

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS LIGAS  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$

Marcia Moreira Medeiros

São Carlos  
2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS LIGAS  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$

Marcia Moreira Medeiros

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Claudemiro Bolfarini

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos  
2012

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

M488pm

Medeiros, Marcia Moreira.

Propriedades mecânicas das ligas  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  / Marcia Moreira Medeiros. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

72 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Propriedades mecânicas. 2. Ligas de titânio. 3. Metal amorfo. I. Título.

CDD: 620.112 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Edson e Nancy, e irmãos, Edna e Denis, que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida, com muito amor e carinho. Aos meus padrinhos, Nildo (sempre presente) e Solange, que sempre estiveram ao lado. Aos meus sobrinhos Natalha, Renan, Rafael e Rebeca, que alegam a minha vida. Aos meus avós (sempre presentes), Celmo e Anna, que mesmo não estando fisicamente presentes sempre estiveram junto de mim. Ao Edson, meu grande amor, que sempre acreditou em mim até quando nem eu mesma acreditava.

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela USP (2007), Bacharel em Engenharia de Materiais pela FAENQUIL (2003).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
MARCIA MOREIRA MEDEIROS  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 23 DE MARÇO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA

---

PROF. DR. CLAUDEMIRO BOLFINI  
ORIENTADOR  
DEMa/UFSCar

---

PROF. DR. CARLOS ANTONIO R. P. BAPTISTA  
EEL/USP

---

PROF. DR. OMAR MALUF  
FATEC/Sertãozinho

---

PROF. DR. ALBERTO MOREIRA JORGE JUNIOR  
DEMa/UFSCar

---

PROF. DR. TOMAZ TOSHIMI ISHIKAWA  
DEMa/UFSCar



## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini por compartilhar seus conhecimentos e suas experiências contribuindo para o meu crescimento científico e intelectual.
- Aos Prof. Dr. Cláudio Shyinti Kiminami e Prof. Dr. Walter José Botta Filho que contribuíram diretamente para realização deste trabalho.
- Ao PPGCEM/UFSCar pela oportunidade de realização do curso de doutorado.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão da bolsa de doutorado, no Brasil e no exterior, e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.
- Aos Prof. Dr. Rui Vilar e Profa. Dra. Amélia Almeida, por me receberem em Portugal e contribuírem para a realização desta tese.
- Ao grupo de pesquisa da Profa. Dra. Maria Dolores Baró, UAB-Espanha, pela realização dos ensaios de nanoindentação.
- Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – CCDM, pela realização dos ensaios de compressão e flexão.
- À Dra. Vanessa Motta Chad, à Dra. Gisele Ferreira de Lima, à Dra. Kelen Almeida Dornelles e ao MSc. Bruno Bellini Medeiros pela amizade, apoio e contribuições durante o desenvolvimento deste projeto.
- Aos demais membros do Grupo de Metais Amorfos e Nanocristalinos (Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Jr., Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa, Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira, alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado), por suas sugestões e auxílios.
- Aos técnicos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste projeto, e em especial ao Sr. Samuel de Mello Tonucci que contribuiu diretamente nas etapas experimentais deste trabalho.
- Aos meus amigos e familiares, pelo apoio e carinho.
- E a Deus, por iluminar o meu caminho.



## RESUMO

Ligas amorfas e nanocristalinas de grande volume vêm despertando grande interesse da comunidade científica. Ligas à base de titânio têm demonstrado potencial para formação de amorfo. O presente estudo objetivou avaliar as propriedades mecânicas, em temperatura ambiente, das ligas  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ . Para tanto, foram realizados ensaios de nanoindentação, compressão e flexão em três pontos. A metodologia empregada envolveu as seguintes etapas: (i) produção das ligas via fusão a arco sob atmosfera de argônio; (ii) produção de fitas amorfas via *melt-spinning*, (iii) tratamento térmico das fitas em diferentes temperaturas, (iv) produção de corpos de prova através do vazamento em coquilha de cobre seguido de resfriamento rápido; (v) caracterização microestrutural através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), calorimetria exploratória de varredura (DSC) e difratometria de raios-X (DRX); (vi) caracterização mecânica baseada em ensaios de nanoindentação, compressão e flexão em três pontos. Os resultados de nanoindentação mostraram um aumento nos valores de dureza e módulo de Young reduzido conforme o tratamento térmico se aproxima da liga cristalina. Resultados de compressão e flexão mostraram forte dependência em relação a preparação superficial e defeitos internos dos corpos de prova. Os módulos de Young e tensão de ruptura estão abaixo dos relatados pela literatura, provavelmente devido a defeitos internos presentes nas amostras, como poros.



## **MECHANICAL PROPERTIES OF $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ and $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ ALLOYS**

### **ABSTRACT**

Bulk amorphous and nanocrystalline alloys have attracted great interest from the scientific community. Titanium based alloys have demonstrated potential for formation of amorphous. This study aimed at to evaluate the mechanical properties of the  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  and  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  alloys, at room temperature. Thereby, nanoindentation, compression and three points bending tests were performed. The methodology involved the following steps: (i) production of alloys by arc melting under argon atmosphere, (ii) production of amorphous ribbon by melt-spinning, (iii) heat treatment of the ribbons at different temperatures, (iv) production of test specimens through casting in copper chill followed by quenching (v) microstructural characterization via scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD), (vi) mechanical characterization based on nanoindentation, compression and torsion tests. The results of nanoindentation showed an increase in hardness and reduced Young's modulus as the temperature of the heat treatment approaches the crystallization temperature. Results of compression and bending showed strong dependence on the preparation surface and internal defects of the specimens. The Young's modulus and tensile strengths are below those reported in the literature, probably due to internal defects present in the samples such as pores.



## PUBLICAÇÕES

MEDEIROS, M.M.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Avaliação de propriedades mecânicas da liga amorfa  $Ti_{34}Ni_8Cu_{36}Zr_{22}$ . In: 18° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS – CBECiMat, 2008. Porto de Galinhas, PE. **Resumos...** 2008.

MEDEIROS, B.B.; MEDEIROS, M.M.; BOTTA, W.J.; KIMINAMI, C.S.; OLIVEIRA, M.F.; BOLFARINI, C. Estudo da capacidade de formação de estrutura amorfa das ligas  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ . In: 64° CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 2009. Belo Horizonte, MG. **Anais...** 2009.

MEDEIROS, B.B.; MEDEIROS, M.M.; BOTTA, W.J.; KIMINAMI, C.S.; OLIVEIRA, M.F.; BOLFARINI, C.  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  and  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  bulk amorphous alloys: processing and characterization. In: 11<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS – ICAM, 2009. Rio de Janeiro, RJ. **Resumos...** 2009.

MEDEIROS, M.M.; MEDEIROS, B.B.; FORNELL, J.; SORT, J.; SURIÑACH, S.; BARÓ, M.D.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Nanoindentation and TEM studies of Ti-based metallic glasses. In: 16<sup>th</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS – ISMANAM, 2009. Beijing, China. **Resumos...** 2009.

MEDEIROS, M.M.; MEDEIROS, B.B.; ALMEIDA, A.; KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C. Estudo da microestrutura da liga TiNiCuZr solidificada rapidamente. In: 19° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS – CBECiMat, 2010. Campos do Jordão, SP. **Resumos...** 2010.

MEDEIROS, B.B.; MEDEIROS, M.M.; VILAR, R.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Estudo da microestrutura da liga TiFeCoZr solidificada rapidamente. In: 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS – CBECiMat, 2010. Campos do Jordão, SP. **Resumos...** 2010.

MEDEIROS, M.M.; MEDEIROS, B.B.; VILAR, R.; ALMEIDA, A.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Study of the microstructure of a rapidly solidified TiNiCuZr alloy. In: 17<sup>th</sup> INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS – ISMANAM, 2010. Zurich, Suíça. **Resumos...** 2010.

MEDEIROS, B.B.; MEDEIROS, M.M.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; OLIVEIRA, M.F.; BOLFARINI, C. Processing and characterization of Ti-Cu-Ni-Zr and Ti-Fe-Co-Zr glass former alloys. In: X INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOSTRUCTURED MATERIALS – NANO, 2010. Rome, Italia. **Resumos...** 2010.

MEDEIROS, M.M.; MEDEIROS, B.B.; FORNELL, J.; SORT, J.; SURIÑACH, S.; BARÓ, M.D.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Nanoindentation and TEM studies of TiZrCoFe metallic glass alloy. In: 14<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAPIDLY QUENCHED AND METASTABLE MATERIALS – RQ14, 2011. Salvador, BA. **Resumos...** 2011.

MEDEIROS, B.B.; MEDEIROS, M.M.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C.; MOREIRA, J.J.A. HRTEM and TEM studies of amorphous/nanocrystalline composites structures in TiNiCuZr base alloy obtained by rapidly quenched. In: 14<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAPIDLY QUENCHED AND METASTABLE MATERIALS – RQ14, 2011. Salvador, BA. **Resumos...** 2011.

SANTOS, A.; MEDEIROS, M.M.; VILAR, R.; ALMEIDA, A.; BOLFARINI, C. Microstructural analysis of a titanium alloy surface modified by femtosecond LASER. In: 14<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAPIDLY QUENCHED AND METASTABLE MATERIALS – RQ14, 2011. Salvador, BA. **Resumos...** 2011.

MEDEIROS, B.B.; MEDEIROS, M.M.; FORNELL, J.; SORT, J.; SURIÑACH, S.; BARÓ, M.D.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Nanoindentation response of Cu-Ti based metallic glasses: comparison between as-cast, relaxed and devitrified states. Submetido para publicação no Journal of Materials Science and Engineering A... 2012

DOS SANTOS, A.; MEDEIROS, M.M.; VILAR, R.; ALMEIDA, A.; PEREIRA DA SILVA, P.S.; BOLFARINI, C. Mechanical behavior of titanium alloy with surface modified by femtosecond LASER for biomedical use. Submetido para publicação no Journal of Materials Science and Engineering A... 2012



**ÍNDICE DE ASSUNTOS**

	Pág.
BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO .....	V
ABSTRACT .....	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
ÍNDICE DE ASSUNTOS .....	XIII
ÍNDICE DE TABELAS .....	XV
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XVII
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	XXI
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Tendência á Formação de Amorfo.....	4
2.2 Mecanismos de Deformação dos Vidros Metálicos.....	5
2.3 Propriedades Mecânicas.....	7
2.4 Modificação Superficial por Laser .....	9
2.4.1 Surface Melting .....	9
2.5 Considerações Finais.....	10
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	13
3.1 PREPARAÇÃO DAS LIGAS .....	14
3.2 Produção das Fitas Solidificadas Rapidamente .....	17
3.3 Produção de Corpos de Prova para Ensaio Mecânico.....	18
3.4 Modificação Superficial via Laser .....	19

3.5 Caracterização Microestrutural .....	20
3.6 Tratamento Térmico das Fitas .....	21
3.7 Caracterização Mecânica .....	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
4.1 Caracterização Microestrutural .....	27
4.1.1 Fitas Amorfas .....	27
4.1.2 Amostras de Grande Volume .....	30
4.2 Modificação Superficial a Laser .....	36
4.3 Caracterização Mecânica .....	37
4.3.1 Nanoindentação .....	37
4.3.2 Compressão .....	42
4.3.3 Flexão em Três Pontos .....	48
5 CONCLUSÕES .....	59
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	61
7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA .....	63

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Resumo de algumas ligas metálicas amorfas de grande volume com tamanho crítico >10 nm [19]. .....	3
Tabela 3.1 Elementos e suas respectivas soluções de decaagem. ....	15
Tabela 3.2 Temperaturas de tratamentos térmicos realizados. ....	22
Tabela 4.1 Dados obtidos das curvas de DSC das duas fitas solidificadas rapidamente, $T_g$ , $T_x$ , $\Delta T_x$ e $T_m$ . ....	29
Tabela 4.2 Resultados de nanoindentação para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ , onde $H$ , $E_r$ , $U_e$ , $U_p$ , $U_{tot}$ significam, respectivamente, dureza, módulo de Young reduzido, energia elástica, energia plástica, energia total. Notar que as razões $H/E_r$ e $H^3/E_r^2$ são indicativos de resistência ao desgaste, enquanto que $U_e/U_{tot}$ representa a recuperação elástica. ....	39
Tabela 4.3 Resultados de nanoindentação para a liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ , onde $H$ , $E_r$ , $U_e$ , $U_p$ , $U_{tot}$ significam, respectivamente, dureza, módulo de Young reduzido, energia elástica, energia plástica, energia total. Notar que as razões $H/E_r$ e $H^3/E_r^2$ são indicativos de resistência ao desgaste, enquanto que $U_e/U_{tot}$ representa a recuperação elástica. ....	39
Tabela 4.4 Módulo de elasticidade ( $E_f$ ) e tensão de ruptura em flexão ( $\sigma_{Rf}$ ). ....	49



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Ilustração simplificada da deformação por zona de transformação por cisalhamento. (a) Antes e (b) após deformação [30] .....	6
Figura 2.2 Relação entre o limite de resistência à tração ou dureza Vickers e o módulo de Young para várias ligas amorfas de grande volume [15].....	7
Figura 3.2 Diagrama demonstrativo das etapas experimentais. ....	14
Figura 3.3 Forno a arco; (a) visão externa e (b) visão interna. ....	16
Figura 3.4 Ilustração esquemática do processo de produção de fitas amorfas por <i>melt-spinning</i> .....	17
Figura 3.5 Equipamento Discovery Plasma. ....	18
Figura 3.6 Equipamento de laser femtosegundo.....	20
Figura 3.7 Representação esquemática de uma curva de carregamento x deslocamento ( $P_xh$ ) para um teste de nanoindentação, onde $P_{max}$ = o pico da carga de indentação; $h_{max}$ = o deslocamento do indentador no pico de carga ; $h_f$ = a profundidade final do contato de impressão após descarregamento; e $S$ = a rigidez de contato inicial do descarregamento [57]. ....	23
Figura 3.8 Ilustração esquemática da curva $P_xh$ , indicando as energias plástica, $U_p$ (a área de A-O- $h_{min}$ ) , e elástica, $U_e$ (a área de A- $h_{min}$ - $h_{max}$ ) [59]...	25
Figura 4.1 Difrátograma das fitas produzidas por melt-spinning. ....	28
Figura 4.2 Curvas de DSC das fitas $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ . ....	28
Figura 4.3 Difrátogramas das ligas (a) $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e (b) $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ . ...	31
Figura 4.4 Micrografias (MEV/BSE) da liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ em corte longitudinal. a) e b) região central c) borda da amostra. ....	33
Figura 4.5 Micrografias (MEV/BSE) da liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ em corte transversal.....	34
Figura 4.6 Micrografias da liga (MEV/BSE) $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ em (a) corte longitudinal e (b) transversal. ....	35
Figura 4.7 Imagens de MEV/SE das ligas $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ (a, b) e $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ (c, d) após processamento via laser femtosecond.....	36

Figura 4.8 Curvas de carregamento vs. profundidade de indentação para as fitas das ligas (a) $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e (b) $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ , em diferentes condições de tratamentos térmicos.....	37
Figura 4.9 Valores de dureza (H) e módulo de Young reduzido ( $E_r$ ), em diferentes condições, para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ . ....	40
Figura 4.10 Valores de dureza (H) e módulo de Young reduzido ( $E_r$ ), em diferentes condições, para a liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ . ....	40
Figura 4.11 Imagens de MET, em campo claro, das ligas a) $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e b) liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ na condição T1. Os detalhes nas imagens representam a difração de elétrons em cada condição. ....	41
Figura 4.12 Fractografias (MEV/SE) da liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ ensaiada em compressão. Observa-se o aspecto frágil da fratura por clivagem.....	44
Figura 4.13 Aspecto geral de um fragmento de um cdp da liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ após fratura por compressão. As regiões destacadas evidenciam a presença de poros na amostra. ....	45
Figura 4.14 Aspecto geral de um fragmento de um cdp da liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ após fratura por compressão.....	46
Figura 4.15 Fractografias (MEV/SE) da liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ ensaiada em compressão.....	47
Figura 4.16 Fractografia (MEV/SE) da liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ ensaiada em flexão, sem tratamento a laser. Observa-se o aspecto frágil da fratura por clivagem. ....	51
Figura 4.17 Fractografia (MEV/SE) da liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ ensaiada em flexão, com tratamento a laser. Observa-se o aspecto frágil da fratura. ....	52
Figura 4.18 Fractografia (MEV/SE) da liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ ensaiada em flexão, com tratamento a laser. Observa-se fratura em plano preferencial. ....	53
Figura 4.19 Fractografia (MEV/SE) da liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ ensaiada em flexão, sem tratamento a laser. Observa-se fratura por clivagem (a) e traços de escoamento viscoso (b).....	55
Figura 4.20 Fractografia (MEV/SE) da liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ ensaiada em flexão, com tratamento a laser. Observa-se fratura por clivagem (a) e traços de escoamento viscoso (b).....	56

Figura 4.21 Fractografia (MEV/SE) da liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ ensaiada em flexão, com tratamento a laser.....	57
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

**% at.** – porcentagem atômica

**A** – Área (m<sup>2</sup>)

**b** – Largura do corpo de prova (m)

**BSE** – Elétrons Retroespalhados

**cdp** - Corpo de Prova

**d** – Distância entre apoios (m)

**D** – Diâmetro (m)

**D<sub>c</sub>** – Tamanho crítico

**DRX** – Difractometria de Raios X

**DSC** – Calorimetria Exploratória de Varredura

**E** – Módulo de Young (Pa)

**E<sub>c</sub>** – Módulo de Young em compressão (Pa)

**E<sub>f</sub>** – Módulo de Young em flexão (Pa)

**E<sub>i</sub>** – Módulo de Young do indentador (Pa)

**E<sub>r</sub>** – Módulo de Young reduzido (Pa)

**EDS** – Espectroscopia por Dispersão de Energia

**F** – Carga correspondente à fratura (N)

**FEG** – *Field Emission Gun*

**h** – Profundidade de penetração durante a nanoindentação (m)

**H** – Dureza (Pa)

**L** – Comprimento (m)

**MAGV** – Metal Amorfo de Grande Volume

**MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**mín.** – mínimo

**P** – Carga (N)

**ppm** – Partes por milhão

**R<sub>c</sub>** – Taxa crítica de resfriamento

**rpm** – Rotações por Minuto

**S** – Rigidez (N/m)

**SE** – Elétrons secundários

**t** – Espessura do corpo de prova (m)

**TFA** – Tendência à Formação de Amorfo

**T<sub>g</sub>** – Temperatura de transição vítrea

**T<sub>l</sub>** – Temperatura *liquidus*

**T<sub>m</sub>** – Temperatura de fusão

**T<sub>rg</sub>** – Temperatura de transição vítrea reduzida

**T<sub>x</sub>** – Temperatura de cristalização

**U<sub>e</sub>** – Energia elástica (J)

**U<sub>p</sub>** – Energia plástica (J)

**U<sub>tot</sub>** – Energia total (J)

**vs.** – *versus*

**WD** – Distância de trabalho

**ZTC** – Zona de transformação por cisalhamento

**β** – Constante que depende da geometria do indentador

**Δe** – Diferença de eletronegatividade média

**ΔF** – Incremento de carga como medido na pré-carga (N)

**ΔT<sub>x</sub>** – Intervalo de líquido superresfriado

**Δv** – Incremento de deflexão como medido na pré-carga (N)

**λ** – Lambda

**λ<sub>min</sub>Δe** – Lambda mínimo e diferença de eletronegatividade média

**ν** – Coeficiente de Poisson

**ν<sub>i</sub>** – Coeficiente de Poisson do indentador

**σ<sub>r</sub><sup>c</sup>** – Tensão de ruptura em compressão (Pa)

**σ<sub>r</sub><sup>f</sup>** – Tensão de ruptura em flexão (Pa)

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a sua descoberta em 1960, os vidros metálicos tem sido amplamente estudados e mesmo após cinco décadas seus potenciais ainda não foram totalmente desvendados. Partindo de uma liga binária de Au-Si, Duwez e colaboradores (1960, *apud* [1]) desenvolveram uma técnica de solidificação rápida com taxa de resfriamento da ordem de  $10^5$ - $10^6$  K/s, mostrando que o processo de nucleação e crescimento da fase cristalina poderia ser cineticamente evitado em algumas ligas e assim a configuração atômica do metal líquido seria mantida, gerando assim um vidro metálico.

Ligas metálicas amorfas têm sido intensamente estudadas devido às suas propriedades únicas, geralmente superiores às suas correspondentes cristalinas, tais como alta resistência mecânica, boas propriedades magnéticas, boa resistência à corrosão, além de apresentarem potencial para aplicações estruturais e como materiais de engenharia. Ligas amorfas de titânio despertam interesse, pois associam as boas propriedades do titânio com as das ligas amorfas.

Para que tenha aplicação estrutural é necessário produzir uma liga amorfa com um “grande volume” ( $> 1$  mm). Vários sistemas tem sido reportados como produtores de metais amorfos de grande volume (MAGVs) [2]. Observa-se uma tendência em procurar novas ligas amorfas em sistemas baseados em metais de transição, menos caros dos que os metais de terras raras. Para que os metais amorfos sejam efetivamente utilizados comercialmente é necessária a produção de peças com um volume considerável e a avaliação de suas propriedades mecânicas para poder prever seu comportamento em uso, com segurança.

As ligas convencionais de titânio são amplamente utilizadas para as mais diversas aplicações, tais como aeroespacial, naval, química, biomédica e lazer. O grande interesse pelo titânio deve-se, principalmente, à elevada resistência específica e à excelente resistência à corrosão [3]. Ligas de titânio convencionais podem apresentar limite de resistência à tração na faixa de 800-1000 MPa com alongamento na faixa de 8-11 %. Quando sujeitas ao processo

de forjamento e tratamento de envelhecimento, essas ligas podem atingir valores de 900-1400 MPa e 6-15 %, para limite de resistência à tração e alongamento, respectivamente [4]. Para os MAGVs a base de titânio como as ligas  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  e  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{23}Sn_7$ , é possível encontrar valores de limite de resistência à tração de 1800 MPa e 2200 MPa, respectivamente [5].

