiras corridas.

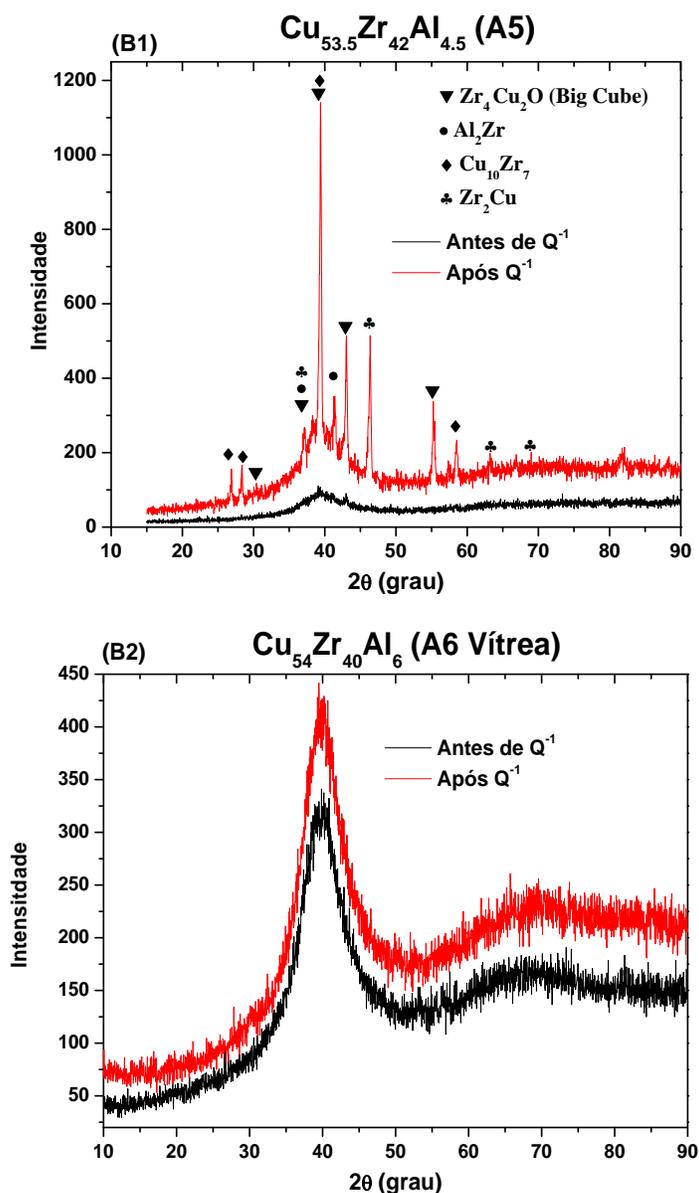


Figura A: Difratogramas obtidos antes e após as primeiras medidas de atrito interno para as amostras A5 (B1) e A6 Vítreo (B2), acima da temperatura ambiente.

7. Referências

- 1 MILLER, M. K.; LIAW, P. K. **Bulk Metallic Glasses: an overview**. New York: Springer, 2007. 237 p.
- 2 GREER, A. L. Metallic Glasses. **Science**, v. 267, n. 5206, p. 1947-1953, 1995.
- 3 HOFMANN, D. C. Bulk Metallic Glasses and Their Composites: A Brief History of Diverging Fields. **Journal of Materials**, v. 2013, p. 1-8, 2013.
- 4 SCHROERS, J. Bulk Metallic Glasses. **Physics Today**, v. 66, n. 2, p. 32-37, 2013.
- 5 WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 44, n. 2-3, p. 45-89, 2004.
- 6 LÖFFLER, J. F. Bulk metallic glasses. **Intermetallics**, v. 11, n. 6, p. 529-540, 2003.
- 7 BYRNE, C. J.; ELDRUP, M. Materials science. Bulk metallic glasses. **Science**, v. 321, n. 5888, p. 502-3, Jul 25 2008.
- 8 CHENG, Y. Q.; MA, E. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 4, p. 379-473, 2011.
- 9 WANG, W. H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 3, p. 487-656, 2012.
- 10 NOWICK, A. S.; BERRY, B. S. **Anelastic relaxation in crystalline solids**. New York: Academic Press, 1972. xv, 677 p.
- 11 SCHALLER, R. F., G; GREMAUD, G. . **Material Science Forum: Mechanical Spectroscopy Q^{-1} 2001 with Application to Materials Science**. Switzerland: TRANS TECH PUBLICATIONS, 2001.
- 12 BLANTER, M. S. et al. **Internal Friction in Metallic Materials - A Handbook**. New York: Springer, 2007. 539 p.
- 13 HIKI, Y. et al. Internal friction and elastic modulus of bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 370, n. 1-2, p. 302-306, 2004.

