

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

**APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CRITÉRIOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O
DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS VÍTREAS DO SISTEMA TI-CU-NI**

Marcio Andreato Batista Mendes

**São Carlos
2013**

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

**APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CRITÉRIOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O
DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS VÍTREAS DO SISTEMA TI-CU-NI**

Marcio Andreato Batista Mendes

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: Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami
Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira
Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos
2013

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

M538aa

Mendes, Marcio Andreato Batista.

Aplicação e avaliação de critérios semi-empíricos para o desenvolvimento de novas ligas vítreas do sistema Ti-Cu-Ni / Marcio Andreato Batista Mendes. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

165 p.

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

1. Metalurgia. 2. Metais amorfos. 3. Solidificação rápida. 4. Amorfização. 5. Análise cinética de reações. I. Título.

CDD: 669 (20^a)

*Não é necessário microscópio algum para
vislumbrar o estado amorfo da vida
e os seus, bem-vindos,
clusters.*

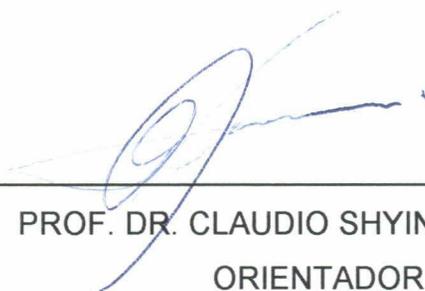
*Aos meus pais José e Luci,
e aos meus irmãos Michel e Alexandre.*

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM, 2007),
Engenheiro Mecânico pela Universidade Estadual de Maringá (UEM, 2005).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **MARCIO ANDREATO BATISTA MENDES** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 26 DE JUNHO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



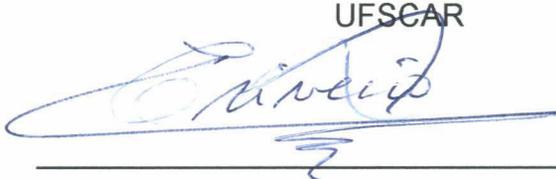
PROF. DR. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI
ORIENTADOR
UFSCAR



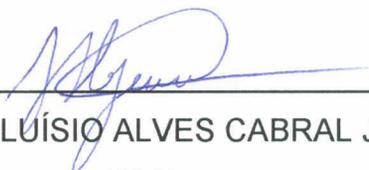
PROF. DR. CLAUDEMIRO BOLFARINI
UFSCAR



PROF. DR. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO
UFSCAR



PROF. DR. CARLOS TRIVEÑO RIOS
UFABC



PROF. DR. ALUÍSIO ALVES CABRAL JUNIOR
IFMA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Cláudio S. Kiminami pela orientação, contribuição e incentivo ao longo desses anos.

Ao Prof. Marcelo F. de Oliveira pela ajuda e orientação imprescindíveis para realização deste trabalho.

Ao Prof. Michael J. Kaufman pela orientação, contribuição e pelos valiosos ensinamentos.

Aos professores Tomaz Toshimi Ishikawa, Claudemiro Bolfarini, Conrado R. M. Afondo, Walter José Botta Filho e ao Dr. César Aliaga pelos auxílios concedidos para a finalização deste projeto.

Aos técnicos Cândido, Beto, Manuel, Helena, Diego, Vitor, Rover e Walter Mariano.

Ao PPG-CEM, DEMa e à UFSCar pela oportunidade e suporte para a realização do doutorado.

À FAPESP pela concessão da bolsa de doutorado e à CAPES pela concessão da bolsa de doutorado-sanduíche.

Ao pessoal da Colorado School of Mines e aos que me auxiliaram durante o estágio no exterior, especialmente à Karem Tello, Gary Zito, Roberto Martins, Luis Fontana, Rodinei Gomes e Chris Thompson.

Aos amigos Armando Sette, Anibal Mendes, Ana Karla, César Aliaga, Eric, Francisco, Jonadabe, Leonardo Pratavieira, Nelson Campos e Sílvia Massae pela cooperação, discussões e apoio.

Aos meus amigos Ricardo Floriano e Sílvia Higa pelo companheirismo de sempre.

À minha namorada Regiane Freitas pelo apoio e carinho.

À minha família pelo apoio e compreensão.

RESUMO

Uma das principais barreiras para a ampliação do uso de ligas com estrutura amorfa está no desenvolvimento de composições que apresentem alta Tendência de Formação de Estrutura Amorfa (TFA). O grupo de “Metais Amorfos e Nano-estruturados do DEMa-UFSCar”, em parceria com o grupo de “Solidificação do SMM/EESC-USP”, tem trabalhado em critérios semi-empíricos baseado em aspectos topológicos da estrutura e se mostram como ferramentas eficazes na predição de composições de ligas com alta TFA. O objetivo desta tese foi de contribuir com os esforços que vêm sendo realizados para avaliar a eficiência, aperfeiçoar e ampliar as aplicações desses critérios propostos. Para o presente estudo foi utilizado o critério que combina aspectos topológicos e eletronegatividade ($\lambda_{\min} \times \Delta e$) e o critério $\text{Log}(R_C)$, que é baseado em λ_{\min} e na entalpia de mistura. Através desses critérios foram selecionadas nove ligas do sistema Ti-Cu-Ni que foram elaboradas e solidificadas rapidamente em forma de fitas. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados experimentais foram confrontados com os indicativos dos dois critérios, assim como com outros critérios reportados na literatura. Os resultados mostraram que os critérios propostos apresentam baixa correlação com os resultados experimentais e direções para aperfeiçoamento dos critérios foram apontadas. Dentre as 9 composições, foram selecionadas 4 para o estudo da cinética de cristalização. Esse estudo foi realizado através de aquecimento das 4 amostras amorfas e acompanhado de uma análise minuciosa por microscopia eletrônica de transmissão (MET), DSC e DRX, e teve como objetivo a determinação das primeiras fases a desestabilizar a estrutura amorfa e compará-las com as predições feitas pelos critérios $\text{Log}(R_C)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$. Esses resultados experimentais mostraram que as fases de cristalização condizem parcialmente com os resultados teóricos.

APPLICATION AND EVALUATION OF SEMI-EMPIRICAL CRITERIA IN THE DEVELOPMENT OF NEW AMORPHOUS TI-NI-CU ALLOYS

ABSTRACT

The selection of good glass forming compositions is not a simple undertaking and many groups work on models and theoretical approximations in order to predict or at least guide the laborious and expensive experimental pinpointing of compositions in a given system. The “DEMa-UFSCar group”, in partnership with the “solidification group of the EESC/SMM-USP”, have worked in semi-empirical criteria based on a combination of topological aspects (criterion λ_{\min}), electronegativity (criteria Δe) and enthalpy of mixing of the elements [criterion $\text{Log}(R_C)$] to predict compositions with high Glass Forming Ability (GFA). These criteria have shown good results to predict compositions with high GFA. The aim of this thesis was to contribute to the efforts being made to improve the efficiency and to expand the applications of these proposed criteria. For this study, we used the $\text{Log}(R_C)$ criterion and the combined criteria $\lambda_{\min} \times \Delta e$. Using these criteria, nine composition of the Ti-Cu-Ni system were selected and were processed in the laboratory, so the theoretical and experimental results were compared. The experimental results were also compared with the theoretical results of other criteria reported in the literature. This study was performed with the use of rapidly solidified ribbons and analyzed by thermal analysis (DSC), X-ray diffraction (XRD) and statistical tools. The results showed that the proposed criteria have low correlation with the experimental results; and to increase that correlation we proposed some improvements in the criteria. Additionally, through another study it was possible to determine the first stages of devitrification of the amorphous structure and to compare them with the predictions of the criteria $\text{Log}(R_C)$ and $\lambda_{\min} \times \Delta e$. For this, we selected 4 alloys of the Ti-Cu-Ni system and a study of crystallization kinetics was performed using transmission electron microscopy (TEM), DSC and XRD analyzes. It was revealed that the experimental results are consistent with the theoretical results partially.

PUBLICAÇÕES

MENDES, M.A.B.; ALIAGA, L.C.R.; KIMINAMI, C.S.; OLIVEIRA, M.F.O; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Selection of Compositions with High Glass Forming Ability in the Ni-Nb-B Alloy System. **Materials Research**. V. 15(5), P. 718-722, 2012.

DÉO, L.P.; MENDES, M.A.B.; COSTA, A.M.S.; CAMPOS NETO, N.D.; OLIVEIRA, M.F. Applying a new criterion to predict glass forming alloys in the Zr–Ni–Cu ternary system. **Journal of Alloys and Compounds**. V. 553, p. 212-215, 2013.

MENDES, M.A.B.; KIMINAMI, C.S.; KAUFMAN, M.J.; OLIVEIRA, M.F.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Crystallization behavior of amorphous $Ti_{51.5}Ni_{33.5}Cu_{15}$ alloy. 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2012), Moscow, Rússia, de 18 a 22 de junho de 2012.

MENDES, M.A.B.; KIMINAMI, C.S.; KAUFMAN, M.J.; OLIVEIRA, M.F.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Seleção de ligas com alta tendência de formação amorfa no sistema Ti-Cu-Ni. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMat 2012. 04 a 08 de Novembro de 2012, Joinville, SC, Brasil.

MENDES, M.A.B.; ALIAGA, L.C.R.; KIMINAMI, C.S.; OLIVEIRA, M.F.; BOTTA, W.J.F.; BOLFARINI, C. Microstructure and mechanical properties of $Ni_{61,04}Nb_{35,96}B_3$ bulk metallic glass. The 14th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, RQ 14. 28 a 02 de setembro de 2011, Salvador, BA, Brazil.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xix
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Formação de estrutura amorfa em ligas metálicas.....	6
2.2 Aspectos teóricos da formação de estruturas amorfas	9
2.2.1 Abordagem termodinâmica	9
2.2.2 Abordagem cinética.....	10
2.2.3 Abordagem empírica e estrutural	13
2.3 Métodos de qualificação da TFA.....	14
2.3.1 Categoria (i): Previsão da TFA	14
2.3.2 Categoria (ii): Avaliação da TFA.....	16
2.3.3 Critério baseado na Eletronegatividade (Δe)	19
2.3.4 Critério de Instabilidade Topológica Lambda (λ)	21
2.3.5 Critério baseado na entalpia de mistura (Δh)	26
2.4 Ligas com estrutura amorfa a base de TITÂNIO	28
2.5 Estudo da cinética de reações por DSC.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Seleção de ligas.....	45
3.1.1 Aplicação e análise dos “Critérios de Previsão” da TFA	45
3.1.2 Estudo da cristalização das ligas do sistema Ti-Cu-Ni.....	50
3.2 Preparação das ligas.....	54
3.3 Processamento de fitas por <i>melt-spinning</i>	55
3.4 Caracterização	56

3.5	Estudo da cristalização das Ligas Ti-Cu-Ni	57
3.5.1	Preparação das amostras para o DRX e MET (cristalização)	58
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	60
4.1	Análise dos critérios de previsão da TFA.....	60
4.2	Estudo da cristalização das ligas Ti-Cu-Ni.....	71
4.2.1	Estudo da evolução da cristalização por MET e por DRX.....	72
4.2.1.1	Liga 5 - $Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}$	72
4.2.1.2	Liga 6 - $Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$	83
4.2.1.3	Liga 8 - $Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$	90
4.2.1.4	Liga 1 - $Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$	97
4.2.2	Estudo da cinética de reações por DSC	103
4.2.2.1	Liga 5 - $Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}$	103
4.2.2.2	Liga 6 - $Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$	108
4.2.2.3	Liga 8 - $Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$	112
4.2.2.4	Liga 1 - $Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$	116
4.3	Análise geral dos RESULTADOS	126
5.	CONCLUSÕES.....	130
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	132
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	136
APÊNDICE A	148
APÊNDICE B	145
APÊNDICE C	152
APÊNDICE D	154
APÊNDICE E	151
APÊNDICE F	158
ANEXO A	160
ANEXO B	165

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 (a) Curva da variação do volume específico pela temperatura durante o resfriamento de um material cristalino e de um amorfo; (b) termograma da curva para uma liga cristalina, vítrea e amorfa.	8
Figura 2.2 Quadro resumo do critério para a estimativa da magnitude e sinal de Ω entre dois elementos A e B de uma liga metálica multicomponente e sua influência com a TFA	11
Figura 2.3 Sistema ternário Zr-Cu-Al mostrando as regiões vítreas, nanocristalinas e nano-vítreas	23
Figura 2.4 Sistema ternário Zr-Cu-Al mostrando as regiões com $\lambda < 0.1$ para as fases cristalinas.....	25
Figura 2.5 Variação do lambda mínimo pelo Δe no diagrama Zr-Cu.....	26
Figura 2.6 Gráfico do critério $\lambda_{\min} \cdot \Delta e$ contra a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes [14].	28
Figura 2.7 Gráfico do critério proposto por Oliveira [$\lambda_{\min} + (\Delta h)^2$] contra a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes [14].	28
Figura 3.1 Mapa gerado pela aplicação do critério $\text{Log}(R_c)$ e os intermetálicos considerados no cálculo do critério para o sistema ternário Ti-Cu-Ni.	47
Figura 3.2 Mapa obtido pela aplicação do critério $\text{Log}(R_c)$ para o sistema ternário Ti-Cu-Ni.....	49
Figura 3.3 Detalhe do mapa obtido pela aplicação do critério $\text{Log}(R_c)$ para o sistema ternário Ti-Cu-Ni.	50
Figura 3.4 Mapa do critério de instabilidade λ para uma liga binária hipotética AB	50
Figura 3.5 Ilustração esquemática do processo de produção de fitas amorfas através do melt-spinning.	56
Figura 4.1 Difratogramas das fitas do sistema Ti-Cu-Ni processadas por <i>melt-spinning</i>	62
Figura 4.2 (a) Termogramas das fitas Ti-Cu-Ni solidificadas rapidamente. As flechas indicam T_g e T_x , respectivamente.	63

- Figura 4.3** Termogramas de DSC de aquecimento até altas temperaturas das fitas processadas por melt-spinning.. 66
- Figura 4.4** Gráfico comparando a TFA calculada pelo critério de predição $\text{Log}(R_C)$ e pelo critério de avaliação γ 67
- Figura 4.5** Correlação R^2 entre: (a) $\text{Log}(R_C)$ e γ , e (b) $\text{Log}(R_C)$ e ΔT_x 67
- Figura 4.6** (a) Correlação R^2 entre $\text{Log}(R_C)$ e a porcentagem amorfa de ligas do sistema Zr-Ni-Cu e (b) entre $\lambda_{\min} \times \Delta e$ e ΔT_x de ligas do sistema Ni-Nb-B. 70
- Figura 4.7** Mapa do $\text{Log}(R_C)$ com as ligas selecionadas para o estudo de cristalização..... 70
- Figura 4.8** Termograma de DSC de aquecimento da Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{33,5}\text{Ni}_{15,0}$) exibindo as temperaturas dos tratamentos térmicos realizados. 73
- Figura 4.9** Difratoograma da Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) tratada termicamente nas temperaturas: 450, 460, 490 e 700 °C..... 74
- Figura 4.10** Imagens obtidas por MET (campo-claro) mostrando a evolução da cristalização da Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{33,5}\text{Ni}_{15,0}$) em forma de fita. 75
- Figura 4.11** Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) aquecida até a temperatura de 460°C. (a) Micrografia da estrutura; (b), (c) e (d) mostram os padrões de difração obtidos por microdifração (CBED) das regiões apontadas em (a). 76
- Figura 4.12** Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) aquecida até a temperatura de 490°C. (a) Micrografia da estrutura; (b), (c) e (d) mostram os padrões de difração obtidos por microdifração (CBED) das regiões apontadas em (a). 77
- Figura 4.13** Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) aquecida até a temperatura de 700°C. (a) Micrografia da estrutura; (b) e (c) mostram as microdifrações da fase $\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ e (e) e (f) da fase TiCu (obtidos por SADP). 79
- Figura 4.14** Padrão de difração de feixe convergente da partícula TiCu, direcionada ao eixo de zona [021]..... 79
- Figura 4.15** Análise de um grão com estrutura martensítica presente na Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) tratada a 700°C. (a)-(c) SADP obtidos ao longo da direção [111] e o padrão de difração das estruturas na macla; (d) campo-claro do grão; e (e) e (f) campo-escuro das reflexões indicadas em (a)..... 81
- Figura 4.16** Termograma de DSC de aquecimento da Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$) processada por melt-spinning exibindo a temperatura de cada tratamento térmico..... 84

- Figura 4.17** Difratoograma da Liga 6 ($Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$) tratada termicamente nas temperaturas: 453, 467, 486 e 700 °C. 85
- Figura 4.18** Imagens obtidas por MET (campo-claro) mostrando a evolução da cristalização da Liga 6 ($Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$) em forma de fita..... 86
- Figura 4.19** Liga 6 ($Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$) aquecida até a temperatura de 467°C. (a) Micrografia da estrutura; (b), (c) e (d) mostram os padrões de microdifração das regiões apontadas em (a).....85
- Figura 4.20** Liga 6 ($Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$) aquecida até a temperatura de 500°C. (a) Micrografia da estrutura e, em detalhe, o padrão de difração em forma de anéis da região selecionada (SADP); (b), (c) e (d) mostram os padrões de microdifração das regiões apontadas em (a). 88
- Figura 4.21** Liga 6 ($Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$) aquecida até a temperatura de 700°C. (a) Micrografia da estrutura; (b), (c) e (d) mostram os padrões de difração obtidos por microdifração das regiões apontadas em (a). 89
- Figura 4.22** Termograma de DSC de aquecimento da Liga 8 ($Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$) processada por melt-spinning exibindo a temperatura de cada tratamento térmico. 91
- Figura 4.23** Difratoograma da Liga 8 ($Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$) tratada termicamente nas temperaturas: 410, 475, 512, 560 e 700 °C. 91
- Figura 4.24** Imagens obtidas por MET (campo-claro) mostrando a evolução da cristalização da Liga 8 ($Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$) em forma de fita. 93
- Figura 4.25** Liga 8 tratada termicamente em 407°C por 1 hora. (a) Imagem de campo-claro da amostra, e (b) SADP em forma de anéis da amostra (A) comparada com a amostra tratada em 515°C (B) - Figura 4.24(c.2). 94
- Figura 4.26** Liga 8 ($Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$) aquecida até a temperatura de 700°C. (a) Imagem de campo-claro; (b)- (g) padrões de difração obtidos por microdifração dos grãos. 96
- Figura 4.27** Termograma de DSC de aquecimento da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$) processada por melt-spinning 97
- Figura 4.28** Difratoograma da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$) tratada termicamente nas temperaturas: 483, 505 e 700 °C. 98
- Figura 4.29** (a) MEV da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$), sem tratamento, mostrando a distribuição de cristais na matriz amorfa 99

- Figura 4.30** Parte cristalina da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$) sem tratamento térmico. (a) Micrografia da estrutura; (b) e (c) mostram os padrões de difração obtidos por SADP que foram obtidos dos grãos analisados..... 100
- Figura 4.31** Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$) aquecida até 700°C. (a) imagem de campo-claro; (b) e (c) difração de elétrons dos grãos nos eixos de zona [111] e [001]..... 102
- Figura 4.32** Precipitados em forma de placas num grão da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$) tratada a 700°C; (a) imagem de campo-claro do grão; (b) e (c) imagem de campo-escuro dos spots 1 e 2, respectivamente, apresentados na Figura 4.31(b). 102
- Figura 4.33** (a) Termograma de DSC da Liga 5 ($Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}$) obtida por aquecimento contínuo nas taxas 5, 10, 20 e 40 K/min; (b) curvas obtidas pelo método Kissinger da Liga 5. 104
- Figura 4.34** Cristalização relativa da Liga 5 ($Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}$) em função do tempo para: (a) primeiro pico da cristalização; e (b) segundo pico da cristalização..... 105
- Figura 4.35** Cristalização relativa da Liga 5 ($Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}$) em função da temperatura para: (a) primeiro pico da cristalização; e (b) segundo pico da cristalização..... 105
- Figura 4.36** Cálculo da E_a em função de α pelo método KAS e de Friedman do (a) pico 1 e (b) pico 2 para a Liga 5..... 106
- Figura 4.37** Análise cinética dos termogramas de DSC da Liga 5 ($Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}$) pelo método de Matusita; em (a) $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ por $\ln \beta$; e em (b) $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ por $1/T$ 108
- Figura 4.38** (a) Termograma de DSC da Liga 6 ($Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$) obtida por aquecimento contínuo nas taxas 5, 10, 20 e 40 K/min; (b) curvas obtidas pelo método Kissinger para determinação de E_a 106
- Figura 4.39** Cristalização relativa da Liga 6 ($Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$) em função do tempo para primeiro e segundo pico de cristalização..... 110
- Figura 4.40** Cristalização relativa da Liga 6 ($Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$) em função da temperatura para: (a) primeiro pico da cristalização; e (b) segundo pico da cristalização..... 110
- Figura 4.41** Cálculo da E_a em função de α pelo método KAS e de Friedman do pico 1 e 2 para a Liga 6..... 108

- Figura 4.42** Análise pico 1 dos termogramas de DSC da Liga 6 ($Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}$) pelo método de Matusita; em (a) $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ por $\ln \beta$; e em (b) $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ por $1/T$109
- Figura 4.43** Análise do pico 2 dos termogramas de DSC da Liga 6 ($Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}$) - método de Matusita; em (a) $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ por $\ln \beta$; e em (b) $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ por $1/T$112
- Figura 4.44** (a) Termograma de DSC da Liga 8 ($Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$) obtida por aquecimento contínuo nas taxas 5, 10, 20 e 40 K/min; (b) curvas obtidas pelo método Kissinger para determinação de E_a dos picos exotérmicos da liga. ...113
- Figura 4.45** Cristalização relativa do pico 1 da Liga 8 ($Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$) em função do (a) tempo e da (b) temperatura.114
- Figura 4.46** Cálculo da E_a em função de α pelo método KAS e de Friedman do pico 1 da liga 8 ($Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$).115
- Figura 4.47** Análise do pico 2 dos termogramas de DSC da Liga 8 ($Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}$) - método de Matusita115
- Figura 4.48** (a) Termograma de DSC da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$) obtida por aquecimento contínuo nas taxas 5, 10, 20 e 40 K/min; (b) curvas obtidas pelo método Kissinger da Liga 8.....117
- Figura 4.49** Cristalização relativa do pico 1 da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$) em função do (a) tempo e da (b) temperatura.....114
- Figura 4.50** Cálculo da E_a em função de α pelo método KAS e de Friedman do pico 1 da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$).....118
- Figura 4.51** Análise do pico 2 dos termogramas de DSC da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$) - método de Matusita119
- Figura 4.52** Curvas para a determinação da energia de transformação (E_t) através dos modelos (a) Augis-Bennett, (b) Kissinger e (c) Moynihan para as Ligas 1, 5, 6 e 8.....120
- Figura 4.53** Curvas para a determinação da energia de cristalização (E_C) através dos modelos (a) Augis-Bennett, (b) Kissinger e (c) Moynihan para as Ligas 1, 5, 6 e 8.....120
- Figura 4.54** Curva da dependência de T_g com a taxa de aquecimento β pelo Modelo de Lasocka.120
- Figura 4.55** Mapa gerado pelo critério $\text{Log}(R_C)$. As flechas indicam as primeiras fases identificadas durante o aquecimento de cada liga.....125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Métodos de quantificação da TFA.	14
Tabela 2.2	Critérios baseados no modelo de Miedema.	16
Tabela 2.3	Resumo dos critérios propostos para avaliar a TFA de ligas metálicas e seus valores na situação ideal ($T_g = T_x = T_l$).....	17
Tabela 2.4	Propriedades térmicas dos melhores resultados obtidos para ligas amorfas de grande volume a base de titânio.....	34
Tabela 2.5	Parâmetros e mecanismos de nucleação e crescimento.....	42
Tabela 3.1	Lista das fases utilizadas nos cálculos.	46
<i>Tabela 3.2</i>	<i>Critérios $\text{Log}(R_c)$, $\lambda_{\text{min}} \times \Delta e$ e λ_{min} para cada composição.</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 3.3</i>	<i>Pureza nominal, morfologia e soluções de decapagem de cada elemento.</i>	<i>54</i>
Tabela 4.1	Composição química das ligas processadas (fitas).....	61
Tabela 4.2	Parâmetros térmicos das fitas processadas por <i>melt-spinning</i>	64
<i>Tabela 4.3</i>	<i>Correlação entre os critérios.</i>	<i>68</i>
Tabela 4.4	Propriedades das fases cristalizadas no aquecimento da Liga 5.	83
Tabela 4.5	Propriedades das fases cristalizadas no aquecimento da Liga 6.	90
Tabela 4.6	Fases cristalizadas no aquecimento da Liga 8.	93
Tabela 4.7	Propriedades das fases cristalizadas no aquecimento da Liga 1. ...	102
Tabela 4.8	Fases cristalizadas em cada reação exotérmica durante o aquecimento.	103
Tabela 4.9	Parâmetros térmicos da composição Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{33,5}\text{Ni}_{15,0}$).....	103
Tabela 4.10	Parâmetros térmicos da Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$).....	109
Tabela 4.11	Parâmetros térmicos da Liga 8 ($\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$).	113
Tabela 4.12	Parâmetros térmicos da Liga 1 ($\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$).....	116
Tabela 4.13	Energia de ativação de transformação (E_t), parâmetros A e B de Lasocka e o índice de fragilidade de Angell calculados para as Ligas 1, 5, 6 e 8.	121
Tabela 4.14	Energia de ativação de cristalização (E_c) das Ligas 1, 5, 6 e 8.....	121