Ligas dos sistemas Ti-Cu-Ni-Zr [6-9] e Ti-Fe-Co [10-14] tem demonstrado potencial como formadoras de metais amorfos, em especial o primeiro sistema. Levando em consideração métodos para previsão da tendência à formação de amorfo de uma liga [15, 16], foram selecionadas as ligas  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  para este estudo, que teve por objetivo avaliar as suas propriedades mecânicas baseando-se em ensaios de nanoindentação, compressão e flexão em três pontos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os metais amorfos são caracterizados pela falta de periodicidade no arranjo atômico em sua estrutura. Para ser considerado um MAGV, ou vidro metálico, é necessário que a liga apresente um diâmetro mínimo de 1 mm. Neste sentido, o primeiro MAGV foi obtido em 1974, a partir de uma liga ternária à base de Pd-Cu-Si [1, 17, 18].

Ligas amorfas à base de titânio têm sido estudadas com grande interesse. As ligas de titânio  $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$  e  $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{23}Sn_7$  foram as primeiras a apresentarem boa capacidade de formação de vidro sendo possível obter tarugos totalmente amorfos com tamanhos críticos de 5 – 6 mm [5]. A Tabela 2.1 apresenta algumas ligas MAGVs com diâmetros superiores a 10 mm.

Tabela 2.1 Resumo de algumas ligas metálicas amorfas de grande volume com tamanho crítico >10 mm [19].

Liga (% at.)	Tamanho crítico, $D_c$ (mm)	Método	Ano
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	10	Fusão em fluxo	1984
$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	72	Resfriamento em água	1997
$Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$	25	Fundição molde de Cu	1996
$Cu_{46}Zr_{42}Al_7Y_5$	10	Fundição molde de Cu	2004
$Cu_{49}Hf_{42}Al_9$	10	Fundição molde de Cu	2006
$Y_{36}Sc_{20}Al_{24}Co_{20}$	25	Resfriamento em água	2003
$La_{62}Al_{15,7}Cu_{11,15}Ni_{11,15}$	11	Fundição molde de Cu	2003
$Mg_{54}Cu_{26,5}Ag_{8,5}Gd_{11}$	25	Fundição molde de Cu	2005
$Mg_{65}Cu_{7,5}Ni_{7,5}Zn_5Ag_5Y_5Gd_5$	14	Fundição molde de Cu	2005
$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$	12	Fundição molde de Cu	2004
$Co_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Er_2$	16	Fundição molde de Cu	2005
$Ti_{40}Zr_{25}Cu_{12}Ni_{12}Be_{20}$	14	Fundição molde de Cu	2004
$Ca_{65}Mg_{15}Zn_{20}$	15	Fundição molde de Cu	2004
$Pt_{42,5}Cu_{27}Ni_{9,5}P_{21}$	20	Resfriamento em água	2004

## 2.1 Tendência à Formação de Amorfo

A tendência à formação de amorfo (TFA) de uma liga metálica é uma medida da facilidade de amorfização de uma determinada composição. São várias as propostas para a avaliação da TFA. Turnbull (1969, *apud* [1]) propôs a razão entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ), ou temperatura *liquidus* ( $T_l$ ), conhecida como temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{rg}$ ). De acordo com este critério, um líquido com  $T_g/T_m = 2/3$  possui uma cristalização muito lenta, e apenas cristalizará em uma faixa de temperatura muito estreita.

Sabe-se que um parâmetro importante para a obtenção de um MAGV é a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) da liga [20], que é a taxa mínima necessária para que um metal líquido se solidifique sem que se forme fase cristalina. Foi observada uma tendência da diminuição de  $R_c$  com o aumento do intervalo de temperatura entre  $T_g$  e  $T_x$ ,  $\Delta T_x$  (intervalo de líquido superresfriado), indicando que uma alta TFA é obtida quando essa condição é satisfeita.

Em 2000, Inoue [15] propôs a existência de três regras empíricas para a formação de vidro metálico, são elas: (a) sistemas multicomponentes consistindo de mais de três elementos; (b) diferença significativa nas razões de tamanho atômico, acima de 12% entre os três principais elementos presentes na liga; e (c) calores de misturas negativos entre os três principais elementos constituintes. As ligas que satisfazem a essas três regras empíricas formam um líquido super-resfriado com maior grau de configurações atômicas aleatórias densas, novas configurações atômicas locais e configurações atômicas homogêneas de longo alcance. Assim, tem-se alta energia interfacial sólido/líquido, que leva à supressão da nucleação da fase cristalina, e dificuldade de rearranjo atômico, baixa difusividade e alta viscosidade, o que dificulta o rearranjo atômico de longo alcance necessário para o crescimento da fase cristalina

Mais recentemente, foi proposto o critério  $\lambda$  onde se racionaliza os métodos baseados em tentativa e erro para a seleção de sistemas e/ou composição através da correlação da composição química e o comportamento

de cristalização de uma maneira limpa e previsível [21, 22]. Este critério tem se mostrado bastante eficiente, tendo sido utilizado com êxito em vários trabalhos [9, 14, 23-25]. Oliveira e colaboradores [16] refinaram a metodologia do critério  $\lambda$  levando em consideração a diferença de eletronegatividade média ( $\Delta e$ ) entre os elementos constituintes da liga, uma vez que a diferença de eletronegatividade tem relação com a entalpia de mistura da liga, fator importante na seleção de ligas amorfas [26]. O novo critério,  $\lambda_{\min}\Delta e$ , apresentou resultados promissores [27, 28], tornando-se uma ferramenta simples para a previsão de composições formadoras de vidro metálico.

## 2.2 Mecanismos de deformação dos vidros metálicos

Por causa de sua estrutura atômica desordenada, os vidros metálicos têm mecanismos de deformação fundamentalmente diferentes dos metais policristalinos. A natureza exata do movimento atômico local na deformação de vidros metálicos ainda não está totalmente definida, apesar de haver um consenso geral de que o processo fundamental baseia-se num rearranjo local de átomos que podem acomodar deformação por cisalhamento [29].

O primeiro mecanismo de deformação proposto baseava-se na teoria de volume livre como modelo para as bandas de cisalhamento localizadas. Posteriormente, foi introduzido neste modelo o conceito de zona de transformação por cisalhamento (ZTC), que é considerada como uma unidade básica de cisalhamento consistindo de um local de volume livre com átomos ao redor formando um disco fino com duas camadas de átomos. Os átomos da ZTC deformam sob uma tensão cisalhante aplicada produzindo uma deformação cisalhante macroscópica, conforme esquematizado na Figura 2.1. Durante a deformação, todos os átomos da camada superior escorregam uma distância atômica. A reorganização cooperativa dos átomos da ZTC sob ação de uma tensão de cisalhamento cria uma distorção localizada do material ao redor e aciona a formação auto-catalítica de grandes bandas planares de ZTCs, comumente chamadas bandas de cisalhamento.

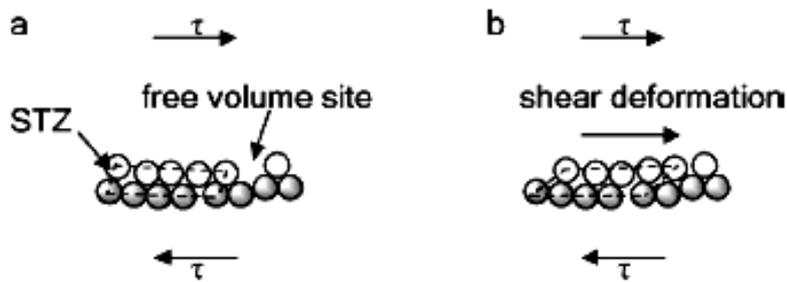


Figura 2.1 Ilustração simplificada da deformação por zona de transformação por cisalhamento. (a) Antes e (b) após deformação [30]

A deformação plástica de um vidro metálico se dá através do acúmulo de tensões locais sobre a operação de ZTCs e a redistribuição de volume livre. A deformação pode ser classificada como homogênea ou heterogênea de acordo com as condições de temperatura, da taxa de tensão aplicada e do vidro metálico. A deformação homogênea pode ser vista como um escoamento viscoso de um fluido super-resfriado e é geralmente observada em temperaturas elevadas próximas ao regime de líquido super-resfriado.

A deformação plástica em vidros metálicos é geralmente associada com escoamento não homogêneo em locais com alta incidência de bandas de cisalhamento [1]. Em geral, a fratura ocorre ao longo do plano cisalhante máximo a  $45^\circ$  em relação ao eixo de tração e apresenta um padrão de veia bem desenvolvido [18].

A deformação plástica heterogênea ocorre mais frequentemente, pois na maioria dos estados de carregamento geralmente ocorre uma concentração do modo cisalhante ocasionando uma formação heterogênea de bandas de cisalhamento. Isto acontece muito rapidamente e pode acomodar deslocamentos aparentemente próximos a escala de milímetros, influenciando diretamente na resistência, ductilidade e tenacidade do metal amorfo [29-31].

## 2.3 Propriedades Mecânicas

Para considerar a aplicação estrutural de um MAGV é necessário avaliar seu comportamento mecânico. No geral, as ligas amorfas de grande volume apresentam elevados limites de resistência à tração e baixos valores de módulo de Young em comparação às ligas cristalinas, podendo esta diferença chegar a 60% [1, 15]. A Figura 2.2 mostra a relação entre o limite de resistência à tração ou a dureza Vickers e o módulo de Young de alguns MAGVs juntamente com dados de ligas cristalinas convencionais. As ligas metálicas de grande volume apresentam limite de resistência à tração de 840-2100 MPa combinado com um módulo de Young de 47-102 GPa, assim como um alto valor de dureza Vickers [15].

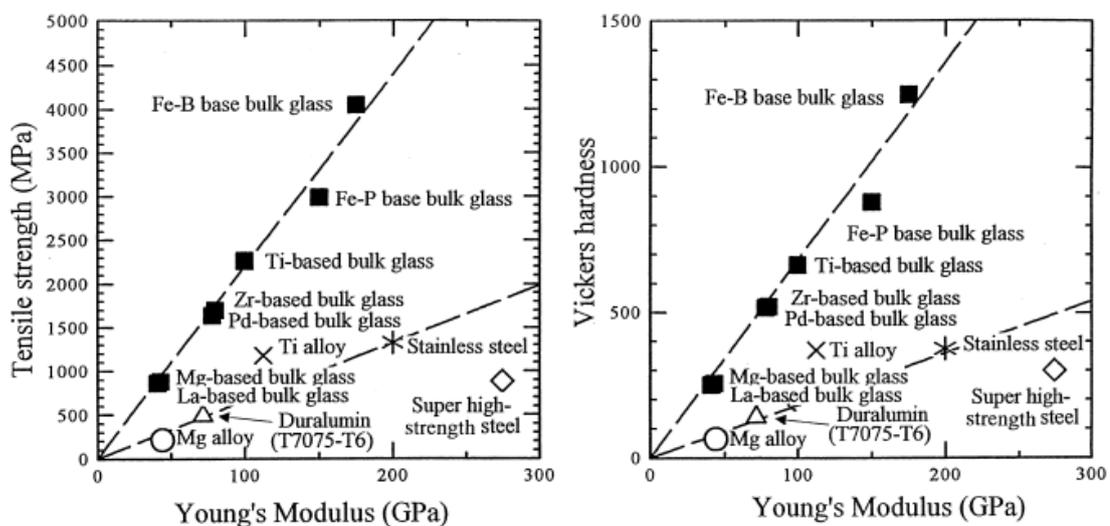


Figura 2.2 Relação entre o limite de resistência à tração ou dureza Vickers e o módulo de Young para várias ligas amorfas de grande volume [15].

Os MAGVs possuem elevado limite elástico, sendo quase o dobro das ligas cristalinas disponíveis comercialmente. Isto combinado com uma elevada tenacidade à fratura os torna materiais ideais para aplicações onde é necessário o armazenamento de alta densidade de energia elástica [17].

A técnica de nanoindentação é usada frequentemente para avaliar as propriedades mecânicas de vidros metálicos [32-35]. Esta técnica permite obter

valores de dureza e módulo elástico, assim como expoentes de endurecimento e tensão residual, e eventos como fonte de ativação de discordâncias, iniciação de instabilidade de cisalhamento e transformação de fases [36]. As curvas de carregamento-deslocamento ( $P-h$ ) revelam eventos *pop-in* discretos ou fluxo serrilhado, o que é uma indicação de plasticidade descontínua durante a nanoindentação. Huang e colaboradores [33] reportaram que os eventos *pop-in* na liga amorfa  $Ti_{40}Zr_{25}Ni_3Cu_{12}Be_{20}$  dependem das taxas de carregamento, e que as menores taxas de carregamento favorecem estes eventos enquanto que maiores taxas de carregamento os suprimem.

Zhang e colaboradores [37] compararam o comportamento em compressão e tração para uma liga amorfa quinária a base de Zr, em diferentes taxas de deformação. Foram utilizados corpos de prova cilíndricos (3 x 6 mm) e placas (6 x 3 x 1,5 mm) para compressão e tração, respectivamente. Eles observaram que o módulo de Young das amostras ( $E_C = 91,1$  GPa) não variava em relação à taxa de deformação, indicando que a tensão de fratura, as deformações elástica e plástica e o módulo de Young não são significativamente afetados pelas taxas de deformação sob carregamentos compressivo ou de tração.

Ao comparar as curvas de tensão vs. deformação de ensaios de compressão e tração, foi observado que as amostras deformadas em compressão apresentam deformação plástica, enquanto que as amostras submetidas à tração sofrem falha abrupta, sem deformação plástica [37, 38].

Gu e colaboradores [39] estudaram o comportamento em compressão de uma liga MAGV a base de Ti, com diferentes diâmetros (cilindros com 1, 2 e 3 mm de diâmetro, com razão de proporção de aproximadamente 2). Foi observado que diâmetros pequenos exibem deformação plástica, e que há uma transição entre a plasticidade aparente e fragilidade com o aumento do diâmetro. Quando um valor crítico é alcançado, a amostra apresenta-se totalmente frágil. Um aumento no diâmetro da amostra aumentou a densidade enquanto diminuiu o coeficiente de Poisson, consistente com a perda de plasticidade reportada.

## 2.4 Modificação superficial por LASER

Os lasers são uma das muitas ferramentas utilizadas para modificar a superfície de uma liga. Eles envolvem uma amplificação de luz pela estimulação de emissão de radiação, o que em inglês deu origem ao acrônimo *laser* (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). Os diferentes tipos de laser são agrupados de acordo com o meio ativo (gás, líquido ou sólido), comprimento de onda (infravermelho, visível, ultravioleta), potência, energia e modo de operação (contínuo ou pulsado) [40-42].

A superfície de um metal pode ser modificada por laser para atingir diversos objetivos. A aplicação mais simples de processamento a laser, aquecimento por laser, envolve o rápido aquecimento das camadas superficiais para uma temperatura bem abaixo do ponto de fusão, seguida por um rápido resfriamento para obter um endurecimento superficial (*laser hardening*). Pode-se também aplicar um pó sobre a superfície fundindo-o sobre a mesma (*laser cladding*). E ainda é possível fundir somente a superfície do metal alterando assim sua microestrutura superficial (*surface melting*).

### 2.4.1 Surface Melting

A fusão da superfície, ou *surface melting*, é o processo no qual a superfície da liga é varrida por um feixe de laser, fundindo e então solidificando sem modificar a composição química da camada superficial processada. Neste processo, a região próxima da superfície alcança rapidamente o ponto de fusão, permanecendo abaixo da temperatura de vaporização, e a interface líquido/sólido se move ao longo da liga. Logo após a fusão, há difusão dos elementos na fase líquida e depois da passagem do laser, devido a alta taxa de resfriamento, a resolidificação ocorre em seguida, criando assim uma nova superfície. Devido à zona de fusão relativamente pequena, 50 a 1000  $\mu\text{m}$ , é possível alcançar taxas de resfriamento elevadas, da ordem de  $10^3$  a  $10^6$  K/s, resultando em microestruturas refinadas, metaestáveis ou amorfas, caso a liga

possua uma alta TFA [40, 41, 43]. Tratando-se de ligas de Ti, após a resolidificação uma camada de fina martensita é produzida na superfície da liga junto com um filme de  $\text{TiO}_2$ . A variação dos parâmetros do tratamento pode acarretar na produção de diferentes óxidos tais como  $\text{TiO}$  e  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  [43].

Laser pulsado com uma duração e energia da ordem de décimos ou centésimos de nanosegundos e joules, respectivamente, é uma opção para aplicações nas quais é necessário fundir em uma escala submicrométrica, como quando produzir um vidro metálico amorfo.

Oliveira e colaboradores [44, 45] tem estudado o efeito do laser femtosegundo na fusão superficial de amostras de titânio. Observaram que para fluências entre 0,6 e 1,7  $\text{J}/\text{cm}^2$  há formação de microcolunas na superfície da amostra. A morfologia dessas microcolunas depende dos parâmetros de processamento, tais como número de pulsos de laser incidentes, fluência da radiação, comprimento de onda do feixe do laser, duração do pulso, composição e pressão da atmosfera ambiente, e a velocidade relativa entre a amostra e o feixe do laser. Para o titânio, o efeito da radiação acumulada com pulsos de laser de femtosegundo pode produzir uma larga variedade de estruturas superficiais, como nanoporos ou nanosaliências com um tamanho até 20nm, formação de microcolunas ou microcones, padrões de superfície com múltiplas ranhuras paralelas com um período no nível sub-micrométrico, microrugosidades na faixa de 1- 15  $\mu\text{m}$  com várias configurações, superfície regular com micro-heterogeneidades regulares, e superfície regular com nanoestruturas tipo esferas até 10 nm [46-48].

## **2.5 Considerações finais**

Esta revisão apresentada mostra que os vidros metálicos tem potencial para desenvolver altas propriedades mecânicas. No entanto, os valores apresentados na literatura são muito controversos em dois aspectos: a capacidade de formação de fase amorfa de uma liga e os valores de resistência mecânica apresentados, sendo que para ambos os casos os

diferentes autores reportam valores muito diversos. Outro problema recorrente é a metodologia para avaliar as propriedades mecânicas, pois devido à dificuldade de obtenção de corpos de prova com tamanho necessário para atender normas de ensaios mecânicos, as determinações são realizadas fora de norma, o que dificulta a comparação de resultados e coloca dúvidas no próprio significado.

Por outro lado, estudos realizados dentro de nosso grupo de pesquisa [14, 49, 50] mostraram que composições capazes de gerar estruturas amorfas quando processadas por “melt spinning”, mas incapazes de produzir vidros metálicos com 2-5mm de diâmetro, apresentaram resultados excelentes de resistência ao desgaste e valores muito elevados de dureza, indicando possibilidade de alta resistência mecânica (ao menos em compressão). Além disso, as ligas TiFeCoZr apresentaram eutéticos muito refinados, o que é uma outra possibilidade para aumentar resistência mecânica.

Este estudo foca em duas ligas a base de titânio,  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ , já estudadas de forma incipiente em nosso grupo, sendo que a primeira apresenta intervalo de líquido superresfriado e a segunda não. O estudo foi dividido em duas partes; com fitas produzidas por “melt spinning” foi possível a formação das estruturas amorfas e o estudo das propriedades mecânicas via nanoindentação; com corpos de prova cilíndricos de diâmetro 3mm não se obteve a estrutura amorfa, porém, foi possível o estudo das propriedades mecânicas através de ensaios de compressão e de flexão. O tratamento superficial a laser foi utilizado como uma tentativa para se produzir a estrutura amorfa na superfície desses corpos de prova cilíndricos.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A escolha das composições das ligas estudadas,  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{40}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ , foi baseada seguindo as regras empíricas propostas por Inoue [15], o critério lambda mínimo x eletronegatividade [16] e a comparação dos diagramas de equilíbrio binários onde se considerou o ponto eutético mais profundo [49, 51]. A projeção *liquidus* para o sistema ternário Ti-Zr-Cu é apresentada na Figura 3.1, onde o ponto quadrado mostra a localização aproximada da composição estudada,  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ .

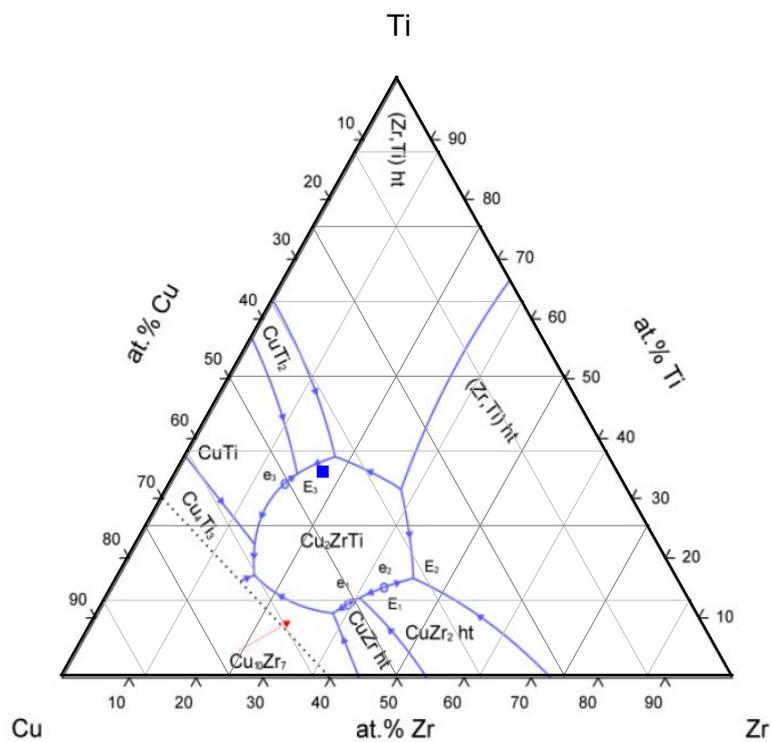


Figura 3.1 Projeção *liquidus* para o sistema ternário Ti-Zr-Cu, o ponto quadrado indica a composição  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  próxima ao ponto eutético  $E_3$  [52].