- 14 HIKI, Y.; TANAHASHI, M.; TAKEUCHI, S. Temperature, frequency, and amplitude dependence of internal friction of metallic glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 10-11, p. 994-1000, 2008.
- 15 WANG, Q. et al. Structural relaxation and crystallisation of bulk metallic glasses $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Be_{22.5}Fe_x$ ($x = 0$ or 2) studied by mechanical spectroscopy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 370, n. 1-2, p. 316-320, 2004.
- 16 WANG, Z.-Z. et al. Correlation between quenching temperature and internal friction behavior in $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glasses. **physica status solidi (a)**, v. 208, n. 12, p. 2760-2764, 2011.
- 17 ICHITSUBO, T. et al. Elastic and anelastic behavior of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass around the glass transition temperature under ultrasonic excitation. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 4, p. 267-271, 2003.
- 18 CHAO, Q.; WANG, Q.; DONG, Y. Dynamic mechanical behavior of a Zr-based bulk metallic glass during glass transition and crystallization. **Rare Metals**, v. 28, n. 1, p. 72-76, 2009.
- 19 KIM, D. H. et al. Phase separation in metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 8, p. 1103-1172, 2013.
- 20 KIM, K. B. et al. Heterogeneity of a $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ bulk metallic glass. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 5, p. 051911, 2006.
- 21 KIM, Y. H.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. Increase in Mechanical Strength of Al-Y-Ni Amorphous Alloys by Dispersion of Nanoscale fcc-Al Particles. **Materials Transactions JIM**, v. 32, n. 4, p. 331-338, 1991.
- 22 LOUZGUINE-LUZGIN, D. V.; INOUE, A. Formation and Properties of Quasicrystals. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, n. 1, p. 403-423, 2008.
- 23 CHEN, N. et al. Structural investigation and mechanical properties of a representative of a new class of materials: nanograined metallic glasses. **Nanotechnology**, v. 24, n. 4, p. 045610, Feb 1 2013.
- 24 KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. **Nature**, v. 187, n. 4740, p. 869-870, 1960.
- 25 CHEN, H. S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. **Acta Metallurgica**, v. 22, n. 12, p. 1505-1511, 1974.

- 26 KUI, H. W.; GREER, A. L.; TURNBULL, D. Formation of bulk metallic glass by fluxing. **Applied Physics Letters**, v. 45, n. 6, p. 615, 1984.
- 27 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.
- 28 INOUE, A.; ZHANG, T. Fabrication of bulk glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method. **Materials Transactions JIM**, v. 37, n. 2, p. 185-187, 1996.
- 29 INOUE, A.; NOBUYUKI, N.; MATSUDA, T. Preparation of bulk glassy $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ alloy of 40 mm in diameter by water quenching. **Materials Transactions JIM**, v. 37, n. 2, p. 181-184, 1996.
- 30 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.
- 31 NISHIYAMA, N.; INOUE, A. Glass-forming ability of bulk $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ alloy. **Materials Transactions JIM**, v. 37, n. 10, p. 1531-1539, 1996.
- 32 DE OLIVEIRA, M. F. **Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas**. 2010. 91 Tese (Livre Docência). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 33 INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 279-306, 2000.
- 34 TAKEUCHI, A.; INOUE, A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. **Materials Transactions**, v. 46, n. 12, p. 2817-2829, 2005.
- 35 ALIAGA, L. C. R. **Seleção de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa**. 2007. 143 Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 36 SURYANARAYANA, C., INOUE, A. **Bulk Metallic Glasses**. PRESS, C. Boca Raton 2011.