Tabela 4.15 Características das primeiras fases a cristalizar durante o primeiro pico exotérmico. 124

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

C_{\min}	Mínima concentração de soluto B em um solvente A
c	Concentração atômica
CBED	<i>Convergent beam electron diffraction</i> (Difração de electron com feixe convergente)
e	Eletronegatividade
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray Analysis</i>
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos da USP
DRX	Difração de raios X
E_a	Energia de ativação
E_c	Energia de ativação de crescimento
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
E_N	Energia de ativação de nucleação
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
DSC	Análise térmica por calorimetria diferencial
I	Taxa de nucleação homogênea
JCPDS	<i>Joint Committee for Powder Diffraction Standards</i>
JMAK	Formalismo de Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov
K	Função do tipo Arrhenius
KAS	Método de Kissinger-Akahira-Sunrose
$\text{Log}(R_c)$	Critério de previsão da TFA baseado na entalpia de mistura
MAGV	Materiais amorfos de grande volume, ou <i>bulks</i>
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MT	Metais de transição
N_0	Número de Avogrado
n_{ws}	Densidade Eletrônica
R	Constante universal dos gases
r	Raio atômico
R^2	Correlação estatística
R_c	Taxa crítica de resfriamento
S	Concentração de átomos na superfície

SADP	<i>Selected Area Diffraction Pattern</i> (Difração de elétrons de área selecionada)
SMM	Departamento de Engenharia de Materiais (USP, São Carlos)
TFA	Tendência de formação amorfa
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_l	Temperatura <i>liquidus</i>
T_m	Temperatura de fusão
TR	Terras raras
T_{rg}	Temperatura de transição vítrea reduzida
T_x	Temperatura de cristalização
U	Velocidade de crescimento de uma fase cristalina esférica
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
V	Volume molar
α	Fração transformada durante uma reação
β	Taxa de aquecimento
γ	Critério gamma: $T_x/(T_g+T_l)$
γ_m	Critério gamma M: $2(T_x-T_g)/T_l$
Δe	Critério relativo à diferença de eletronegatividade
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs entre os estado sólido e líquido
ΔH	Varição de entalpia entre os estado sólido e líquido
ΔS	Varição de entropia entre os estado sólido e líquido
ΔT_x	Intervalo de Estabilidade do Estado Líquido Super-Resfriado
η	Viscosidade
λ	Critério lambda
ϕ	Função trabalho
χ	Fração atômica de cada elemento da rede
Ω	Coefficiente de interação químico

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

As ligas amorfas ou vidros metálicos são materiais nos quais não ocorre a formação da estrutura cristalina regular, onde se obtém uma configuração estrutural similar à do líquido congelado, onde o processo de nucleação e crescimento de uma fase cristalina pode ser cineticamente suplantado [1].

A possibilidade de formação de estrutura amorfa em ligas metálicas foi descoberta em 1960 por Duwez [2], onde se utilizou um resfriamento rápido (da ordem de 10^6 K/s) do metal líquido e, a partir de então, esse novo material denominado de “metal amorfo” tem tido uma atenção especial pelos pesquisadores de todo o mundo. Após 50 anos de estudos e desenvolvimento, a utilização do metal amorfo já é realidade em diversas ligas. Baseados no processo de *melt-spinning* e *planar flow casting*, pelo qual fitas de espessuras inferiores a 50 μm e largas de até 300 mm são produzidos, diversas ligas a base de Fe e a base de Co com estrutura amorfa, cujas propriedades magnéticas são superiores aos materiais convencionais, estão sendo aplicadas em núcleos de transformadores, cabeçotes de gravadores, sensores etc.

Outra importante contribuição aconteceu em 1989, quando foram descobertas ligas com composições que, através de simples fundição em moldes metálicos (denominados de coquilhas, onde as taxas de resfriamento são da ordem de 10^1 K/s), possibilitam a obtenção de peças maciças (com dimensões de milímetros ou até mesmo centímetros) com estrutura 100% amorfa [3]. Essas ligas são denominadas de ligas com alta Tendência de Formação de Estrutura Amorfa (TFA). Isso possibilitou a ampliação do uso desses materiais, explorando, por exemplo, as suas excelentes propriedades mecânicas e de corrosão na fabricação de pequenas peças, como, por exemplo, micro engrenagens, molas e instrumentos médicos.

As ligas amorfas possuem propriedades únicas advindas de uma característica bastante especial e particular que é a ausência de regiões de ordenamento de longo alcance e, aliado a isso, possuem homogeneidade composicional, características essas inesperadas para os metais cristalinos. São verificadas, de forma geral, propriedades superiores aos materiais

cristalinos e muitos atributos com grandes perspectivas de aplicações industriais. Algumas características identificadas até agora incluem propriedades como resistência mecânica e tenacidade superiores, viscoplasticidade isotrópica, redução de fricção em sistemas deslizantes e boa resistência ao desgaste. Devido à ausência de mecanismos de deformação plástica (as ligas com estrutura amorfa não contêm linhas de discordâncias), são materiais de alta resistência mecânica e apresentam alto limite de deformação elástica (2%, comparado com 0,2% para os metais cristalinos), que, combinado com elevada tensão de escoamento e tenacidade à fratura, os tornam materiais de grande interesse para aplicações estruturais. Entretanto, devido também a inexistência de mecanismos como os de movimento das linhas de discordâncias, a deformação ocorre por deslizamento de alguns planos na direção de maior tensão de cisalhamento (no caso de ensaios de tração num ângulo de 45° da direção da tensão aplicada) a fratura em tração dessas novas ligas é praticamente sempre catastrófica, apresentando, em temperatura ambiente, valores de ductilidade inferiores a 1%. Para contornar essa limitação, microestruturas com matriz amorfa contendo nanocristais homoganeamente distribuídos por cristalização parcial, ou então a introdução de partículas nanométricas, tem sido usadas, alcançando ductilidade de ~16% de alongamento [4,1,5,6].

Um dos principais desafios para a ampliação do uso de ligas com estrutura amorfa está no desenvolvimento de composições que apresentem alta TFA. Grandes esforços têm sido feitos para a descoberta de novas ligas com elevada TFA; porém, a seleção de bons formadores de estrutura amorfa não é simples e muitos grupos de pesquisadores do mundo todo trabalham em modelos, ou aproximações teóricas, para fins de prever ou, pelo menos, guiar esse trabalho experimental de alto custo e laborioso de prospecção de ligas para um determinado sistema.

Tais aproximações teóricas podem ser agrupadas em duas categorias: 1) “Critérios de Avaliação da TFA”, que buscam avaliar e mensurar a TFA de ligas já processadas e que contenham um percentual de estrutura amorfa; e 2) “Critérios de Previsão da TFA”, que englobam os modelos e critérios que

buscam prever ligas e composições detentoras de TFA elevadas. Dentre os critérios do primeiro grupo, o primeiro e amplamente utilizado foi o critério proposto por Turnbull em 1969 [7]. Turnbull propôs o uso da temperatura de transição reduzida T_{rg} para a avaliação da TFA do material, através da razão entre T_g (temperatura de transição vítrea) e T_l (temperatura *liquidus*). Em 1993, Inoue propôs o uso de ΔT_x (intervalo de líquido super-resfriado) como um indicativo da resistência à devitrificação de um vidro quando aquecido acima da T_g ; ou seja, quanto mais amplo, maior é a estabilidade do estado vítreo e maior a resistência à cristalização [8]. Ainda dentro dessa categoria, em 2002, Lu e Liu propuseram o critério γ , que é uma combinação de T_{rg} e ΔT_x , e que tem se mostrado eficaz na avaliação da TFA de diversos sistemas [9].

Dentro da categoria 2, que engloba os critérios que buscam prever a TFA, convém mencionar as regras empíricas de Inoue, o Modelo de Miedema e o critério lambda. As regras de Inoue sugerem que ligas e composições terão TFA elevadas se: i) forem sistemas multicomponentes, ii) se a diferença entre os raios atômicos dos constituintes for de no mínimo 12% e iii) se a entalpia de mistura entre os constituintes for negativa [9]. O Modelo de Miedema possui enfoque termodinâmico e serve como base para calcular a entalpia de mistura, tendo servido de suporte para diversos novos indicadores reportados [10,11]. O critério lambda (λ) foi proposto por Egami e Waseda e é baseado na instabilidade topológica de sistemas binários, e correlaciona a mínima concentração de soluto para desestabilizar a rede com a diferença de tamanho entre os átomos da matriz (solvente) e do soluto para prever composições com alta TFA em ligas binárias [12].

Dentro desse âmbito, o grupo “DEMa/UFSCar”, em parceria com o grupo de “Solidificação do SMM/EESC-USP”, vem elaborando e aperfeiçoando critérios baseados nos modelos de instabilidade topológica lambda para prever a TFA de composições de determinados sistemas multicomponentes; destacando-se o critério λ combinado com a diferença média de eletronegatividade ($\lambda_{\min} \times \Delta e$) [13] e, mais recentemente, o critério $\text{Log}(R_C)$, que é baseado no critério λ e na entalpia de mistura [14].

A presente tese está inserida nesse cenário, procurando contribuir com os esforços que vêm sendo realizados para avaliar a eficiência, aperfeiçoar e ampliar as aplicações dessas ferramentas que preveem composições que apresentem alta TFA. O objetivo principal deste projeto foi a aplicação e/ou aperfeiçoamento dos critérios “Critério de Instabilidade Topológica”, “Critério de Eletronegatividade” e do critério baseado na entalpia de mistura “ $\text{Log}(R_C)$ ” [15,13,14], com o intuito de, também, descobrir novas composições de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa (TFA). Os testes e validações dos critérios foram feitos a partir de ligas a base de Ni e, principalmente, de Ti, onde foi dada ênfase ao sistema Ti-Cu-Ni; sistema esse selecionado devido à experiência adquirida com essas ligas pelo grupo DEMa/UFSCar e pela existência de um grande número de resultados reportados na literatura.

Para efetivar tais objetivos, foram confrontados os resultados da aplicação dos critérios mencionados [$\text{Log}(R_C)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$] com os resultados laboratoriais obtidos e, também, com os critérios mais utilizados da literatura. Adicionalmente, visando uma análise crítica dos conceitos teóricos empregados nos cálculos dos critérios, foi realizado um estudo sobre o avanço da cristalização de ligas do sistema Ti-Cu-Ni, que forneceram indicativos para a qualificação e aperfeiçoamento de tais critérios.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A partir da publicação da primeira liga metálica com estrutura amorfa, realizado por Duwez [2] em 1960, houve um crescente interesse no entendimento da formação da estrutura e das propriedades desses metais vítreos e nas suas potenciais aplicações na engenharia. As técnicas de resfriamento do fundido têm sido extensivamente desenvolvidas e elaboradas com o propósito de se produzir uma larga variedade de vidros metálicos [16].

As pesquisas referentes aos metais amorfos tiveram um grande impulso a partir dos anos 70 e 80, quando os processos de fundição contínua para manufatura comercial de fitas metálicas, fios e chapas finas foram desenvolvidos. No entanto, a alta taxa de resfriamento necessária para amorfização das composições disponíveis na época limitou as geometrias das ligas amorfas a fios e fitas, que não possuem grandes aplicações práticas [16]. Somente em 1991, Inoue et al., da Tohoku University no Japão, descobriram que diversas ligas multicomponentes poderiam ser produzidas com taxas de resfriamento relativamente baixas, como 1 K/s, com volumes amorfos com espessuras de até 30 mm para ligas do sistema Zr-Al-Ni-Cu [17] e de até 40 mm para ligas do sistema Pd-Ni-Cu-P [18].

Desde a descoberta de Duwez, também, muito esforço tem sido dedicado ao estudo da termodinâmica e propriedades termofísicas, como, por exemplo, a viscosidade, o relaxamento da estrutura, a difusão atômica etc, que acercam os materiais amorfos. No entanto, a falta de estabilidade térmica no estado de líquido super-resfriado (ΔT_x) não permitia tais estudos nessa região, o que já é conseguido atualmente por conta de novas composições que possuem um ΔT_x mais amplo e mais estável [16]. Dessa forma, é possível a análise de propriedades físicas da amostra bem como estudar a nucleação e crescimento dentro dessa região.

Nos tópicos seguintes serão abordadas as questões teóricas que permeiam a formação de estrutura amorfa em ligas metálicas, discutindo as diferentes 'vertentes' teóricas que buscam explicar, prever e analisar esse tipo

de estrutura metálica. Além disso, serão colocadas as recentes pesquisas referentes ao material de estudo desse trabalho de tese.

2.1 Formação de estrutura amorfa em ligas metálicas

A configuração dos átomos em materiais sólidos pode estar distribuída, ou arranjada, de três maneiras distintas, que caracterizam as classes de materiais sólidos denominados de material cristalino, quasicristalino e amorfo. Os cristalinos possuem arranjos periódicos; os quasicristais possuem um arranjo aperiódico, com simetria rotacional, mas sem simetria translacional; os amorfos possuem a estrutura completamente aleatória, não tendo nenhuma ordem de longo alcance.

A capacidade que ligas metálicas apresentam em atingir o estado amorfo depende, fundamentalmente, do tipo de ligação química existente, da estrutura com que os átomos podem se arranjar no espaço e da composição química [1]. Por outro lado, a obtenção da estrutura amorfa depende de variáveis do processo de resfriamento no que se refere à taxa de resfriamento imposta ao material. Metais fundidos possuem ligação atômica não-direcional e, portanto, o rearranjo atômico ocorre muito rápido, mesmo em condições bem abaixo de sua temperatura de solidificação em equilíbrio. Assim sendo, altíssimas taxas de resfriamento ($> 10^5$ K/s) devem ser geralmente impostas para que metais amorfos possam ser formados. A mínima taxa necessária para que a cristalização de certo material seja evitada é denominado de “taxa crítica de resfriamento” (R_c). A princípio, todos os materiais possuem um valor de R_c , mas esses valores podem ser tão altos que a sua obtenção é extremamente difícil, mesmo em laboratórios, e só conseguido em peças finas como, por exemplo, fitas.

Durante o resfriamento, em certo momento, o aumento da viscosidade impede que os átomos se rearranjem com a mesma velocidade imposta pela taxa de resfriamento e, nesse ponto, ocorre a transição do líquido para o estado amorfo, ponto esse denominado de “Transição Vítreá” (T_g). A temperatura em que ocorre essa transição depende da taxa de resfriamento

imposta [19]. A T_g pode ser observada na mudança de inclinação nas curvas da variação do calor específico, ou do volume específico, pela temperatura. A T_g é também observada durante o aquecimento do material, ocorrendo a transição de um sólido amorfo para um estado de líquido super-resfriado¹. Com o prosseguimento do aquecimento, a vibração atômica é suficiente para que ocorra o rearranjo dos átomos numa estrutura cristalina e, a partir desse ponto, o material começa a se cristalizar numa dada temperatura denominada de “Temperatura de Cristalização” (T_x). Materiais que apresentam esse comportamento durante o aquecimento denominam-se de “Ligas Vítreas” ou “Metais Vítreos”; contudo, em certos materiais a T_g não é observada, pois T_x ocorre em temperaturas inferiores; esses materiais são denominados de “Ligas Amorfos” ou “Metais Amorfos”. Esses dois tipos de comportamento estão evidenciados na **Figura 2.1(a)**, onde a curva de aquecimento da região A representa a “liga amorfa” e a curva mais clara da região B a “liga vítrea”. Convém notar que não existe essa distinção entre ligas vítreas e amorfas de forma clara na literatura especializada e aqui, na presente tese, será utilizado o termo material amorfo e estrutura amorfa para ambos os casos.

Essas temperaturas características são determinadas, na maioria dos casos, mediante medidas de análise térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC). Na **Figura 2.1(b)**, é apresentado um termograma típico de materiais cristalinos, vítreos e amorfos, para efeitos comparativos.

¹ Estado, compreendido entre T_g e T_x , em que a estrutura amorfa deixa de apresentar característica do estado sólida e passa a apresentar certa mobilidade atômica. Se o aquecimento da liga parar dentro dessa região, a estrutura do material volta ao seu estado de sólido amorfo com o resfriamento.

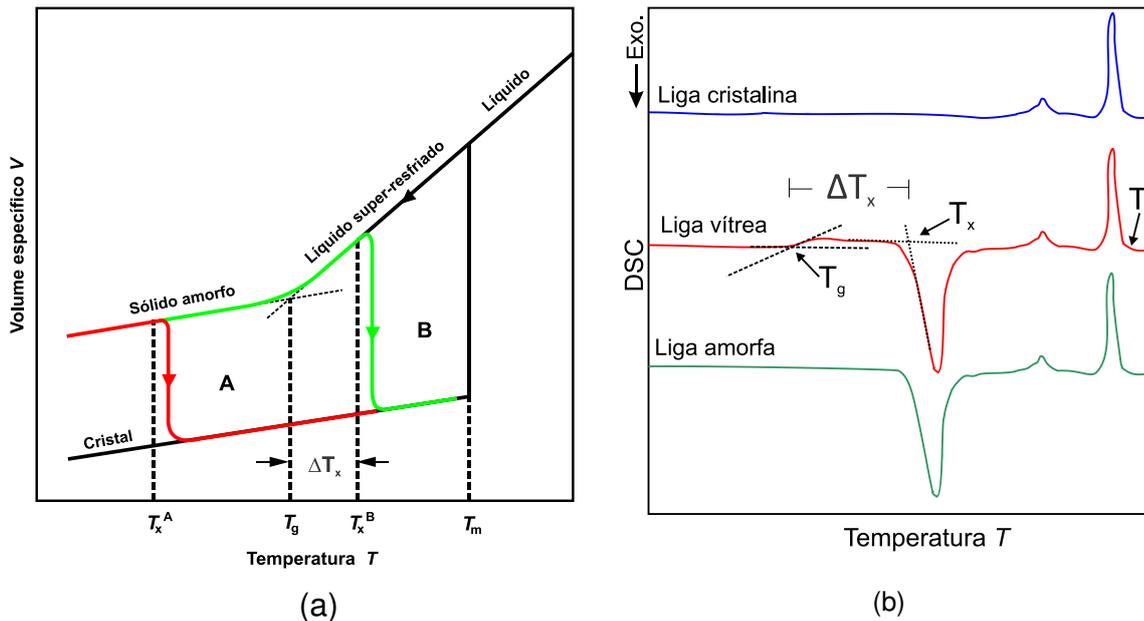


Figura 2.1 (a) Curva da variação do volume específico pela temperatura durante o resfriamento de um material cristalino e de um amorfo; (b) termograma exibindo a diferença de comportamento da curva para uma liga cristalina, vítrea e amorfa, e demonstrando os pontos de T_g e T_x .

O processamento para obtenção de metais com estrutura amorfa de grande volume não é trivial; nele são exigidos, basicamente, 3 requisitos: i) a acuidade quanto a composição química, pois dela depende a TFA; ii) minimização do caráter heterogêneo da nucleação, pois núcleos heterogêneos induzem mais facilmente a cristalização; iii) imposição de alta taxa de resfriamento em todas as partes (superficiais e internas) do metal fundido para a supressão da cristalização [16,9]. Referente ao requisito (i), a variação da TFA com a composição é muito grande, o que foi evidenciado pelo trabalho reportado por Chun Li Dai [20], onde foi demonstrado que as composições $\text{Cu}_{44.25}\text{Ag}_{14.75}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_6$ e $\text{Cu}_{44.25}\text{Ag}_{14.75}\text{Zr}_{36}\text{Ti}_5$, com apenas 1%at. de diferença nos elementos Zr e Ti, as máximas espessuras 100% amorfas obtidas para as amostras cilíndricas foram de 8 mm e 10 mm, respectivamente. O aparecimento de heterogeneidades devido à oxidação dos elementos de liga durante a fusão ou ainda a utilização de elementos de baixa pureza, como, por exemplo, óxidos, podem induzir a nucleação heterogênea, fazendo com que a taxa de resfriamento necessária para a supressão da cristalização seja mais elevada e, dessa forma, abaixando a TFA da liga.

2.2 Aspectos teóricos da formação de estruturas amorfas

Vários modelos físico-matemáticos que tentam descrever a capacidade das ligas em formar estruturas amorfas têm sido desenvolvidos. Os primeiros estudos da TFA eram de naturezas empíricas e gradualmente foi-se compreendendo os aspectos termodinâmicos e cinéticos dessa transformação estrutural, o que levou à confecção de ligas com taxas críticas de resfriamento da ordem de 100, 10, 1 K/s, e até menores [16,9]. Essas taxas de resfriamento lentas permitem a fabricação de ligas de grande volume. Segundo Inoue, estes modelos podem ser agrupados em três categorias distintas: termodinâmica, cinética e estrutural [21].

2.2.1 Abordagem termodinâmica

A força motriz para a solidificação convencional de ligas metálicas é a diferença da energia livre de Gibbs (ΔG) entre os estados líquido (G_L) e sólido cristalino (G_C); quanto menor esse valor, menor é a tendência à cristalização. Assim, a dificuldade de cristalização durante o resfriamento pode ser entendida por essa condição de diferença mínima entre a energia livre de Gibbs entre esses dois estados, sólido e líquido, ou seja: $\Delta G = G_C - G_L$. Da termodinâmica, sabe-se que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, onde ΔH e ΔS são, respectivamente, a variação de entalpia ($\Delta H = H_C - H_L$) e de entropia ($\Delta S = S_C - S_L$) entre os estados sólido e líquido, e, dessa forma, nota-se que a diminuição de ΔG é decorrente de um compromisso entre a diminuição de ΔH e/ou aumento de ΔS [22].

Durante o resfriamento, a redução de ΔH ocorre quando a interação das espécies químicas envolvidas na composição da liga é atrativa. Essa interação é descrita pela literatura através do “coeficiente de interação químico” (Ω) entre duas espécies químicas quaisquer [22]. O valor negativo e positivo de Ω representam, respectivamente, interação atrativa e repulsiva entre as espécies. Um valor negativo desse coeficiente entre os elementos reduz a energia interfacial entre o estado líquido e o sólido, o que conduz a uma redução do ΔH e, conseqüentemente, a um aumento da TFA da composição. Para se obter um

provável aumento na TFA é importante que o valor de Ω entre os elementos constituintes seja negativo, proporcionando um aumento na energia interfacial entre o estado líquido e sólido, o que conduz à redução do ΔH .