Para a realização deste trabalho foram desenvolvidas as seguintes etapas experimentais (Figura 3.2).

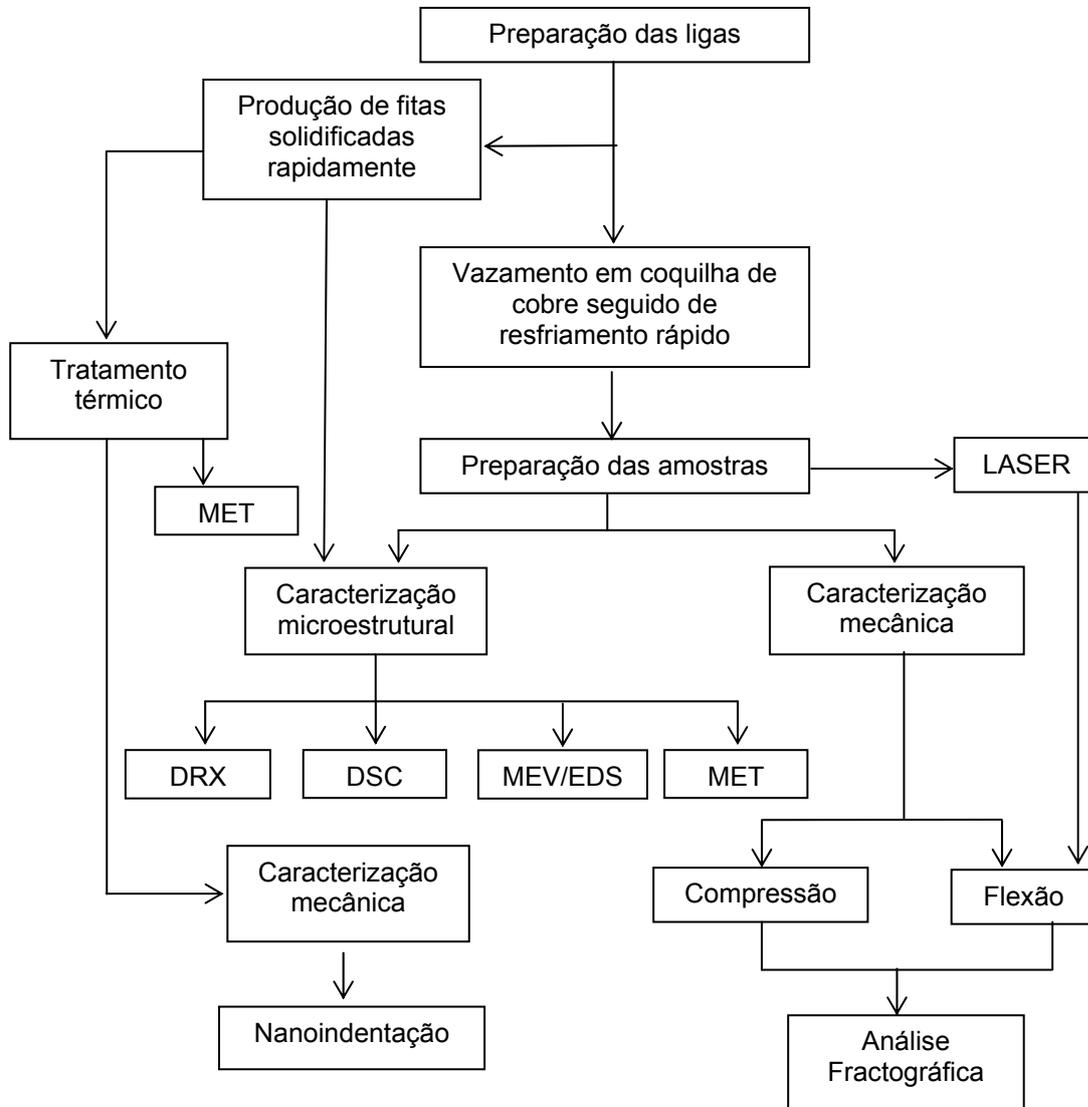


Figura 3.2 Diagrama demonstrativo das etapas experimentais.

### 3.1 Preparação das Ligas

As matérias-primas utilizadas, Ti (mín. 99,99% - peso), Zr (mín. 99,50% - peso), Cu (mín. 99,99% - peso), Ni (mín. 99,99% - peso), Fe (mín. 99,98% - peso) e Co (mín. 99,50% - peso) foram decapadas, de acordo com as soluções apresentadas na Tabela 3.1, com o intuito de eliminar óxidos e outras

impurezas superficiais. Após a decapagem os elementos sofreram um banho de acetona em um equipamento de ultra-som por 7 minutos, visando a eliminação de resquícios das soluções decapantes. Os elementos somente foram manipulados através de pinças ou pelas mãos devidamente protegidas por luvas para evitar a contaminação dos mesmos pela gordura inerente à pele humana.

Tabela 3.1 Elementos e suas respectivas soluções de decapagem.

Elemento	Solução
Titânio (Ti)	4 HNO <sub>3</sub> + 1 HF
Zircônio (Zr)	5 HNO <sub>3</sub> + 0,5 HF + 5 H <sub>2</sub> O
Cobre (Cu)	4 HNO <sub>3</sub> + 1 H <sub>2</sub> O
Níquel (Ni)	0,5 H <sub>2</sub> O + 1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 HNO <sub>3</sub> + 1 HF
Ferro (Fe)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> concentrado
Cobalto (Co)	1 H <sub>2</sub> O + 1 ácido acético glacial + 4 HCl + 1 HNO <sub>3</sub>

Após passar pelo equipamento de ultra-som, os elementos foram pesados em balança analítica de precisão 0,0001g. Em seguida foram fundidos em forno a arco (Arc Melter, Hechingen D72329) (Figura 3.3) sob atmosfera de argônio (99,999% - peso), utilizando cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, eletrodo não consumível de tungstênio e dois *getters* de titânio. Todas as amostras foram submetidas de 4 a 5 etapas de fusão no sentido de produzir ligas homogêneas.

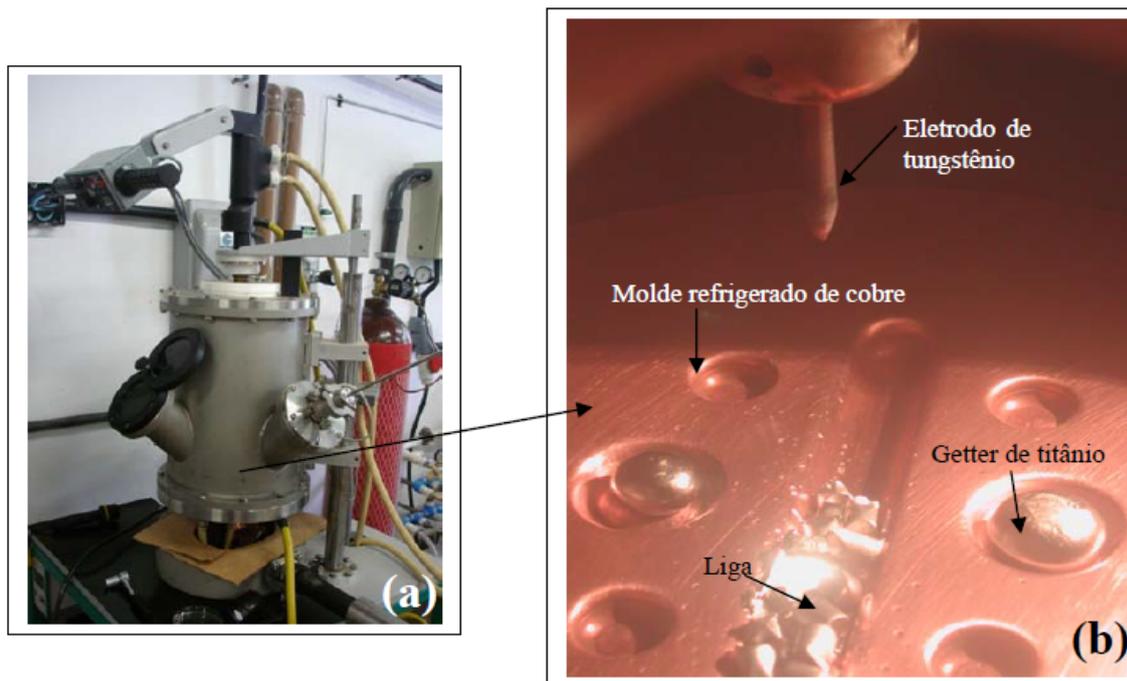


Figura 3.3 Forno a arco; (a) visão externa e (b) visão interna.

Um cuidado especial precisou ser tomado ao fundir amostras da liga TiNiCuZr. A partir da segunda fusão, observou-se que a liga soltava lascas de amostra quando o arco era posicionado em cima da mesma. Na terceira fusão, onde os elementos já se encontravam mais homogêneos, ao posicionar o arco sobre a amostra ela “explodia”, espalhando material por toda superfície do cadinho de cobre, sendo impossível o seu aproveitamento. Após várias tentativas, observou-se que deve-se aumentar gradativamente a corrente elétrica empregada para a produção do arco enquanto o mesmo encontra-se sobre a amostra. Após a fusão do material, é necessário reduzir a corrente elétrica também gradativamente, a fim de provocar uma solidificação mais gradual. A realização desse procedimento em todas as etapas de fusão diminuiu consideravelmente a perda de amostras.

### 3.2 Produção das Fitas Solidificadas Rapidamente

Com o intuito de avaliar a capacidade de formação de amorfo nas ligas estudadas, fitas por solidificação rápida foram produzidas através da técnica de melt-spinning utilizando um equipamento fabricado pela Johanna-Otto GmbH da Alemanha. O equipamento possui sistema de vácuo mecânico e turbo molecular, atmosfera controlada de argônio, aquecimento indutivo e controle de temperatura do metal fundido por pirometria ótica. Foi utilizado cadinho de quartzo com um furo milimétrico para conter o lingote dentro do equipamento até que fosse fundido. Nesse equipamento, o metal é fundido por indução e ejetado sobre uma roda de cobre com rotação de 6000 rpm, produzindo uma fita contínua de algumas dezenas de microns solidificada rapidamente (Figura 3.4). Uma amostra de 10g de cada composição foi produzida no forno a arco e então utilizada no melt-spinning para confecção das fitas.

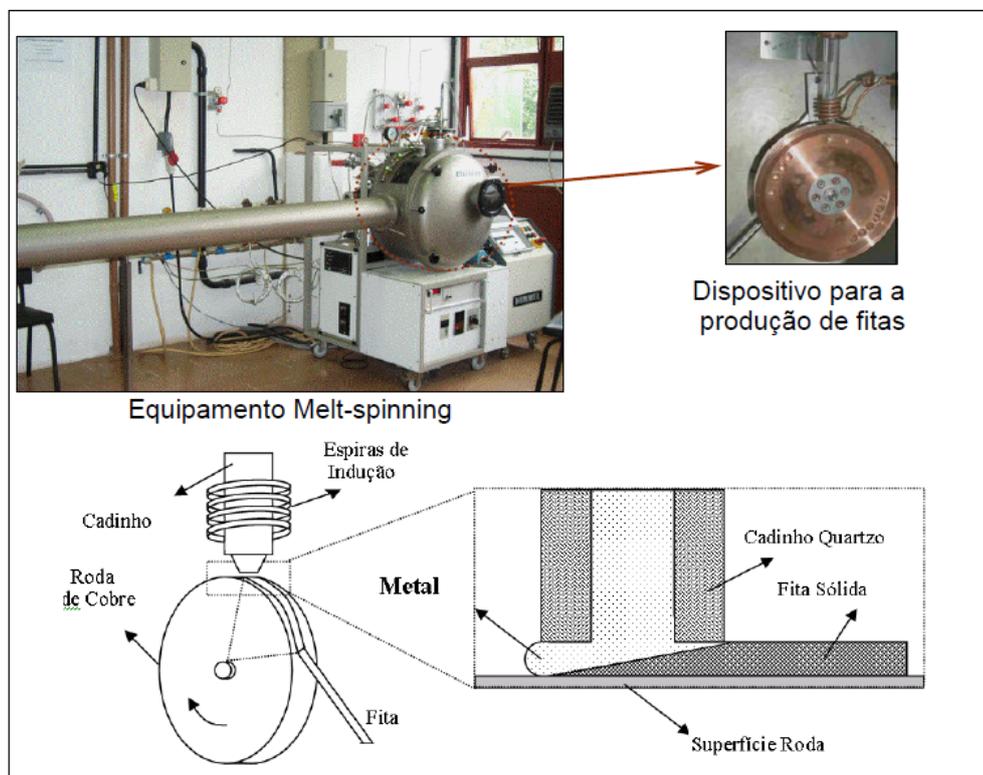


Figura 3.4 Ilustração esquemática do processo de produção de fitas amorfas por *melt-spinning*.

### 3.3 Produção de Corpos de Prova para Ensaio Mecânico

A produção de corpos de prova (cdp<sub>s</sub>) para os ensaios mecânicos de compressão, flexão em três pontos e torção foi feita através do vazamento da liga fundida em molde de cobre seguido de resfriamento rápido, utilizando um equipamento Discovery Plasma All Metals da EDG Equipamentos (Figura 3.5), sob atmosfera controlada e um sistema “empurra-puxa” (*push-pull*). Esta técnica consiste da refusão do lingote produzido por fusão a arco em uma câmara preenchida com argônio puro, criando pressão e vazando o metal líquido em um molde de cobre contido na câmara de sucção à vácuo localizada abaixo da câmara de fusão. A força extra de fundição em sucção é fornecida pela diferença de pressão entre as câmaras de fusão e sucção [53]. Foram utilizados lingotes de aproximadamente 10 g, preparados por fusão a arco.

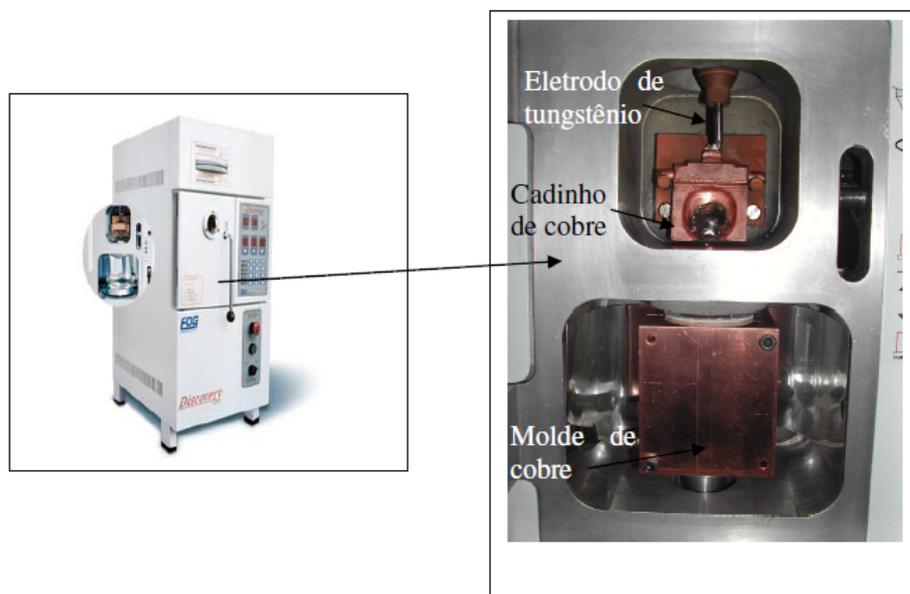


Figura 3.5 Equipamento Discovery Plasma.

Devido à dificuldade para fusão à arco da liga TiNiCuZr relatada no tópico 3.1, a produção de cpd<sub>s</sub> dessa liga pelo equipamento Discovery foi quase impraticável. O equipamento não apresenta possibilidade para aumento gradual da corrente elétrica que alimenta o arco. Sendo assim, as amostras “estouravam” levando a perda de vários espécimes antes mesmo do vazamento em molde de cobre.

Para a produção de  $\text{cdp}_s$  de compressão foi utilizado um molde de cobre com formato interno cilíndrico com diâmetro de 3 mm, e altura de 60 mm. A partir do cilindro foram obtidos três  $\text{cdp}_s$  de 6 mm de altura. Os  $\text{cdp}_s$  de flexão foram produzidos utilizando um molde de cobre nas dimensões (3,5 x 3,5 x 30,0) mm. Os  $\text{cdp}_s$  de torção foram produzidos utilizando moldes de cobre com diâmetros de 3 mm e 5 mm, e altura de 60 mm. Foram produzidos três  $\text{cdp}_s$  para de cada tipo cada composição estudada e os resultados são expressos como uma média dos ensaios, salvo quando indicado o contrário. Visando à minimização de defeitos superficiais e as extremidades perfeitamente paralelas, os  $\text{cdp}_s$  foram lixados com lixas de 180 a 1200 # e polidos com solução de alumina 0,3  $\mu\text{m}$ . Os  $\text{cdp}_s$  de flexão foram lixados até que a secção transversal ficasse com, aproximadamente, (3,2 x 3,2) mm.

### 3.4 Modificação superficial via laser

Corpos de prova de flexão com a superfície modificada via laser foram produzidos durante o estágio da aluna no Instituto Superior Técnico em Lisboa-Portugal, junto ao grupo de pesquisa do professor Dr. Rui Vilar.

O tratamento superficial foi realizado utilizando um laser de femtosegundo de Yb:KYW (estado sólido com infravermelho pulsado), Amplitude Systemes' s-Pulse (Figura 3.6). Este sistema de laser fornece pulsos de laser polarizados lineares com uma duração de cerca de 500 fs em um comprimento de onda central de 1030 nm. O feixe do laser estava perpendicular à superfície da amostra e focado usando uma lente de distância focal de 100 mm. Foi utilizada uma mesa xy controlada por computador para promover um deslocamento relativo da amostra em relação ao feixe de laser estacionário e, então, processar uma área de (2,8 x 20,0) mm nas amostras de  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ . Não foi possível instalar a mesa dentro de uma câmara com atmosfera controlada tendo sido os experimentos realizados ao ar. Foram utilizados  $\text{cdp}_s$  lixados e polidos.



Figura 3.6 Equipamento de laser femtosegundo.

Baseando-se no *know-how* do grupo do prof. Vilar para o processamento a laser de ligas de titânio [44, 45] utilizou-se uma potência de 0,800 W, aceleração de  $50 \text{ mm/s}^2$ , velocidade de 0,1 mm/s e deslocamento para sobreposição de pistas de 0,09 mm. A taxa de repetição do pulso foi mantida constante em 50 Hz.

A microestrutura obtida foi analisada via MEV.

### 3.5 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) espectrometria de energia dispersiva (EDS), difratometria de raios X (DRX) e calorimetria exploratória de varredura (DSC).

As imagens via MEV foram obtidas utilizando microscópios modelos XL30-TMP e/ou XL30-FEG da marca PHILIPS (LCE-UFSCar), e os equipamentos SEM Hitachi S2400 e/ou FEG-SEM JEOL 7001F (IST-Portugal). As imagens foram realizadas no modo elétrons retro-espalhados (BSE) e elétrons secundários (SE), para análises de fratura. Para as microanálises foi utilizado um espectrômetro de dispersão de energia (EDS), com distância de trabalho  $WD = 10 \text{ mm}$ , utilizando um padrão de níquel para a calibração a cada

2 horas, auxiliando na identificação de fases nas microestruturas quando presentes e para a confirmação da composição nominal das amostras.

As imagens via MET foram obtidas utilizando microscópio PHILIPS modelo CM120 (120kV) e FEI TECNAI modelo G2-F20 (200kV) (LCE-UFSCar). Para tanto amostras de fitas com 3 mm de comprimento foram cortadas por meio de punção e, a seguir, afinadas em um polidor iônico PIPS (*Precision Ion Polishing System*) fabricado pela Gatan modelo 691.

A caracterização por DRX foi realizada à temperatura ambiente utilizando um difratômetro da marca Siemens modelo D5005 sob radiação  $\text{CuK}\alpha$  e varredura de ângulo  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $90^\circ$  com passo angular de  $0,02^\circ$ . A técnica foi utilizada para verificar o caráter amorfo das fitas e para identificar as fases presentes nas amostras de grande volume. As fases presentes foram identificadas por simulação do espectro de difração utilizando os softwares PowderCell [54] e X Powder, e as informações reportadas por Villars e Calvert [55] e por Yan e colaboradores [56].

As curvas de DSC foram obtidas por um equipamento da marca Netzsch modelo DSC 404, com taxa de aquecimento e resfriamento igual a 40K/min, sob atmosfera de argônio puro com fluxo contínuo, a fim de estabelecer as temperaturas  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_m$  e  $T_l$  das fitas. As amostras foram sujeitas a dois ciclos de aquecimentos consecutivos. O objetivo do primeiro ciclo foi eliminar o forte fenômeno de relaxação, observado como um sinal exotérmico abaixo da temperatura de cristalização, a fim de permitir uma determinação mais precisa das temperaturas  $T_g$  e  $T_x$  no segundo ciclo de aquecimento.

Foi realizada análise do teor de oxigênio presente nas fitas por absorção de radiação infravermelho em um equipamento TC-436 DR da marca LECO. Tal análise foi realizada pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM).

### **3.6 Tratamento Térmico das Fitas**

Visando avaliar as alterações microestruturais das fitas ao longo do processo de cristalização, tratamentos térmicos foram realizados em diferentes temperaturas sendo: T0 a fita sem tratamento; T1 após a relaxação estrutural; T2 próximo ao início da cristalização e T3 após a cristalização. As temperaturas referentes aos tratamentos para cada liga são mostradas na Tabela 3.2, tais temperaturas foram escolhidas de acordo com o comportamento das curvas de DSC de cada liga. Os tratamentos foram realizados utilizando o equipamento de DSC, observando uma taxa de aquecimento de 40 K/min, patamar de tratamento na temperatura pretendida por 30 minutos e taxa de resfriamento de 40 K/min. As microestruturas foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um microscópio modelo TECNAI F20 da Philips. A técnica foi utilizada devido a sua alta resolução (até 0,2 nm) e por possuir uma excelente ferramenta para a caracterização de amostras que é a difração de elétrons.