- 37 GREER, A. L. Condensed matter: Through a glass, lightly. **Nature**, v. 402, n. 6758, p. 132-133, 1999.
- 38 TANG, X. P. et al. Diffusion mechanisms in metallic supercooled liquids and glasses. **Nature**, v. 402, n. 6758, p. 160-162, 1999.
- 39 DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. **Nature**, v. 410, n. 6825, p. 259-267, 2001.
- 40 JONES, R. A. L. Amorphous materials: Glasses with liquid-like surfaces. **Nature Materials**, v. 2, n. 10, p. 645-646, 2003.
- 41 INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; KIMURA, H. Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ Alloy Cylinder of 72 mm in diameter. **Materials Transaction JIM**, v. 38, n. 2, p. 179-183, 1997.
- 42 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.
- 43 INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375-377, p. 16-30, 2004.
- 44 LOU, H. B. et al. 73 mm-diameter bulk metallic glass rod by copper mould casting. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 5, p. 051910, 2011.
- 45 INOUE, A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates: overview. **Materials Transactions JIM**, v. 36, n. 7, p. 866-875, 1995.
- 46 BUSCH, R.; KIM, Y. J.; JOHNSON, W. L. Thermodynamics and kinetics of the undercooled liquid and the glass transition of the Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5} alloy. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 8, p. 4039-4043, 1995.
- 47 UHLMANN, D. R. A kinetic treatment of glass formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 7, n. 4, p. 337-348, 1972.
- 48 BUSCH, R.; SCHROERS, J.; WANG, W. H. Thermodynamics and Kinetics of Bulk Metallic Glass. **MRS Bulletin**, v. 32, n. 08, p. 620-623, 2007.

- 49 INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent Progress in Bulk Glassy Alloys. **Materials Transactions**, v. 43, n. Special Issue on Bulk Amorphous, Nano-Crystalline and Nano-Quasicrystalline Alloys IV, p. 1892-1906, 2002.
- 50 DUHAJ, P.; ŠVEC, P. Formation of metastable phases from amorphous state. **Materials Science and Engineering: A**, v. 226–228, n. 0, p. 245-254, 1997.
- 51 CHEN, H. S.; TURNBULL, D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. **Acta Metallurgica**, v. 17, n. 8, p. 1021-1031, 1969.
- 52 GEROLD, U. et al. Local atomic correlations of bulk amorphous ZrTiCuNiBe alloys. **Nanostructured Materials**, v. 12, n. 5–8, p. 605-608, 1999.
- 53 HIRATA, A. et al. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. **Nature Materials**, v. 10, n. 1, p. 28-33, 2011.
- 54 MASUHR, A.; BUSCH, R.; JOHNSON, W. L. Thermodynamics and kinetics of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{10.0}Ni_{12.5}Be_{22.5}$ bulk metallic glass forming liquid: glass formation from a strong liquid. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 250–252, Part 2, n. 0, p. 566-571, 1999.
- 55 LOUZGUINE, D. V.; INOUE, A. Formation of a nanoquasicrystalline phase in Zr–Cu–Ti–Ni metallic glass. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 13, p. 1841, 2001.
- 56 HE, G. Glass-forming ability and crystallization behavior of Ti–Cu–Ni–Sn–M (M=Zr, Mo, and Ta) metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 4, p. 1816, 2004.
- 57 INOUE, A.; ZHANG, W. Bulk glassy Cu-based alloys with a large supercooled liquid region of 110 K. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 12, p. 2351, 2003.
- 58 JIA, P. et al. A new Cu–Hf–Al ternary bulk metallic glass with high glass forming ability and ductility. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 12, p. 2165-2168, 2006.
- 59 WANG, Y. M. et al. The e/a criterion of Zr-based bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 375-377, p. 411-416, 2004.
- 60 WANG, Q. et al. Composition optimization of the Cu-based Cu–Zr–Al alloys. **Intermetallics**, v. 12, n. 10-11, p. 1229-1232, 2004.
- 61 MA, D. et al. Strategy for pinpointing the best glass-forming alloys. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 19, p. 191906, 2005.