É possível estimar a magnitude de Ω entre dois elementos quaisquer A e B da composição da liga metálica pela observação do diagrama binário A-B [22]. No entanto, a atração entre os diferentes pares atômicos não pode ser muito alta, pois neste caso a tendência à formação de compostos intermetálicos é favorecida sobre a amorfização. Cabe salientar que o caráter atrativo da interação atômica é condição necessária, mas não suficiente, para a ocorrência de fases amorfas. Baseada nessa abordagem e em outros modelos da literatura, a **Figura 2.2** exibe um quadro resumo para a previsão da TFA (mostrado na figura como TFV – tendência para a formação de vidros) de ligas binárias [23,9,24]. Porém, pelo quadro resumo, quando o intermetálico tem elementos com interação não atrativa (parte da direita do quadro) leva à conclusão que é necessário ter elementos mutuamente atrativos, que é a parte esquerda do quadro.

No caso do ΔS , seu valor tende a diminuir com o aumento de componentes no sistema, pois a entropia é proporcional ao número de configurações possíveis (em escala microscópica) e, portanto, a diferença entre a entropia entre os estados sólido e líquido tende a diminuir. Isso é facilmente visualizado através da tradicional associação entropia ↔ desordem. Além disso, segundo o “princípio da confusão” [25], um número maior de componentes diminui a probabilidade de formação de núcleos devido à flutuações químicas locais, adicionando um fator de soma ($\Delta S_m > 0$) na energia livre de Gibbs, favorecendo a redução de ΔG .

2.2.2 Abordagem cinética

Além da abordagem termodinâmica, a transição do metal líquido em sólido amorfo também pode ser analisada do ponto de vista cinético. Uma forma simples de visualizar essa dependência cinética é através da temperatura de transição vítrea T_g , que depende da taxa de resfriamento.

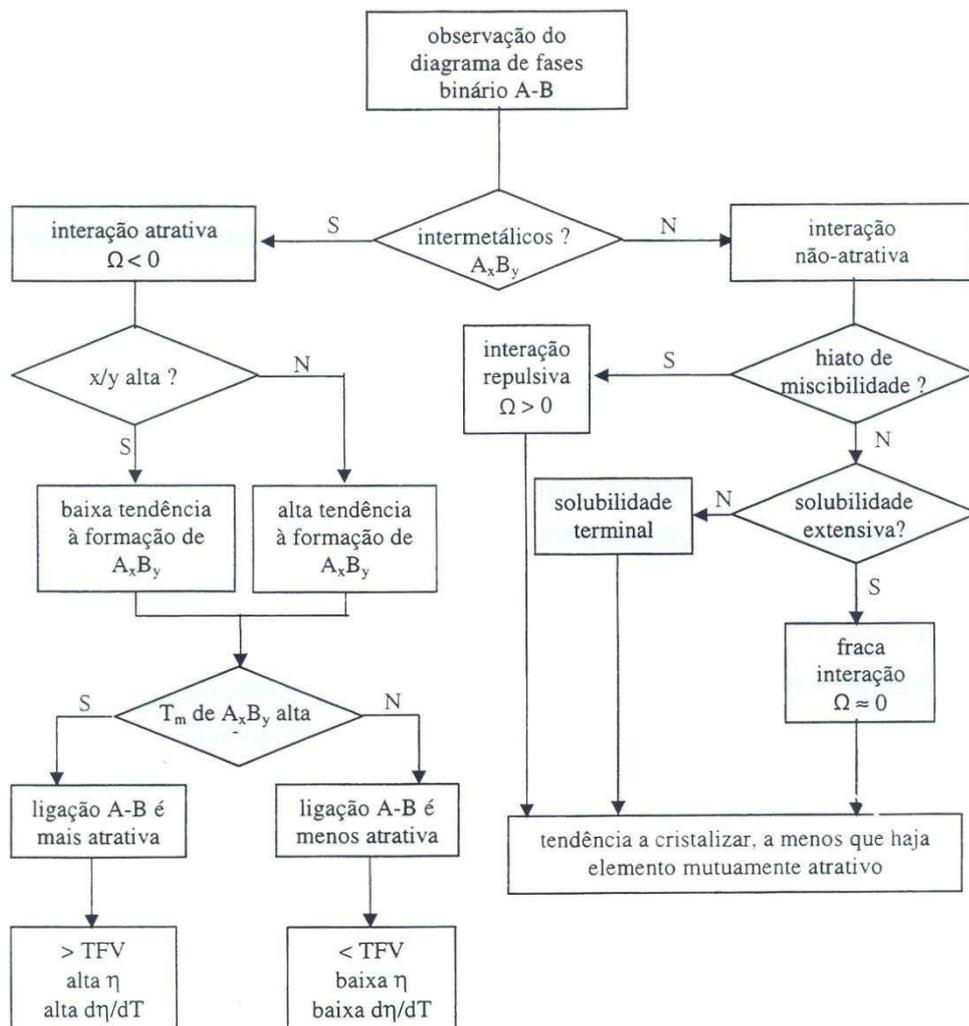


Figura 2.2 Quadro resumo do critério para a estimativa da magnitude e sinal de Ω entre dois elementos A e B de uma liga metálica multicomponente e sua influência com a TFA [23,9].

Segundo essa abordagem, a ausência de cristalização durante o resfriamento ocorreria para o caso de mobilidade atômica severamente restrita, ou seja, nessa etapa a viscosidade (η) tem uma influência significativa sobre a TFA da liga. Entre o estado líquido e o estado vítreo, a viscosidade do líquido atingiria um valor a partir do qual os átomos não mais conseguiriam se deslocar e formar núcleos (ou provocar crescimento de núcleos preexistentes), acarretando na amorfização da liga. Para que essa situação seja alcançada, a taxa de resfriamento deve ser elevada o suficiente e/ou a interação química (Ω) entre os elementos deve ser tal que dificulte a mobilidade das espécies

atômicas, o que conduziria à formação de *clusters* na fase líquida, ou pequenos grupos ordenados de átomos, que podem ser preservados durante o resfriamento e se tornam fundamentais para impedir o rearranjo atômico necessário à formação de fases cristalinas [24].

Em 1972, Uhlmann analisou essas variáveis através da teoria tradicional de solidificação de forma que evitasse a nucleação e crescimento de fases cristalinas [26]. Nesse trabalho foi descrito a taxa de nucleação homogênea I e a velocidade de crescimento (U) de uma fase cristalina esférica num líquido super-resfriado através das seguintes equações:

$$I = \frac{10^{30}}{\eta} \exp \left[\frac{-b\alpha^3\beta}{T_R(1 - T_R)^2} \right] \quad (\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}) \quad (2-1)$$

$$U = 10^2 \frac{f}{\eta} \left[1 - \exp \left(-\beta \frac{\Delta T_r}{T_r(T/T_m)} \right) \right] \quad (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (2-2)$$

Sendo que η é a viscosidade (Pa.s), T_R é a temperatura reduzida (T/T_m), ΔT_r é o super-resfriamento reduzido [$(T_m - T)/T_m$], b é um fator de forma que vale $16\pi/3$ para um núcleo esférico e f é a fração de sítios de núcleos na interface de crescimento. Os parâmetros adimensionais α e β são relacionados com a energia da interface sólido/líquido (σ), onde $\alpha = (N_0 \cdot V_a)^{1/3} \sigma / \Delta H_m$ e $\beta = \Delta S_m / R$, sendo N_0 o número de Avogrado, V_a o volume atômico e R a constante universal dos gases. Dentre esses parâmetros, os mais importantes para o estudo são η , α e β . Um aumento nesses três parâmetros causa uma redução em I e U , aumentando assim a capacidade em formar fase amorfa (considerando que η já é elevada). Para se conseguir um aumento em α e β deve-se diminuir ΔH e aumentar ΔS , respectivamente, implicando numa redução na energia livre de Gibbs, que, como já discutido, facilita a formação de fase amorfa.

2.2.3 Abordagem empírica e estrutural

A partir de investigação de numerosos dados experimentais e com base nas propriedades físicas de composições metálicas amorfizáveis, Inoue et al. propuseram algumas regras empíricas que buscam prever se um sistema metálico é susceptível à amorfização [9]. São três regras interpretativas dos resultados obtidos pelo grupo de Inoue, que são condições suficientes para explicar a amorfização de um grande número de ligas metálicas. Algumas das exceções são os sistemas Pd-Cu-Ni-P e Pd-Ni-P [9]. As regras empíricas são:

- sistemas multicomponentes constituídos de mais do que 3 componentes;
- diferença significativa de tamanho atômico, superior a aproximadamente 12% entre os três principais elementos constituintes;
- entalpia de mistura (ΔH_m) negativa entre os principais elementos constituintes.

Do ponto de vista estrutural, a combinação dessas regras proporciona uma grande compactação dos átomos no estado líquido, aumentando assim a energia interfacial sólido/líquido (σ). Essa interpretação tem explicação física baseada numa “otimização” do espaço ocupado pelos átomos em meio ao líquido, proporcionada por espécies químicas de tamanhos diferentes, o que é geralmente descrito pelo modelo “*dense random packing*”². A condição de ΔH_m negativo é associada à interação de pares atômicos, o que facilita a formação de *clusters* que se atraem [22]. A presença de um número grande de elementos químicos na composição favorece a formação de fases amorfas à medida que proporciona um número grande de configurações atômicas possíveis. Além disso, termodinamicamente, quanto mais componentes há no

² O modelo “*dense random packing*” foi uma das primeiras tentativas para descrever o arranjo atômico em metais amorfos, utilizando-se de esferas rígidas para representar os átomos da estrutura. No modelo, essas esferas rígidas são arranjadas de tal maneira que não contenha espaços internos, ou buracos, largos o suficientes para acomodar outras esferas presentes na estrutura [117]. Em geral, uma mistura de esferas de tamanhos diferentes produz uma estrutura mais eficiente (melhor empacotada, ou arranjada), sendo maior à medida que a disparidade no tamanho dos constituintes esféricos se tornar maior.

sistema, maior o valor associado à entropia de mistura do líquido (ΔS_m), o que causa um aumento no grau de “otimização espacial” (*dense random packing*) do líquido, favorecendo a diminuição da entalpia de fusão e aumento da energia de interface sólido/líquido [16].

2.3 Métodos de qualificação da TFA

Os métodos para qualificar a TFA de determinado material são fundamentados nas três abordagens teóricas apresentadas no Tópico 2.2, correlacionando a TFA de ligas metálicas com uma série de parâmetros característicos da liga. Tais métodos podem ser enquadrados em duas categorias: (i) critérios que buscam prever composições com alta TFA; e (ii) critérios que avaliam a TFA das ligas processadas. Os métodos, ou critérios, que pertencem a cada uma dessas categorias estão listados na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1 Métodos de quantificação da TFA.

Categoria (i)	Categoria (ii)
<i>Previsão da TFA</i>	<i>Avaliação da TFA</i>
- Fatores estruturais	- <i>Pin-pointing</i> (Método de
- Modelo de Miedema	Tentativa e Erro)
- Diagrama de equilíbrio	- Temperaturas características
- Eletronegatividade	
- Instabilidade topológica	

Abaixo será detalhado melhor cada um desses critérios e, por ser o foco desse trabalho de tese, o critério de instabilidade topológica e o de eletronegatividade serão tratados em tópicos separados.

2.3.1 Categoria (i): Previsão da TFA

- **Fatores estruturais:** Categoria que abrange as regras empíricas propostas por Inoue et al. [9] para obtenção de ligas com alta TFA (sistemas

multicomponentes, diferença de no mínimo 12% entre os raios atômicos dos constituintes e entalpia de mistura negativa), expostas no Tópico 2.2.3.

- **Diagrama de equilíbrio:** Categoria que engloba critérios baseados no cálculo dos diagramas de equilíbrio, onde é proposto que composições com alta TFA são as aquelas localizadas nos pontos de eutéticos profundos ou na sua vizinhança [27,7]. Esses pontos possuem baixas temperaturas *liquidus* em relação à temperatura de fusão dos componentes da liga ou as temperaturas de fusão dos compostos intermetálicos. Do ponto de vista termodinâmico, os eutéticos profundos apresentam maior facilidade para formar ligas amorfas devido à pequena diferença de energia livre entre sólido e líquido, ou seja, a força motriz para nucleação das fases cristalinas em equilíbrio é pequena. Deste modo, nas composições eutéticas o estado líquido é favorecido energeticamente.

Dentro dessa categoria se encaixa outro método que envolve técnicas de cálculos termodinâmicos CALPHAD, realizados através da extrapolação das curvas de formação das fases cristalinas em equilíbrio para fases metaestáveis. Para a realização de tais cálculos é necessário um banco de dados de natureza termodinâmica das fases e, de maneira geral, tal metodologia é complexa.

- **Modelo de Miedema:** Modelo com enfoque termodinâmico, baseado no modelo de Miedema para calcular a entalpia de mistura, que tem servido de suporte para diversos novos indicadores reportados [28,29]. Devido ao fato do banco de dados do Modelo de Miedema ser muito completo e a maioria dos parâmetros empíricos para o cálculo da entalpia de mistura entre dois ou três elementos poderem ser encontrados, esse modelo se mostra conveniente para a estimativa quantitativa da TFA. Os critérios dessa categoria são, em sua maioria, baseados no princípio que as composições com a menor ΔH_m (ou de ΔG) no estado amorfo serão as com maior TFA. Exemplos desse modelo estão listados na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2 Critérios baseados no modelo de Miedema.

Critério	Fórmula	Valor ideal	Descrição	Ano	Ref.
γ^*	$\frac{\Delta H^{\text{amf}}}{\Delta H^{\text{amf}} - \Delta H^{\text{int}}}$	∞	Critério termodinâmico que relaciona as entalpias de todas as fases durante a solidificação, incluindo a fase amorfa. Foi desenvolvido com base nos resultados do sistema Ni-Nb, mas é utilizado na literatura para diversas outras ligas.	2006	[30]
γ'	$\frac{\Delta H^{\text{liq}} \cdot \Delta H^{\text{amf}}}{(\Delta H^{\text{int}})^2}$	∞	Modelo termodinâmico que leva em conta a estabilidade do líquido e do cristal e a competição das fases cristalinas e amorfas de sistemas binárias. Os autores mostraram que o critério se correlaciona melhor com a TFA do que o critério γ^* , considerando os sistemas Cu-Hf, Ni-Nb, Cu-Zr, Ca-Al e Pd-Si.	2009	[31]

ΔH^{amf} , ΔH^{liq} e ΔH^{int} são as entalpias de formação de fase amorfa, do líquido e dos compostos intermetálicos, respectivamente.

Baseados nesses critérios de previsão da TFA, de modo geral, as etapas utilizadas no desenvolvimento de materiais amorfos de grande volume (MAGV) podem ser sequenciadas da seguinte forma: a) entalpia de mistura negativa; b) diferenças de raios atômicos; c) composições eutéticas; d) ligas multicomponentes; e) diagramas de fases; e f) critério lambda.

2.3.2 Categoria (ii): Avaliação da TFA

- **Pin-pointing (Tentativa e Erro):** Método que se baseia na observação experimental da TFA das composições quando submetidas a diversas taxas de resfriamento, por meio da caracterização estrutural das amostras, tipicamente feito com o uso de microscopia, raios X e análises térmicas; no entanto, esse método demanda muito trabalho experimental [32].

- **Temperaturas características:** Categoria onde são enquadrados os critérios que visam avaliar a TFA de ligas já processadas, sendo critérios baseados em temperaturas características que geralmente envolvem temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura *liquidus* (T_l) e temperatura de cristalização (T_x). Essa categoria abrange vários critérios que se correlacionam

com a taxa crítica de resfriamento (R_c) numa tentativa de validar a sua capacidade de qualificar a TFA. A **Tabela 2.3** apresenta em ordem cronológica os critérios desenvolvidos dentro desta categoria.

Tabela 2.3 Resumo, em ordem cronológica, dos critérios propostos para avaliar a TFA de ligas metálicas e seus valores na situação ideal ($T_g = T_x = T_l$).

	Fórmula	Valor ideal	Descrição	Ano	Ref.
T_{rg}	$\frac{T_g^*}{T_l}, \frac{T_g^{**}}{T_m}$	1,0	Denominado de 'temperatura de transição vítrea reduzida', é baseado na cinética de nucleação e na viscosidade do material. Esse critério, no entanto, considera apenas as condições em que um vidro é formado e não aborda a estabilidade do amorfo que se formou. Quando o valor for maior que 2/3, a cristalização homogênea será suprimida devido à cinética lenta de cristalização. No entanto, observações experimentais indicam que esse critério falha ao predizer a TFA em muitos casos [33]. Muitas referências utilizam a segunda fórmula (**), mas de acordo com Lu et al. [34], a melhor correlação com a TFA é através da primeira relação (*).	*1969 **2000	* [7] ** [34]
K_{gl}	$(T_x - T_l)/(T_m - T_x)$	1,0	Fórmula semi-empírica que considera que a estabilidade do vidro é diretamente proporcional à TFA, conclusão feita através da análise de dados experimentais das ligas $CdAs_2$ e As_2Te_3	1972	[35]
ΔT_x	$T_x - T_g$	∞	Denominado de 'Intervalo de líquido super-resfriado', este é um indicativo da resistência à devitrificação de um vidro quando aquecido acima da T_g . Quanto mais amplo, maior é a estabilidade do estado vítreo e maior a resistência à cristalização.	1993	[8]
γ	$\frac{T_x}{T_g + T_l}$	0,5	Utilizando pontos de vista físico, cinético e metalúrgico, foi proposta a combinação dos critérios T_{rg} e ΔT_x , ou seja, a facilidade na formação e a estabilidade térmica da estrutura amorfa. Foram utilizados sistemas a base de Mg, Zr, La, Pd, Nd, Ti e Cu.	2002	[36]
σ	$\Delta T^* \cdot P'$	-	Critério empírico que leva em consideração a estabilidade termodinâmica relativa e a configuração atômica da fase líquida,	2005	[37]

			enquanto que os outros parâmetros levam em consideração o efeito de temperaturas características do aquecimento. Combina o efeito da temperatura de fusão em pontos eutéticos (ΔT^*) e o efeito de dessaranjo atômico entre os elementos constituintes (P').		
δ	$\frac{T_x}{(T_l - T_g)}$	∞	Derivado da teoria clássica de nucleação, crescimento e cinética de transformação de fases. Boa correlação com ligas a base de Cu, Ti, Mg, Ca.	2006	[38]
φ	$T_{rg} \left(\frac{\Delta T_x}{T_g} \right)^{0,143}$	0,0	Ajuste matemático baseado nos conceitos de "fragilidade" e na teoria de nucleação, correlacionado com R_c .	2007	[33]
γ_m	$\frac{(2T_x - T_g)}{T_l}$	1,0	Combina os efeitos da estabilidade da fase líquida e a resistência a cristalização. Apresentou melhor correlação com R_c do que o critério γ , para as mesmas ligas analisadas. Foram utilizados sistemas a base de Mg, Zr, La, Pd, Nd, Ti e Cu.	2007	[39]
α	$\frac{T_x}{T_l}$	1,0	Considerando o fato de que T_l pode ser uma medida de estabilidade do líquido e, conseqüentemente, a facilidade para a formação de amorfo, e que T_x é uma medida da estabilidade térmica do vidro, pode-se usar a proporção de T_x e T_l como uma medida da GFA.	2008	[40]
β	$\frac{T_x}{T_g} + \frac{T_g}{T_l}$	2,0	Mesmo princípio utilizado em α , sendo a soma da tendência de formação de amorfo durante o resfriamento e da estabilidade térmica do amorfo.	2008	[40]
β_m	$\frac{T_x T_g}{(T_l - T_x)^2}$	∞	Derivado da teoria clássica de nucleação e crescimento. Boa correlação com ligas a base de Fe, Cu, Mg e Ti. Foi bastante citado na literatura, mas com quase nenhum uso direto do critério em ligas processadas.	2008	[41]
θ	$\frac{T_x + T_g}{T_l} \left[\frac{T_x - T_g}{T_l} \right]^\alpha$	0,0	Ajuste matemático baseado na teoria clássica de nucleação e crescimento de fases e regressões logaritmas entre R_c e dados experimentais.	2009	[42]
ω	$\frac{T_g}{T_x} - \frac{2T_g}{(T_g + T_l)}$ TFA $\propto \frac{1}{\omega}$	0,0	Baseado na resistência a cristalização da fase amorfa e na estabilidade do líquido super-resfriado. Foi demonstrado a sua confiabilidade perante os outros critérios,	2009	[43]

			até aqui citados, para ligas a base de Cu, Ca, Mg, Pd, Ti, Pr, Y, Co, Au, Hf, Zr, Fe, Gd e Ni.		
Q	$Q = \frac{T_g + T_x}{T_l} \left(\frac{\Delta E}{\Delta H} \right)$	2,0	Considera a estabilidade da fase líquida, a resistência à cristalização e a entalpia de transição vítrea. Melhor correlacionado com o diâmetro máximo que os critérios T_{rg} e ΔT_x para as ligas analisadas pelos autores (ligas a base de Mg, Ti, Zr, Ca, Cu e Pd).	2010	[44]

T_g : Temperatura de transição vítrea; T_x : Temperatura de cristalização; T_l : Temperatura *liquidus*; T_m : Temperatura de fusão. são as entalpias de formação de fase amorfa, do líquido e dos compostos intermetálicos, respectivamente.

Os critérios apresentados na **Tabela 2.3** foram desenvolvidos numa tentativa de se obter menos discrepâncias nas análises da TFA do que era obtido nos três primeiros critérios mencionados: T_{rg} , ΔT_x e γ . No entanto, esses novos critérios, mesmo obtendo uma melhor correlação com R_C e com a espessura máxima amorfa, ainda são menos utilizados pelos pesquisadores da área do que os três primeiros critérios citados³. Um dos argumentos para a não utilização desses novos critérios é que esses são aproximações matemáticas e não são confiáveis sob o ponto de vista físico [45].

2.3.3 Critério baseado na Eletronegatividade ($\overline{\Delta e}$)

Considerando que a força de ligação entre os átomos de uma liga metálica no estado líquido muda com a composição, as composições mais favoráveis para a formação de amorfos são aquelas onde os “líquidos estão fortemente ligados”; caso contrário, a organização atômica é mais difícil durante o resfriamento e, assim, o sistema se cristaliza ou, quando este não é possível, se obtém uma estrutura amorfa.

Esses *clusters*, ou agregados de átomos, fortemente ligados no estado líquido são formados por arranjos empacotados de átomos com alta afinidade química e, portanto, condicionados pela diferença de eletronegatividade entre

³ Baseado no banco de dados da *Web of Science*.

os constituintes. Dessa forma, a TFA da liga é influenciada também pela diferença de eletronegatividade, o que é evidenciado no trabalho de Fang et al., onde foi apresentado que a diferença entre a eletronegatividade dos elementos constituintes de uma liga é diretamente relacionada com a sua entalpia de formação (ΔH) [46] e com o seu intervalo de líquido super-resfriado (ΔT_x) [47]. Sendo bem conhecido que uma entalpia de formação bastante negativa entre os principais elementos constituintes de uma liga é importante para a formação de estrutura amorfa, como foi primeiramente postulado pela clássica regra empírica proposta por Inoue (Tópico 2.2.3), então é razoável assumir que quanto mais negativa for a entalpia de formação entre os principais elementos constituintes de uma liga, maior será a TFA dessa liga.