Tabela 3.2 Temperaturas de tratamentos térmicos realizados.

Liga	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
Ti <sub>34</sub> Cu <sub>36</sub> Ni <sub>8</sub> Zr <sub>22</sub>	300	375	590
(TiZr) <sub>80</sub> Co <sub>12</sub> Fe <sub>8</sub>	400	450	590

### 3.7 Caracterização Mecânica

As propriedades mecânicas de cada liga foram avaliadas por meio de medidas de nanoindentação, ensaios de compressão e flexão em três pontos, à temperatura ambiente.

A caracterização mecânica das fitas se deu através de medidas de nanoindentação realizadas pelo grupo de pesquisa da professora Dra. Maria Dolores Baró, da Universitat Autònoma de Barcelona, em Barcelona –Espanha. Foram utilizadas amostras das fitas sem tratamento térmico (T0) e com os três tratamentos térmicos realizados (T1, T2 e T3), Tabela 3.2, a fim de avaliar o comportamento mecânico das ligas ao longo do processo de cristalização. Para

a realização de tal medição, as fitas foram embutidas em resina fria de modo que sua espessura ficasse em evidência. Após, as amostras embutidas foram lixadas e polidas visando a eliminação de defeitos superficiais que pudessem interferir nas medidas. A nanoindentação foi realizada utilizando um equipamento UMIS do Fizcher-Cripps Laboratories equipado com uma ponta de diamante de formato piramidal Berkovich. O teste se deu no modo de controle de carga, através de um carregamento de 55 s até o carregamento máximo de 10 mN. Esta força foi mantida durante 30 s e então o descarregamento se deu por um período de 45 s. Os testes foram realizados 20 vezes em cada amostra e os resultados são expressos como uma média destes testes.

A partir das curvas de carga vs. profundidade do indentador ( $P \times h$ ) (Figura 3.7) foram calculados os valores para a dureza ( $H$ ) e o módulo elástico reduzido ( $E_r$ ) no começo do segmento de descarregamento usando o método proposto por Oliver e Pharr [57].

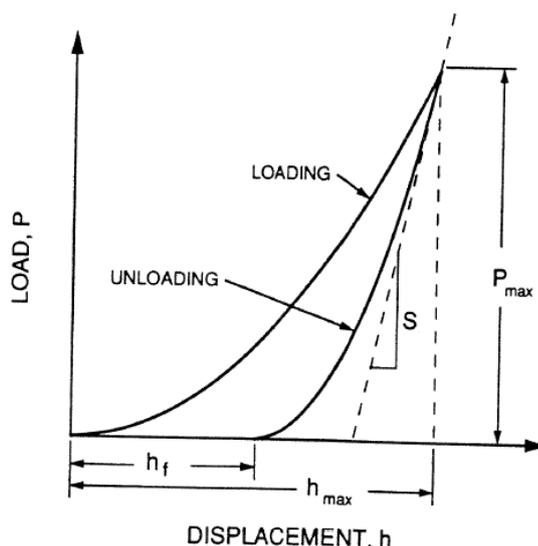


Figura 3.7 Representação esquemática de uma curva de carregamento x deslocamento ( $P \times h$ ) para um teste de nanoindentação, onde  $P_{max}$  = o pico da carga de indentação;  $h_{max}$  = o deslocamento do indentador no pico de carga;  $h_f$  = a profundidade final do contato de impressão após descarregamento; e  $S$  = a rigidez de contato inicial do descarregamento [57].

A partir da inclinação inicial do descarregamento, a rigidez de contato (S) foi determinada como:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (1)$$

onde P e h significam, respectivamente, a carga aplicada e a profundidade de penetração durante a nanoindentação. O módulo elástico reduzido foi calculado baseando-se na sua relação com a área de contato (A) e a rigidez:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (2)$$

Aqui,  $\beta$  é uma constante que depende da geometria do indentador e  $E_r$  é o módulo elástico reduzido, definido pela equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

O módulo reduzido considera os deslocamentos elásticos que ocorrem tanto na amostra, com o módulo elástico E e o coeficiente de Poisson  $\nu$ , e como no indentador, com o módulo elástico  $E_i$  e o coeficiente de Poisson  $\nu_i$ . Para o diamante,  $E_i = 1140$  GPa e  $\nu_i = 0,07$ . A dureza, H, é definida como a máxima carga aplicada (P) dividida pela área indentada resultante de acordo com a seguinte expressão:

$$H = \frac{P_{Max}}{A} \quad (4)$$

A recuperação elástica foi avaliada como a razão entre as energias elástica e total (plástica + elástica) durante a nanoindentação,  $U_e/U_{tot}$ . Estas energias foram calculadas a partir dos experimentos de nanoindentação como

as áreas entre a curva de descarregamento e o eixo x ( $U_e$ ) e entre a curva de carregamento e o eixo x ( $U_{tot}$ ) (Figura 3.8) [58].

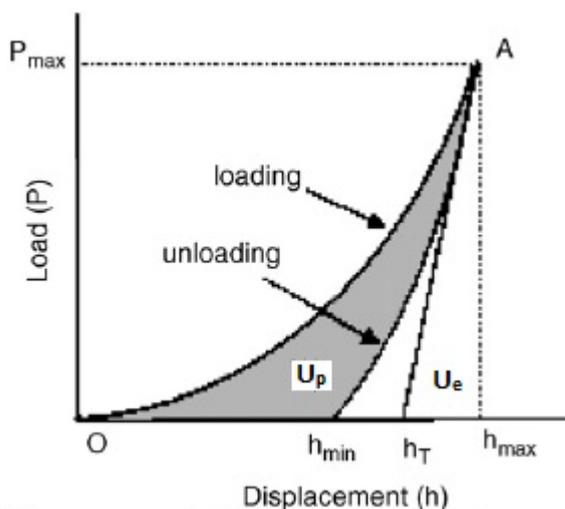


Figura 3.8 Ilustração esquemática da curva P x h, indicando as energias plástica,  $U_p$  (a área de A-O- $h_{min}$ ), e elástica,  $U_e$  (a área de A- $h_{min}$ - $h_{max}$ ) [59].

Os ensaios de compressão foram realizados de acordo com a norma ASTM E9-89a (2000) [60], obedecendo a razão  $L/D = 2$  (onde  $L$  é o comprimento e  $D$  é o diâmetro do cdp). Os ensaios de flexão 3 pontos foram realizados de acordo com a norma ASTM E855-90 (2000) [61] com distância entre apoios de 14,75 mm, sobre roletes. As amostras processadas via laser foram ensaiadas com a superfície tratada voltada para baixo, uma vez que esta é a face do cdp que está sofrendo os esforços de tração durante o ensaio. Ambos os ensaios foram realizados com velocidade de deslocamento do atuador de 0,2 mm/min em um equipamento Emic DL10000.

Com base nos resultados dos ensaios de flexão em três pontos foi possível determinar, a partir das equações fornecidas pela norma ASTM E855-90 (2000) [61], o módulo de elasticidade (Equação 5) e a tensão de ruptura (Equação 6), em flexão.

$$E_f = \frac{d^3}{4bt^3} \frac{\Delta F}{\Delta v} \quad (5)$$

$$\sigma_r^f = \frac{3 Fd}{2 bt^2} \quad (6)$$

onde,  $E_f$  = módulo de elasticidade em flexão (Pa);

$b$  = largura do corpo de prova (m);

$t$  = espessura do corpo de prova (m);

$d$  = distância entre apoios (m);

$\Delta F$  = incremento de carga como medido na pré-carga (N);

$\Delta v$  = incremento de deflexão como medido na pré-carga (m).

$\sigma_r^f$  = tensão de ruptura em flexão (Pa);

$F$  = carga correspondente à fratura (N);

Os ensaios de torção seriam realizados segundo a norma ASTM E143-02 [62], com uma velocidade de 1 rpm, em uma máquina de ensaios Termo Mec Orto, equipada com um motor servo-elétrico de 6 KVA com velocidade variável de 1 a 2.000 rpm e célula de carga com capacidade de 20 N.m.

Devido à natureza frágil das amostras não foi possível a realização desse ensaio. A primeira tentativa utilizou  $cdp_s$  de 3 mm de diâmetro, porém as amostras quebravam enquanto eram fixadas ao equipamento. Tentou-se, então, utilizar  $cdp_s$  de 5 mm, acreditando que assim seria possível a fixação na máquina de torção. Novamente as amostras partiram durante a fixação na garra. Neste caso, optou-se por descartar o ensaio de torção, uma vez que seria inútil continuar aumentando o diâmetro dos  $cdp_s$ .

As amostras fraturadas foram analisadas via MEV no modo elétrons secundários (SE).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente serão apresentados os resultados de caracterização microestrutural das fitas. Em seguida, os resultados referentes à caracterização microestrutural das amostras de grande volume. Por fim, serão apresentados os resultados de caracterização mecânica e as considerações finais.

### 4.1 Caracterização Microestrutural

#### 4.1.1 Fitas Amorfas

Fitas amorfas de ambas as ligas foram obtidas através da técnica de *melt-spinning*. As dimensões da fita da liga  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  foram 20  $\mu\text{m}$  de espessura x 1,38 mm de largura e para a fita da liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  foram 30  $\mu\text{m}$  de espessura x 1,04 mm de largura. Ambas as ligas apresentaram vários metros de comprimento contínuo e não fraturaram quando submetidas ao teste de dobramento em 180 °, indicando a natureza amorfa das fitas.

Observa-se na Figura 4.1 difratogramas típicos de estrutura amorfa, contendo uma banda de difração em lugar de picos de fase cristalina. As análises de MEV/EDS não mostraram sinais evidentes de estrutura cristalina. Análises de teor de oxigênio indicam 1.380 ppm para a liga  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e 870 ppm para a liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ .

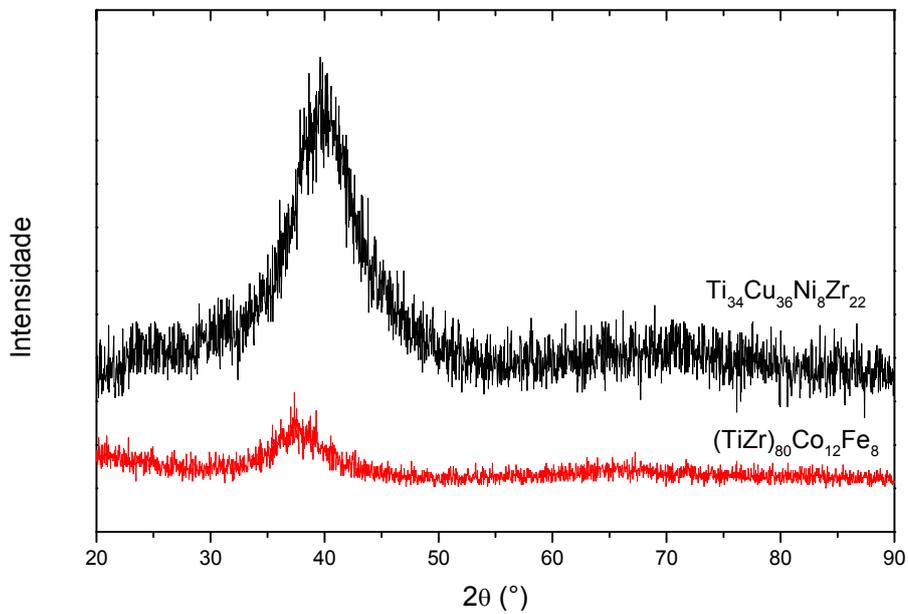


Figura 4.1 Difratograma das fitas produzidas por melt-spinning.

A Figura 4.2 mostra os termogramas das fitas das composições estudadas após a realização de tratamento térmico para eliminar o fenômeno de relaxação estrutural, observado como um sinal exotérmico abaixo da temperatura de cristalização, com o intuito de uma determinação mais precisa das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), e da temperatura de cristalização ( $T_x$ ), indicadas na figura por uma seta.

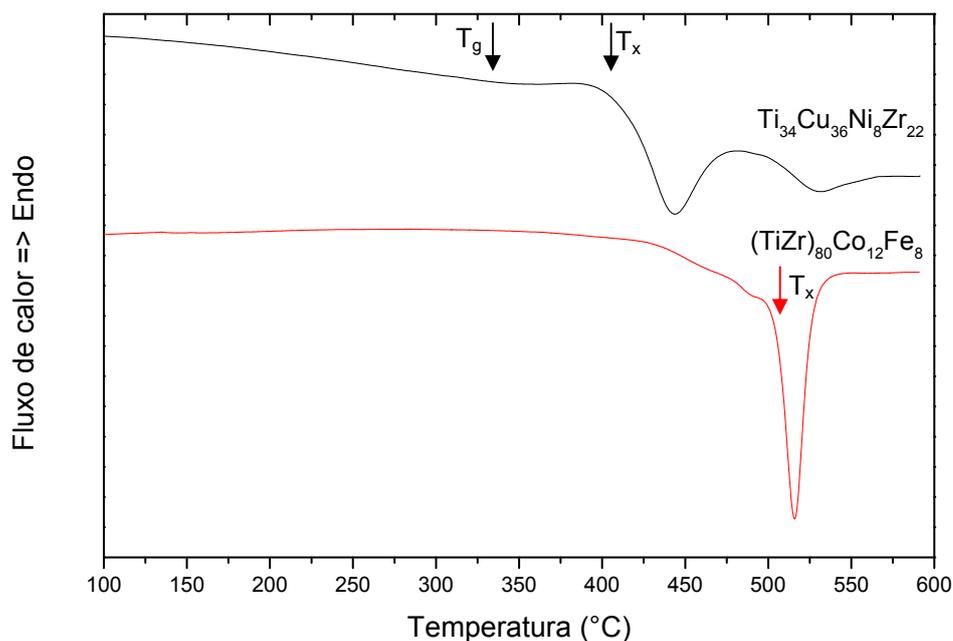


Figura 4.2 Curvas de DSC das fitas  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ .

Ao analisar os termogramas das fitas (Figura 4.2), observou-se para a liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  a presença de uma transição vítrea distinta, seguida por uma região de líquido super-resfriado ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) e, então, cristalização. Para a liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  não foi possível observar uma temperatura de transição vítrea, sendo que a mesma apenas apresenta uma temperatura de início de cristalização, levando à caracterização dessa liga como um metal amorfo. Os valores de  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $\Delta T_x$  e  $T_m$  são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Dados obtidos das curvas de DSC das duas fitas solidificadas rapidamente,  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $\Delta T_x$  e  $T_m$ .

Composição	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	$\Delta T_x$ (°C)	$T_m$ (°C)
$Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	343	410	67	817
$(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	-	502	-	870

Inoue [15] observou que a tendência a formação de amorfo aumenta com o aumento de  $\Delta T_x$ , sendo assim, a liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  possui uma boa probabilidade de obtenção de amostras amorfas, mesmo possuindo um teor de oxigênio razoavelmente elevado.

A  $T_g$  da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  está próxima à  $T_g$  da liga  $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$  (348 °C) reportado por Kim e colaboradores [63]. Porém, o  $\Delta T_x$  da liga com Be é inferior ao da liga sem Be, o que indicaria que a liga estudada neste trabalho possui melhor tendência a formação de vidro metálico e uma maior faixa de temperatura para trabalho.

Lin e Johnson [6] reportaram para a liga  $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$   $T_g = 398$  °C e  $\Delta T_x = 46$ °C, e espessura de 4 mm, totalmente amorfa, obtidas através de injeção em molde de cobre.. Eles sugerem que para se obter vidro metálico a partir do sistema Ti-Zr-Cu-Ni devem ser observados dois fatores: primeiro, deve-se escolher composições próximas aos pontos eutéticos visando obter uma alta temperatura de transição vítrea reduzida; segundo, deve-se evitar a fase Laves que aparentemente nucleia mais facilmente do que outras fases cristalinas. A liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  encontra-se dentro da região de formação da

fase laves  $\text{TiZrCu}_2$ , e no entanto apresentou melhor  $\Delta T_x$  do que a liga estudada por de Lin e Johnson.

#### 4.1.2 Amostras de Grande Volume

Os difratogramas das amostras com 3,5 mm de lado das ligas  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  são mostrados na Figura 4.3. É possível observar picos de fases cristalinas, indicando que essas amostras obtidas por coquilhamento em molde de cobre não apresentaram comportamento amorfo. Na Figura 4.3-a, foram possíveis de identificar os picos correspondentes à fase  $\text{ZrTiCu}_2$  [56], enquanto que os outros picos permanecem sem identificação. Vários estudos sobre a constituição do diagrama de fases para essa liga [64-66] sugerem a possível presença de outra fase,  $(\text{Cu,Ni})(\text{Ti,Zr})_2$ . Na Figura 4.3-b, não foi possível identificar os picos presentes na liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  devido os diagramas de fases Ti e Zr, e Fe e Co apresentarem somente solução sólida entre os elementos.

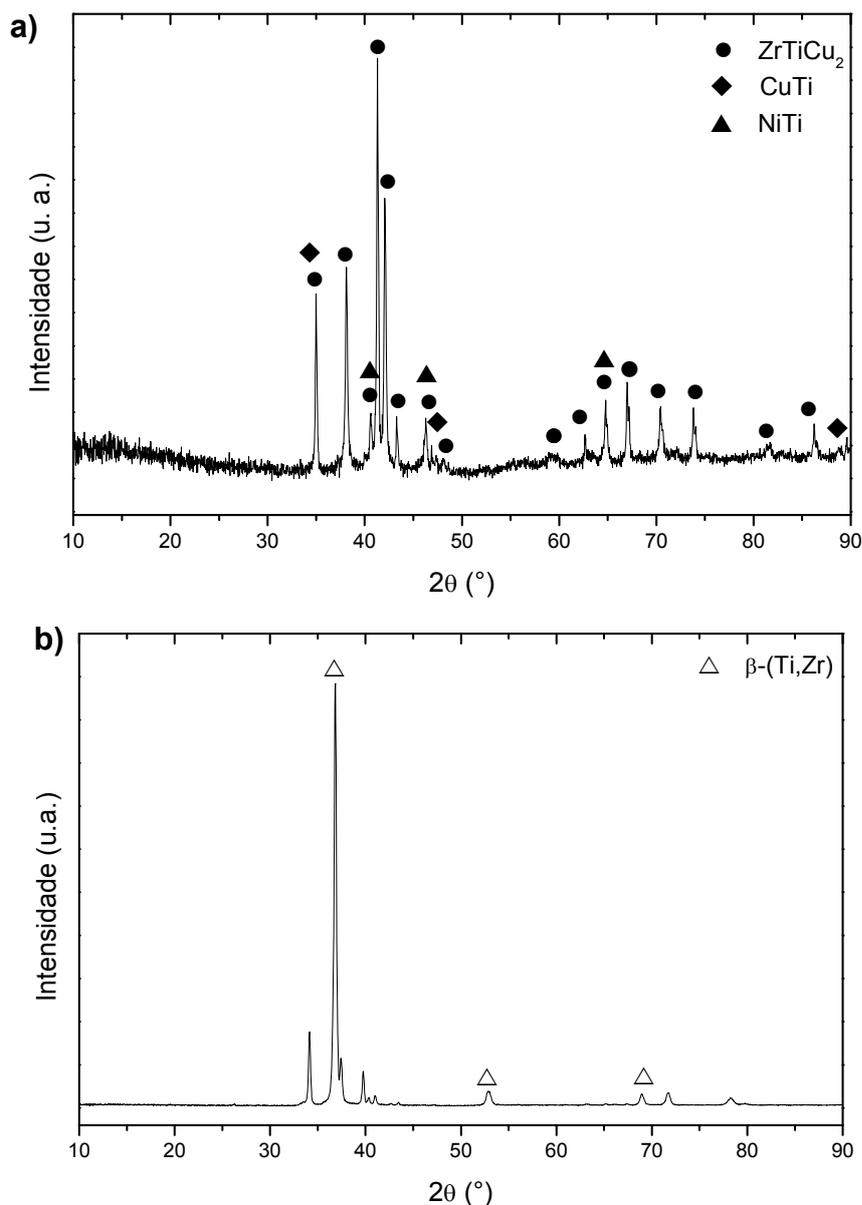


Figura 4.3 Difractogramas das ligas (a)  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e (b)  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ .

Lin e Johnson [6] obtiveram amostra amorfa de 4 mm de espessura para a liga  $\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8$  produzidas por injeção em molde de cobre. Ramasco [14] reportou para a liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  a obtenção de uma matriz predominantemente amorfa, com presença de dendritas cristalinas, a partir da fusão em forno a arco convencional, sem nenhum cuidado especial para a obtenção de amorfo. Medeiros [49] analisou duas rotas de processamento para as ligas  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ , fundição por centrifugação e fundição por sucção, visando a obtenção de MAGVs. O melhor resultado foi alcançado

pela técnica de fundição por sucção, a mesma utilizada neste trabalho, porém as espessuras alcançadas, 550 e 330  $\mu\text{m}$  –  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ , respectivamente – não podem ser consideradas de grande volume. No entanto, para amostras com 1 mm de diâmetro, análises de MET constataram a presença de cristais em uma matriz amorfa, o que foi um dos resultados motivadores do presente trabalho.

As análises de MEV de um corpo de prova de flexão (3,2 x 3,2 x 30 mm) para a liga  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  (Figuras 4.4 e 4.5) revelaram que a mesma não possui uma microestrutura homogênea, apresentando áreas com estrutura celular/eutética, entretanto para o corte longitudinal é possível observar uma variação microestrutural ao longo da amostra, resultante da mudança da taxa de resfriamento que aumenta do centro (Figura 4.4-a,-b) para a borda (Figura 4.4-c) do metal solidificado. A Figura 4.5 mostra uma microestrutura martensítica.