- 62 EGAMI, T.; WASEDA, Y. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 64, n. 1–2, p. 113-134, 1984.
- 63 PARK, E. S.; KIM, D. H.; KIM, W. T. 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.
- 64 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, n. 21, p. 211904, 2005.
- 65 KIMINAMI, C. S. et al. Topological Instability as a Criterion for Design and Selection of Easy Glass-Former Compositions in Cu-Zr Based Systems. **Materials Transactions**, v. 48, n. 7, p. 1739-1742, 2007.
- 66 MIRACLE, D. B. A structural model for metallic glasses. **Nature Materials**, v. 3, n. 10, p. 697-702, 2004.
- 67 XIA, L. et al. The glass forming ability of Cu-rich Cu–Hf binary alloys. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 15, p. 3543-3548, 2006.
- 68 XIA, L. et al. Thermodynamic modeling of glass formation in metallic glasses. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 17, p. 171905, 2006.
- 69 DE OLIVEIRA, M. F. A new correlation between electronic parameters and glass forming ability of metallic alloys. **Philosophical Magazine Letters**, v. 91, n. 6, p. 418-422, 2011.
- 70 FALCÃO DE OLIVEIRA, M. A simple criterion to predict the glass forming ability of metallic alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 2, p. 023509, 2012.
- 71 BOTTA, W. J. et al. Topological instability and electronegativity effects on the glass-forming ability of metallic alloys. **Philosophical Magazine Letters**, v. 88, n. 11, p. 785-791, 2008.
- 72 BOOM, R.; DE BOER, F. R.; MIEDEMA, A. R. On the heat of mixing of liquid alloys — I. **Journal of the Less Common Metals**, v. 45, n. 2, p. 237-245, 1976.
- 73 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, n. 17, p. 1932-1935, 2008.

- 74 BOTTA, W. J. et al. Crystallisation behaviours of Al-based metallic glasses: Compositional and topological aspects. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, n. 1-2, p. 89-93, 2009.
- 75 DE OLIVEIRA, M. F. 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, n. 1–2, p. 118-121, 2008.
- 76 DE OLIVEIRA, M. F. 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, n. 2, p. 316-318, 2010.
- 77 SANTOS, F. S. et al. Evaluation of glass forming ability in the Ni–Nb–Zr alloy system by the topological instability (λ) criterion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 2, p. 313-315, 2010.
- 78 EGAMI T; BILLINGE, S. J. L. **Underneath the Bragg peaks: Structural analysis of complex materials**. Oxford: Elsevier, 2003.
- 79 SHENG, H. W. et al. Atomic packing in multicomponent aluminum-based metallic glasses. **Acta Materialia**, v. 56, n. 20, p. 6264-6272, 2008.
- 80 MIRACLE, D. B. The efficient cluster packing model – An atomic structural model for metallic glasses. **Acta Materialia**, v. 54, n. 16, p. 4317-4336, 2006.
- 81 FUJITA, T. et al. Atomic-Scale Heterogeneity of a Multicomponent Bulk Metallic Glass with Excellent Glass Forming Ability. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 7, 2009.
- 82 BERNAL, J. D. Geometry of the Structure of Monatomic Liquids. **Nature**, v. 185, n. 4706, p. 68-70, 1960.
- 83 BERNAL, J. D. The Bakerian Lecture, 1962. The Structure of Liquids. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 280, n. 1382, p. 299-322, 1964.
- 84 SCOTT, G. D. Packing of Spheres: Packing of Equal Spheres. **Nature**, v. 188, n. 4754, p. 908-909, 1960.
- 85 FINNEY, J. L. Random Packings and the Structure of Simple Liquids. I. The Geometry of Random Close Packing. **Proceedings of the Royal Society A:**

- Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 319, n. 1539, p. 479-493, 1970.
- 86 CHEN, M. A brief overview of bulk metallic glasses. **NPG Asia Materials**, v. 3, n. 9, p. 82-90, 2011.
- 87 GASKELL, P. H. A new structural model for transition metal-metalloid glasses. **Nature**, v. 276, n. 5687, p. 484-485, 1978.
- 88 GASKELL, P. H. Medium-range structure in glasses and low-Q structure in neutron and X-ray scattering data. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 12-13, p. 1003-1013, 2005.
- 89 SHENG, H. W. et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. **Nature**, v. 439, n. 7075, p. 419-25, 2006.
- 90 CHENG, Y.; MA, E.; SHENG, H. Atomic Level Structure in Multicomponent Bulk Metallic Glass. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 24, 2009.
- 91 NELSON, D. R.; SPAEPEN, F. Polytetrahedral Order in Condensed Matter. In: HENRY, E. e DAVID, T. (Ed.). **Solid State Physics**: Academic Press, v.42, 1989. p.1-90.
- 92 FRANK, F. C.; KASPER, J. S. Complex alloy structures regarded as sphere packings. I. Definitions and basic principles. **Acta Crystallographica**, v. 11, n. 3, p. 184-190, 1958.
- 93 FRANK, F. C.; KASPER, J. S. Complex alloy structures regarded as sphere packings. II. Analysis and classification of representative structures. **Acta Crystallographica**, v. 12, n. 7, p. 483-499, 1959.
- 94 WALES, D. J. Structure, Dynamics, and Thermodynamics of Clusters: Tales from Topographic Potential Surfaces. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 925-929, 1996.
- 95 LIU, Y. H. et al. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature. **Science**, v. 315, n. 5817, p. 1385-8, 2007.
- 96 ICHITSUBO, T. et al. Microstructure of Fragile Metallic Glasses Inferred from Ultrasound-Accelerated Crystallization in Pd-Based Metallic Glasses. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 24, 2005.

- 97 DMOWSKI, W. et al. Elastic Heterogeneity in Metallic Glasses. **Physical Review Letters**, v. 105, n. 20, 2010.
- 98 DAS, J. et al. “Work-Hardenable” Ductile Bulk Metallic Glass. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 20, 2005.
- 99 MIRACLE, D. B. The density and packing fraction of binary metallic glasses. **Acta Materialia**, v. 61, n. 9, p. 3157-3171, 2013.
- 100 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.
- 101 MIRACLE, D. B.; LORD, E. A.; RANGANATHAN, S. Candidate Atomic Cluster Configurations in Metallic Glass Structures. **Materials Transactions**, v. 47, n. 7, p. 1737-1742, 2006.
- 102 MIRACLE, D. B. A Physical Model for Metallic Glass Structures: An Introduction and Update. **JOM**, v. 64, n. 7, p. 846-855, 2012.
- 103 XI, X. et al. Correlation of Atomic Cluster Symmetry and Glass-Forming Ability of Metallic Glass. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 9, 2007.
- 104 MA, D.; STOICA, A. D.; WANG, X. L. Power-law scaling and fractal nature of medium-range order in metallic glasses. **Nature Materials**, v. 8, n. 1, p. 30-34, 2009.
- 105 HIRATA, A. et al. Geometric frustration of icosahedron in metallic glasses. **Science**, v. 341, n. 6144, p. 376-9, Jul 26 2013.
- 106 SPAEPEN, F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. **Acta Metallurgica**, v. 25, n. 4, p. 407-415, 1977.
- 107 EGAMI, T. Formation and deformation of metallic glasses: Atomistic theory. **Intermetallics**, v. 14, n. 8-9, p. 882-887, 2006.
- 108 ARGON, A. S. Plastic deformation in metallic glasses. **Acta Metallurgica**, v. 27, n. 1, p. 47-58, 1979.
- 109 ZINK, M. et al. Plastic deformation of metallic glasses: Size of shear transformation zones from molecular dynamics simulations. **Physical Review B**, v. 73, n. 17, 2006.