Para o cálculo desse fator de eletronegatividade, Oliveira et al. [13] baseou-se no empacotamento aleatório dos vizinhos em torno de um átomo central, assumindo que a vizinhança seja dependente da “concentração dos átomos na superfície (S)” em vez de uma simples fração atômica. A concentração superficial de átomos é definida pelo modelo de Miedema para o cálculo da parte química da entalpia de formação de uma solução sólida diluída [10]. Dessa forma, as concentrações superficiais são usadas para ponderar as diferenças de eletronegatividade entre o átomo central e seus vizinhos. Finalmente, a média total é ponderada pela fração atômica de cada elemento na liga, levando à seguinte equação:

$$\overline{\Delta e} = \sum \chi_i \sum S_j |e_i - e_j| \quad (2-3)$$

onde $\overline{\Delta e}$ é a diferença média de eletronegatividade, χ_i é a fração atômica de cada elemento, e_i é a eletronegatividade de Pauling do átomo central, e_j é a eletronegatividade de cada vizinho e S_j é a concentração atômica do átomo j na superfície do átomo central i , sendo definido pelo modelo de Miedema da seguinte forma [10]:

$$S_j = \frac{\chi_j (V_{m_j})^{2/3}}{\sum \chi_j (V_{m_j})^{2/3}} \quad (2-4)$$

onde χ_j é a fração atômica de cada elemento na liga e V_{m_j} é o volume molar, onde o numerador é relativo ao átomo central.

2.3.4 Critério de Instabilidade Topológica Lambda (λ)

O grupo de pesquisa do “DEMa-UFSCar”, em parceria com o grupo de “Solidificação do SMM/EESC-USP”, tem desenvolvido critérios e proposto o uso combinado desses critérios para o desenvolvimento de novas ligas com alta TFA, publicados numa série de trabalhos [15,13,48,49,50,51] que poderiam ser enquadrados na “categoria estrutural” e no “modelo de Miedema”. Em 2005, na primeira publicação dessa série, foi apresentado que o cálculo de um parâmetro denominado de *lambda* poderia prever o modo de cristalização da estrutura amorfa da composição de ligas Al–MT–TR (MT: metal de transição; TR: terras-raras) [52].

Essa proposta foi baseada no trabalho de Egami e Waseda [12], que propõe uma análise da deformação microscópica local induzida pela incorporação de um átomo de soluto de diferente tamanho daquele da matriz. Segundo este modelo, a amorfização ocorre quando a deformação atômica local gerada pela diferença dos raios atômicos alcança um nível crítico conduzindo para uma instabilidade topológica da rede cristalina mudando (incremento ou decremento) o número de coordenação. Esta transformação topológica pode aumentar a densidade do material e relaxar as tensões internas significativamente e, desta forma, ao se alcançar um nível crítico de soluto, a formação de estrutura amorfa é favorecida. Egami e Waseda correlacionaram a mínima concentração de soluto para formação de amorfos com a diferença do tamanho entre os átomos da matriz (solvente) e do soluto em ligas binárias através da seguinte relação:

$$C_{min} = \frac{0,1}{|R_B/R_A|^3 - 1} \quad (2-5)$$

onde, C_{min} é a mínima concentração de soluto B em um solvente A e R_A e R_B são os raios atômicos da matriz e do soluto, respectivamente. Essa equação mostra que a concentração crítica de soluto, para formação de estrutura amorfa, diminui com o aumento da diferença entre raios atômicos.

O modelo de Egami e Waseda embora funcione de maneira adequada para sistemas binários e alguns sistemas multicomponentes formadores de vidros metálicos, não se ajusta aos materiais amorfos de grande volume (MAGV), o que pode ser devido à limitação do modelo, que só considera a instabilidade topológica da rede cristalina como sendo derivada da inserção de átomos de soluto de forma substitucional e desconsidera a inserção intersticial destes átomos. Em 2003, Miracle e Senkov consideraram a deformação da rede cristalina da matriz devido ao elemento de soluto ocupando sítios intersticiais e substitucionais e propuseram uma expressão da mínima concentração de soluto para desestabilizar a rede cristalina de uma liga binária [53]. Essa expressão é uma forma mais completa e complexa daquela proposta por Egami e Waseda.

Em 2005, uma importante extensão a este modelo proposto por Egami e Waseda foi elaborada por Sá Lisboa et al. (grupo do DEMA-UFSCar) [52], estendendo o modelo para sistemas multicomponentes de ligas de Al de composição genérica $AlB_{cB}C_{cC}D_{cD}...Z_{cZ}$, onde B a Z representam diferentes elementos de soluto de metais de transição e/ou terra raras, com fração atômica χ_i e raio atômico r_i [Eq. (2-6)], e correlacionando, quantitativamente, a composição química com o comportamento térmico durante cristalização termicamente induzida de ligas amorfas à base de Al. Essa extensão foi denominada de “critério λ ”. Nesse trabalho, uma surpreendente distribuição seletiva em torno da linha $\lambda^{0,1}$, como se observa na **Figura 2.3**, foi obtida de forma que ligas reportadas como tendo cristalização vítrea e formação de fase primária (ou de fase primária e compostos intermetálicos, no primeiro estágio de cristalização) estão localizadas acima da linha ($\lambda > 0,1$), enquanto que aquelas reportadas como tendo nanocristalização (cristalização cujo

termograma de aquecimento da estrutura amorfa não apresenta a ocorrência da temperatura de transição vítrea (T_g) e o produto de cristalização é, no primeiro estágio, somente fase primária em dimensões nanométricas) estão localizadas abaixo da linha ($\lambda < 0,1$). As ligas reportadas como tendo comportamento misto (nanovítreo), isto é, com cristalização de fase primária no primeiro estágio de cristalização e com apresentação de T_g , estão localizados em torno da linha com $\lambda = 0,1$. Essa distribuição seletiva foi observada para as mais de 42 diferentes ligas do sistema ternário Al-MT-TR envolvendo mais de 200 diferentes composições reportadas na literatura. Isso confirma a possibilidade de extensão do cálculo de λ [Eq. (2-5)] para sistemas multicomponentes e, também, a validade da correlação entre λ e o comportamento na cristalização.

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z \chi_i \left| \left(\frac{r_i}{r_{Al}} \right)^3 - 1 \right| \quad (2-6)$$

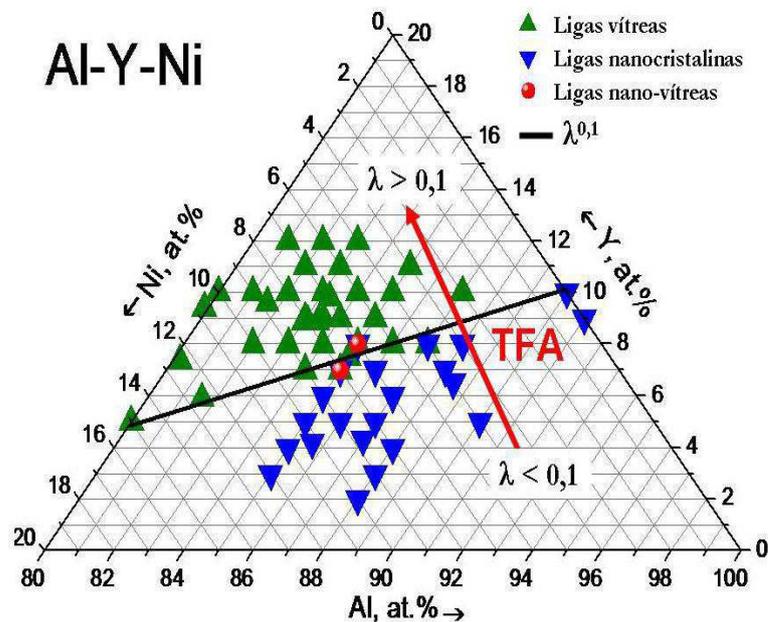


Figura 2.3 Sistema ternário Zr-Cu-Al mostrando as regiões com $\lambda < 0,1$ para as fases cristalinas. A área em cinza com $\lambda > 0,1$ sugere composições que satisfazem o critério de instabilidade topológica para formação de amorfos [48].

Posteriormente, uma observação cuidadosa dos dados levou à constatação de que as composições que mais facilmente formam estrutura amorfa, isto é, aquelas que exigem menores taxas de resfriamento para suprimir a formação dos cristais, são: i) nano-vítreatos, para as composições próximas às soluções sólidas de todos os elementos envolvidos, com composições com $\lambda \approx 0,1$; ii) os vítreatos, para as composições na vizinhança dos compostos intermetálicos e longe da solução sólida, com composições com $\lambda > 0,1$. Essa observação levou recentemente Kiminami et al. a proporem uma extensão do modelo [50]. Deste modo, além de ser utilizado para previsão do comportamento frente à cristalização por aquecimento, o modelo serviria como ferramenta para procura de composições que mais facilmente formariam uma estrutura amorfa. Nesse novo trabalho foi proposto que as melhores composições para a formação de estrutura amorfa estariam nas regiões onde $\lambda > 0,1$, considerando todas as fases cristalinas estáveis possíveis de serem formadas; no caso específico de composições perto de soluções sólidas, a facilidade de formação da estrutura amorfa estaria nas ligas com $\lambda = 0,1$. Assim, os autores propõem que as composições com $\lambda = 0,1$ sejam calculadas para todas as fases cristalinas possíveis e, para isso, foi proposto o uso do volume molar em vez de raio atômico nas equações dadas, conforme é expresso na Eq. (2-7). Dessa forma, é assumido agora que o composto intermetálico é o solvente a ser desestabilizado com a inserção de átomos individuais de soluto. Essa proposição foi resultado de uma série de análises e simulações de centenas de dados da literatura em comparação com a equação original usada em ligas de Al.

$$\lambda_{\min} = \sum \chi_i \left| \frac{V_{m_i}}{V_{m_j}} - 1 \right| \quad (2-7)$$

A aplicação do critério λ aos compostos intermetálicos determina regiões topologicamente instáveis, adequadas para formar estrutura amorfa, e outras onde o sistema é topologicamente estável e uma estrutura cristalina será sempre formada. A **Figura 2.4** mostra, em cinza, as regiões com $\lambda > 0,1$ para o sistema Cu-Zr-Al [50].

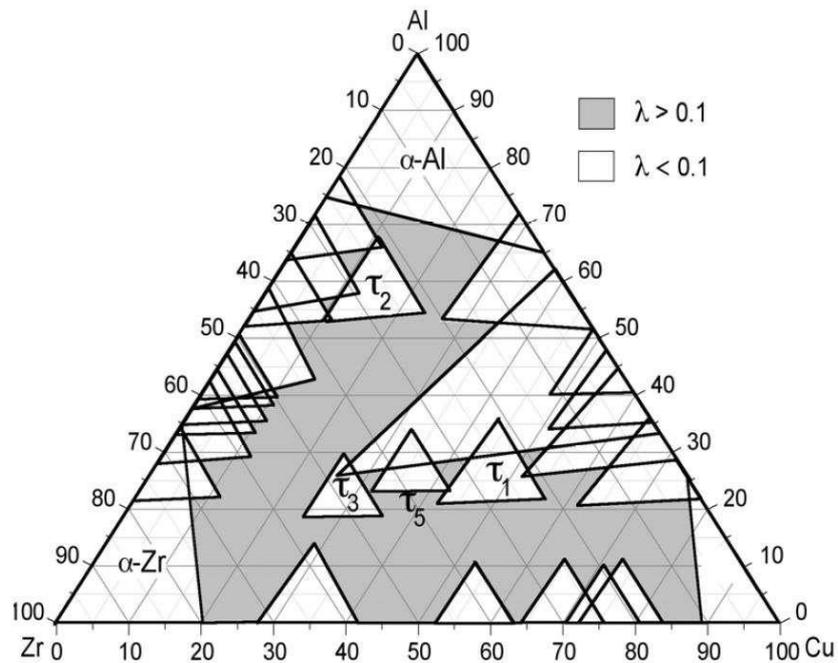


Figura 2.4 Sistema ternário Zr-Cu-Al mostrando as regiões com $\lambda < 0.1$ para as fases cristalinas. A área em cinza com $\lambda > 0.1$ sugere composições que satisfazem o critério de instabilidade topológica para formação de amorfos [50].

Através dessas relações, foi proposta a construção de gráficos de *lambda mínimo* para os sistemas de interesse. Nesses gráficos, os picos representam as composições onde a instabilidade topológica alcança o máximo local dentre as fases estáveis da região, representando, então, as composições com as melhores TFA. Entretanto o critério não é o único fator contribuindo para a formação de estrutura amorfa e, assim, com o objetivo de refinar a ferramenta, outro critério foi levado em conta: a diferença média de eletronegatividade na liga ($\overline{\Delta e}$, Tópico 2.3.3).

Assumindo o efeito sinérgico dos dois fatores, instabilidade topológica e eletronegatividade, foi proposta a elaboração de um gráfico contemplando esses fatores. Uma vez que a expressão matemática correta que leve em conta tal sinergia não é conhecida, foi assumida a relação mais simples, sendo o gráfico uma multiplicação desses dois critérios [13].

A **Figura 2.5** apresenta uma aplicação dos dois critérios combinados para o sistema Zr-Cu. A figura mostra a concordância desses resultados com

os reportados pela literatura, indicando que as composições com as melhores TFA são coincidentes com os picos do gráfico obtido [15]. Concordância entre os cálculos e os resultados reportados na literatura foi também apresentada para o sistema Ti-Ni [49]. Dessa forma, a combinação desses critérios (Lambda mínimo e a diferença de eletronegatividade) se apresenta como uma ferramenta poderosa e simples para prever a TFA de ligas.

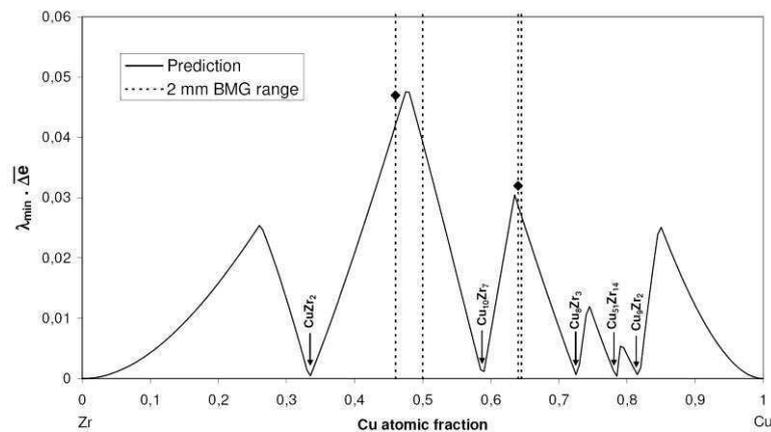


Figura 2.5 Variação do lambda mínimo pelo Δe no diagrama Zr-Cu. As linhas verticais pontilhada indicam as faixas composicionais dos dados experimentais reportados na literatura como tendo alta TFA. Os símbolos em losango cheios indicam composições reportados por cálculos baseados em termodinâmica e cinética (curvas TTT) como mais altas TFA [54].

2.3.5 Critério baseado na entalpia de mistura (Δh)

No Tópico 2.3.3 foi posto a relação entre ΔH e Δe [46] e uma forma de cálculo para Δe , contudo, num outro trabalho realizado por Oliveira [14], em 2010, foi apresentado que se levando em conta outros parâmetros utilizados no modelo de Miedema para o cálculo de ΔH , ao invés de Δe , é possível aumentar a correlação entre o critério e a taxa crítica de resfriamento (R_C).

Pelo modelo de Miedema, a entalpia é proporcional a três parâmetros: V (volume molar); ϕ (função trabalho); e n_{ws} (densidade eletrônica); sendo definida da seguinte forma:

$$\Delta H \propto (-a(\Delta\phi)^2 + b(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 + R) \quad (2-8)$$

Onde a, b e R são constantes empíricas. Oliveira, buscando simplificar o modelo, propôs o seguinte parâmetro termodinâmico:

$$\Delta h = (\Delta\phi)^2 - k(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 \quad (2-9)$$

Sendo k uma constante determinada de acordo com a correlação entre Δh e a taxa crítica de resfriamento (R_c). As diferenças da função trabalho e da densidade eletrônica seguem o mesmo princípio de média já apresentado para Δe [Eq. (2-3)], ou seja:

$$\Delta\phi = \sum \chi_i \left(\sum C_{sj} |\phi_i - \phi_j| \right) \quad (2-10)$$

e,

$$\Delta n_{ws}^{1/3} = \sum \chi_i \left(\sum C_{sj} |n_i^{1/3} - n_j^{1/3}| \right) \quad (2-11)$$

onde os valores de ϕ e n_{ws} podem ser encontrados em tabelas na referência [10].

Oliveira analisou a correlação existente entre as duas formas de cálculo do critério e a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas em 31 sistemas diferentes. Dos resultados, Oliveira afirmou que uma correlação maior é obtida com uma simples soma de λ_{min} com a raiz quadrada de Δh , ou seja, $[\lambda_{min} + (\Delta h)^2]$, como pode ser notado nos gráficos de correlação apresentados na **Figura 2.6** e na **Figura 2.7**.

A partir de uma regressão linear, Oliveira estabeleceu uma equação que representa o novo critério pra a TFA:

$$\log(R_c) = 10,081 - 18,116(\lambda_{min} + \Delta h^{1/2}) \quad (2-12)$$

Pela equação dada, nota-se que quando o termo que contém os parâmetros λ_{min} e Δh se iguala a zero, como, por exemplo, para um único

elemento, a taxa crítica de resfriamento fica em torno de 10^{10} K/s, o que concorda com as taxas críticas previstas para metais puros, como, por exemplo, o níquel (3×10^{10} K/s) [14].

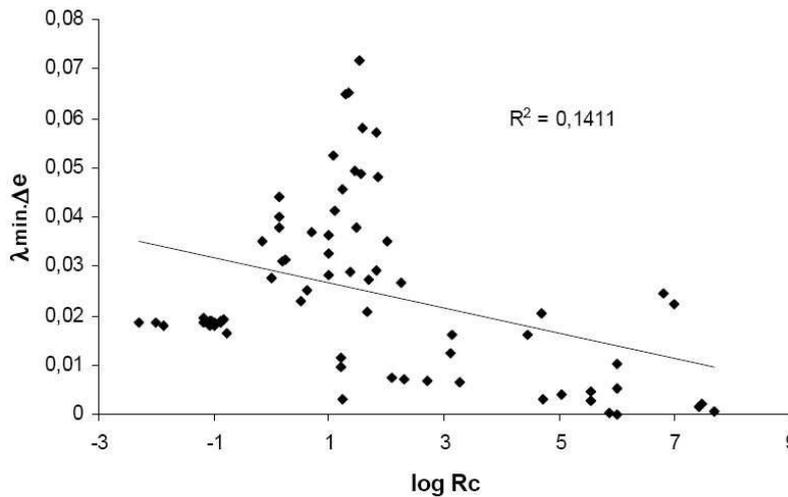


Figura 2.6 Gráfico do critério $\lambda_{\min} \cdot \Delta e$ contra a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes [14].

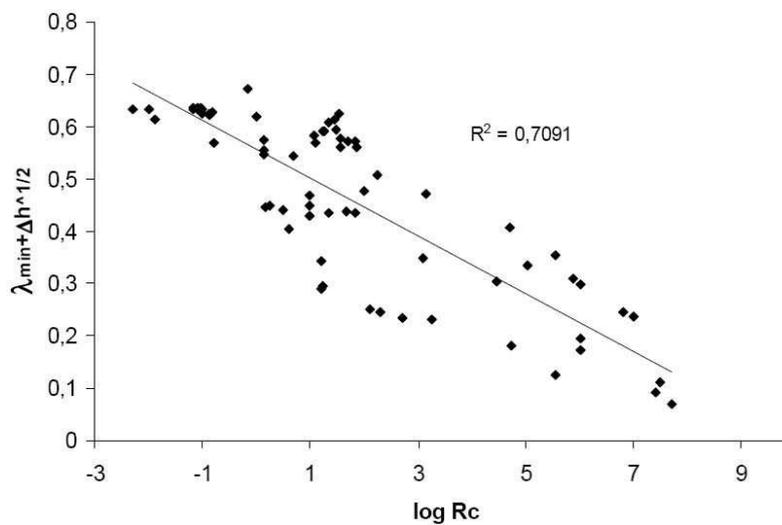


Figura 2.7 Gráfico do critério proposto por Oliveira [$\lambda_{\min} + (\Delta h)^2$] contra a taxa crítica de resfriamento (R_c) para 69 ligas de 31 sistemas diferentes [14].

2.4 Ligas com estrutura amorfa a base de TITÂNIO

O titânio é um dos mais importantes metais não ferrosos e tem recebido cada vez mais importância. Nos últimos anos vários sistemas têm sido desenvolvidos a base de titânio, mostrando propriedades únicas, associadas

com a estrutura atômica, como, por exemplo, alta resistência a corrosão e baixa densidade.

Metais amorfos a base de titânio têm sido produzidos já em 1968 [55], mas, nessa época, por conta da baixa TFA e exigindo altíssimas taxas de resfriamento, não foi dada a atenção que tem sido dada nos dias atuais. Contudo, uma variedade de ligas amorfas a base de titânio contendo outros metais e/ou metalóides têm sido produzidos e com melhorias de propriedades térmicas, mecânicas e elétricas. Os sistemas de ligas dessa, que podemos denominar “primeira fase do desenvolvimento de ligas de Ti amorfos” foram, por exemplo, Ti-Ni-Si, Ti-Si, Ti-Be, Ti-Be-Si, Ti-Zr-Be, Ti-(Fe, Co, Ni)-B, Ti-Cu-Ni e Ti-Cu-Ni-Al.

Enquanto ligas convencionais comerciais a base de titânio apresentam máxima resistência a tração em torno de 1000 MPa e deformação plástica de 10 a 15% antes da fratura, as ligas amorfas apresentam resistência a tração de até 1800 MPa, como no caso da liga ternária $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ [9], na qual foi obtido 1 mm máximo de diâmetro, onde foi utilizado as técnicas de consolidação de pós, fundição em molde de cobre resfriado com água e a fundição sob pressão e sucção.

O que podemos denominar de “segunda fases do desenvolvimento de ligas de Ti amorfos” teve início com o trabalho de Zhang e Inoue [56], em 1998, onde desenvolveram a liga $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{23}Sn_7$ com altíssima capacidade de formação de estrutura amorfa, possibilitando a produção de amostra cilíndrica totalmente amorfa com 5 mm de diâmetro e apresentando alta resistência à tração (2200 MPa). A partir desses resultados, com a possibilidade de produção de ligas amorfas de grande volume, as ligas de titânio amorfas deixaram de ser apenas interesse de curiosidade científica, para se tornar materiais de grande interesse comercial com as perspectivas de serem aplicáveis industrialmente. A densidade das ligas de Ti relativamente baixas implica em uma maior razão resistência mecânica/densidade comparadas às ligas amorfas a base de Fe e/ou de Zr; podendo ainda ser considerado a alta resistência à corrosão do Ti e suas ligas em temperatura ambiente. Em 2009 foi reportada a influência de taxas diferentes de resfriamento sobre algumas

características físicas dessas ligas de Ti, como a densidade, a constante elástica e a energia de fratura, refletindo as mudanças na densidade de defeitos e no volume livre que acompanha o resfriamento [57]. Quanto maior a taxa de resfriamento menor a densidade atômica para uma mesma composição [57].

Em 2001, Zhang e Inoue [58] reportaram o desenvolvimento da liga amorfa $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}B_1Si_2Sn_3$ com um intervalo de temperatura de líquido super-resfriado (ΔT_x) de 74K, que expressa a alta estabilidade da fase amorfa. Os lingotes de liga foram preparados no forno a arco através da mistura dos metais puros, com uma atenção especial para o Be e Si, em uma atmosfera de Ar. Com essa composição os autores conseguiram a produção de uma barra cilíndrica com diâmetro de 1 mm com estrutura totalmente amorfa através de fundição por injeção em atmosfera de Ar, com resistência mecânica a fratura de 2100 MPa. A alta capacidade de formação de estrutura amorfa dessa composição é atribuída à adição de B, Si e Sn, que faz com que a composição final atenda às três regras empíricas para alcançar alta TFA, conforme proposto por Inoue [17].