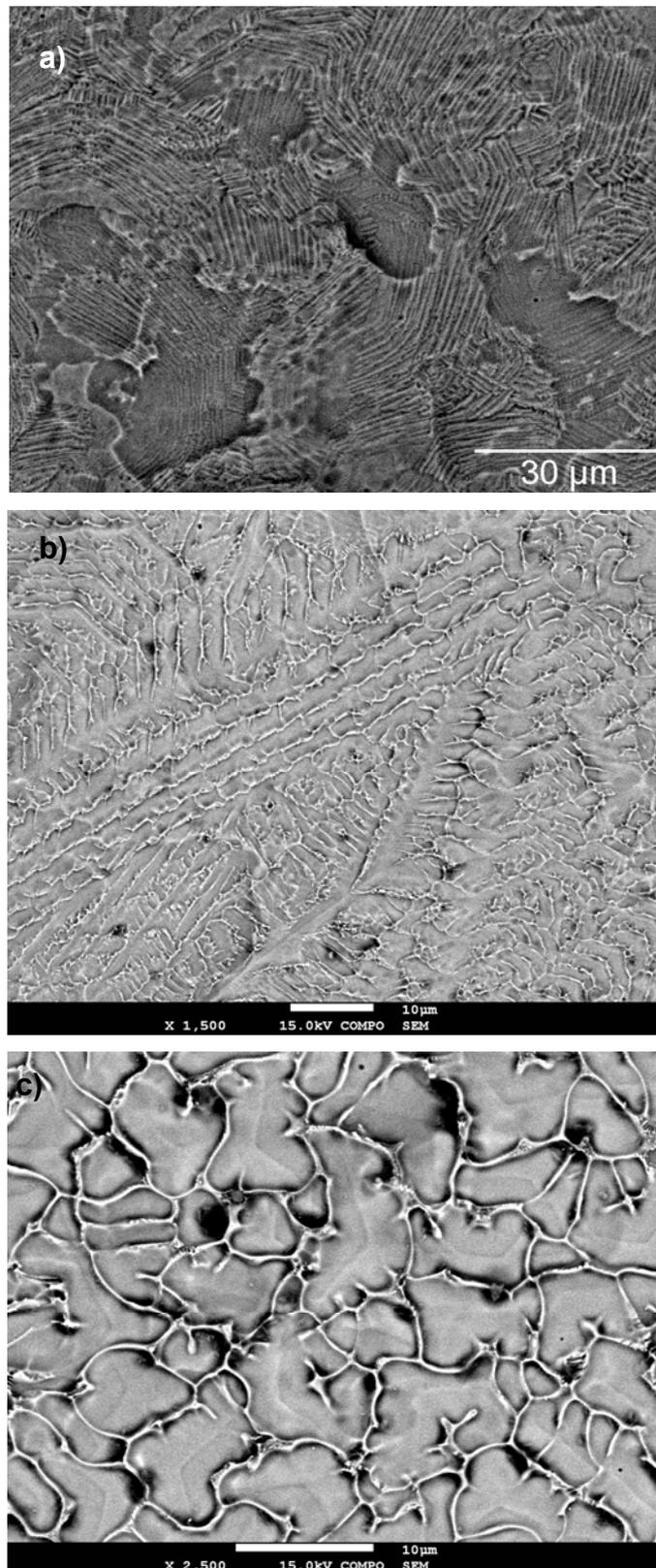


Figura 4.4 Micrografias (MEV/BSE) da liga Ti<sub>34</sub>Cu<sub>36</sub>Ni<sub>8</sub>Zr<sub>22</sub> em corte longitudinal. a) e b) região central c) borda da amostra.

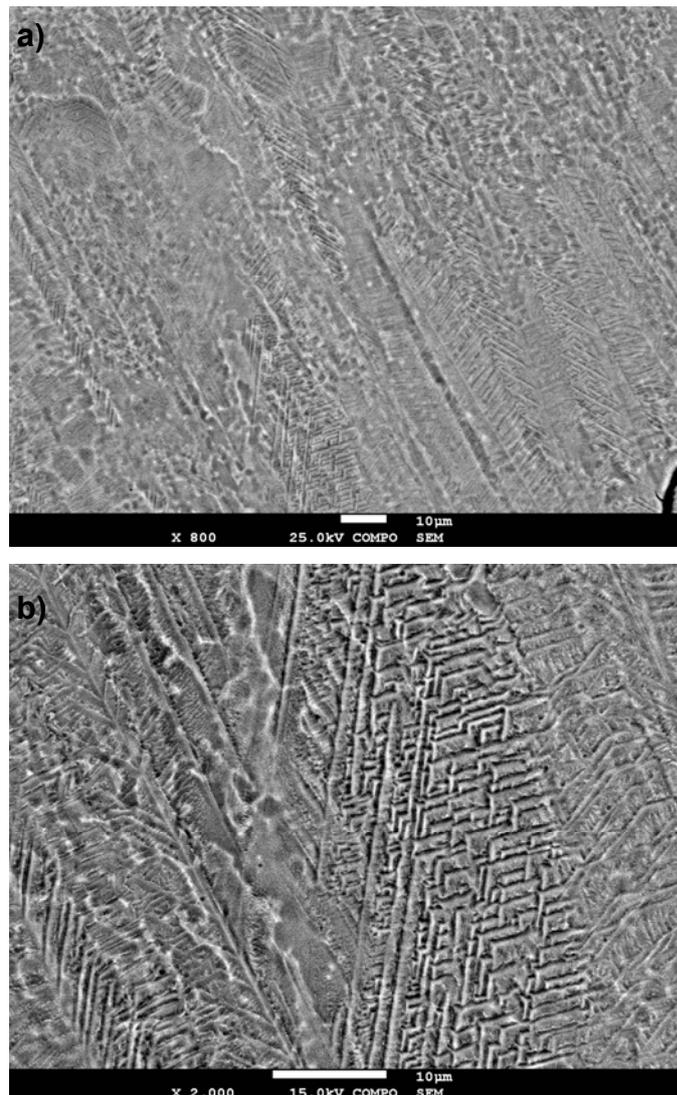


Figura 4.5 Micrografias (MEV/BSE) da liga Ti<sub>34</sub>Cu<sub>36</sub>Ni<sub>8</sub>Zr<sub>22</sub> em corte transversal.

As análises de MEV de um cdp de flexão (3,2 x 3,2 x 30 mm) para a liga (TiZr)<sub>80</sub>Co<sub>12</sub>Fe<sub>8</sub> (Figura 4.6) revelaram uma microestrutura tipicamente eutética tanto para o corte longitudinal (Figura 4.6-a) quanto para transversal (Figura 4.6-b). Análises de EDS confirmam a composição nominal da liga, confirmando a composição eutética.

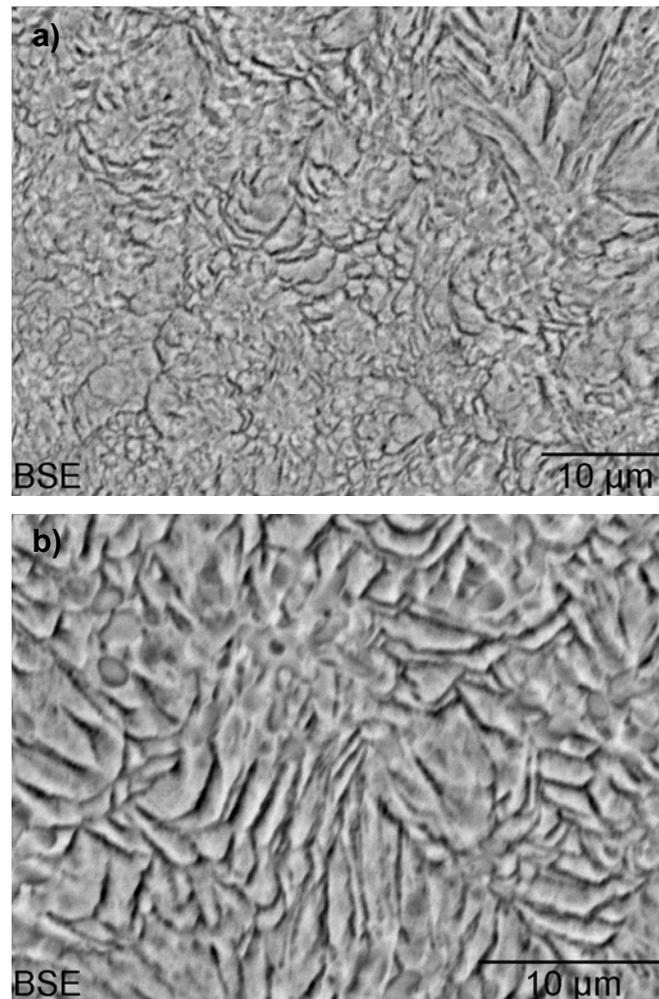


Figura 4.6 Micrografias da liga (MEV/BSE)  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  em (a) corte longitudinal e (b) transversal.

Para ambas as ligas estudadas eram esperadas uma microestrutura eutética quando as mesmas estivessem cristalinas, pois um dos pontos de partida para a concepção dessas ligas foi a avaliação dos diagramas de fases dos binários que as compõem procurando a composição que fornecesse um eutético profundo. O fato de obter uma microestrutura martensítica na liga  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  não era esperado, uma vez que a taxa de solidificação aplicada deveria ser suficiente para a obtenção de um compósito de matriz amorfa + nanocristais [49].

## 4.2 Modificação superficial a laser

A Figura 4.7 apresenta imagens de MEV das ligas  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  após o processamento via laser.

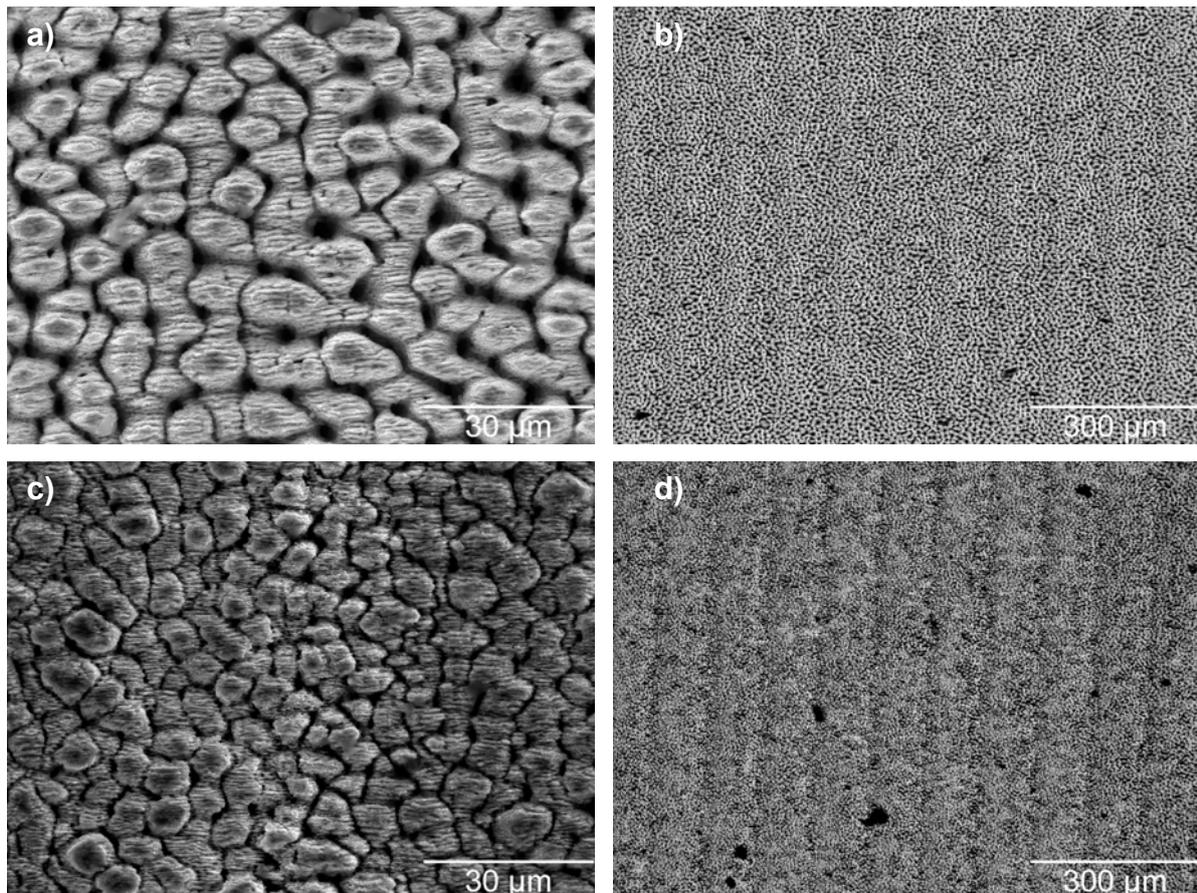


Figura 4.7 Imagens de MEV/SE das ligas  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  (a, b) e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  (c, d) após processamento via laser femtosecond.

Observa-se a partir da Figura 4.8 a formação de microcolunas após o tratamento via laser. A formação de microcolunas é interessante do ponto de vista mecânico, pois sendo uma estrutura uniforme pode dificultar a falha precoce devido a defeitos superficiais.

## 4.3 Caracterização Mecânica

### 4.3.1 Nanoindentação

A Figura 4.8 mostra curvas representativas de nanoindentação para as várias amostras estudadas. Nota-se que o segmento de carregamento nas fitas no estado amorfo (T0) apresenta algumas serrações ou eventos *pop-in*, os quais são devidos à formação e propagação de bandas de cisalhamento (tipicamente encontradas em vidros metálicos [67]). Essas serrações desaparecem após o recozimento em T2 para a liga (TiZr)<sub>80</sub>Co<sub>12</sub>Fe<sub>8</sub>, devido à relaxação estrutural, isto é, uma menor quantidade de volume livre e redução na atividade das bandas de cisalhamento, e em T3, uma vez que após tratamento térmico a esta temperatura a amostra não se encontra mais no estado amorfo.

O máximo de profundidade de penetração alcançado depois de um segmento de carregamento torna-se progressivamente menor depois dos tratamentos térmicos. Isto é um indicativo de endurecimento mecânico induzido por recozimento nas fitas.

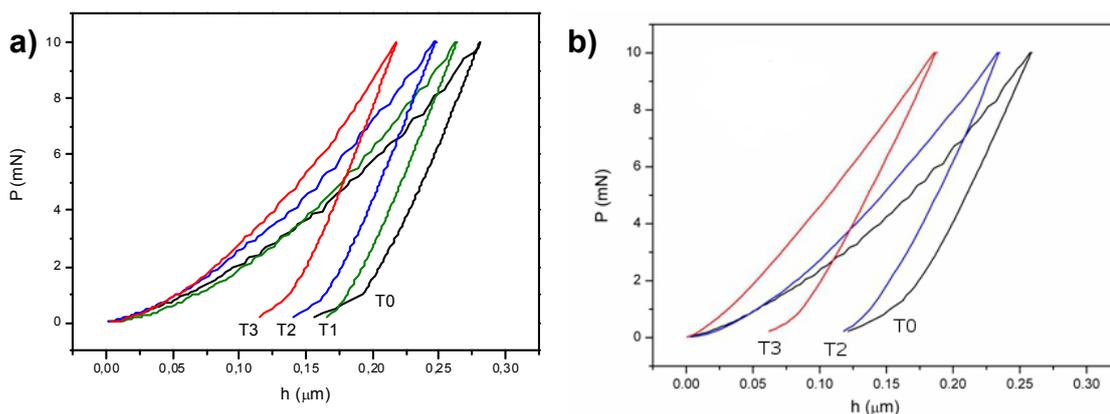


Figura 4.8 Curvas de carregamento vs. profundidade de indentação para as fitas das ligas (a)  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e (b)  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ , em diferentes condições de tratamentos térmicos.

É possível observar pelas Tabelas 4.2 e 4.3 e pelas Figuras 4.9 e 4.10 que a dureza das fitas amorfas não tratadas (T0) é relativamente alta, sendo em torno de 8,3 GPa e 6,6 GPa para as ligas  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ , respectivamente. Esses valores são maiores dos que relatados para os metais vítreos a base de Ti e Zr [67, 68] e também maiores dos vidros metálicos a base de terras-raras [69]. É possível estimar o limite de resistência através da relação  $H=3\sigma_r$  [70], de modo que para as ligas  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$   $\sigma_r$  seria, respectivamente, 2,8 e 2,2 GPa. Esses valores são superiores ao relatados para a liga  $\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Cu}_{47}\text{Ni}_8$  (2 GPa) [6] e condizentes com os valores reportados para ligas amorfas a base de Ti [15]. Os tratamentos térmicos em altas temperaturas promovem a cristalização das amostras. Grandes valores de dureza e de módulo de Young reduzido são obtidos, provavelmente próximos aos valores das fases cristalinas resultantes. Para a liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  o máximo módulo de Young reduzido é obtido depois do tratamento em T2. Isto pode ser devido ao reforço da matriz amorfa pela presença de nanocristais formados durante o tratamento, eliminação de volume livre ou a cristalização de uma fase dúctil em T3 como  $\beta$ -(Ti, Zr). A liga  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  apresentou valores de dureza e módulo de Young reduzido sempre superiores em relação a liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ .

Tabela 4.2 Resultados de nanoindentação para a liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ , onde  $H$ ,  $E_r$ ,  $U_e$ ,  $U_p$ ,  $U_{tot}$  significam, respectivamente, dureza, módulo de Young reduzido, energia elástica, energia plástica, energia total. Notar que as razões  $H/E_r$  e  $H^3/E_r^2$  são indicativos de resistência ao desgaste, enquanto que  $U_e/U_{tot}$  representa a recuperação elástica.

	T0	T1 (300 °C)	T2 (375 °C)	T3 (590 °C)
H (GPa)	8,27 ± 0,32	8,94 ± 0,32	9,22 ± 0,46	13,19 ± 0,59
$E_r$ (GPa)	95,5 ± 3,1	107,7 ± 3,1	108,9 ± 4,0	138,5 ± 6,2
$U_e$ (nJ)	0,472 ± 0,014	0,433 ± 0,007	0,447 ± 0,011	0,427 ± 0,008
$U_p$ (nJ)	0,573 ± 0,021	0,548 ± 0,040	0,538 ± 0,021	0,422 ± 0,018
$U_e/U_{tot}$	0,4517	0,4417	0,4538	0,5028
$U_p/U_{tot}$	0,5484	0,5583	0,5462	0,4972
$H/E_r$	0,0866	0,0830	0,0846	0,0952
$H^3/E_r^2$	0,0620	0,0616	0,0661	0,1196

Tabela 4.3 Resultados de nanoindentação para a liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ , onde  $H$ ,  $E_r$ ,  $U_e$ ,  $U_p$ ,  $U_{tot}$  significam, respectivamente, dureza, módulo de Young reduzido, energia elástica, energia plástica, energia total. Notar que as razões  $H/E_r$  e  $H^3/E_r^2$  são indicativos de resistência ao desgaste, enquanto que  $U_e/U_{tot}$  representa a recuperação elástica.

	T0	T1 (400 °C)	T2 (450 °C)	T3 (590 °C)
H (GPa)	6,59 ± 0,28	7,70 ± 0,30	8,75 ± 0,32	9,20 ± 0,50
$E_r$ (GPa)	77,72 ± 1,88	83,53 ± 2,40	96,89 ± 3,20	88,31 ± 1,48
$U_e$ (nJ)	0,522 ± 0,014	0,522 ± 0,013	0,502 ± 0,011	0,570 ± 0,011
$U_p$ (nJ)	0,621 ± 0,025	0,580 ± 0,024	0,509 ± 0,023	0,485 ± 0,020
$U_e/U_{tot}$	0,4569	0,4736	0,4965	0,5401
$U_p/U_{tot}$	0,5431	0,5264	0,5035	0,4599
$H/E_r$	0,0848	0,0922	0,0903	0,1041
$H^3/E_r^2$	0,0474	0,0654	0,0714	0,0998

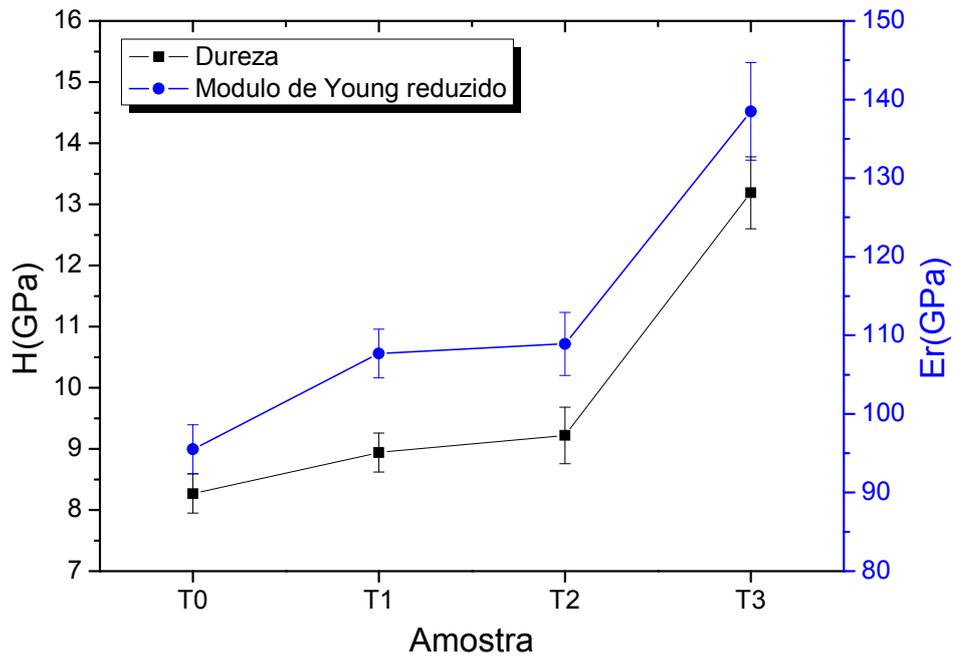


Figura 4.9 Valores de dureza (H) e módulo de Young reduzido ( $E_r$ ), em diferentes condições, para a liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ .

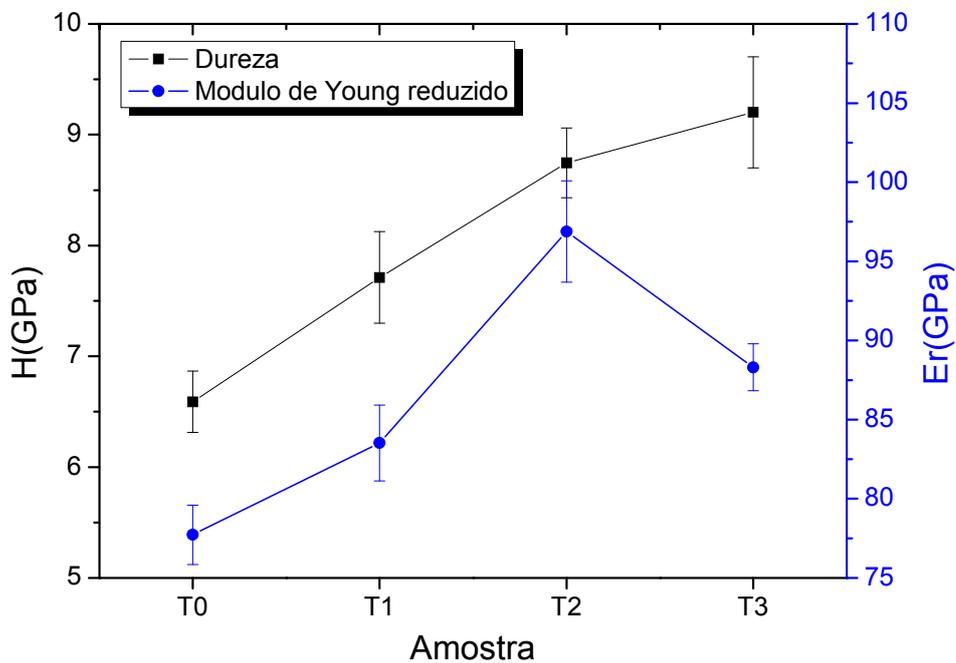


Figura 4.10 Valores de dureza (H) e módulo de Young reduzido ( $E_r$ ), em diferentes condições, para a liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ .

A imagem de MET e o correspondente padrão de difração de elétrons da área selecionada (Figura 4.11) depois do recozimento em T1 mostram que as

amostras permanecem amorfas após este tratamento. O padrão de difração consiste em apenas um halo, sem a presença de anéis adicionais. Assim, todas as tendências nas propriedades mecânicas tem que ser atribuídas a mudanças na estrutura vítrea da fita. Sabe-se que durante a relaxação estrutural, o volume livre preso dentro da estrutura vítrea é progressivamente aniquilado. Desse modo, a mobilidade atômica é diminuída e a dureza e o módulo de Young reduzido aumentam [71].

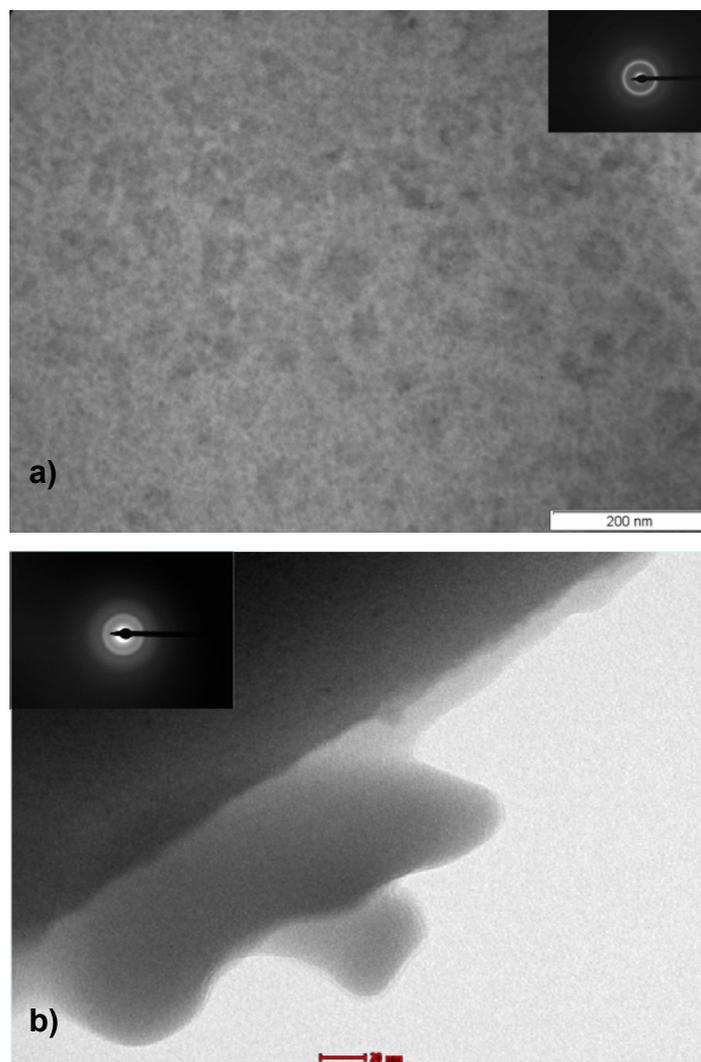


Figura 4.11 Imagens de MET, em campo claro, das ligas a)  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e b) liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  na condição T1. Os detalhes nas imagens representam a difração de elétrons em cada condição.

A partir da dureza e do módulo de Young reduzido foi calculada a razão  $H/E_r$  (Tabelas 4.2 e 4.3), que é um indicativo da resistência ao desgaste do vidro metálico. A deformação elástica necessária para falha, a qual está relacionada com a razão  $H/E_r$ , tem sido um parâmetro aceitável para descrever a resistência ao desgaste de um recobrimento, até mais do que a dureza por si só. O aumento da razão  $H/E_r$  está relacionado com uma maior resistência ao desgaste [58, 72, 73]. De acordo com os resultados obtidos, para ambas as ligas a amostra totalmente cristalina apresenta maior valor da razão  $H/E_r$ , ou seja, melhor resistência ao desgaste.

A razão  $H^3/E_r^2$  também está relacionada à resistência ao desgaste de ligas amorfas e é um indicativo da resistência do material à deformação plástica quando sob contato com carregamento [74, 75]. Assim como na razão  $H/E_r$ , o alto valor da razão  $H^3/E_r^2$  da amostra totalmente cristalina para ambas as ligas indicam uma boa resistência ao desgaste nessas condições.

É possível calcular a energia plástica dissipada ( $U_p$ ) durante um ciclo de carga-descarga na nanoindentação através da área sob a curva de carregamento vs. profundidade de indentação [58, 76]. Os valores para as energias de indentação elástica, plástica e total também são mostrados nas tabelas 4.2 e 4.3. A recuperação elástica pode ser estimada como a razão entre as energias elástica e total (plástica + elástica) durante a nanoindentação,  $U_e/U_{tot}$ . A recuperação elástica é de grande interesse em aplicações como carregamento de impacto uma vez que indica quanta energia é liberada do material depois de sofrer o carregamento [74]. Assim como a resistência ao desgaste, um aumento progressivo na razão  $U_e/U_{tot}$  é observado a medida que a cristalização ocorre. Assim, a cristalização parcial ou total parece ser benéfica do ponto de vista das propriedades mecânicas.

### 4.3.2 Compressão

Os valores para tensão de ruptura obtidos dos ensaios de compressão para as ligas  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  foram 740,20 MPa e 720,92

MPa, respectivamente. Apesar de terem sido realizados três ensaios para cada liga, aqui será somente reportado o melhor valor para cada composição, pois a falta de homogeneidade de tensão e de fricção entre a superfície da amostra e os pratos da máquina devida ao paralelismo plano imperfeito em pequenas amostras pode alterar drasticamente a resposta tensão-deformação, como reportado por Sunny e colaboradores [77].

Os valores para a tensão de ruptura são próximos para ambas as ligas. Esses valores se mostraram baixos em relação aos dados reportados para ligas amorfas ou compósitos de matriz amorfa + precipitados cristalinos, acima de 1000 MPa para a tensão de ruptura [37, 39, 78-81]. Os valores para o módulo de Young obtidos não serão reportados pelo fato de não ter sido possível a utilização de um dispositivo específico para medir o deslocamento real do cdp, tendo sido utilizado o deslocamento da máquina de ensaio para o cálculo do módulo através da curva tensão vs. deformação. Esse valor pode ter induzido a um erro relativamente grande no módulo de Young das ligas.

As Figuras 4.12 e 4.13 correspondem aos cdp<sub>s</sub> ensaiados em compressão da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ . De um modo geral, as superfícies apresentam características de fraturas frágeis. Os cdp<sub>s</sub> da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  fraturaram em vários pedaços longitudinalmente ao eixo de aplicação de carga, ou seja, no sentido da aplicação da carga, sendo que vários fragmentos minúsculos foram produzidos. A curva tensão x deformação, em compressão, não apresentou componente plástica, caracterizando-se por uma reta até o momento da fratura, típico comportamento de material frágil. A superfície apresenta múltiplas fraturas que sugerem serem compatíveis com a posição das fases segregadas na Figura 4.4.

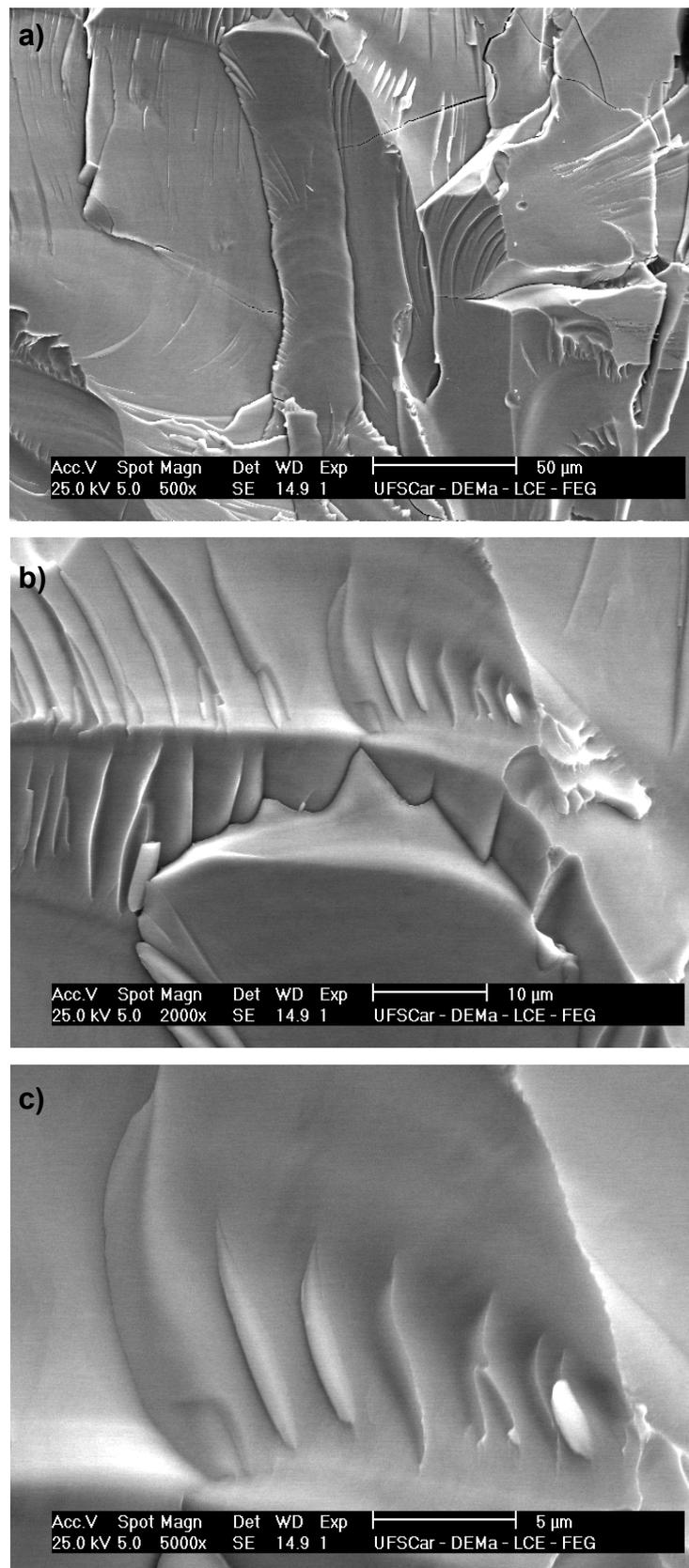


Figura 4.12 Fractografias (MEV/SE) da liga Ti<sub>34</sub>Cu<sub>36</sub>Ni<sub>8</sub>Zr<sub>22</sub> ensaiada em compressão. Observa-se o aspecto frágil da fratura por clivagem.

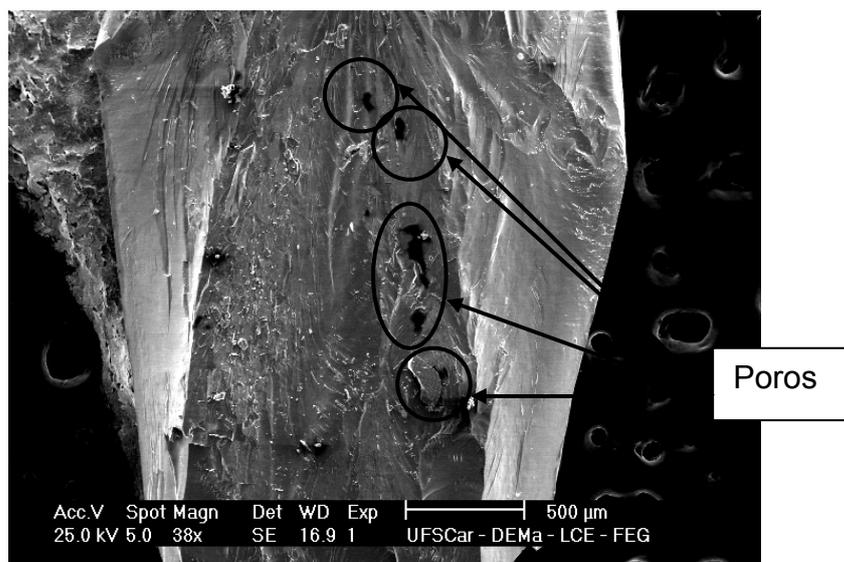


Figura 4.13 Aspecto geral de um fragmento de um cdp da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  após fratura por compressão. As regiões destacadas evidenciam a presença de poros na amostra.

Observa-se na Figura 4.13 a presença de poros no cdp. É provável que uma maior concentração de poros deva ter levado às diferenças tão pronunciadas nas tensões de ruptura dos três cdp<sub>s</sub> ensaiados (aproximadamente o dobro, do maior valor em relação ao menor). Os poros também devem ter contribuído para valores menores de tensão de ruptura. A inclinação da curva tensão x deformação manteve-se constante para os três ensaios realizados, confirmando, assim, o módulo de elasticidade em compressão para a liga. A liga apresentou fratura tipicamente frágil (Figura 4.12), sendo possível observar marcas “padrão de rio” típicas de clivagem. Observa-se que ela segue um padrão curvo, seguindo em várias direções diferentes. Nota-se que esse comportamento é consistente com a microestrutura apresentada na Figura 4.4, sendo que a fratura parece acompanhar os ângulos formados pela microestrutura.

As Figuras 4.14 e 4.15 correspondem aos cdp<sub>s</sub> ensaiados em compressão da liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ .

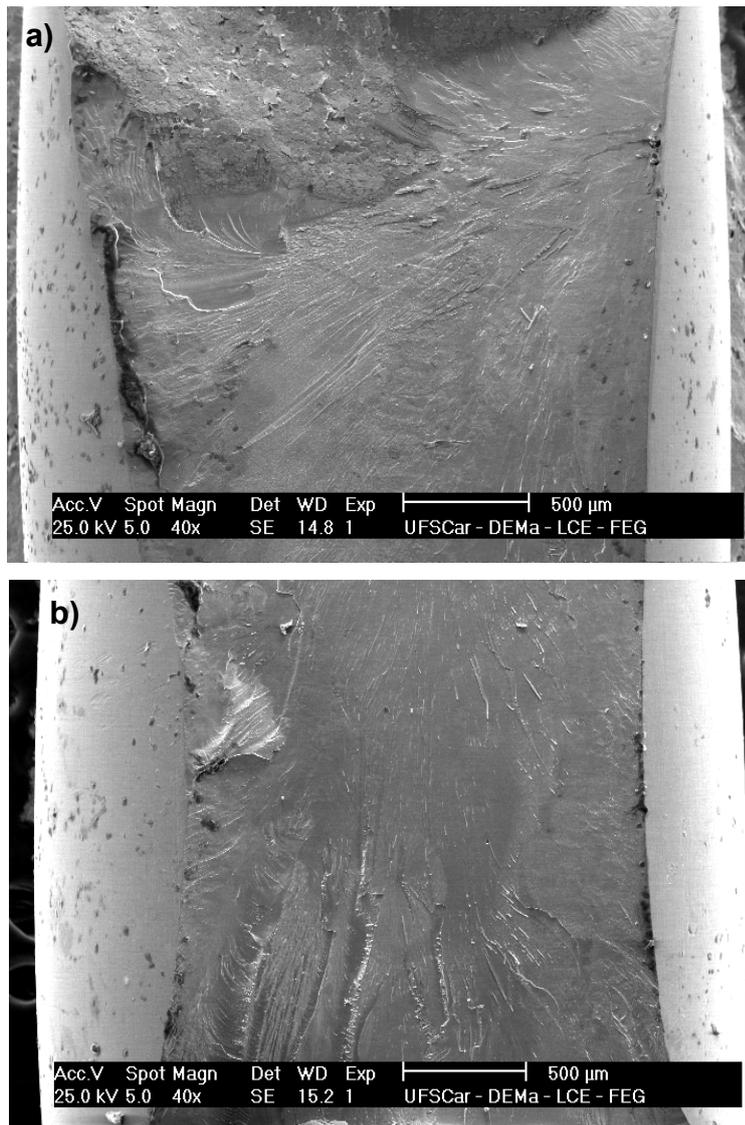


Figura 4.14 Aspecto geral de um fragmento de um cdp da liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  após fratura por compressão.

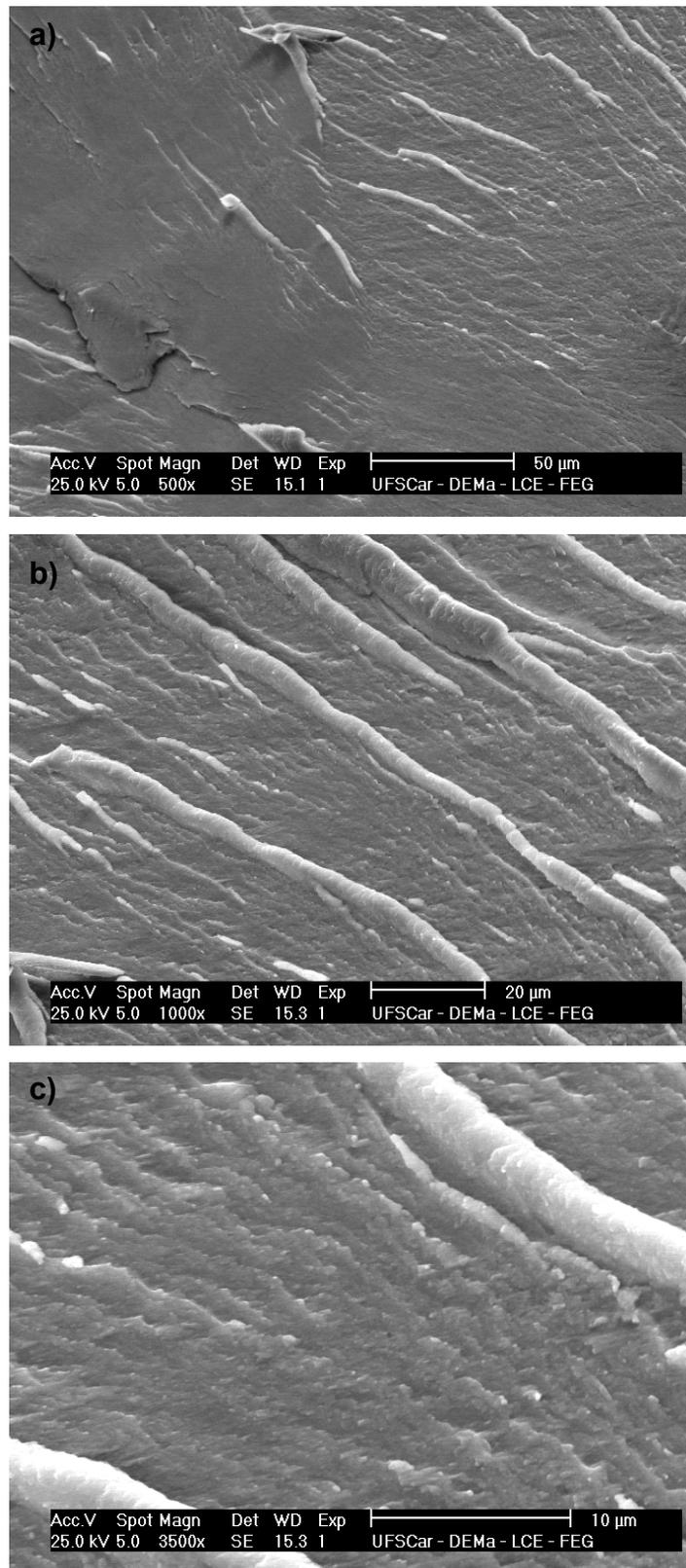


Figura 4.15 Fractografias (MEV/SE) da liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  ensaiada em compressão. Observa-se fratura por clivagem (a) e traços de escoamento viscoso (b, c).