- 110 BOKAS, G. B.; EVANGELAKIS, G. A.; LEKKA, C. E. Modifications of $\text{Cu}_x\text{Zr}_{12-x}\text{Y}$ Icosahedra upon ($0 < x < 12$, $\text{Y} = \text{Be, Mg, Al, Si, P, Nb, Ag}$) substitutions by density functional theory computations. **Computational Materials Science**, v. 50, n. 9, p. 2658-2662, 2011.
- 111 MANSOUR, A.; WONG, C. P.; BRIZZOLARA, R. Atomic structure of amorphous $\text{Al}_{100-2x}\text{Co}_x\text{Ce}_x$ ($x=8, 9$, and 10) and $\text{Al}_{80}\text{Fe}_{10}\text{Ce}_{10}$ alloys: An XAFS study. **Physical Review B**, v. 50, n. 17, p. 12401-12412, 1994.
- 112 EGAMI, T. The atomic structure of aluminum based metallic glasses and universal criterion for glass formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 205–207, Part 2, n. 0, p. 575-582, 1996.
- 113 BACEWICZ, R.; ANTONOWICZ, J. XAFS study of amorphous Al–RE alloys. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 6, p. 1187-1191, 2006.
- 114 ZALEWSKI, W. et al. Local atomic order in Al-based metallic glasses studied using XAFS method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 468, n. 1–2, p. 40-46, 2009.
- 115 SHENG, H. W. et al. Polyamorphism in a metallic glass. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 192-7, 2007.
- 116 ZENG, Q. S. et al. Properties of polyamorphous $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ metallic glasses. **Physical Review B**, v. 82, n. 5, 2010.
- 117 ZENG, Q.-S. et al. Origin of Pressure-Induced Polyamorphism in $\text{Ce}_{75}\text{Al}_{25}$ Metallic Glass. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 10, 2010.
- 118 WANG, D. et al. Bulk metallic glass formation in the binary Cu–Zr system. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 20, p. 4029, 2004.
- 119 LIU, Z. et al. Microstructural tailoring and improvement of mechanical properties in CuZr-based bulk metallic glass composites. **Acta Materialia**, v. 60, n. 6-7, p. 3128-3139, 2012.
- 120 XU, D. et al. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series – $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x=34, 36, 38.2, 40$ at.%) and mechanical properties of bulk $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ glass. **Acta Materialia**, v. 52, n. 9, p. 2621-2624, 2004.
- 121 LI, M. et al. Structural heterogeneity and medium-range order in $\text{Zr}_x\text{Cu}_{100-x}$ metallic glasses. **Physical Review B**, v. 80, n. 18, 2009.