Ainda em 2001, Kim e colaboradores [59] conseguiram aumentar a região de líquido super-resfriado baseado em considerações da interação pseudo-eutética entre os compostos TiNi e TiCu desenvolvendo a liga $Ti_{50}Cu_{32}Ni_{15}Sn_3$ com ΔT_x de 73K; também tiveram, com a liga $Ti_{50}Cu_{25}Ni_{15}Sn_3Be_7$, sucesso na produção de uma barra da liga com diâmetro de 3 mm com estrutura totalmente amorfa através de fundição por injeção em atmosfera de Ar. Contudo, ao analisar tanto a fita produzida como a barra foi encontrada uma concentração em cerca 3000-3500 ppm de oxigênio, prejudicial à formação de estrutura amorfa.

Em 2004, Kim et al. [60] reportaram várias ligas do sistema Ti–Cu–Ni–Sn–Be–Zr preparadas em forno a arco utilizando metais de alta pureza Ti (99,9%), Cu (99,9%), Ni (99,9%), Sn (99,9%), Cu–Be e Zr (99,9%) sob uma atmosfera de Ar. A concentração de oxigênio obtida, logo após o processamento, foi de 2000 ppm. Fitas foram produzidas através do *melt-spinning*, obtendo uma espessura de aproximadamente 30 μm e 2 mm de

largura. Porções apropriadas de cada liga foram fundidas e injetadas através de um orifício em moldes de cobre, com cavidades cilíndricas de 2 a 8 mm de diâmetro, obtendo barras cilíndricas amorfas de diâmetros de 2, 5 e 8 mm das ligas $Ti_{50}Cu_{25}Ni_{15}Sn_3Be_7$, $Ti_{45}Cu_{25}Ni_{15}Sn_3Be_7Zr_5$ e $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$, respectivamente. Em 2005, Guoa e colaboradores analisaram o efeito da substituição de Ni por Cu na liga $Ti_{40}Zr_{25}Ni_{15}Be_{20}$, obtida pelo mesmo processo de fabricação utilizado por Kim et al. e obtiveram estrutura amorfa num diâmetro de 14 mm para a estequiometria $Ti_{40}Zr_{25}Ni_3Cu_{12}Be_{20}$, com um intervalo de líquido super-resfriado de 42 K [61]. Em outro trabalho, desenvolvido por Huang [62], foi determinado a taxa crítica de resfriamento das ligas multicomponentes desse sistema, sendo tão baixa quanto 2,3 K/s, concretizando sua alta TFA.

Ainda em 2005, Sheng [63] reuniu dados da literatura referente a essas ligas do sistema Ti-Cu-Ni com adições de Sn, Be e Zr, e correlacionou as seções máximas amorfas com os seguintes parâmetros que buscam quantificar a TFA: ΔT_x , T_{rg} , γ , $K_{gl} [(T_x - T_g) / (T_m - T_g)]$ e o parâmetro de estabilidade $S [(T_p - T_x)(T_x - T_g) / (T_g)]$, sendo T_p a temperatura onde ocorreu o pico de cristalização. A melhor correlação foi apresentada pelo critério T_{rg} ($R^2 = 0,93$), seguido de γ ($R^2 = 0,86$). O intervalo de líquido super-resfriado ΔT_x obteve a pior correlação, de 0,20.

Em 2008, Wu et al. [64] reportaram ótimos resultados do sistema ternário $Ti_{50}Cu_{50-x}Ni_x$ ($x = 5, 8$ e 11), próximos de composições eutéticas, processadas por vazamento e sucção em molde de Cu sob atmosfera de Ar, onde obtiveram, para $x = 8$, amostras cilíndricas totalmente amorfas com um diâmetro de no mínimo 2 mm. Essa liga apresentou um ΔT_x de 56 K e resistência à fratura por compressão de 2008 MPa.

Particularmente, o sistema Ti-Cu-Ni-Zr se reveste de interesse pelos resultados interessantes reportados pela literatura e também pelo fato de envolverem elementos de manipulação não tão complexa. Os trabalhos em ligas desse sistema tiveram início com o trabalho de Lin e Johnson [65], que em 1995 desenvolveram a liga $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$ com alta capacidade de

formação de estrutura amorfa, possibilitando a produção de amostra cilíndrica totalmente amorfa de no mínimo 4,5 mm de diâmetro.

Em 2000, Lu e colaboradores [66] utilizaram a liga $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$ em um trabalho onde o objeto de estudo era estabelecer, para uma determinada composição de liga, uma relação entre a TFA e a transição vítrea reduzida (T_{rg}), sendo essa definida de dois modos na literatura especializada, como T_g/T_m e T_g/T_l . Lu escolheu essa liga devido ao fato de os sistemas binários Ti-Cu, Zr-Cu, Ti-Ni e Zr-Ni, apresentarem eutéticos profundos e ligas binárias nestes sistemas são conhecidas por formarem estruturas amorfas, quando submetidas a altas taxas de resfriamento. Sendo assim, espera-se encontrar eutéticos ternários ou quaternários no sistema Ti-Cu-Ni-Zr, e os eutéticos quaternários ainda podem apresentar T_m mais baixos que os binários e, conseqüentemente, apresentar TFA maior que os seus correspondentes binários. Foi constatado que T_{rg} definido por T_g/T_l se correlacionada melhor com R_c do que T_g/T_m e, além disso, as ligas com melhores TFA estão dentro ou perto de composições eutéticas, um resultado consistente com o fato de que T_{rg} , dada por T_g/T_l , é maior em composições eutéticas. Em vista disso, os autores sugerem o uso de T_{rg} definido por T_g/T_l .

Calin, em 2003, estudou as características mecânicas de ligas no sistema Ti-Cu-Ni-Zr através de amostras produzidas em molde de cobre [67]. Calin demonstrou que os melhores resultados obtidos foram para a liga $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$, que apresentou 2186 MPa de resistência a compressão, 2102 MPa de limite de escoamento e 2,3% de deformação. A partir desses resultados, com a possibilidade de produção de ligas amorfas de grande volume, as ligas de titânio amorfas deste sistema, passaram a ser de grande interesse.

Em 2004, Ma e colaboradores verificaram que pequenas adições de Si (1%p) em ligas a base de Ti/Ni, do sistema (Ti, Zr, Hf)-(Cu, Ni), favorece o aumento da TFA, onde conseguiram obter um diâmetro máximo de 5 mm em ligas processadas em molde de Cu sob atmosfera de Ar [68]. Seguindo o mesmo princípio, de que há um aumento na TFA quanto maior o número de elementos constituintes da liga, Huang et al. [69], em 2007, acrescentou o Sn

como elemento adicional à liga $Ti_{41,5}Zr_{2,5}Hf_5Cu_{42,5}Ni_{7,5}Si_1$, em decréscimo de Cu, obtendo um ganho no diâmetro máximo de 2 mm para 6 mm para a estequiometria $Ti_{41,5}Zr_{2,5}Hf_5Cu_{37,5}Ni_{7,5}Si_1Sn_5$.

Por causa da sua baixa densidade, excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão, o Ti é amplamente pesquisado para fins biomédicinais e, em 2007, Zhu e colaboradores reportaram a liga $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{36}Pd_{14}$, sem elementos tóxicos como o Al, Be e Ni, na produção de amostra cilíndrica totalmente amorfa de diâmetro máximo de 6 mm [70], produzidas por fundição em molde de Cu. Em 2008, acrescentaram o Sn à liga, onde obtiveram diâmetro de 10 mm para as composições $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{34}Pd_{14}Sn_2$ e $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{32}Pd_{14}Sn_4$ [71].

Em 2008, foi reportada a liga $Ti_{40}Zr_{25}Be_{30}Cr_5$ com um diâmetro crítico de 8 mm com estrutura totalmente amorfa, fabricada através de fundição por injeção em atmosfera de Ar, e com densidade comparável ao Ti puro, com um intervalo de temperatura de líquido super-resfriado de 93 K [72], que expressa a alta estabilidade da fase amorfa.

A **Tabela 2.4** apresenta as composições, características térmicas e espessuras máximas de ligas a base de Ti com maiores TFA, compilados da literatura até a elaboração da presente tese.

O grupo DEMa/UFSCar possui três trabalhos publicados utilizando os modelos baseados na instabilidade topológica em ligas a base de Ti. Um dos trabalhos foi publicado por Aliaga et al., em 2008, com ligas binárias Ti-Ni, onde a seleção das composições foi realizado por meio da aplicação do critério λ combinado com o critério termodinâmico γ^* [49]. O outro trabalho foi publicado por Oliveira et al., em 2010, com ligas quaternárias do sistema Ti-Zr-Fe-Co. Em ambos os trabalhos foi apresentado que as ligas selecionadas por meio da aplicação dos critérios apresentam uma TFA elevada [76]. O último trabalho foi publicado por Franco [77], onde foi analisado a TFA da composição $Ti_{55}Cu_{25}Ni_{10}$ por meio de fitas e de *bulks* e comparadas com outras composições da literatura.

Tabela 2.4 Propriedades térmicas dos melhores resultados obtidos, até os dias atuais, para ligas amorfas de grande volume a base de titânio.

Liga	T _g (K)	T _x (K)	ΔT _x (K)	T _l (K)	T _{rg}	e _{max} [*] (mm)	T _m (K)	γ	Ano	Ref.
Ti ₅₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅	420	450	30		0,44	1,0 ^c	1300		2004	[60]
Ti ₅₀ Ni ₄₂ Cu ₈	657	713	56	1168	0,563	2,0 ^c	1114	0,391	2008	[64]
Ti ₅₀ Ni ₁₅ Cu ₃₂ Sn ₃	686	759	73	1283	0,57	1,0 ^c	1205	0,386	2004	[60]
Ti ₅₀ Ni ₁₅ Cu ₂₅ Sn ₃ Be ₇	688	733	45	1207	0,570	2,0 ^c	1122	0,387	2003	[73]
Ti ₄₀ Zr ₂₅ Ni ₈ Cu ₉ Be ₁₈	621	668	47	1009	0,66	8,0 ^c	948	0,410	2003	[73]
Ti ₄₀ Zr ₂₅ Ni ₃ Cu ₁₂ Be ₂₀	601	643	42	985	0,61	14,0 ^c	-	-	2005	[61]
Ti ₄₉ Ni ₁₅ Cu ₂₅ Sn ₃ Be ₇ Zr ₁	685	733	48	1207	0,61	2,0 ^c	1127	-	2003	[73]
Ti ₄₇ Ni ₁₅ Cu ₂₅ Sn ₃ Be ₇ Zr ₃	687	741	54	1160	0,64	3,0 ^c	1080	-	2003	[73]
Ti ₄₅ Ni ₁₅ Cu ₂₅ Sn ₃ Be ₇ Zr ₅	685	741	56	1142	0,65	5,0 ^c	1064	0,407	2003	[73]
Ti ₄₃ Ni ₁₅ Cu ₂₅ Sn ₃ Be ₇ Zr ₇	689	743	54	1142	0,65	4,0 ^c	1062	-	2003	[73]
Ti _{47,5} Cu _{42,5} Ni _{7,5}	670	708	38	1226	0,547	1,0 ^c	-	0,373	2004	[68]
Ti _{47,5} Zr _{2,5} Cu _{42,5} Ni _{7,5}	673	720	47	1225	0,549	1,5 ^c	-	0,379	2004	[68]
Ti _{42,5} Zr _{2,5} Hf ₅ Cu _{42,5} Ni _{7,5}	677	726	49	1203	0,563	2,5 ^c	-	0,386	2004	[68]
Ti _{41,5} Zr _{2,5} Hf ₅ Cu _{42,5} Ni _{7,5} Si ₁	680	730	50	1199	0,567	5,0 ^c	1143	0,389	2004	[68]
Ti ₃₄ Zr ₁₁ Cu ₄₇ Ni ₈	698	727	29	1169	0,597	4,5	-	0,389	1996	[74]
Ti ₅₀ Ni ₂₄ Cu ₂₀ B ₁ Si ₂ Sn ₃	726	800	74	1310	0,554	1,0 ^c	-	0,393	2003	[73]
Ti _{41,5} Zr _{2,5} Hf ₅ Cu _{37,5} Ni _{7,5} Si ₁ Sn ₅	693	758	65	1176	0,590	6,0 ^c	1117	0,405	2007	[69]
Ti ₄₀ Zr ₁₀ Cu ₃₆ Pd ₁₄	669	718	49	1191	0,562	6,0 ^c	-	0,386	2007	[75]
Ti ₄₀ Zr ₁₀ Cu ₃₂ Pd ₁₄ Sn ₄	697	752	55	1204	0,579	10,0 ^c	1112	-	2008	[71]
Ti ₄₀ Zr ₂₅ Be ₃₀ Cr ₅	599	692	93	1101	0,544	8,0 ^c	-	-	2008	[72]

T_g: Temperatura de transição vítrea; T_x: Temperatura de cristalização; ΔT_x=T_x-T_g; T_l: Temperatura *liquidus*; T_{rg} = T_g/T_m; e_{max}: espessura máxima; T_m: Temperatura de fusão; γ = T_x/(T_g + T_l.); *(c): amostra com geometria cilíndrica.

2.5 Estudo da cinética de reações por DSC

A calorimetria é uma técnica de análise pertencente ao grupo de métodos para a análise térmica dos materiais, que, de forma geral, são métodos de medidas das variações nas propriedades dos materiais quando submetidos à variações de temperatura feitas de acordo com um programa pré-estabelecido. As duas técnicas de calorimetria mais aplicadas são a “calorimetria isotérmica” e a “calorimetria diferencial de varredura (DSC)”, sendo esta não-isotérmica [78].

Em muitos casos da pesquisa científica referente aos materiais metálicos, os dados de calorimetria são analisados de forma puramente qualitativas, isto é, verificando a presença de reações endotérmicas ou exotérmicas sem um estudo mais aprofundado para a obtenção de informações quantitativas dessas reações, como, por exemplo, o seu progresso ou os mecanismos envolvidos. No caso de ligas amorfas, esse entendimento leva a uma compreensão melhor da natureza do avanço da devitrificação com a temperatura ou com o tempo, sendo extremamente útil, por exemplo, quando se deseja controlar a distribuição e/ou o tamanho de nanocristais numa matriz amorfa, ou numa estrutura puramente cristalina, ou quando se deseja evitar a degradação da estrutura durante o processamento ou operação em altas temperaturas. Muitos estudos atuais têm mostrado a importância do mecanismo de devitrificação através de tratamentos térmicos controlados para melhorar as propriedades mecânicas e físicas dos materiais amorfos. Além disso, esse estudo pode dar pistas de fases que são mais propensas a se formar durante a cristalização, corroborando com as análises da TFA das ligas pelos critérios apresentados nos capítulos precedentes.

A cristalização em ligas solidificadas rapidamente são termicamente ativadas e ocorre por meio de nucleação e subsequente crescimento e bloqueio das partículas cristalinas. A diferença de energia livre entre o estado metaestável e o estável são as forças motrizes para tal nucleação. Durante o tratamento térmico, antes que a devitrificação aconteça, ocorre um processo denominado de relaxação. Essa relaxação pode ser definida como uma mobilidade dos constituintes da estrutura amorfa devido às variações de densidade e viscosidade; esse processo acontece devido ao fato de que durante o resfriamento rápido do material a estrutura adquire volume livre em excesso, como pode ser visto na **Figura 2.1**. Cohen e Turnbull propuseram uma teoria de volume livre que sugere uma distribuição aleatória do volume em excesso no líquido super-resfriado [79]. A teoria assume que esse excesso no volume é localizado nas regiões onde o número de coordenação é menor e, com a relaxação, ocorre uma movimentação localizada nessas regiões que proporciona um equilíbrio no número de coordenação da estrutura. Após esse

relaxamento estrutural, o aquecimento, ou tratamentos térmicos a temperaturas constantes em temperaturas próximas de T_g , promove sítios de nucleação na estrutura amorfa e o seu subsequente crescimento. Tal crescimento pode ocorrer de duas maneiras distintas: *linear* ou *parabólica*.

Crescimento linear é observado durante difusões de curto ou longo alcance, mas onde a taxa de crescimento é limitada somente pela taxa em que a reação ocorre; em outras palavras, o crescimento não é limitado pela taxa em que os constituintes são capazes de se difundir para os sítios de crescimento. Um exemplo desse tipo de reações são as transformações polimórficas. O *crescimento parabólico* ocorre quando o processo é controlado pela difusão dos constituintes do volume para a interface de crescimento. Exemplos desse tipo de crescimento são as cristalizações primárias, eutéticas e as precipitações.

Nesse ponto cabe uma pequena descrição acerca desses tipos de cristalização a partir da estrutura amorfa. Numa cristalização polimórfica, a fase cristalizada terá a mesma composição da matriz, mas com uma estrutura diferente, ou seja, ocorre um processo com pouca difusão atômica. A cristalização eutética⁴ é uma reação com formação simultânea de uma mistura de duas (ou mais) novas fases, sendo todas com diferentes composições em relação à matriz e envolvendo um crescimento cooperativo das fases nucleadas com difusões de curto alcance. Na cristalização primária, precipitados cristalinos com diferente composição e estrutura da matriz será formada.

Assim, essas análises fornecem informações úteis dos processos envolvidos nas etapas de devitrificação, que podem ser feitas através das duas técnicas de calorimetria mencionadas [78]:

- i. *Modo isotérmico;*
- ii. *Modo não-isotérmico.*

⁴ Sendo uma reação no estado sólido, a melhor denominação dessa reação seria Transformação Eutetóide; porém, na literatura especializada é usado o termo Transformação Eutética, numa analogia da estrutura amorfa com à do líquido.

No primeiro modo, a fração transformada é determinada como função do tempo, ou seja, a reação é obtida com temperatura constante e leva-se um determinado tempo para o seu término, e, assim, as variáveis tempo e temperatura podem ser totalmente desacopladas e analisadas isoladamente. Nesse caso, um cuidado adicional deve ser levado em consideração quando se determina o grau de conversão (ou grau de cristalização), pois, o final da reação não implica que a reação tenha realmente se esgotado, mas apenas implica que para aquela temperatura o ponto final da reação está associado ao seu maior grau de conversão [80].

No modo não-isotérmico, a reação ocorre com o avanço da temperatura numa taxa constante β e, dessa forma, não é possível analisar as variáveis tempo e temperatura isoladamente; no entanto, este tem-se apresentado muito eficaz e vários procedimentos têm sido sugeridos para a obtenção de parâmetros cinéticos a partir destes ensaios. Mas, este método também possui desvantagens e inconvenientes. No lado experimental, variações na temperatura do equipamento ou na amostra podem alterar as condições controladas para o ensaio. Além disso, as análises dos dados são mais complicadas do que no modo isotérmico, principalmente devido à mudança da temperatura que influenciam as taxas em que as reações ocorrem, podendo gerar dados muito complexos [78]. Tais complexidades fizeram pesquisadores do passado não adotarem esse método. Porém, com os avanços das pesquisas muitos conhecimentos foram adquiridos e experimentos com aquecimento numa taxa constante, como realizados nos DSC, tornaram-se confiáveis no detalhamento de várias reações.

A forma mais utilizada para estudar a complexidade das reações termicamente ativadas é através da assunção de que a taxa de transformação durante uma reação é o produto de duas funções, uma dependente somente da temperatura T e a outra dependente somente da fração transformada α , de acordo com a relação [78]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)K(T) \quad (2-13)$$

onde α é a fração transformada durante a reação e K uma função dependente da temperatura. O uso dessa equação precisa obedecer as seguintes considerações [80]:

- 1) que todas as reações sejam irreversíveis;
- 2) que a função $f(\alpha)$ seja independente da temperatura e da taxa de aquecimento, ou seja, dependa apenas da fração transformada;
- 3) que a função $K(T)$ possua uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura, ou seja,

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2-14)$$

onde A é um fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação e R a constante universal dos gases.

De acordo com essas considerações, a Eq. (2-13) fica da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2-15)$$

O modo adotado na presente tese foi o não-isotérmico. Assim, será abordado aqui os métodos e procedimentos para o desdobramento das equações relativas à esse modo de obtenção dos dados experimentais. A primeira etapa para a análise das reações termicamente ativadas é o cálculo de E_a , onde a forma mais utilizada para isso é através do método Kissinger, que permite o cálculo de E_a/R a partir de T_p (temperatura do pico de cristalização) das curvas de DSC para diferentes taxas de aquecimento β [81]. A expressão matemática para este método é:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (2-16)$$

sendo que o gráfico de $\ln(\beta/T_p^2)$ por $1000/T$ fornece uma reta aproximada onde a energia de ativação E_a e a constante A podem ser calculadas por meio da inclinação e a interceptação da reta no eixo das ordenadas, respectivamente.

De posse do valor de E_a , é possível correlacioná-lo com determinadas reações termicamente ativadas, como, por exemplo, precipitação de fases ou transformações estruturais.

Através de outras abordagens é possível obter a dependência de E_a com α , o que permite detectar se a reação ocorre em múltiplas etapas e, também, algumas informações sobre o mecanismo da reação [82]. Nesta categoria, os métodos mais utilizados são os chamados “métodos Isoconversionais” [78]. Esses métodos não requerem o conhecimento da função $f(\alpha)$, se enquadrando na categoria de “métodos independentes de modelos”, ou *model-free method*. Para o uso desses métodos é necessário obter a dependência da temperatura pela taxa de aquecimento $T(\beta)$, o que é conseguido através de análises DSC com várias taxas constantes de aquecimento, sendo, geralmente, utilizadas 4 ou 5 taxas. A partir disso, a Eq. (2-15), para taxas constantes de aquecimento β ($= dT/dt$, sendo t o tempo), se transforma em:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2-17)$$

sendo,

$$\frac{d\alpha}{dt} \equiv \beta \frac{d\alpha}{dT}$$

A forma integral da reação pode ser obtida por integração da equação:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE_a}{R\beta} p(x) \quad (2-18)$$

onde $p(x)$ é a integral da temperatura para $x = E_a/RT$, que não tem solução analítica. Para a análise da cinética da reação é necessário a obtenção dos três parâmetros da equação: $f(\alpha)$, A e E_a .

Dentre os métodos isoconversionais foi utilizado o método Friedman [83] e o KAS (Kissinger-Akahira-Sunrose) [81,84,85]. O primeiro consiste na logaritimização direta da Eq. (2-13) e, dessa forma, assumindo que a taxa de reação numa conversão constante é somente uma função da temperatura. A expressão matemática para esse método é:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln [A \cdot f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (2-19)$$

onde o subscrito α designa valores relacionados à um dado valor de conversão e i relacionado à curva do experimento conduzida de forma não-isotérmica e numa taxa de aquecimento β_i . Num gráfico de $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$ por $1/T_{\alpha,i}$, que deve ser retas, o valor de E_α/R para um dado valor de α pode ser obtido diretamente da inclinação das curvas interpoladas linearmente. Dessa forma, para traçar esse gráfico com os dados dos experimentos é necessária várias curvas com diferentes taxas de aquecimento β , onde cada curva resultará num ponto do gráfico a ser interpolado.

O método KAS é derivado da logaritmização da Eq. (2-18), resultando em:

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2} \right) = \text{constante} - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (2-20)$$

onde o subscrito α e i tem os mesmos significados do método Friedman. Num gráfico de $\ln(\beta_i/(T_{\alpha,i}^2))$ por $1/T_{\alpha,i}$, que deve ser retas, o valor de E/R para um dado valor de α pode ser obtido diretamente da inclinação das retas interpoladas linearmente.