Assim como a liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ , os cdp<sub>s</sub> da liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  também fraturaram longitudinalmente ao eixo de aplicação de carga, porém em apenas duas partes. A grande diferença entre as tensões de ruptura do melhor e do pior resultado (cerca de três vezes) pode ser resultante tanto da dificuldade em se obter bases perfeitamente paralelas, como descrito anteriormente, ou de defeitos internos, por exemplo, poros. De fato, foi observada a presença de poros no cdp com a menor tensão de ruptura (194 MPa). Observa-se na superfície de fratura dois padrões distintos: fratura por clivagem (Figura 4.15-a), típica de material frágil; e traços de escoamento viscoso (Figuras 4.15-b;-c) característico de fratura dúctil. Isso se deve provavelmente a presença de uma fase dúctil no eutético ( $\beta$ -(Ti,Zr)), que é deformada localizadamente, mas devido a ter no entorno um intermetálico, não gera deformação plástica macroscópica apreciável.

Liu e colaboradores [38] estimaram o aumento na temperatura durante uma fratura por cisalhamento para um MAGV a base de Zr e verificaram que esse aumento pode chegar até 900 °C dentro das bandas de cisalhamento, o suficiente para fundir localmente o metal durante a fratura. Esse comportamento também foi observado por He e colaboradores [82]. No entanto, como a amostra de compressão apresentou somente fase cristalina, o padrão de fratura dúctil observado é devido a deformação localizada da fase dúctil, mas não no intermetálico, o que restringiu a deformação macroscópica do material e levou a uma fratura frágil macroscopicamente.

### 4.3.3 Flexão em três pontos

A Tabela 4.4 apresenta os valores do módulo de elasticidade ( $E_f$ ) e da tensão de ruptura ( $\sigma_r^f$ ) para as ligas  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  e  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  com e sem tratamento superficial a laser. Similarmente ao ensaio de compressão, apesar de terem sido realizados três ensaios para cada condição, aqui será somente apresentado o melhor valor para cada material.

Tabela 4.4 Módulo de elasticidade ( $E_f$ ) e tensão de ruptura em flexão ( $\sigma_{Rf}$ ).

Liga	Tratamento superficial	Módulo de Young, $E_f$ (GPa)	Tensão de ruptura, $\sigma_r^f$ (MPa)
$Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	não	75,9	645,87
$Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	sim	74,8	627,81
$(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	não	62,2	665,19
$(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	sim	60,8	508,14

O módulo de elasticidade da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  mostra-se superior ao da liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ . Assim como os resultados em compressão, os resultados em flexão mostraram-se dependentes do acabamento superficial e/ou dos defeitos internos presente nas amostras. De fato, para a amostra da liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  sem tratamento, foi observado uma diferença de cinco vezes entre o melhor (Tabela 4.4) e o pior resultado (134 MPa). O tratamento superficial a laser parece minimizar a falha devido a defeitos superficiais. Apesar de ainda haver uma discrepância entre os valores do melhor e do pior resultado, a diferença foi bem menor (1,75 vezes) para a  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ , e praticamente nula (1,05) para a liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ . Mesmo assim, o tratamento a laser diminui a tensão de falha para as ligas estudadas, devendo ser avaliada, de acordo com a necessidade, a utilização ou não desse tratamento. Apesar de haver uma vasta literatura para fadiga em flexão, não há dados relativos a ensaio de flexão pura para MAGV, não sendo possível comparar os resultados aqui obtidos.

Se considerarmos os  $cdp_s$  de flexão cristalinos (Figuras 4.4 a 4.6) e se considerarmos desprezível a parcela relativa ao indentador no módulo de Young reduzido, obtido por nanoindentação (Equação 3), de modo que  $E_r \sim E$ , pode-se fazer um paralelo entre os resultados aqui obtidos e os resultados obtidos por nanoindentação (Tabelas 4.2 e 4.3) tanto para as fitas amorfas (T0) quanto para as ligas cristalinas (T3).

Observa-se que o módulo de Young reduzido para as fitas amorfas é superior ao módulo elástico das amostras de grande volume. De fato, para a liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ , o valor de  $E_r$  da fita cristalina (138,5 GPa) é o dobro do

valor de  $E_f$  da amostra cristalina de grande volume. Uma vez que o DRX estudado para essa liga (Figura 4.3-a) apresentou uma microestrutura martensítica quando solidificado rapidamente, é provável que a fase laves tenha se formado preferencialmente em detrimento a outras, e que ao aquecer a fita amorfa com uma taxa constante de 40 K/min tenha sido fornecido tempo para que as outras fases em menor quantidade crescessem [64-66], conferindo assim maior módulo elástico ao material. Para a liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ , comparativamente a maior diferença entre os módulos elásticos da fita e da amostra de grande volume se dá na condição de fita tratada T2 (450 °C –  $E_r = 96,89$  GPa). Neste caso, é provável que alguma cristalização tenha começado a ocorrer sendo o valor constatado produto de um compósito de matriz amorfa com partículas de nanocristais, conferindo assim melhores propriedades elásticas. Ainda para essa liga, o  $E_r$  da fita cristalina (88,31 GPa) também mostrou-se superior ao da amostra de grande volume, o que pode ser explicado pela taxa de aquecimento lenta, possibilitando que a amostra cristalizasse em uma condição de equilíbrio, sem que tenha uma microestrutura metaestável, como é possível que tenha acontecido com a amostra de grande volume. Outro fator a ser considerado para ambas as ligas é que a fita não apresenta defeitos internos devido à solidificação (poros), o que já foi constatado para as amostras de grande volume.

Ao estimar o limite de resistência para a amostra cristalina T3 de nanoindentação, os valores para as ligas  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  são, respectivamente, 4,4 e 3,1 GPa. Esses valores são bem superiores aos das ligas cristalinas de grande volume. Novamente observa-se a influência de defeitos internos durante a solidificação nas propriedades mecânicas dos materiais, sendo interessante investigar uma alternativa para produção de ligas de grande volume que apresente menos defeitos.

Assim como no ensaio de compressão, os  $\text{cdp}_s$  da liga  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  fraturaram em vários pedaços, produzindo vários fragmentos minúsculos. As superfícies de fratura foram irregulares, apresentando várias faces de fratura, com ângulos variados, numa mesma superfície. Os  $\text{cdp}_s$  da liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$

fraturaram em apenas duas partes. Ambas as ligas apresentaram fraturas com aspecto frágil.

As Figuras 4.16 a 4.18 correspondem aos  $cdp_s$  ensaiados em flexão da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ . De um modo geral, as superfícies apresentam características de fraturas frágeis.

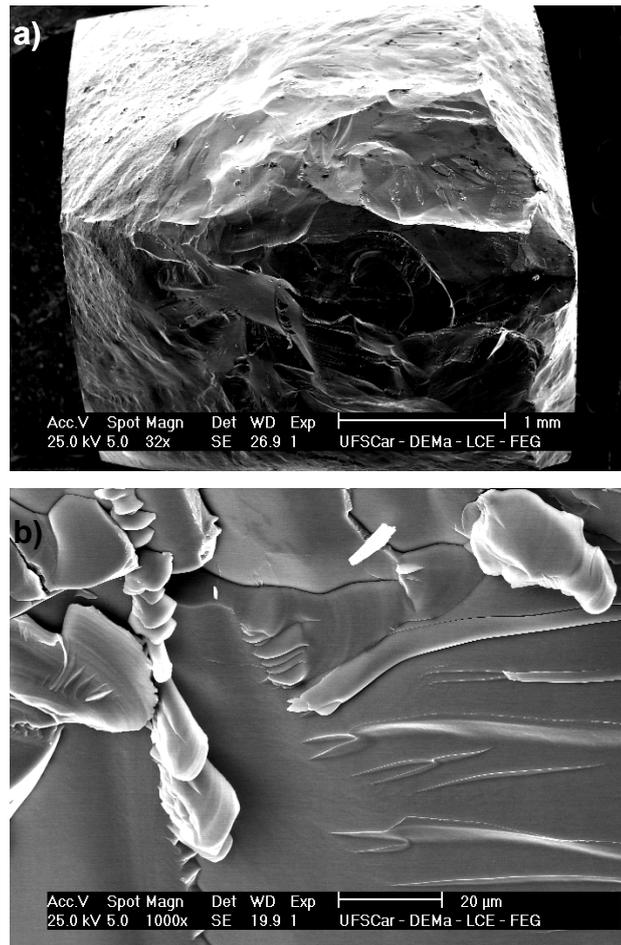


Figura 4.16 Fractografia (MEV/SE) da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  ensaiada em flexão, sem tratamento a laser. Observa-se o aspecto frágil da fratura por clivagem.

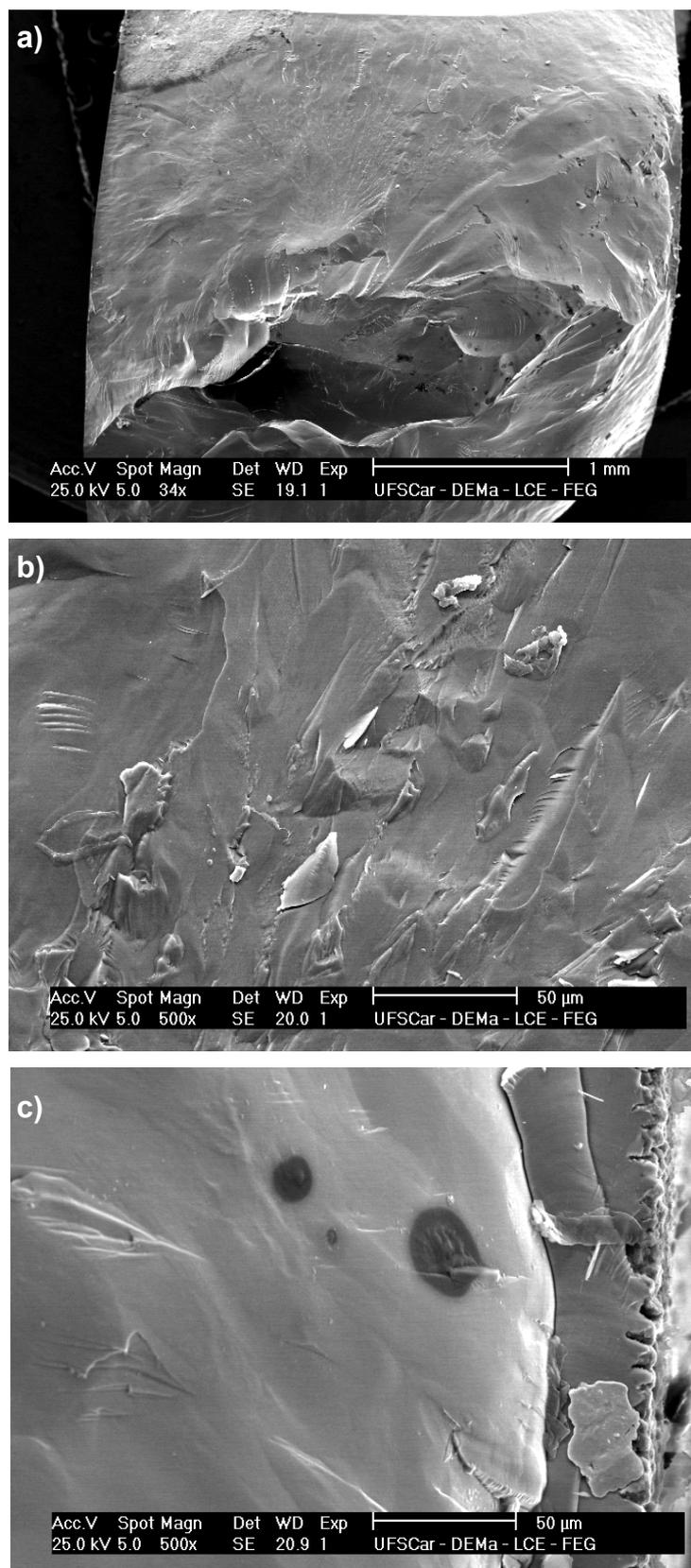


Figura 4.17 Fractografia (MEV/SE) da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  ensaiada em flexão, com tratamento a laser. Observa-se o aspecto frágil da fratura.

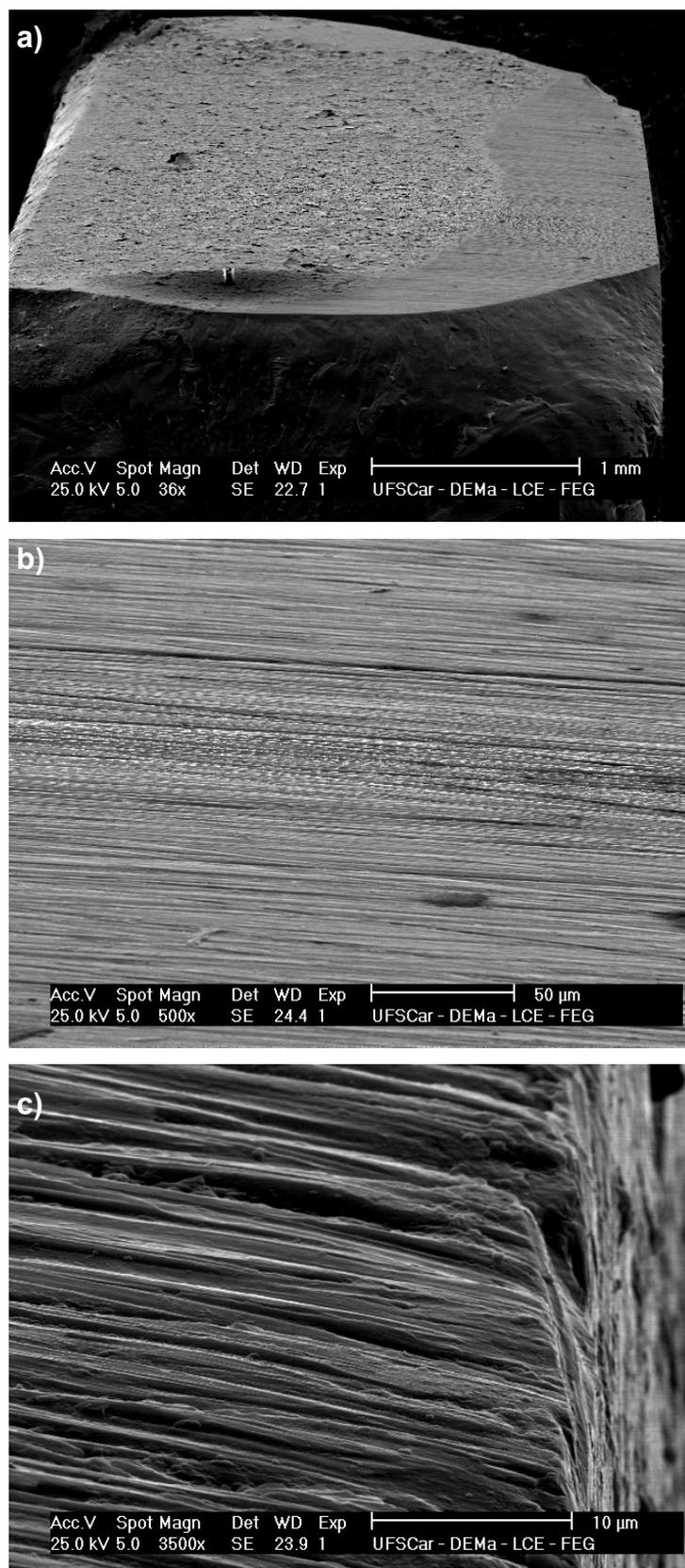


Figura 4.18 Fractografia (MEV/SE) da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  ensaiada em flexão, com tratamento a laser. Observa-se fratura em plano preferencial.

Observa-se na Figura 4.16-a o aspecto geral da superfície de fratura. Todos os cdp<sub>s</sub> fraturaram de forma irregular, sem um ângulo preferencial. Os cdp<sub>s</sub> sem tratamento a laser (Figura 4.16) e com tratamento a laser (Figuras 4.17 e 4.18) sofreram fratura por clivagem, tipicamente frágil, onde não foi possível observar qualquer indício de comportamento dúctil. Isso está de acordo com a curva tensão em flexão vs. deformação, que é composta de uma reta, sem indicação de deformação plástica. Também está em concordância com os resultados obtidos para compressão, onde o mesmo tipo de fratura por clivagem foi encontrado para essa liga. Na Figura 4.17-c é possível observar no lado direito da imagem as colunas formadas durante o tratamento a laser. Nota-se uma interface entre a superfície tratada e o interior da amostra. A Figura 4.18-a mostra uma fratura a 45 °, aproximadamente, numa região acima da visualizada na Figura 4.17-a. É provável que nessa região a amostra tenha fraturado num plano preferencial da estrutura martensítica observada nas Figuras 4.4 e 4.5. De fato, nota-se que a espessura das linhas é próxima à espessura observada na estrutura martensítica.

As Figuras 4.19 a 4.21 correspondem aos cdp<sub>s</sub> ensaiados em flexão da liga (TiZr)<sub>80</sub>Co<sub>12</sub>Fe<sub>8</sub>.

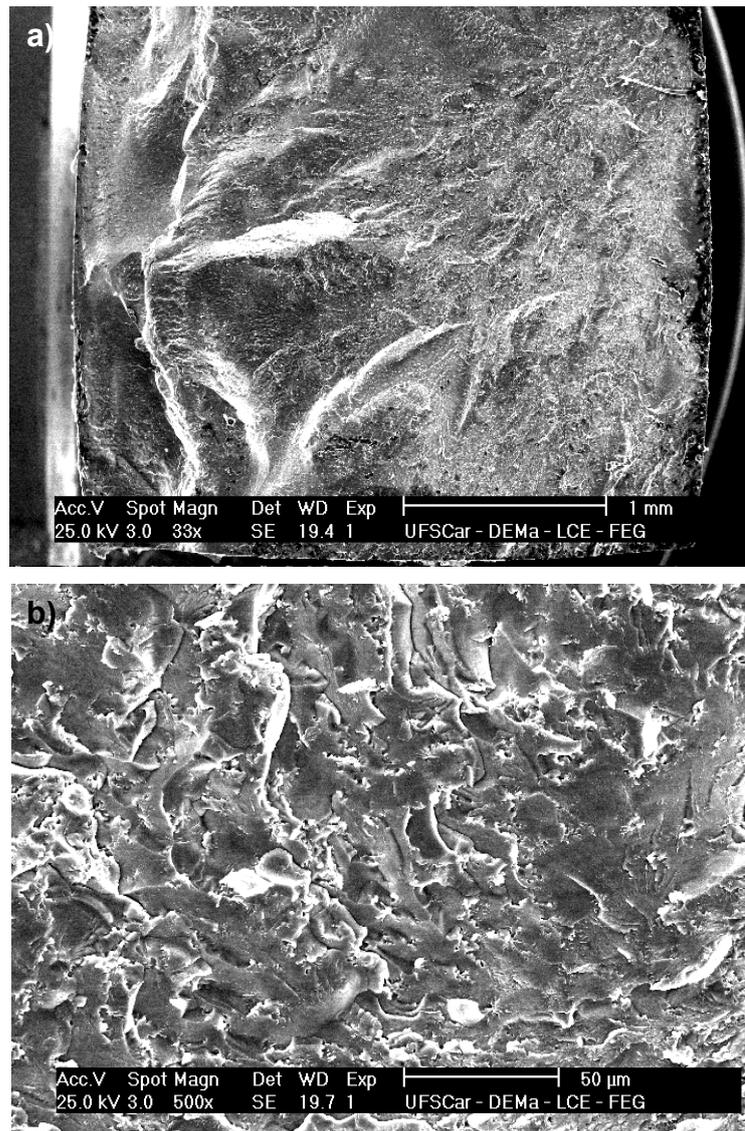


Figura 4.19 Fractografia (MEV/SE) da liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  ensaiada em flexão, sem tratamento a laser. Observa-se fratura por clivagem (a) e traços de escoamento viscoso (b).

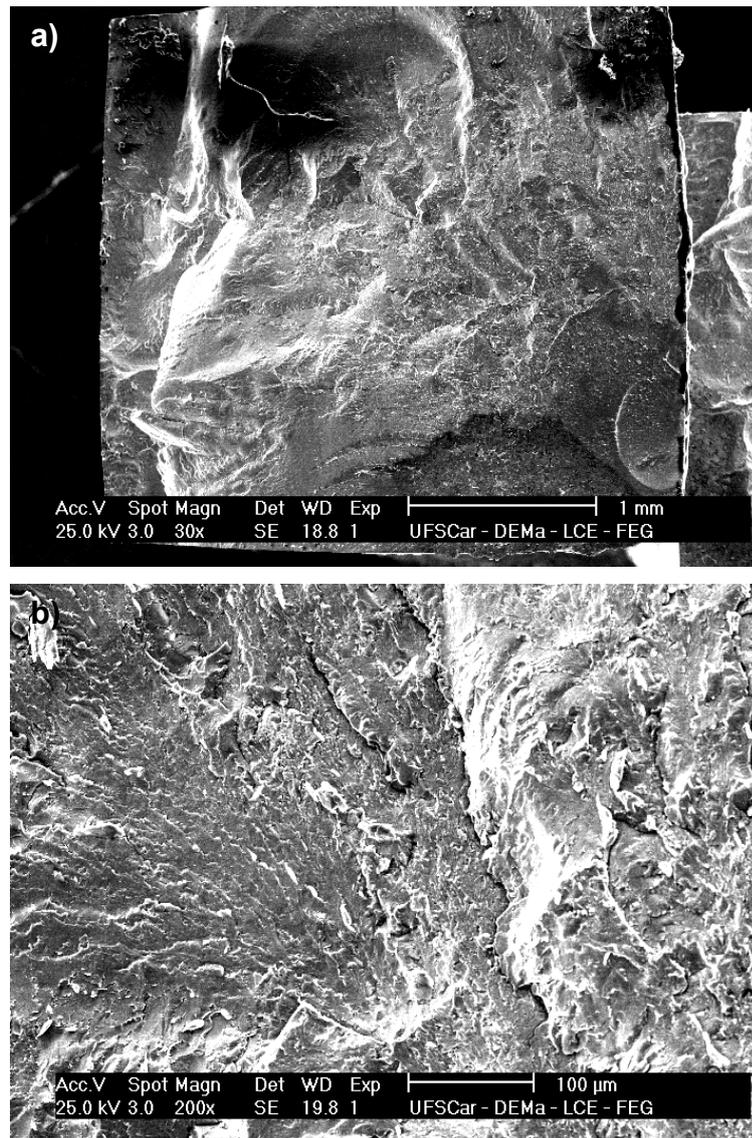


Figura 4.20 Fractografia (MEV/SE) da liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  ensaiada em flexão, com tratamento a laser. Observa-se fratura por clivagem (a) e traços de escoamento viscoso (b).