- 122 LEKKA, C. E.; EVANGELAKIS, G. A. Bonding characteristics and strengthening of CuZr fundamental clusters upon small Al additions from density functional theory calculations. **Scripta Materialia**, v. 61, n. 10, p. 974-977, 2009.
- 123 LEKKA, C. E. et al. Clustering, microalloying and mechanical properties in Cu/Zr-based glassy models by molecular dynamics simulations and ab-initio computations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, p. S65-S69, 2012.
- 124 LEKKA, C. E. et al. Tensile deformation accommodation in microscopic metallic glasses via subnanocluster reconstructions. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 21, p. 214103, 2007.
- 125 WANG, Q. et al. Cluster line criterion and Cu–Zr–Al bulk metallic glass formation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 449-451, p. 18-23, 2007.
- 126 SILVA JR, P. S. **Estudo das Transições de Fase em Cerâmicas Ferroelétricas de PZT e PLZT Através de Espectroscopia Mecânica**. 2008. 132 Tese (Doutorado). Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 127 LI, X.; HE, Y. Internal friction study on structural relaxation of metallic glasses. **Chinese Physics Letters**, v. 5, n. 6, p. 273, 1988.
- 128 SINNING, H. R.; HAESSNER, F. Determination of the glass transition temperature of metallic glasses by low-frequency internal friction measurements. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 93, n. 1, p. 53-66, 1987.
- 129 CUI, X. et al. A method for determining the crystallization temperature in studying internal friction behaviors of bulk metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 366, p. 59-63, 2013.
- 130 QIAO, J. C.; PELLETIER, J. M. Mechanical relaxation in a Zr-based bulk metallic glass: Analysis based on physical models. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 3, p. 033518, 2012.
- 131 BO, Z. et al. Internal friction behaviours in $Zr_{57}Al_{10}Ni_{12.4}Cu_{15.6}Nb_5$ bulk metallic glass. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 32, p. 7461, 2002.
- 132 WANG, Q. et al. Isothermal internal friction behaviour of a Zr based bulk metallic glass with large supercooled liquid region. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 13, p. 2851, 2006.

- 133 KHONIK, V. A. Internal Friction of Metallic Glasses : Mechanisms and Conditions of their Realization. **Le Journal de Physique IV**, v. 06, n. C8, p. C8-591-C8-600, 1996.
- 134 KHONIK, V. A. The Kinetics of Irreversible Structural Relaxation and Homogeneous Plastic Flow of Metallic Glasses. **physica status solidi (a)**, v. 177, n. 1, p. 173-189, 2000.
- 135 KHONIK, V. A. The kinetics of irreversible structural relaxation and rheological behavior of metallic glasses under quasi-static loading. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 296, n. 3, p. 147-157, 2001.
- 136 KHONIK, V. A.; SPIVAK, L. V. On the nature of low temperature internal friction peaks in metallic glasses. **Acta Materialia**, v. 44, n. 1, p. 367-381, 1996.
- 137 FUKUHARA, M. et al. Low temperature dependence of elastic parameters and internal frictions for glassy alloy $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 1, p. 013503, 2008.
- 138 BAKAI, S. A. et al. On the low-temperature absorption of longitudinal ultrasound in $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ bulk metallic glass. **Low Temperature Physics**, v. 38, n. 10, p. 948, 2012.
- 139 LI, H. et al. Effect of temperature on mechanical behavior of Zr-based bulk metallic glasses. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 4, p. 041921, 2006.
- 140 QIAO, J. W. et al. Low-temperature shear banding for a Cu-based bulk-metallic glass. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 8, p. 871-874, 2010.
- 141 YU, H.-B.; WANG, W.-H.; SAMWER, K. The β relaxation in metallic glasses: an overview. **Materials Today**, v. 16, n. 5, p. 183-191, 2013.
- 142 JOHARI, G. P. Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 6, p. 2372, 1970.
- 143 ANGELL, C. A. et al. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 6, p. 3113, 2000.
- 144 LIANG, D. D. et al. Annealing effect on beta-relaxation in a La-based bulk metallic glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2013.