Tendo obtido a energia de ativação para a reação termicamente ativada, o próximo passo é a determinação do modelo da reação $f(\alpha)$. Vários modelos foram criados para isso, que podem ser verificados na referência [78], e deve-se verificar qual modelo se enquadra melhor com os dados. Dentre esses modelos, o JMAK (Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov) é o mais utilizado para reações termicamente ativadas de cristalização, onde é possível determinar o índice de Avrami n . Esse formalismo pode ser aplicado quando a taxa de conversão dependa somente da temperatura e do grau de conversão α . Essa situação é cumprida nos casos de “saturações locais” (*site saturation*) da estrutura, onde a nucleação é completada antes do início do crescimento dos cristais, ou em caso de *isokinetic*, onde N (nucleação) e C (crescimento) possuam a mesma energia de ativação ($E_N = E_C$) [86]. Para esse modelo foram

propostas várias equações dependentes do mecanismo de reação, sendo que a equação mais generalizada é dada por:

$$f(\alpha) = n[-\ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n}(1 - \alpha) \quad (2-21)$$

onde n é a constante de Avrami, que é correlacionado à outras constantes através da seguinte relação:

$$n = mp + b \quad (2-22)$$

cujos significados de cada constante estão sumarizados na **Tabela 2.5**. Para o uso da Eq. (2-21), a integral da temperatura na Eq. (2-15) precisa ser aproximada, assim como foi mostrada para $p(x)$ da Eq. (2-18), que não tem solução analítica. Ademais, esse modelo é limitado para reações de cristalização envolvendo nucleação e crescimento, e a separação das variáveis da Eq. (2-13) pode ser realizada apenas quando as curvas de nucleação e crescimento são bem sobrepostas (*isokinetic*) [80]. Vários autores propuseram aproximações para a equação JMAK, que foram analisadas e discutidas por Starink [78]. Uma das aproximações foi proposta por Matusita, onde é possível obter n e m através da seguinte equação [87] [88] [89]:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = -n \ln \beta - \frac{1,052mE_a}{RT} + const. \quad (2-23)$$

onde n e m são as constantes relacionadas na Eq. (2-22) e na **Tabela 2.5**. Para temperaturas constantes, o gráfico de $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ por $\ln \beta$ fornece retas e a sua inclinação é o valor de n . Aqui, na presente tese, foi utilizado 4 curvas de aquecimento numa taxa β para a construção dos gráficos (detalhes no Capítulo 5), que forneceram 4 pontos para a construção dessa reta. Além disso, o gráfico de $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ por $1/T$ com uma taxa de aquecimento constante fornece retas e o valor de m é obtido da inclinação destas.

Tabela 2.5 Parâmetros e mecanismos de nucleação e crescimento.

Parâmetro	Valor	Mecanismo
m	1	Mecanismo de crescimento em 1 dimensão
	2	Mecanismo de crescimento em 2 dimensão
	3	Mecanismo de crescimento em 3 dimensão
p	1	Crescimento linear (interface controlada)
	0,5	Crescimento parabólico (difusão controlada)
b	>1	Reação com aumento da taxa de nucleação
	0	Sem nucleação durante a cristalização*
	<1	Reação com decréscimo da taxa de nucleação

*Todos os núcleos já presentes antes da devitrificação.

A aplicabilidade do formalismo de JMAK para reações no estado sólido, incluindo precipitação e cristalização, vem sendo muito analisada e várias reações que não obedecem a esse modelo têm sido reportadas [78]. Desvios do modelo normalmente envolvem reações com diminuição da taxa de transformação durante os estágios finais da reação. De acordo com recentes trabalhos publicados, Starink listou as limitações do método JMAK [90]: (i) fases originadas durante a reação devem estar distribuídas aleatoriamente; (ii) se há nucleação, os núcleos devem estar distribuídos aleatoriamente; (iii) a taxa de crescimento média deve ser independente da posição na amostra; (iv) bloqueio resultado do crescimento anisotrópico dever ser desprezível; (v) a reação não é influenciada por qualquer processo dependente do tempo que não seja relacionada às transformações aqui estudadas (exemplo: recristalização influenciada por recuperação); (vi) o choque entre núcleos além dos domínios dos vizinhos mais próximos deve ser desprezível.

Além desse foco, outros modelos analisam a dependência da transição vítrea T_g e da temperatura de cristalização T_x com a taxa de aquecimento β , cujos resultados podem ser correlacionados com a estabilidade térmica e com a resistência à devitrificação da estrutura amorfa. Geralmente ocorre um considerável deslocamento desses parâmetros para altas temperaturas quando a taxa de aquecimento é aumentada, o que caracteriza essas reações como termicamente ativadas. Essa variação de T_g e de T_x pode ser usada para calcular a energia de ativação da estrutura para passar do estado amorfo para

o intervalo de líquido super-resfriado e, então, para a cristalização. Nessa linha, existem duas abordagens frequentemente utilizadas; a primeira delas é a abordagem sugerida por Lasocka através da seguinte relação [91]:

$$T_g = A + B \ln \beta \quad (2-24)$$

onde A e B são constantes para uma dada composição com estrutura amorfa, sendo que o valor de A indica a temperatura de transição vítrea para uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, enquanto que B , segundo Lasocka, é proporcional ao método de preparação que foi submetida a amostra, sendo que quanto menor for a taxa de resfriamento R do material fundido, menor é o valor de B . Porém, para amostras de um mesmo sistema que são submetidas à uma mesma taxa de resfriamento, B reflete a sensibilidade da estrutura ao aquecimento, ou seja, o tempo de resposta das mudanças configuracionais dentro do intervalo de líquido super-resfriado [92]. Esses valores podem ser obtidos da inclinação (valor de B) e da interceptação das curvas com o eixo das ordenadas (valor de A) num gráfico de T_g por $\ln \beta$.

A outra abordagem sugere a análise da energia de ativação (E_a) calculada na temperatura de transição vítrea (T_g) e na temperatura de cristalização (T_x). Na literatura especializada costuma-se diferenciar E_a para essas temperaturas, sendo denominado de “energia de ativação de transformação (E_t)” para T_g , e “energia de ativação de cristalização (E_c)” para T_x . Ao se correlacionar a energia de ativação com T_g é obtido a quantidade de energia necessária para a estrutura passar de um estado metaestável para outro, através de mudanças configuracionais da estrutura. Essa relação pode ser vista pelo lado da teoria do volume livre [19,93], onde, para um mesmo sistema, diferentes composições sob uma mesma taxa de resfriamento podem ter estados diferentes de volume livre ou na densidade de defeitos dentro da estrutura amorfa, sendo que as composições com maiores quantidades de volume livre serão mais susceptíveis a um maior relaxamento, pois se encontram num estado com um grau maior de meta-estabilidade, podendo levar a valores diferentes de E_t . Algumas das formas utilizadas para o cálculo

de E_t parâmetro é através dos modelos de Moynihan [94], Kissinger [81] e de Augis–Bennett [95]. O modelo de Kissinger já foi apresentado na Eq. (2.16). Para esses três modelos, respectivamente, calculando a inclinação da curva $\ln \beta$, $\ln(\beta/T_{t,c}^2)$ e $\ln(\beta/T_{t,c})$ por $1000/T_{t,c}$, obtém-se o valor de $E_{t,c}/R$, onde R é a constante universal dos gases.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Seleção de ligas

3.1.1 Aplicação e análise dos “Critérios de Previsão” da TFA para o sistema Ti-Cu-Ni

De acordo com a proposta do presente trabalho, a aplicação dos critérios de previsão da TFA para o sistema Ti-Cu-Ni foi realizada utilizando as Eq. (2-6), (2-7) e (2-12), apresentadas e discutidas no Capítulo 2 e rerepresentadas logo abaixo. As equações, respectivamente, são referentes ao critério baseado na eletronegatividade ($\overline{\Delta e}$), na instabilidade topológica lambda (λ) e no critério $\text{Log}(R_C)$, sendo que este último é baseado no critério lambda e na entalpia de mistura.

$$\overline{\Delta e} = \sum \chi_i \sum S_j |e_i - e_j| \quad (2-6)$$

$$\lambda_{\min} = \sum \chi_i \left| \frac{V_{m_i}}{V_{m_j}} - 1 \right| \quad (2-7)$$

$$\log(R_C) = 10,081 - 18,116(\lambda_{\min} + \Delta h^{1/2}) \quad (2-12)$$

Para a utilização destas equações foi necessário o levantamento das fases, ou compostos, intermetálicas possíveis de serem estabilizadas durante o resfriamento e das suas informações cristalográficas, pois o critério lambda leva em conta o volume molar destas fases. As fases intermetálicas consideradas nos cálculos estão listadas na **Tabela 3.1**. De posse destas fases, foi calculado o valor do critério para vários pontos do ternário e, então, foram gerados os mapas, onde a TFA de cada composição é escalonada por meio de tons de cinza de acordo com o resultado do cálculo, sendo que os tons de cinza mais claros representam as composições com uma TFA maior. A **Figura 3.1** ilustra o mapa gerado por $\text{Log}(R_C)$ e, também, os intermetálicos

considerados, onde pode-se visualizar as rampas de instabilidade topológicas gerados pelos intermetálicos. O resultado do cálculo utilizando o critério combinado $\lambda_{\min} \times \overline{\Delta e}$ foram idênticos ao do $\text{Log}(R_C)$ e, devido à sua melhor correlação com a taxa crítica de resfriamento [14], foi optado a utilização $\text{Log}(R_C)$ para a seleção das ligas. O mapa $\lambda_{\min} \times \overline{\Delta e}$ é exibido no **Apêndice A**.

Tabela 3.1 Lista das fases utilizadas nos cálculos.

Fórmula	Referência
Ti	JCPDS 00-001-1197
Cu	JCPDS 00-002-1225
Ni	JCPDS 00-001-1266
TiNi	JCPDS 00-018-0899
Ti ₂ Ni	JCPDS 00-005-0687
TiNi ₃	JCPDS 01-075-0878
Ti ₃ Cu	JCPDS 00-007-0109
TiCu ₄	JCPDS 00-020-0370
Ti ₃ Cu ₄	JCPDS 00-018-0460
Ti ₂ Cu ₃	JCPDS 00-018-0459
Ti ₂ Cu	JCPDS 00-018-0458
TiCu	JCPDS 00-007-0114
TiNi _{1,1} Cu _{0,9}	[96]
Ti _{0,4} Cu _{0,035} Ni _{0,565}	JCPDS 00-033-0474

A partir disso, foram selecionados estrategicamente composições dentro dos mapas com diferentes valores da TFA para a sua confecção nos laboratórios e, assim, verificar a correlação entre os resultados experimentais com a predição feita pelos critérios. Este estudo foi abordado correlacionando os resultados dos critérios aqui utilizados (“critérios de predição da TFA”) com os “critérios de avaliação da TFA” mais utilizados da literatura (γ , γ_m , T_{rg} e ΔT_x), que foram apresentadas e discutidas no Tópico 2.3.2. Outras formas de avaliar a eficiência dos critérios de predição seria através do levantamento da taxa crítica de resfriamento real R_C da liga ou por meio da confecção de *bulks* para obter a espessura máxima de amorfização. Contudo, a obtenção em laboratório de R_C é bastante complexa e a reprodutibilidade na fabricação de *bulks* é extremamente baixa. Um exemplo dessa baixa reprodutibilidade foi reportada por Sanders e Miracle em *bulks* em forma de cunha, onde foi apresentado que a espessura máxima amorfa para uma mesma composição

pode variar até mais que 30% [97]. Em vista disso que foi optado pela utilização dos “critérios de avaliação da TFA” para avaliar a eficiência dos critérios de predição, pois esses critérios levam em conta parâmetros térmicos da liga, que possuem alta reprodutibilidade; além disso, esses critérios de avaliação possuem boa correlação com a taxa crítica de resfriamento R_C , como, por exemplo, o critério γ , que possui uma correlação R^2 superior a 0,9 com a taxa crítica de resfriamento [36].

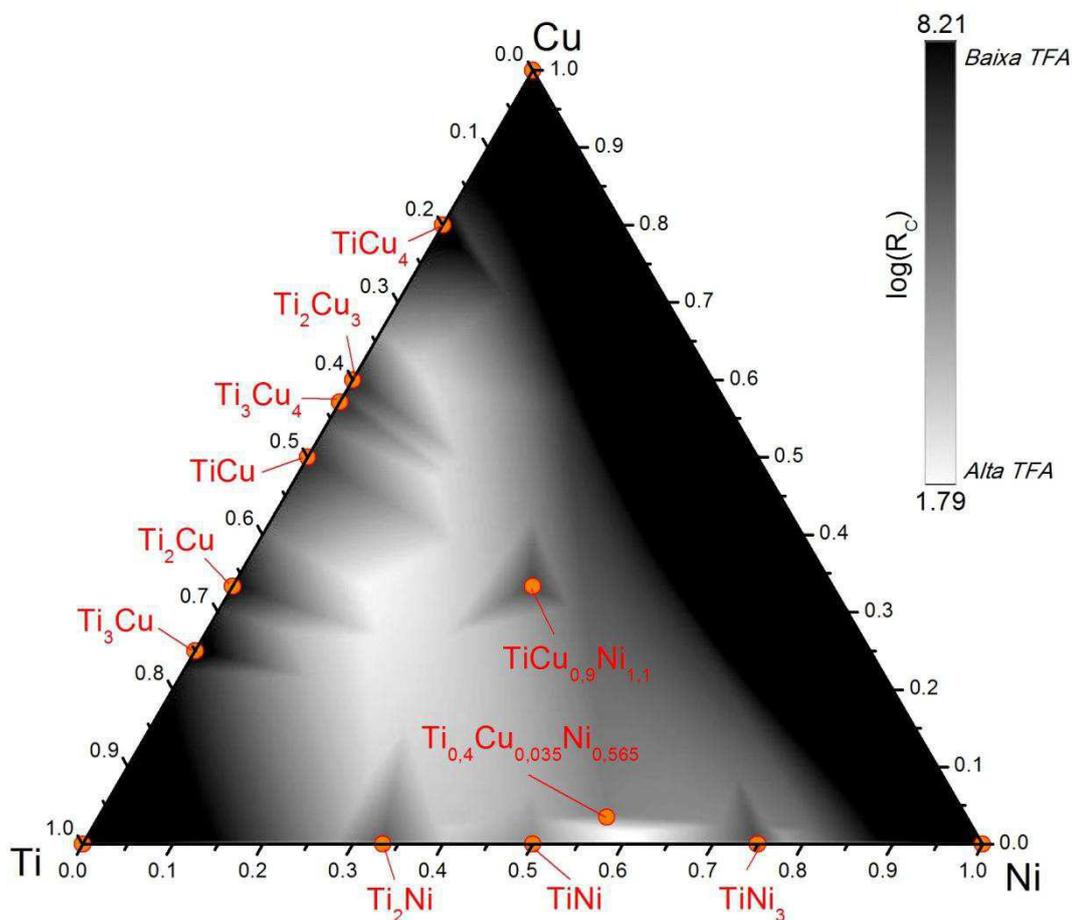


Figura 3.1 Mapa gerado pela aplicação do critério $\text{Log}(R_C)$ e os intermetálicos considerados no cálculo do critério para o sistema ternário Ti-Cu-Ni.

A **Tabela 3.2** reúne os valores obtidos pelos critérios $\lambda_{\min} \times \Delta e$, λ_{\min} e do $\text{Log}(R_C)$ das ligas selecionadas. Foram selecionadas ligas nas regiões do mapa previstas como tendo TFA elevada e em regiões previstas como tendo TFA baixa, obtendo, assim, uma gama maior de resultados que auxiliaram nas

análises através da correlação dos resultados experimentais e com os resultados dos critérios de predição e de avaliação. As ligas selecionadas em cada região foram:

➤ Regiões previstas pelo critério $\text{Log}(R_c)$ com TFA elevada (em %at.):

Liga 2 ($\text{Ti}_{43,5}\text{Cu}_{37,8}\text{Ni}_{18,7}$),

Liga 3 ($\text{Ti}_{38,0}\text{Cu}_{46,5}\text{Ni}_{15,5}$),

Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{33,5}\text{Ni}_{15,0}$),

Liga 9 ($\text{Ti}_{58,4}\text{Cu}_{25,6}\text{Ni}_{16,0}$);

➤ Regiões previstas pelo critério $\text{Log}(R_c)$ com TFA baixa (em %at.):

Liga 1 ($\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$),

Liga 4 ($\text{Ti}_{47,3}\text{Cu}_{42,5}\text{Ni}_{10,2}$) – ponto eutético,

Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$),

Liga 7 ($\text{Ti}_{50,0}\text{Cu}_{45,0}\text{Ni}_{5,0}$) – ponto eutético,

Liga 8 ($\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$).

A **Figura 3.2** e a **Figura 3.3** exibem o mapa gerado para o sistema ternário Ti-Cu-Ni com as nove composições selecionadas para o estudo. Duas das composições foram selecionadas em pontos eutéticos (Liga 4 e 7), pois os “critérios de avaliação” aqui usados, com exceção do ΔT_x , utilizam T_1 nos cálculos, e os critérios $\text{log}(R_c)$ e $\lambda \times \overline{\Delta e}$ não o levam em conta. Assim, a escolha de composições eutéticas permitirá analisar melhor o impacto da não utilização de T_1 pelos critérios $\text{log}(R_c)$ e $\lambda \times \overline{\Delta e}$. A influência dos pontos eutéticos foi discutida no Tópico 2.3.1. As duas ligas escolhidas possuem reações eutéticas diferentes, sendo [98]:

Liga 4: Líquido \leftrightarrow NiTi + CuTi + CuNiTi, sendo $T_1 = 930^\circ\text{C}$,

Liga 7: Líquido \leftrightarrow NiTi + CuTi, sendo $T_1 = 960^\circ\text{C}$.

Tabela 3.2 Critérios $\text{Log}(R_c)$, $\lambda_{\min} \times \Delta e$ e λ_{\min} calculados para cada composição selecionada.

Composição	Designação	Log(R_c)	R_c	$\lambda_{\min} \times \Delta e$	Δe	λ_{\min}
Ti _{48,5} Cu _{25,5} Ni _{26,0}	Liga 1	2,631	427,53	0,212	1,948	0,108
Ti _{43,5} Cu _{37,8} Ni _{18,7}	Liga 2	2,567	369,18	0,248	1,859	0,133
Ti _{38,0} Cu _{46,5} Ni _{15,5}	Liga 3	2,640	436,86	0,250	1,745	0,143
Ti _{47,3} Cu _{42,5} Ni _{10,2}	Liga 4	3,775	5954,22	0,148	1,832	0,081
Ti _{51,5} Cu _{33,5} Ni _{15,0}	Liga 5	2,159	144,35	0,280	1,888	0,148
Ti _{51,1} Cu _{38,9} Ni _{10,0}	Liga 6	3,284	1923,21	0,199	1,850	1,107
Ti _{50,0} Cu _{45,0} Ni _{5,0}	Liga 7	4,600	39781,57	0,090	1,804	0,050
Ti _{57,4} Cu _{33,4} Ni _{9,2}	Liga 8	3,537	3446,25	0,193	1,830	0,106
Ti _{58,4} Cu _{25,6} Ni _{16,0}	Liga 9	2,635	431,43	0,271	1,867	0,146

* A composição em destaque é aquela prevista como tendo a maior TFA.

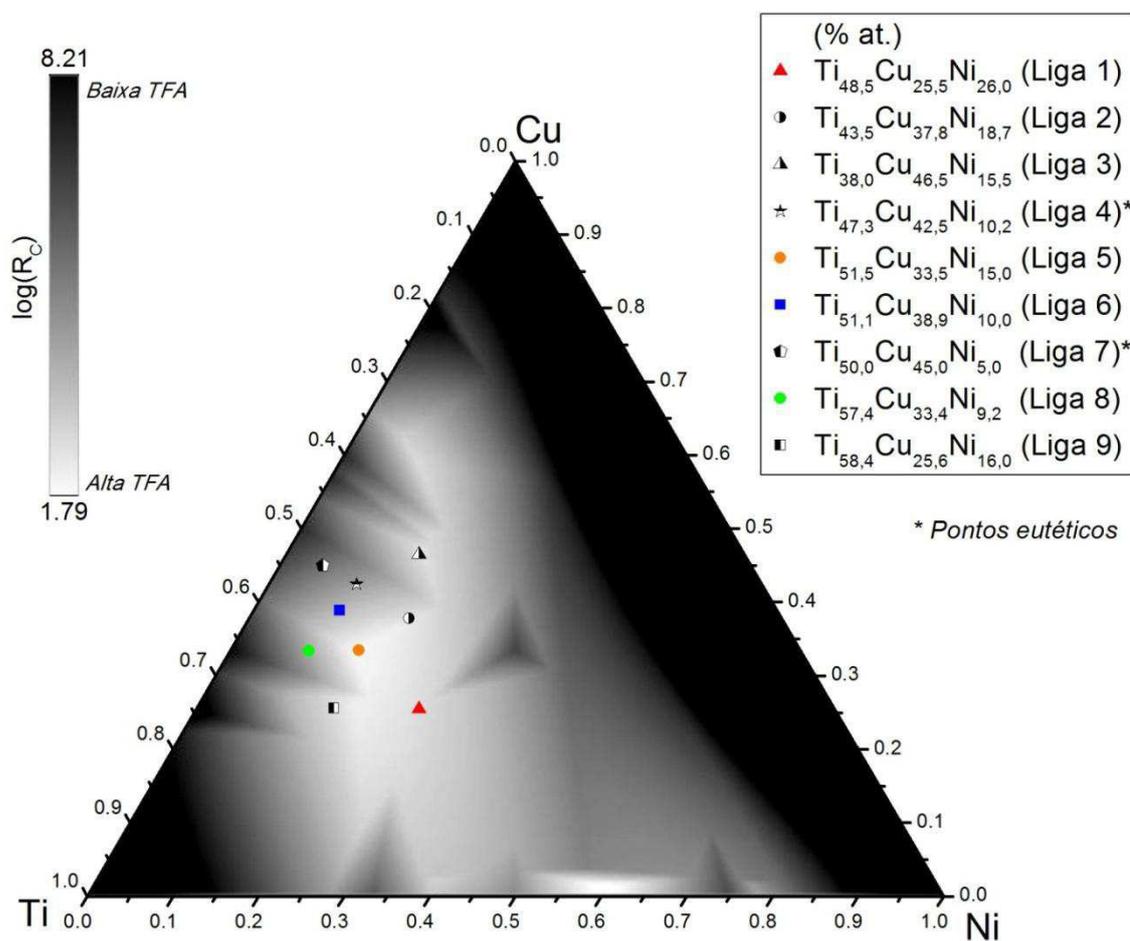


Figura 3.2 Mapa obtido pela aplicação do critério Log(R_c) para o sistema ternário Ti-Cu-Ni.

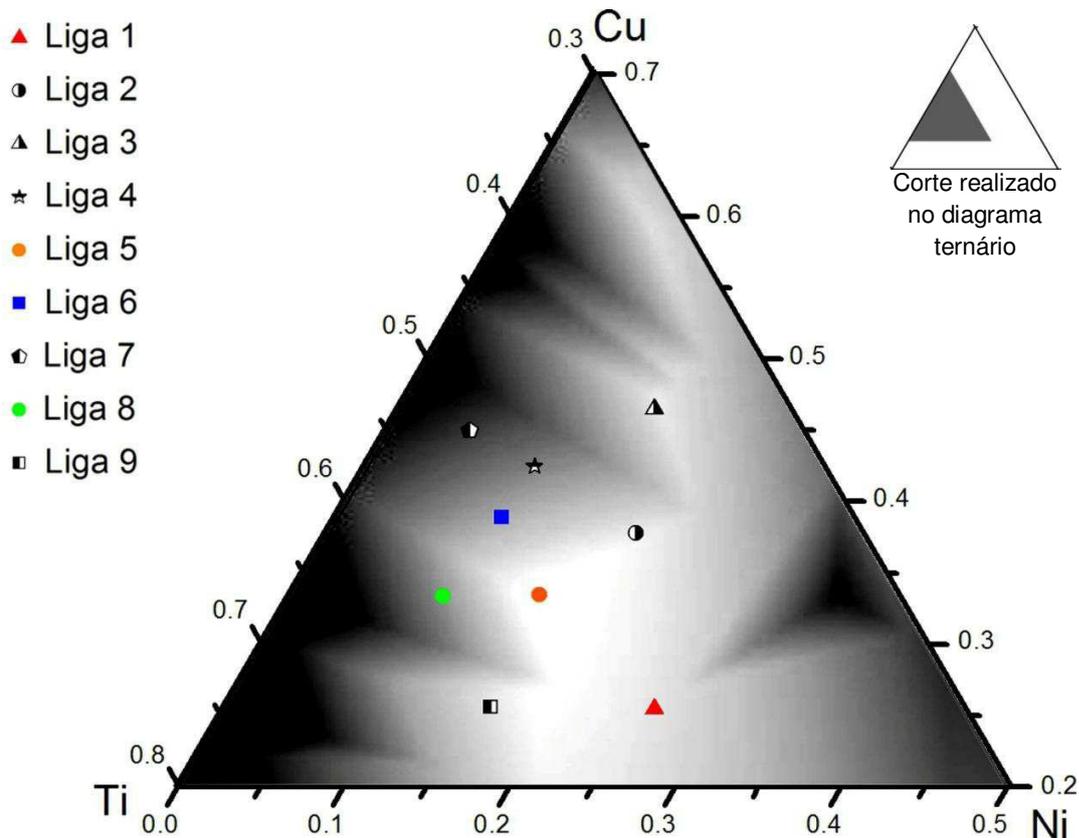


Figura 3.3 Detalhe do mapa obtido pela aplicação do critério $\text{Log}(R_C)$ para o sistema ternário Ti-Cu-Ni apresentado na **Figura 3.2**. A Liga 4 e 7 estão localizadas em pontos eutéticos.