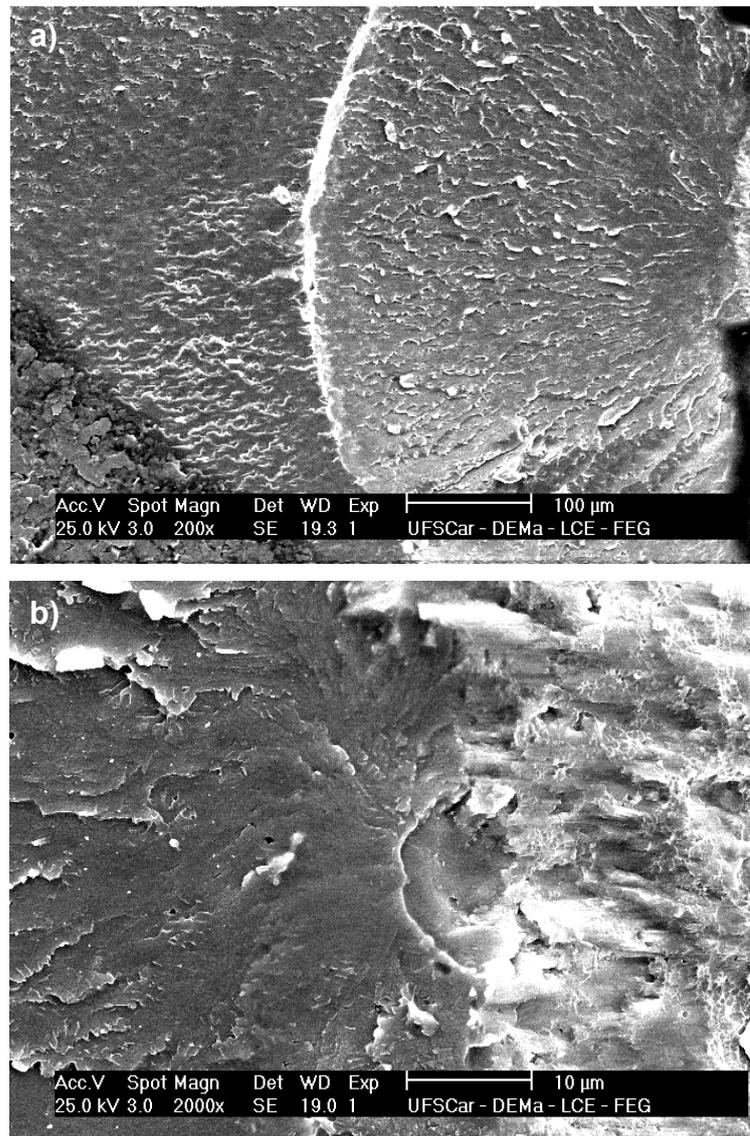


Figura 4.21 Fractografia (MEV/SE) da liga (TiZr)<sub>80</sub>Co<sub>12</sub>Fe<sub>8</sub> ensaiada em flexão, com tratamento a laser.

Apesar da curva tensão vs. deformação não apresentar deformação plástica macroscópica antes da fratura, a superfície da fratura mostra-se dúctil, apresentando traços de escoamento viscoso (Figura 4.19 a 4.21), assim como as fraturas dessa liga em compressão. Novamente, observa-se a influência da fase  $\beta$ -(Ti,Zr) na deformação microscópica da liga (TiZr)<sub>80</sub>Co<sub>12</sub>Fe<sub>8</sub>, uma vez que o escoamento da fase dúctil provoca uma deformação localizada, restringida pelos intermetálicos presentes na liga, apresentando um comportamento macroscópico tipicamente frágil. Esse comportamento é notado tanto na

amostra sem tratamento a laser (Figura 4.19) quanto na amostra tratada (Figuras 4.20 e 4.21). Observa-se na Figura 4.21-a o que se acredita ser a origem do início da fratura.

De um modo geral, as propriedades mecânicas das ligas amorfas e das que cristalizaram a partir do amorfo mostraram-se superiores as ligas cristalinas de grande volume. A grande diferença se deve provavelmente a presença de defeitos internos inerentes do processo de fabricação estudado. A princípio, as ligas estudadas apresentam potencial para formação de amorfo de grande volume, porém seria necessário um processo com uma taxa de resfriamento muito elevada, o que poderia tornar a sua produção inviável.

## 5 CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o comportamento mecânicos das ligas  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  tanto no seu estado amorfo como cristalino, as principais conclusões alcançadas neste trabalho de doutorado foram:

1) A técnica de *melt-spinning* produziu fitas amorfas de ambas as composições estudadas,  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  e  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ . O melhor resultado, no entanto, encontra-se na liga  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ , com um  $\Delta T_x = 67 \text{ }^\circ\text{C}$ , o que indica uma maior tendência de formação de amorfo. A liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  não apresentou temperatura de transição vítrea.

2) As amostras de grande volume obtidas por coquilha apresentaram microestruturas cristalinas e solidificação não homogênea. A microestrutura predominante foi um eutético para ambas as ligas, além de regiões martensíticas para a liga  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ . Observou-se no difratograma da liga  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  a presença de fases cristalinas, sendo possível identificar as fases  $\text{ZrTiCu}_2$ ,  $\text{CuTi}$  e  $\text{NiTi}$ .

3) A técnica de nanoindentação é eficiente para avaliar o comportamento mecânico de fitas amorfas. Ambas as ligas apresentaram eventos *pop-in* na fase amorfa, e durezas relativamente altas. Na condição amorfa, sem tratamento, as ligas mostraram altos valores para nanodureza e módulo de Young reduzido. Ambas as propriedades aumentaram levemente depois do recozimento abaixo da temperatura de transição vítrea, consistente com a redução de volume livre induzida por recozimento. A liga  $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$  apresentou um aumento da dureza e do módulo de Young reduzido conforme a liga se aproxima de uma microestrutura cristalina, enquanto que a liga  $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$  apresentou maior módulo de Young reduzido na condição de tratamento térmico logo antes da temperatura de cristalização.

4) Os módulos de Young e tensão de fratura em compressão foram abaixo do esperado. Análise da superfície da fratura por MEV revelaram a presença de poros, o que pode justificar os baixos valores e a grande variação de resultados. As curvas tensão x deformação apresentaram comportamento tipicamente frágil, sem deformação plástica macroscópica aparente. As fractografias da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  revelaram fratura tipicamente frágil, estando em concordância com a curva tensão x deformação obtida. As fractografias da liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  revelaram um misto de fratura frágil com dúctil.

5) Os módulos de Young em flexão em três pontos foram inferiores aos módulos obtidos por nanoindentação. Assim como para compressão, os resultados de amostras de uma mesma liga se mostraram muito divergentes, sendo dependentes do acabamento superficial e da presença de poros nas amostras. O tratamento superficial a laser, apesar de reduzir os valores, produz resultados mais reprodutíveis.

6) As curvas de tensão x deformação não apresentaram deformação plástica macroscópica aparente. A análise da superfície de fratura da liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$  mostrou-se frágil. Mais uma vez foi verificada a presença de deformação plástica localizada na liga  $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$  devido a presença da fase dúctil  $\beta$ -(Ti,Zr).

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Utilizar moldes de cobre refrigerados, no sentido de aumentar a taxa de resfriamento do processo, visando obter um metal amorfo de grande volume, em especial para a liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ .
- Estudar rotas de processamento alternativas para a obtenção de amostras de grande volume para os sistemas Ti-Cu-Ni-Zr e Ti-Zr-Co-Fe.
- Estudar melhor a microestrutura martensítica obtida na liga  $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ , com o intuito de verificar se a mesma é candidata a ser uma liga de memória de forma.
- Estudar outras composições para os sistemas Ti-Cu-Ni-Zr e Ti-Zr-Co-Fe que apresentem alta TFA nos diagramas de Lambda mínimo e eletronegatividade média.
- Realizar ensaios de flexão em fadiga para complementar os dados de propriedades mecânicas aqui relatados.



## 7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 – WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. **Materials Science & Engineering R**, v. 44, n. 2-3, p. 45-89, 2004.
- 2 – INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent development and application products of bulk glassy alloys. **Acta Materialia**, v. 59, n. 6, p. 2243-2267, 2011.
- 3 – LEYENS, C.; PETERS, M., (Eds.) **Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications**: Wiley-VCH, p.532. 2003.
- 4 – HE, G.; ECKERT, J.; LOSER, W. Stability, phase transformation and deformation behavior of Ti-base metallic glass and composites. **Acta Materialia**, v. 51, n. 6, p. 1621-1631, 2003.
- 5 – ZHANG, T.; INOUE, A. Thermal and mechanical properties of Ti-Ni-Cu-Sn amorphous alloys with a wide supercooled liquid region before crystallization. **Materials Transactions Jim**, v. 39, n. 10, p. 1001-1006, 1998.
- 6 – LIN, X. H.; JOHNSON, W. L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 11, p. 6514-6519, 1995.
- 7 – PANG, S. J. et al. Formation, thermal stability and corrosion behavior of glassy  $Ti_{45}Zr_5Cu_{45}Ni_5$  alloy. **Intermetallics**, v. 15, p. 683 - 687, 2007.
- 8 – WANG, L. M. et al. Formations of amorphous and quasicrystal phases in Ti-Zr-Ni-Cu alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 361, n. 1-2, p. 234-240, 2003.
- 9 – FRANCO, I. P. **Processamento e caracterização de ligas Ti-Ni-Cu amorfas de grande volume**. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e

Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

- 10 – LOUZGUINE-LUZGIN, D. V. et al. Investigation of Ti-Fe-Co bulk alloys with high strength and enhanced ductility. **Acta Materialia**, v. 53, n. 7, p. 2009-2017, 2005.
- 11 – LOUZGUINE-LUZGIN, D. V. et al. Investigation of high strength metastable hypereutectic ternary Ti-Fe-Co and quaternary Ti-Fe-Co-(V, Sn) alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434, p. 32-35, 2007.
- 12 – SUN, W. S.; LIANG, X. B.; KULIK, T. Formation and magnetic properties of Co-Fe-based bulk metallic glasses with supercooled liquid region. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 299, n. 2, p. 492-495, 2006.
- 13 – LIAN, X. B. et al. Evaluation on the reliability of criterions for glass-forming ability of Fe(Co)-based bulk metallic glasses. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 204, n. 1-3, p. 465-468, 2008.
- 14 – RAMASCO, B. T. **Formação de fases amorfas nas ligas TiZrCoFe e TiCoFeB**. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- 15 – INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 279-306, 2000.
- 16 – OLIVEIRA, M. F. et al. Topological instability, average electronegativity difference and glass forming ability of amorphous alloys. **Intermetallics**, v. 17, n. 4, p. 183-185, 2009.

- 17 – LOFFLER, J. F. Bulk metallic glasses. **Intermetallics**, v. 11, n. 6, p. 529-540, 2003.
- 18 – BASU, J.; RANGANATHAN, S. Bulk metallic glasses: a new class of engineering materials. **Sadhana**, v. 28, p. 783–798, 2003.
- 19 – LI, Y. et al. Formation of bulk metallic glasses and their composites. **MRS Bulletin**, v. 32, n. 8, p. 624-628, 2007.
- 20 – INOUE, A. High-strength bulk amorphous-alloys with low critical cooling rates. **Materials Transactions JIM**, v. 36, n. 7, p. 866-875, 1995.
- 21 – SA 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. -, 2005.
- 22 – 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.
- 23 – GARGARELLA, P. et al. Selection of new glass-forming compositions in Al-La system using a combination of topological instability and thermodynamic criteria. **Materials Science and Engineering A**, v. 512, n. 1-2, p. 53-57, 2009.
- 24 – GARGARELLA, P. et al. Crystallisation behaviour and glass-forming ability in Al-La-Ni system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 2, p. 334-337, 2010.
- 25 – 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.

- 26 – FANG, S. et al. Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 321, p. 120 - 125, 2003.
- 27 – GARGARELLA, P. et al. Prediction of good glass formers in the Al-Ni-La and Al-Ni-Gd systems using topological instability and electronegativity. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 9, 2011.
- 28 – GARGARELLA, P. et al. Predicting glass-forming compositions in the Al-La and Al-La-Ni systems. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. S170-S174, 2011.
- 29 – SCHUH, C. A.; HUFNAGEL, T. C.; RAMAMURTY, U. Mechanical behavior of amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 55, n. 12, p. 4067-4109, 2007.
- 30 – YANG, B.; LIU, C. T.; NIEH, T. G. Unified equation for the strength of bulk metallic glasses. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 22, 2006.
- 31 – CHEN, M. W. Mechanical behavior of metallic glasses: microscopic understanding of strength and ductility. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, p. 445-469, 2008.
- 32 – SCHUCH, C. A.; NIEH, T. G. A survey of instrumented indentation studies on metallic glasses. **Journal of Materials Research**, v. 19, p. 46 - 57, 2004.
- 33 – HUANG, Y. et al. Nanoindentation study of Ti-based metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, p. 121 - 128, 2009.
- 34 – MUKHOPADHYAY, N. K. et al. Nanoindentation studies on Cu-Ti-Zr-Ni-Si-Sn bulk metallic glasses. **Materials Science & Engineering A**, v. 449-451 p. 954-957, 2007.

- 35 – MUKHOPADHYAY, N. K.; PAUFLER, P. Micro- and nanoindentation techniques for mechanical characterisation of materials. **International Materials Reviews** v. 51, p. 209-245, 2006.
- 36 – SCHUCH, C. A. Nanoindentation studies of materials. **Materials Today**, v. 9, p. 32-40, 2006.
- 37 – ZHANG, Z. F.; ECKERT, J.; SCHULTZ, L. Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of  $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$  bulk metallic glass. **Acta Materialia**, v. 51, n. 4, p. 1167-1179, 2003.
- 38 – LIU, C. T. et al. Test environments and mechanical properties of Zr-base bulk amorphous alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29, n. 7, p. 1811-1820, 1998.
- 39 – GU, X. J. et al. Compressive plasticity and toughness of a Ti-based bulk metallic glass. **Acta Materialia**, v. 58, n. 5, p. 1708-1720, 2010.
- 40 – ION, J. C. **Laser processing of engineering materials: Principles, procedures and industrial application**. Amsterdam: Oxford Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. p. 556.
- 41 – FANG, S. S. et al. Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 321, n. 1-2, p. 120-125, 2003.
- 42 – TRÄGER, F., (Ed.) **Springer handbook of lasers and optics**. Nova York: Springer Science & Business Media, 2007. p.1332.
- 43 – SCHUH, C. A. et al. Cyclic hardening of metallic glasses under hertzian contacts: Experiments and STZ dynamics simulations. **Philosophical Magazine**, v. 90, n. 10, p. 1373-1390, 2010.

- 44 – OLIVEIRA, V.; CUNHA, A.; VILAR, R. Multi-scaled femtosecond laser structuring of stationary titanium surfaces. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 12, n. 3, p. 654 - 658, 2010.
- 45 – OLIVEIRA, V.; AUSSET, S.; VILAR, R. Surface micro/nanostructuring of titanium under stationary and non-stationary femtosecond laser irradiation. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 7556–7560, 2009.
- 46 – VOROBYEV, A. Y.; GUO, C. Femtosecond laser structuring of titanium implants. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 17, p. 7272-7280, 2007.
- 47 – KOLASINSKI, B. K. N. M. C. G. K. W. Formation of nano-textured conical microstructures in titanium metal surface by femtosecond laser irradiation. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 90, p. 399–402, 2008.
- 48 – TSUKAMOTO, M. et al. Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate. **Vacuum**, v. 80, n. 11-12, p. 1346-1350, 2006.
- 49 – MEDEIROS, B. B. **Processamento e caracterização de ligas amorfizáveis TiCuNiZr e TiFeCoZr**. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- 50 – CATTO, F. S. **Resistência ao desgaste abrasivo da liga Fe<sub>66</sub>B<sub>30</sub>Nb<sub>4</sub> com adições de Ti processada por conformação por spray**. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

- 51 – 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.
- 52 – WOYCHIK, C. G.; MASSALSKI, T. B. Phase-diagram relationships in the system Cu-Ti-Zr. **Zeitschrift Fur Metallkunde**, v. 79, n. 3, p. 149-153, 1988.
- 53 – YANQING, S. et al. Study on vacuum suction casting for TiAl-based alloys. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 38, n. 9, p. 1505-1508, 2009.
- 54 – KRAUS, W.; NOLZE, G. **Powdercell for windows**, 2.4. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1996.
- 55 – VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallics phases**. 2nd. ed. Materials Park: ASM International, 1991. 5366.
- 56 – YAN, X. L. et al. Crystal structure, phase stability and elastic properties of the laves phase ZrTiCu<sub>2</sub>. **Intermetallics**, v. 16, n. 5, p. 651-657, 2008.
- 57 – OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- 58 – PELLICER, E. et al. Nanocrystalline electroplated Cu-Ni: Metallic thin films with enhanced mechanical properties and tunable magnetic behavior. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 6, p. 983-991, 2010.

- 59 – JANG, B. K. Influence of low indentation load on Young's modulus and hardness of 4mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  nanoindentation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 426, n. 1-2, p. 312-315, 2006.
- 60 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E9-89a (2000)**: Compression testing of metallic materials at room temperature, West Conshohocken, 2004. v.03.01.
- 61 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E855-90 (2000)**: Standard test methods for bend testing of metallic flat materials for spring applications involving static loading, West Conshohocken, 2004. v.03.01.
- 62 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E143-02**: Standard test method for shear modulus at room temperature, West Conshohocken, 2004. 03.01.
- 63 – KIM, Y. C.; KIM, W. T.; KIM, D. H. A development of Ti-based bulk metallic glass. **Materials Science & Engineering A**, v. 375 - 377, p. 127 - 135, 2004.
- 64 – TURCHANIN, M. A. et al. Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system. III. Cu-Ti-Zr system. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 47, n. 9-10, p. 586-606, 2008.
- 65 – ARROYAVE, R.; EAGAR, T. W.; KAUFMAN, L. Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 351, n. 1-2, p. 158-170, 2003.
- 66 – YANG, Y. J. et al. Microstructure identification of devitrified Cu-Ti-Zr-Ni bulk amorphous alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, n. 2, p. 329-333, 2009.

- 67 – SORT, J. et al. Yielding and intrinsic plasticity of Ti-Zr-Ni-Cu-Be bulk metallic glass. **International Journal of Plasticity**, v. 25, n. 8, p. 1540-1559, 2009.
- 68 – SCHUH, C. A.; NIEH, T. G. A survey of instrumented indentation studies on metallic glasses. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 46-57, 2004.
- 69 – SORT, J. et al. Unconventional elastic properties, deformation behavior and fracture characteristics of newly developed rare earth bulk metallic glasses. **Intermetallics**, v. 17, n. 12, p. 1090-1097, 2009.
- 70 – ZHANG, P.; LI, S. X.; ZHANG, Z. F. General relationship between strength and hardness. **Materials Science and Engineering A**, v. 529, p. 62-73, 2011.
- 71 – FORNELL, J. et al. Enhanced mechanical properties due to structural changes induced by devitrification in Fe-Co-B-Si-Nb bulk metallic glass. **Acta Materialia**, v. 58, n. 19, p. 6256-6266, 2010.
- 72 – LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, v. 246, n. 1-2, p. 1-11, 2000.
- 73 – REBHOLZ, C. et al. Structure, hardness and mechanical properties of magnetron-sputtered titanium-aluminium boride films. **Surface & Coatings Technology**, v. 120, p. 412-417, 1999.
- 74 – MUSIL, J. et al. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. **Surface & Coatings Technology**, v. 154, n. 2-3, p. 304-313, 2002.

- 75 – DAO, M. et al. Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals. **Acta Materialia**, v. 55, n. 12, p. 4041-4065, 2007.
- 76 – YANG, F. Q. et al. Deformation in a  $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$  bulk metallic glass during nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 55, n. 1, p. 321-327, 2007.
- 77 – SUNNY, G. et al. Design of inserts for split-hopkinson pressure bar testing of low strain-to-failure materials. **Experimental Mechanics**, v. 49, n. 4, p. 479-490, 2009.
- 78 – LEONHARD, A. et al. Effect of crystalline precipitations on the mechanical behavior of bulk glass forming Zr-based alloys. **Nanostructured Materials**, v. 10, n. 5, p. 805-817, 1998.
- 79 – HE, G. et al. Fracture morphology and quenched-in precipitates induced embrittlement in a Zr-base bulk glass. **Materials Transactions JIM**, v. 42, n. 2, p. 356-364, 2001.
- 80 – INOUE, A. et al. High-strength cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems. **Acta Materialia**, v. 49, n. 14, p. 2645-2652, 2001.
- 81 – INOUE, A. et al. High-strength cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti-Be system. **Materials Transactions**, v. 42, n. 8, p. 1800-1804, 2001.
- 82 – HE, G.; ECKERT, J.; HAGIWARA, M. Mechanical properties and fracture behavior of the modified Ti-base bulk metallic glass-forming alloys. **Materials Letters**, v. 60, n. 5, p. 656-661, 2006.