- 145 YU, H. B. et al. Tensile Plasticity in Metallic Glasses with Pronounced β Relaxations. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 1, 2012.
- 146 STEVENSON, J. D.; WOLYNES, P. G. A universal origin for secondary relaxations in supercooled liquids and structural glasses. **Nature Physics**, v. 6, n. 1, p. 62-68, 2010.
- 147 ICHITSUBO, T. et al. Structural instability of metallic glasses under radio-frequency-ultrasonic perturbation and its correlation with glass-to-crystal transition of less-stable metallic glasses. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 15, p. 154502, 2006.
- 148 YOKOYAMA, Y.; INOUE, A. Compositional Dependence of Thermal and Mechanical Properties of Quaternary Zr-Cu-Ni-Al Bulk Glassy Alloys. **Materials Transactions**, v. 48, n. 6, p. 1282-1287, 2007.
- 149 KÊ, T. I.-S. Experimental Evidence of the Viscous Behavior of Grain Boundaries in Metals. **Physical Review**, v. 71, n. 8, p. 533-546, 1947.
- 150 PAPADAKIS, E. P. The Measurement of Ultrasonic Velocity. In: R.N, T. e ALLAN D, P. (Ed.). **Physical Acoustics**: Academic Press, v. Volume 19, 1990. p.81-106.
- 151 DE OLIVEIRA, M. F. et al. Phases formed during crystallization of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ metallic glass containing oxygen. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, n. 1-3, p. 51-55, 2002.
- 152 COURY, F. G. et al. Comparative study between two die cast methods for processing Cu-Zr-Al bulk metallic glasses. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 2, p. 125-129, 2013.
- 153 SUN, B. B. et al. Artifacts induced in metallic glasses during TEM sample preparation. **Scripta Materialia**, v. 53, n. 7, p. 805-809, 2005.
- 154 CAI, B. et al. Mechanism of internal friction in bulk $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ metallic glass. **Physical Review B**, v. 70, n. 18, 2004.
- 155 PALUMBO, O. et al. An anelastic spectroscopy, differential scanning calorimetry and X-ray diffraction study of the crystallization process of Mg-Ni-Fe alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 463, n. 1-2, p. 148-152, 2008.
- 156 LEKKA, C. E. Cu-Zr and Cu-Zr-Al clusters: Bonding characteristics and mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, p. S190-S193, 2010.

- 157 INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent development and application products of bulk glassy alloys. **Acta Materialia**, v. 59, n. 6, p. 2243-2267, 2011.
- 158 CHENG, Y. Q.; DING, J.; MA, E. Local Topology vs. Atomic-Level Stresses as a Measure of Disorder: Correlating Structural Indicators for Metallic Glasses. **Materials Research Letters**, v. 1, n. 1, p. 3-12, 2013.
- 159 KAWASHIMA, A. et al. Enhanced Tensile Strength and Plasticity of Zr-Cu-Al Bulk Glassy Alloys at Cryogenic Temperatures. **Materials Transactions**, v. 50, n. 11, p. 2685-2690, 2009.
- 160 FUKUHARA, M. et al. Ultrasonic properties of $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{(45-x)}\text{Hf}_x\text{Ag}_{10}$ glassy alloys. **physica status solidi (a)**, v. 203, n. 15, p. 3685-3691, 2006.
- 161 HWANG, J. et al. Nanoscale Structure and Structural Relaxation in $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{45}\text{Al}_5$ Bulk Metallic Glass. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 19, 2012.
- 162 ICHITSUBO, T. et al. Ultrasound-induced crystallization around the glass transition temperature for $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ metallic glass. **Acta Materialia**, v. 52, n. 2, p. 423-429, 2004.
- 163 ICHITSUBO, T. et al. Low-temperature crystallization caused by ultrasound in $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ and $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering: A**, v. 442, n. 1-2, p. 273-277, 2006.
- 164 CHEN, Z. et al. Cryogenic treatment induced hardening for Cu-Zr-Ag-Al bulk metallic glasses. **Science China Technological Sciences**, v. 56, n. 3, p. 637-641, 2012.
- 165 LOUZGUINE-LUZGIN, D. V. et al. Nano-crystallization behavior of Zr-Cu-Al bulk glass-forming alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 2, p. 145-149, 2012.
- 166 XU, Y. et al. Glassy Formability and Structural Variation of $\text{Zr}_{50-x}\text{Cu}_{50}\text{Al}_x$ ($x=0\sim 25$) Alloys with Respect to Icosahedral Short-Range Ordering. **Materials Transactions**, v. 51, n. 7, p. 1178-1182, 2010.
- 167 SCHREIBER, E.; ANDERSON, O. L.; SOGA, N. **Elastic Constants and their Measurement** New York: McGraw-Hill, 1973.