3.1.2 Estudo da cristalização das ligas do sistema Ti-Cu-Ni

A utilização das equações apresentadas no tópico anterior para o cálculo dos critérios (utilizando as Eq. 2-6, 2-7 e 2-12) é trabalhosa e é necessário recorrer a algumas técnicas da literatura. O cálculo é feito utilizando a regra da alavanca⁶ entre a composição de interesse e todos os intermetálicos considerados pela **Tabela 3.1**, sendo ponderada pelo volume molar de cada intermetálico, conforme a Eq. 2-7. O resultado do cálculo é usado para a geração dos mapas, onde é observada a formação de rampas oriundas dos intermetálicos considerados. As rampas de todos os intermetálicos se

⁶ Regra utilizada para determinar as percentagens ponderais de cada uma das fases num dado ponto do diagrama de fases.

interceptam e geram os mapas, que podem ser considerados mapas de escalonamento da TFA. Essa aplicabilidade do critério λ pode ser melhor compreendida através de um exemplo hipotético de um sistema binário. A **Figura 3.4** ilustra o cálculo do critério para um sistema binário AB, tendo no eixo da abscissa o valor do critério de instabilidade topológica λ calculada pela Eq. (2-7) ou pela Eq. (2-12). O cálculo gera as rampas de instabilidade que partem dos intermetálicos e das composições dos elementos A e B. Quanto maior a instabilidade λ , maior a facilidade de conduzir a estrutura a partir do líquido para o estado amorfo. Na figura, para a composição c , a fase de menor instabilidade λ é de A, ou seja, $\lambda_A < \lambda_B$; dessa forma, para essa composição a fase menos instável (ou seja, a mais estável) é a A. Logo, durante a devitrificação da estrutura amorfa para essa composição, a fase A será a primeira a se cristalizar e desestabilizará a estrutura amorfa, levando à cristalização. De forma similar, para a composição e , a estrutura menos instável é AB, e, para d , as duas fases A e AB desestabilizam a estrutura amorfa através da cristalização concomitante dessas duas fases. Em vista disso, para esse sistema hipotético, a composição com a maior TFA teoricamente é a d , seguida da f . Um exemplo dessa análise foi apresentada na **Figura 2.5** para o sistema binário Zr-Cu.

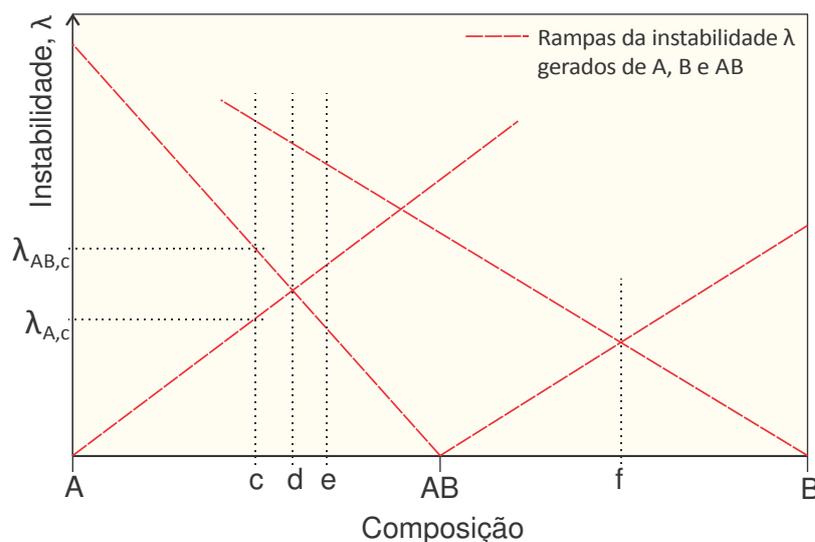


Figura 3.4 Mapa do critério de instabilidade λ para uma liga binária hipotética AB. c , d , e e f são composições entre A e B. $\lambda_{AB,c}$ e $\lambda_{A,c}$ são os valores da

instabilidade λ para a composição c calculada para o intermetálico AB e A, respectivamente.

Então, durante o aquecimento, as primeiras fases a se formarem, ou que estão propensas a se formarem, seriam os intermetálicos que originam cada rampa. Quanto mais longe a composição está desses intermetálicos, maior é o valor da TFA prevista; porém, a uma certa distância, outro intermetálico começa a ser menos instável, daí a formação de uma outra rampa. A composição localizada no encontro de duas ou mais rampas estará propenso a nuclear mais que uma fase, o que a caracterizaria como uma cristalização eutética.

Ademais, num material com uma TFA reduzida pode haver núcleos cristalinos “congelados” na estrutura amorfa que foram originados durante o resfriamento do material. Esses núcleos, durante o aquecimento, crescem sem a necessidade de ocorrência de nova nucleação. Se o material tem uma TFA alta, esses núcleos tendem a não se formar durante um resfriamento adequado, e, durante o aquecimento, a estrutura resiste melhor à desestabilização da rede e à nucleação. Esses núcleos, de acordo com o critério considerado, seriam dos intermetálicos supracitados. Algumas ferramentas, como a microscopia e a análise cinética, podem detectar a presença desses núcleos congelados e auxiliar na qualificação da TFA do material.

A utilização de sistemas ternários segue a mesma premissa; porém, ao invés de rampas representadas por linhas, para sistemas ternários se tem rampas originadas por planos. A **Figura 3.5** apresenta o cálculo de $\text{Log}(R_c)$ para o sistema Ti-Cu-Ni, onde as rampas de instabilidade principais estão delimitadas com linhas tracejadas. Pelo mapa, a Liga 1 se localiza na rampa oriunda do intermetálico $\text{Ti}_{0,4}\text{Cu}_{0,035}\text{Ni}_{0,565}$, a Liga 6 do intermetálico TiCu, a Liga 8 do intermetálico Ti_2Cu , e, finalmente, a Liga 5 se localiza na interceptação das 3 rampas oriundas dos 3 intermetálicos mencionados. Baseado nestas 4 composições, foi proposto um trabalho de cristalização destas ligas para averiguar as primeiras estruturas a se cristalizar e os mecanismos de cristalização envolvidos nessas reações durante um aquecimento controlado.

Esses resultados foram confrontados com as previsões feitas pelo critério, fornecendo, assim, subsídios para uma análise crítica mais aprofundada acerca dos “critérios de previsão” usados.

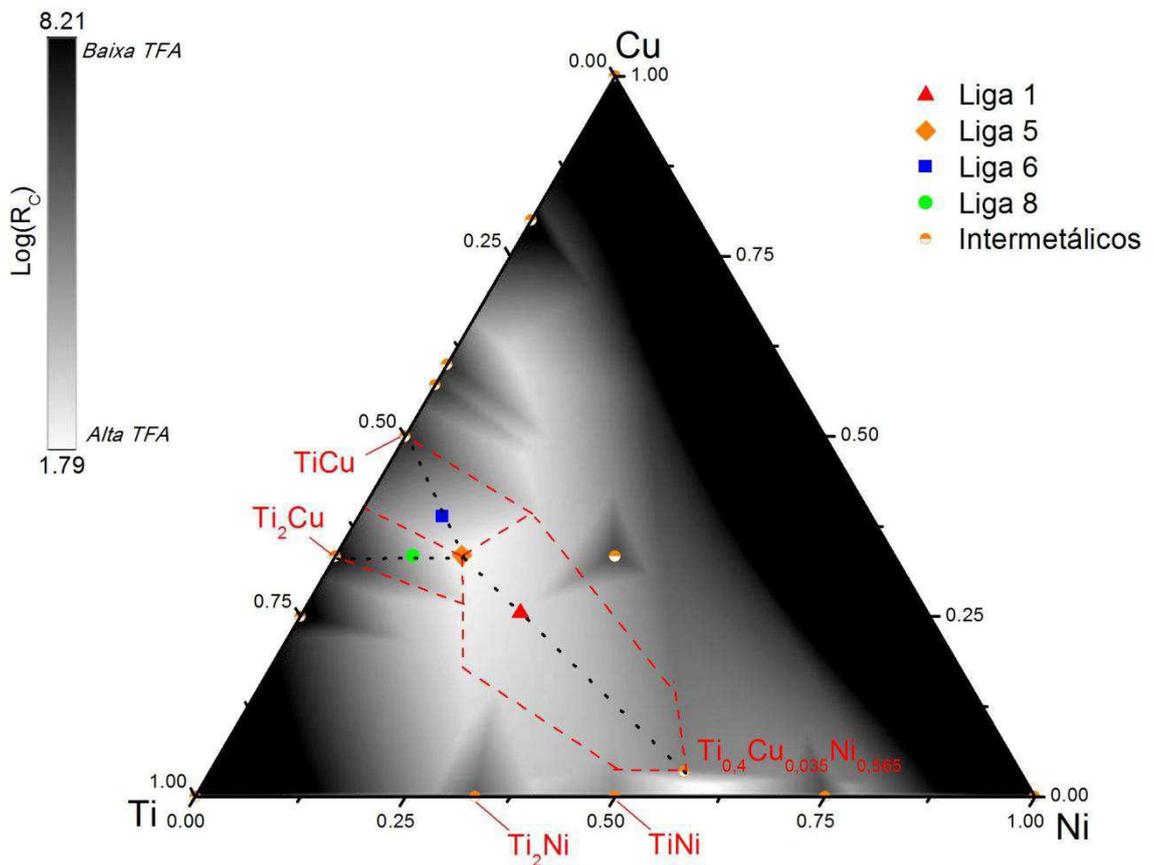


Figura 3.5 Mapa obtido pela aplicação do critério $\text{Log}(R_c)$ para o sistema ternário Ti-Cu-Ni. As marcações são referentes ao estudo dos triângulos de compatibilidade.

A escolha dessas composições foi feita utilizando o critério $\text{Log}(R_c)$, onde foi determinada a composição com a menor taxa crítica de resfriamento (R_c) teórica dentro do sistema, que foi a $\text{Ti}_{51.5}\text{Cu}_{33.5}\text{Ni}_{15.0}$ (Liga 5); sendo que essa composição também coincide com os melhores resultados obtido pelo critério $\lambda_{\min} \times \Delta e$. A **Figura 3.5** exibe, também, uma linha tracejada ligando a composição central $\text{Ti}_{51.5}\text{Cu}_{33.5}\text{Ni}_{15.0}$ aos 3 intermetálicos em questão. Ao longo dessa linha foram determinadas as outras três composições (Liga 1, 6 e 8) com os mesmos valores do critério estrutural *lambda mínimo* (λ_{\min}) e, assim, possuindo uma instabilidade topológica semelhante. Essa configuração das 4

composições permitirá um entendimento melhor da inter-relação topológica, ou estrutural, entre as composições.

As composições selecionadas foram estudadas em forma de fitas e analisadas por MET, raios X e por meio de um estudo cinético por DSC.

3.2 Preparação das ligas

O equipamento utilizado para elaborar as nove ligas selecionadas (Liga 1 - $Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$; Liga 2 - $Ti_{43,5}Cu_{37,8}Ni_{18,7}$; Liga 3 - $Ti_{38,0}Cu_{46,5}Ni_{15,5}$; Liga 4 - $Ti_{47,3}Cu_{42,5}Ni_{10,2}$; Liga 5 - $Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}$; Liga 6 - $Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$; Liga 7 - $Ti_{50,0}Cu_{45,0}Ni_{5,0}$; Liga 8 - $Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$; e Liga 9 - $Ti_{58,4}Cu_{25,6}Ni_{16,0}$, todas em % at.) foi um forno a arco voltaico (Arc-Melter, AM Bühler) equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, uma câmara de fusão com atmosfera inerte de argônio de alta pureza e um cadinho de cobre refrigerado por água. As diversas ligas foram fundidas sob atmosfera de argônio ultra puro (99,998%) com *getter* de Ti. Essa etapa do trabalho é de extrema importância, pois uma pequena mudança na composição e a presença de oxigênio na ordem de alguns ppm podem modificar fortemente a capacidade da liga de formar estrutura amorfa [20].

Os elementos utilizados, cuja pureza nominal e morfologia são apresentadas na **Tabela 3.3**, foram previamente pesados (balança analítica com precisão de 0,0001 g) para uma quantidade de liga entre 15-30 g e decapados (processo químico de remoção de óxidos superficiais) com as soluções ácidas indicadas na mesma tabela. Em seguida foram limpos com acetona ou álcool etílico sob agitação ultra-sônica.

Tabela 3.3 Pureza nominal, morfologia e soluções de decapagem de cada elemento utilizado.

Elemento	Pureza Nominal	Morfologia	Fabricante	Solução de decapagem
Ti	99,97%	Barra	Alfa Aesar	4 HNO ₃ + 1 HF
Cu	99,997%	Grânulos	Alfa Aesar	3 H ₂ O + 2 HNO ₃
Ni	99,999%	Lingote	Alfa Aesar	0,5 H ₂ O + 1 H ₂ SO ₄ + 1 HF + H ₂ NO ₃

Após a limpeza e pesagem, os elementos foram colocados na base de Cu, refrigerado a água, dentro da câmara do forno a arco. Os elementos foram

dispostos de acordo com as suas temperaturas de fusão, de modo que os elementos com pontos de fusão mais elevados ficassem por cima. Esse procedimento é adotado para garantir a fusão de todos os elementos. A câmara foi evacuada até 10^{-5} Torr e preenchida com argônio ultra-puro até 0,5 atm, repetindo-se esse processo de “lavagem” por três vezes. Na última “lavagem” a câmara foi preenchida com argônio até a pressão de 0,9 atm. Na sequência, o oxigênio residual foi eliminado por meio da fusão e resfriamento do *getter* de titânio por, pelo menos, duas vezes. Os elementos foram fundidos num único lingote e refundidos quatro vezes, tomando o cuidado de virar o lingote a cada fusão para uma melhor homogeneidade composicional. Após o preparo dos lingotes as amostras foram pesadas novamente para observar a máxima perda em massa, que foi de no máximo 0,05%, o que provavelmente se deve à evaporação dos elementos com menor temperatura de fusão.

3.3 Processamento de fitas por *melt-spinning*

As fitas solidificadas rapidamente por coquilhamento foram produzidas no equipamento *melt-spinning*, da Edmund Bühler - modelo HV, do Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMA/UFSCar. Esse procedimento consiste em ejetar o metal líquido sobre a superfície de um substrato que gira a alta velocidade, produzindo assim fitas com a espessura de dezenas de microns, conforme esquematizado na **Figura 3.6**. Aproximadamente 6 g dos lingotes foram colocados em cadinho de quartzo, previamente desengordurado e recoberto na parte interna com nitreto de boro (BN) a fim de evitar a reação entre as ligas e o cadinho em altas temperaturas. O orifício de vazamento do cadinho utilizado foi de aproximadamente 1 mm e a distância entre o orifício e a roda foi de aproximadamente 1 mm. Antes da fusão, a câmara do *melt-spinning* foi evacuada a 10^{-4} Torr e preenchida com argônio ultrapuro até 200 Torr, sendo esse procedimento repetido por 4 vezes. A pressão final utilizada foi de 300 Torr e a pressão de ejeção de 500 Torr, havendo, portanto, uma sobrepressão de 200 Torr. Durante a fusão, foi utilizada uma rotação de 60 Hz

da roda, feita de cobre maciço. A temperatura de injeção variou de 50 a 100°C acima da T_i do material.

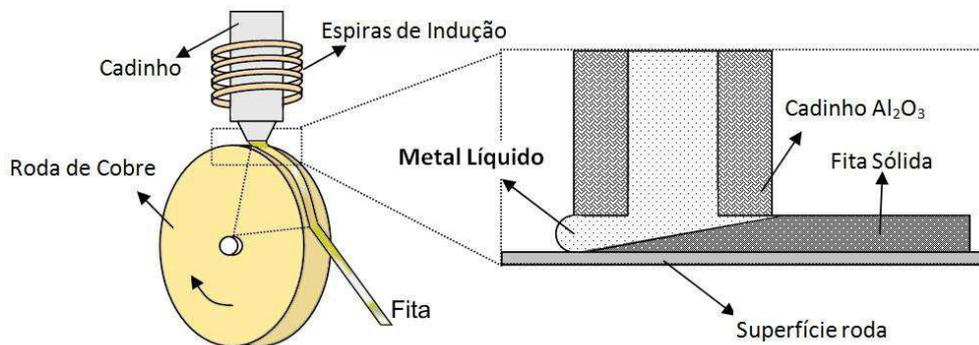


Figura 3.6 Ilustração esquemática do processo de produção de fitas amorfas através do *melt-spinning*.

3.4 Caracterização

As fitas processadas pelo *melt-spinning* foram caracterizadas estruturalmente mediante a técnica convencional de difração de raios X. Os ensaios foram realizados em um difratômetro Siemens D5005, por meio da radiação $K\alpha$ de Cu. A corrente utilizada foi de 40 mA e a voltagem de 40 V. A rotina elaborada para tais fins foi de medidas lentas e com um passo de 0,2 graus por minuto no intervalo de 10 a 90°.

A caracterização térmica das fitas foi realizada por meio de calorimetria diferencial exploratória utilizando-se um equipamento DSC 404 da Netzsch em ensaios de aquecimento com taxa de 40 K/min até altas temperaturas, em cadinhos de alumínio e sob atmosfera de argônio ultrapuro ultra puro (99,998). A sequência de medidas elaborada foi a de duas corridas de aquecimento-resfriamento para se determinar claramente as transições referentes aos diversos fenômenos termicamente ativados (T_g , T_x e T_i). A caracterização por MEV empregou, prioritariamente, microscópio Philips XL 30 FEG, equipado com microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com detector *Oxford Link tentafet x-ray*.

As fitas das 4 ligas relacionadas ao estudo de cristalização (Ligas 1, 5, 6 e 8) foram caracterizadas por raios X (Philips X-Pert) e TEM (Philips 120 com EDX acoplado), caracterizações essas realizadas pelo doutorando durante o seus estágio na Colorado School of Mines (Golden/CO, EUA), sob a orientação do professor Dr. Michael J. Kaufman. Também foi realizado um estudo cinético de cristalização das 4 fitas no equipamento Netzsch 200 F3 Maya localizado nas dependências do DEMa-UFSCar. Essas caracterizações são relatadas a seguir.

3.5 Estudo da cristalização das Ligas Ti-Cu-Ni

As análises de DSC para essas amostras foram realizadas nas taxas de 5, 10, 20 e 40 K/min. Antes das análises o equipamento foi calibrado nas taxas mencionadas. A calibração, tanto da temperatura quanto da entalpia, foi realizada para porta amostras de alumínio e utilizando amostras dos elementos In, Hg, Zn, Sn e Ag, cujas massas foram de $12,0 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$. A utilização desses 5 elementos calibram o equipamento numa faixa de temperatura desde -50°C até 600°C . Foram feitas 3 corridas consecutivas para cada elemento, sendo que a primeira corrida foi descartada e usadas as outras duas para a calibração. Em todas as medidas o porta amostra de referência foi utilizado vazio.

Com o equipamento calibrado, as amostras foram analisadas em forma de fitas cortadas em pequenos pedaços. A massa das amostras analisadas foi de $12,0 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$. O porta-amostra utilizado foi o mesmo da calibração, de alumínio e com a referência vazia. Para cada taxa de aquecimento, as amostras foram submetidas a um programa térmico que constou das seguintes etapas:

- a) Temperatura inicial de $35^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$;
- b) Aquecimento até $\sim 320^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ (variação que dependeu da T_g de cada amostra);
- c) Tratamento térmico nesta temperatura por 8 minutos;
- d) Resfriamento até 50°C ;

- e) Aquecimento até 600°C;
- f) Resfriamento até 50°C;
- g) Aquecimento até 600°C.

O primeiro aquecimento até 320°C (~50°C abaixo da T_g das ligas) e posterior tratamento isotérmico teve por finalidade a remoção de prováveis efeitos de “relaxamento”, o que poderia dificultar a visualização de T_g . A etapa (g) foi para obtenção da linha base, sendo utilizada para remover da curva de interesse eventuais desvios térmicos.

3.5.1 Preparação das amostras para o DRX e MET para o estudo da cristalização

As fitas foram cortadas no tamanho do porta-amostra do MET (~3 mm) e foram tratadas termicamente por meio de aquecimento no DSC, com atmosfera de Ar puro (99,998%), até T_x e até o fim das reações exotérmicas. Para evitar a inércia térmica durante a interrupção do aquecimento no DSC, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 K/min ou menor. A temperatura informada de cada tratamento térmico foi a máxima temperatura que o material alcançou durante o aquecimento, pois, após a interrupção do aquecimento, devido à inércia térmica, a temperatura da amostra pode continuar a subir durante um determinado tempo

Após o tratamento térmico, as amostras foram analisadas por raios X num equipamento Philips X-Pert (radiação $K\alpha$ de Cu, 40 mA, 45 kV, modo contínuo, passo de 0.0170-2 θ). Após a obtenção dos difratogramas, as amostras foram levadas ao eletropolimento para o afinamento químico. O equipamento utilizado foi o *twin-jet* (regulado para com 25 V e 50 mA) com uma solução ácida de 66% metanol e 33% ácido nítrico, resfriada a -36°C com nitrogênio líquido. O tempo para o afinamento e abertura de furos foi de aproximadamente 3 min. Após a abertura dos furos a amostra foi retirada do equipamento e deixada por 20 min. em álcool etílico para a sua limpeza superficial. Após esse tempo, a amostra foi secada com o auxílio de papel-filtro

(essa etapa é importante, pois o papel filtro suga a sujeira; dessa forma, foi conveniente molhar a amostra no álcool e seca-la várias vezes). Como esses procedimentos são rápidos, foi preparado para cada tratamento cerca de 5 ou 6 amostras. Finalmente, a amostra foi levada ao MET para a sua análise. Caso as amostras não apresentassem regiões finas, a melhor amostra foi levada para o afinamento iônico, num equipamento *dual íon-Mill* da Gatan, com resfriamento por nitrogênio líquido e utilizando ~1 mA, 6 kV e uma angulação de 10 a 15°. Para as análises microscópicas foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão (MET) Philips CM12 com EDAX EDS acoplado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise dos critérios de previsão da TFA

Para facilitar a discussão dos resultados é rerepresentada abaixo a **Tabela 3.2**, que reúne os valores obtidos pelos critérios $\lambda_{\min} \times \Delta e$, λ_{\min} e do $\text{Log}(R_c)$ das ligas selecionadas. Convém observar que as maiores TFA são obtidas para valores menores de R_c [valor teórico, obtido a partir de $\text{Log}(R_c)$] e para os maiores de λ_{\min} . Mais adiante será apresentada uma análise mais aprofundada desses valores junto com resultados de outros critérios importantes da literatura. A composição destacada na tabela foi aquela prevista como tendo a maior TFA.

Tabela 3.2 Critérios $\text{Log}(R_c)$, $\lambda_{\min} \times \Delta e$ e λ_{\min} calculados para cada composição selecionada. A composição em destaque é aquela prevista como tendo a maior TFA.

Composição	Designação	$\text{Log}(R_c)$	R_c^{**}	$\lambda_{\min} \times \Delta e$	Δe	λ_{\min}
Ti _{48,5} Cu _{25,5} Ni _{26,0}	Liga 1	2,631	427,53	0,212	1,948	0,108
Ti _{43,5} Cu _{37,8} Ni _{18,7}	Liga 2	2,567	369,18	0,248	1,859	0,133
Ti _{38,0} Cu _{46,5} Ni _{15,5}	Liga 3	2,640	436,86	0,250	1,745	0,143
Ti _{47,3} Cu _{42,5} Ni _{10,2} *	Liga 4	3,775	5954,22	0,148	1,832	0,081
Ti _{51,5} Cu _{33,5} Ni _{15,0}	Liga 5	2,159	144,35	0,280	1,888	0,148
Ti _{51,1} Cu _{38,9} Ni _{10,0}	Liga 6	3,284	1923,21	0,199	1,850	1,107
Ti _{50,0} Cu _{45,0} Ni _{5,0} *	Liga 7	4,600	39781,57	0,090	1,804	0,050
Ti _{57,4} Cu _{33,4} Ni _{9,2}	Liga 8	3,537	3446,25	0,193	1,830	0,106
Ti _{58,4} Cu _{25,6} Ni _{16,0}	Liga 9	2,635	431,43	0,271	1,867	0,146

* Composições em pontos eutéticos. ** R_c teórico, obtido a partir do critério $\text{Log}(R_c)$.

A **Tabela 4.1** mostra a composição real obtida por EDS e o desvio percentual médio da composição inicial. Essa análise foi feita na fita e não no

lingote devido à possibilidade de segregação, desvios da estequiometria e reação do lingote com o cadinho de quartzo durante a sua fusão no *melt-spinning*. Para todas as ligas, foram analisados 3 regiões de cada fita (escolhidas de forma aleatória ao longo de toda a fita) e verificado a composição por EDS em três pontos de cada uma dessas regiões da fita (ou seja, foi colhido a composição química de 9 pontos de cada fita). Na tabela é apresentada a média dessas medidas por EDS. Além disso, os resultados obtidos mostraram que há homogeneidade composicional em todas as fitas, onde a diferença máxima encontrada entre a composição de uma mesma fita foi de 0,4 (% at.). As contaminações encontradas foram menores que 0,6 (% at.) e foram desconsideradas.

Tabela 4.1 Composição química das ligas processadas em forma fitas.

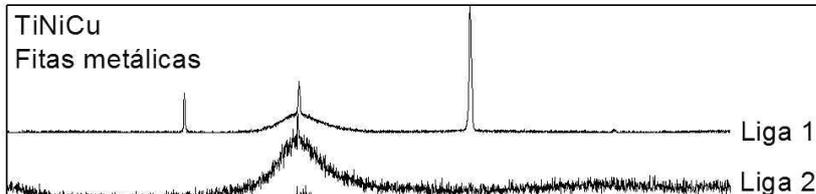
Composição (% at.)	Nome	Espessura (μm) / Largura (mm)	Composição química medida** (%at.) e diferença percentual com a composição inicial		
			Ti	Cu	Ni
Ti _{48,5} Cu _{25,5} Ni _{26,0}	Liga 1	18 / 1,7	48,36 (-0,30%)	24,75 (-2,57%)	26,90 (+3,45%)
Ti _{43,5} Cu _{37,8} Ni _{18,7}	Liga 2	18 / 2,2	43,88 (+0,87%)	37,68 (-0,33%)	18,44 (-1,37%)
Ti _{38,0} Cu _{46,5} Ni _{15,5}	Liga 3	25 / 1,9	38,28 (+0,75%)	46,06 (-1,00%)	15,68 (+1,18%)
Ti _{47,3} Cu _{42,5} Ni _{10,2}	Liga 4*	20 / 2,3	47,93 (+0,28%)	42,22 (-0,66%)	10,08 (-1,17%)
Ti _{51,5} Cu _{33,5} Ni _{15,0}	Liga 5	20 / 2,0	51,57 (+0,14%)	32,85 (-1,95%)	15,58 (+3,89%)
Ti _{51,1} Cu _{38,9} Ni _{10,0}	Liga 6	20 / 1,8	51,41 (+0,61%)	38,07 (-2,13%)	10,51 (+5,10%)
Ti _{50,0} Cu _{45,0} Ni _{5,0}	Liga 7*	20 / 1,8	50,33 (+0,66%)	44,89 (-0,24%)	4,68 (-6,45%)
Ti _{57,4} Cu _{33,4} Ni _{9,2}	Liga 8	25 / 2,0	57,96 (+0,98%)	33,04 (-1,08%)	9,00 (-2,21%)
Ti _{58,4} Cu _{25,6} Ni _{16,0}	Liga 9	25 / 2,4	57,74 (-1,12%)	24,70 (-3,50%)	17,55 (+9,71%)

* composições em pontos eutéticos. ** Análise de EDS realizada numa região da amostra de aproximadamente 100x80 μm (1000X).

De acordo com a tabela, verifica-se que as variações estequiométricas da inicial ocorreram principalmente pela perda de Cu, devido certamente, à sua morfologia de esferas pequenas e à corrente elevada do arco voltaico, o que facilita a sua evaporação e perdas de pequenos pedaços durante a abertura do arco na primeira fusão. Como o desvio da composição inicial (ou nominal) foi muito baixo, foi decido considerar no presente trabalho a composição nominal

nas análises dos resultados; no **Apêndice B** é apresentado o diagrama ternário com a composição nominal e a real de cada liga. A **Tabela 4.1** também apresenta a espessura e largura adquiridas pelas fitas, evidenciando que elas foram processadas nas mesmas condições de taxa de resfriamento⁷.

Todas as fitas apresentaram ductilidade expressada pela capacidade de dobramento a 180° sem ocorrência de fratura, características associada à formação de estrutura amorfa. Esse ensaio é denominado pela literatura de *bending ductility test*. A **Figura 4.1** mostra os difratogramas de raios X de cada liga. Todas as ligas apresentaram um halo característico de uma estrutura amorfa, com exceção da Liga 1 e 2 e 9, que apresentaram picos característicos de estrutura cristalina. A Liga 1 apresentou picos de difração indicando fases cristalinas e, também, um *background* com um pequeno halo ao redor de $2\theta=42^\circ$, indicado também a presença de estrutura amorfa. A Liga 2 apresentou um pico cristalino em $42,1^\circ$ indicando, também, a presença de fases cristalinas.



⁷ Rotação da roda, diâmetro do orifício do cadinho de quartzo, distância entre o cadinho e a roda, ângulo entre o cadinho e a roda, diferença entre a pressão da câmara e do cadinho, temperatura de injeção e as condições do gás da câmara são parâmetros que influenciam as características físicas das fitas [122,123].

Figura 4.1

Difratogramas das fitas do sistema Ti-Cu-Ni processadas por *melt-spinning*.

Liga 1

(Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}),

Liga 2

(Ti_{43,5}Cu_{37,8}Ni_{18,7}),

Liga 3

(Ti_{38,0}Cu_{46,5}Ni_{15,5}),

Liga 4

(Ti_{47,3}Cu_{42,5}Ni_{10,2}),

Liga 5

(Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}),

Liga 6

(Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}),

Liga 7

(Ti_{50,0}Cu_{45,0}Ni_{5,0}),

Liga 8

(Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}),

Liga 9

(Ti_{58,4}Cu_{25,6}Ni_{16,0}).

A **Figura 4.2** exibe os termogramas de DSC das fitas obtidas durante o aquecimento a uma taxa de 40°C/min. Nota-se que todas as ligas exibiram um ou mais picos de reação exotérmica e uma transição endotérmica correspondente a T_g (transição vítrea), caracterizando o que a literatura especializada denomina de Liga Vítrea. Nas curvas da figura, a primeira flecha marca T_g e a segunda o início de cristalização T_x . De posse desses resultados, pode-se afirmar que todas as ligas apresentam certa quantidade de estrutura amorfa e/ou nanocristalina e são passíveis de análise de acordo com os “critérios de avaliação da TFA” (Tópico 2.3). A Liga 9 foi a amostra que apresentou os menores picos, indicando menor quantidade de estrutura amorfa, e a sua análise de raios X também apresentou pico cristalino ao redor de 40 e 60°, indicando que essa liga também possui um valor menor da TFA.

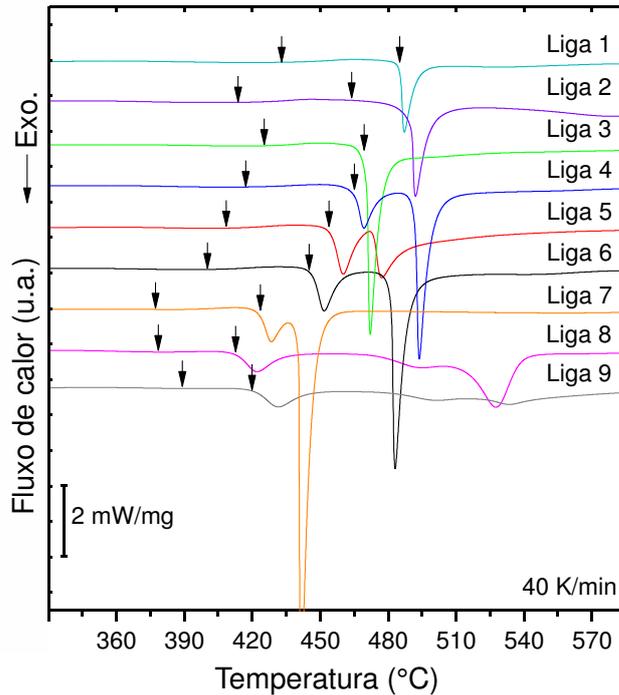


Figura 4.2 (a) Termogramas das fitas Ti-Cu-Ni solidificadas rapidamente. As flechas indicam T_g e T_x , respectivamente.

Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$),
 Liga 2 ($Ti_{43,5}Cu_{37,8}Ni_{18,7}$),
 Liga 3 ($Ti_{38,0}Cu_{46,5}Ni_{15,5}$),
 Liga 4 ($Ti_{47,3}Cu_{42,5}Ni_{10,2}$),
 Liga 5 ($Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}$),
 Liga 6 ($Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$),
 Liga 7 ($Ti_{50,0}Cu_{45,0}Ni_{5,0}$),
 Liga 8 ($Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$),
 Liga 9 ($Ti_{58,4}Cu_{25,6}Ni_{16,0}$).

A **Tabela 4.2** apresenta os parâmetros térmicos das fitas obtidas das curvas dos termogramas da **Figura 4.2(a)**. As temperaturas *liquidus* foram obtidas pelas curvas de DSC realizadas até temperaturas elevadas, apresentadas na **Figura 4.3**. Porém, não foi possível obter as curvas para as nove ligas devido à forte reação que ocorre entre a liga e o porta-amostra a altas temperaturas. É sabido que o titânio possui uma natureza muito reativa; contudo, essa reatividade com os cadinhos não era esperada nas ligas aqui estudadas, pois não havia dados sobre tais reações na literatura e muito menos no histórico do grupo do DEMa-UFSCar. Foram feitas tentativas sem êxito em porta-amostras de alumina (Al_2O_3), grafite e alumina recoberta com uma fina camada de óxido de ítrio (Y_2O_3). Todavia, em algumas composições essa reação acontece após T_l e, assim, foi possível utilizar as curvas de DSC (**Figura 4.3**). Nas outras composições, a reação acontece antes da liga estar completamente fundida e a obtenção de T_l foi impraticável. Para a obtenção da T_l dessas composições foi utilizado dados da literatura através das seguintes referências: [98,99,100].

Tabela 4.2 Parâmetros térmicos das fitas do sistema Ti-Cu-Ni processadas por *melt-spinning*.

Composição (% at.)	Nome	T _g (°C)	T _x (°C)	ΔT _x (°C)	T _l (°C)	T _{rg} ^(b)	γ ^(b)	γ _m ^(b)
Ti _{48,5} Cu _{25,5} Ni _{26,0}	<i>Liga 1</i>	433,2	485,3	52,1	1120 ^a	0,507	0,361	0,582
Ti _{43,5} Cu _{37,8} Ni _{18,7}	<i>Liga 2</i>	413,9	463,7	49,8	1084	0,506	0,360	0,580
Ti _{38,0} Cu _{46,5} Ni _{15,5}	<i>Liga 3</i>	425,4	470,7	45,3	1040 ^a	0,532	0,370	0,601
Ti _{47,3} Cu _{42,5} Ni _{10,2} *	<i>Liga 4</i>	417,3	465,4	48,1	930	0,574	0,390	0,654
Ti _{51,5} Cu _{33,5} Ni _{15,0}	<i>Liga 5</i>	408,6	455,2	46,6	1010	0,531	0,371	0,604
Ti _{51,1} Cu _{38,9} Ni _{10,0}	<i>Liga 6</i>	400,5	446,5	46,0	944	0,553	0,381	0,629
Ti _{50,0} Cu _{45,0} Ni _{5,0} *	<i>Liga 7</i>	377,9	423,1	45,2	960 ^a	0,528	0,370	0,601
Ti _{57,4} Cu _{33,4} Ni _{9,2}	<i>Liga 8</i>	378,2	412,5	34,3	935	0,539	0,369	0,596
Ti _{58,4} Cu _{25,6} Ni _{16,0}	<i>Liga 9</i>	390,9	420,7	29,8	1100	0,484	0,341	0,527

T_g: Temperatura de transição vítrea; T_x: Temperatura de cristalização; ΔT_x=T_x-T_g; T_l: Temperatura *liquidus*; T_{rg} = T_g/T_l; γ = T_x/(T_g + T_l); γ_m = (2T_x - T_g)/T_l; ^(a) Valores obtidos das seguintes referências: [99,98,100].

^(b) Valores obtidos das temperaturas em Kelvin. * composições em pontos eutéticos.

Foram encontradas algumas correlações altas entre esses parâmetros térmicos com a substituição de cobre por níquel nas ligas Ti_{50±1,5}Cu_{50-x}Ni_x (Liga 1, 5, 6 e 7) e com algumas expressões matemáticas que levam em conta a composição de todas as ligas, como, por exemplo, R² de 0,85 entre T_g e a razão da composição de Ti pela de Cu e pela de Ni. Para não divergir dos objetivos colocados para a presente tese, esses resultados estão apresentados no **Apêndice C**.

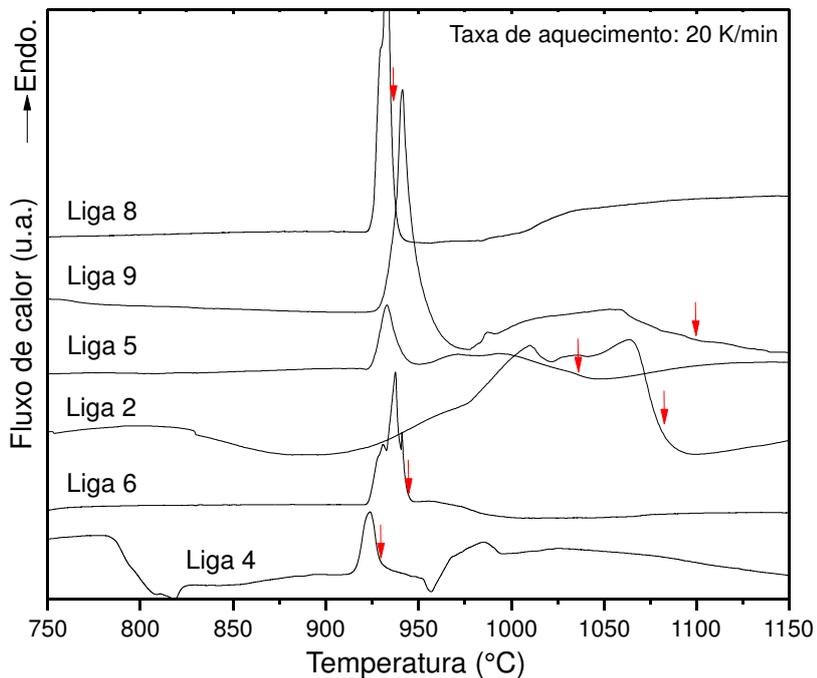


Figura 4.3

Termogramas de DSC de aquecimento até altas temperaturas das fitas processadas por *melt-spinning*. As flechas marcam as temperaturas *liquidus* (T_l).

Liga 2

(Ti_{43,5}Cu_{37,8}Ni_{18,7}),

Liga 4

(Ti_{47,3}Cu_{42,5}Ni_{10,2}),

Liga 5

(Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}),

Liga 6

(Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}),

Liga 8 (Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}),

Liga 9

(Ti_{58,4}Cu_{25,6}Ni_{16,0}).

De posse dos valores de T_l das ligas, a TFA das ligas processadas foi avaliada através dos “critérios de avaliação” mais utilizados pela literatura: T_{rg} , γ e γ_m , cujos valores estão apresentados na **Tabela 4.2**. O critério γ_m também foi incluído devido à sua melhor correlação com a taxa crítica de resfriamento da liga (ver **Tabela 2.2**). No entanto, a correlação entre esses 3 critérios para os resultados aqui obtidos é bem alta ($R^2 \sim 0,95$); assim, não há diferença significativa entre os valores desses critérios quando calculados para as ligas aqui estudadas. Em vista disso, foi decidida a utilização somente do critério γ para as análises. A correlação entre esses três critérios é apresentada mais à frente na **Tabela 4.3**.

Para efeito comparativo, a **Figura 4.4** exibe num gráfico de linhas o resultado de γ junto com os resultados do “critério de predição da TFA” $\text{Log}(R_c)$, cujos valores foram apresentados na **Tabela 3.2**. A disparidade entre os resultados dos critérios de “predição” e “avaliação” é clara pelo gráfico. Além disso, similarmente ao critério $\text{Log}(R_c)$, o resultado de γ para a Liga 1 (halo característico de estrutura amorfa + picos cristalinos no difratograma) não é condizente com os resultados experimentais, que se mostrou com a TFA mais

baixa dentre as ligas processadas. Um dos fatores que podem interferir no resultado do critério γ para a Liga 1 é o valor de T_1 , que não foi possível a sua obtenção experimentalmente, e o valor usado foi baseado em diagramas da literatura [99,98,100]. A Liga 2 e 9, que apresentaram indícios de possuírem os menores valores da TFA dentre as ligas analisadas, foram preditas pelo $\text{Log}(R_c)$ como tendo altos valores da TFA; por outro lado, elas foram avaliadas pelo critério γ como tendo baixa TFA, resultado este mais condizentes com as análises experimentais. No **Apêndice D** é mostrado um gráfico com todos os critérios de avaliação da TFA listados na **Tabela 2.3**, onde se percebe que todos esses critérios (incluídos na categoria de avaliação da TFA) apresentam resultados semelhantes, com exceção do critério ΔT_x .

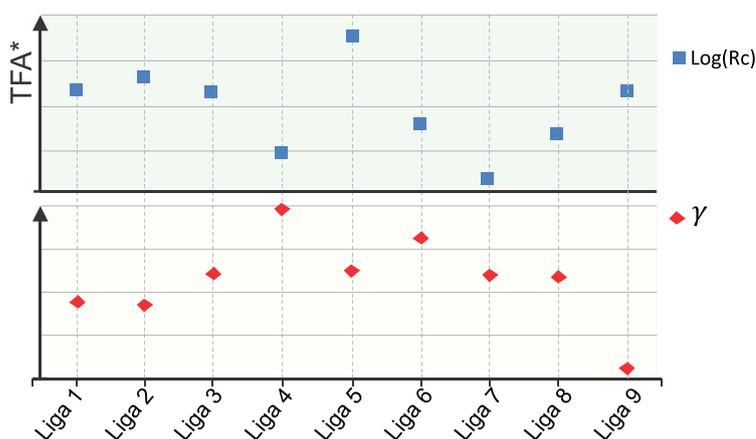


Figura 4.4 Gráfico comparando a TFA calculada pelo critério de predição $\text{Log}(R_c)$ e pelo critério de avaliação γ .

A **Figura 4.5** mostra o gráfico de correlação entre $\text{Log}(R_c) \times \gamma$ e $\text{Log}(R_c) \times \Delta T_x$ e a **Tabela 4.3** mostra as outras correlações R^2 entre os critérios (os gráficos com as regressões estão apresentados no **Apêndice E**). Esses resultados mostram que a correlação entre os critérios de “predição” e os de “avaliação” da TFA para as ligas Ti-Cu-Ni é praticamente nula, com uma correlação de 0,0945 entre γ e $\text{Log}(R_c)$. O critério $\text{Log}(R_c)$, apesar de ter sido reportado na literatura como tendo melhor correlação com a taxa crítica de resfriamento do que o critério $\lambda_{\min} \times \Delta e$ [14], aqui apresentou uma pior correlação com γ ; por outro lado, a correlação entre esses dois critérios foi alta (R^2 de 0,9261), pois ambos se apoiam no critério de instabilidade topológica λ [12]. A correlação dos critérios de predição foi praticamente zero quando

comparadas com o ΔT_x , sendo que a correlação entre ΔT_x e γ foi bem maior: 0,3619.

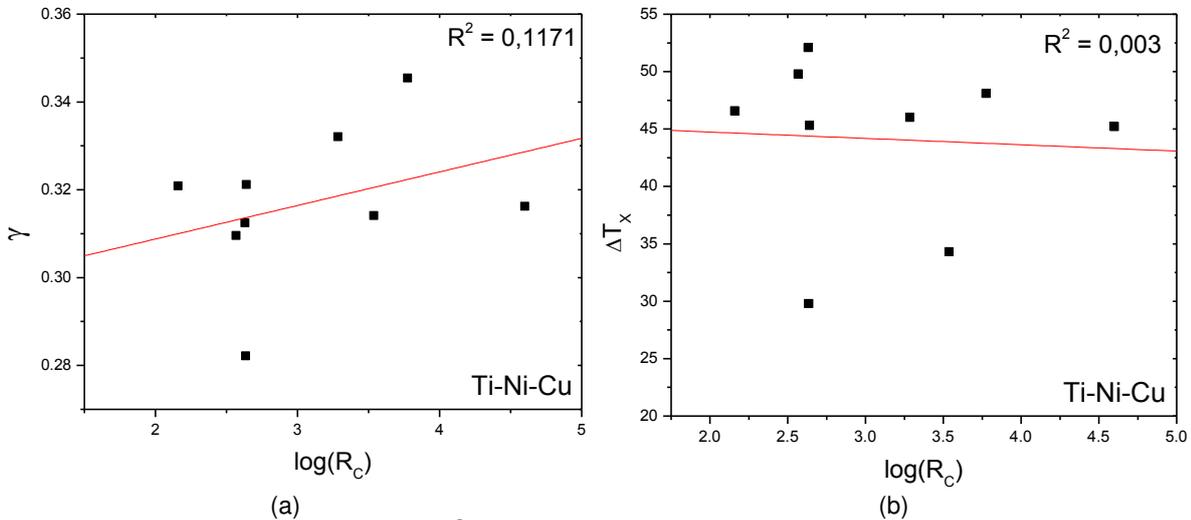


Figura 4.5 Correlação R^2 entre: (a) $\text{Log}(R_C)$ e γ , e (b) $\text{Log}(R_C)$ e ΔT_x .

Tabela 4.3 Correlação entre os critérios.

Critérios	Correlação R^2
$\gamma - \gamma_m$	0,9957
$\gamma - T_{rg}$	0,9489
$\gamma - \Delta T_x$	0,3619
$\gamma - \lambda_{\min} \times \Delta e$	0,1973
$\gamma - \text{Log}(R_C)$	0,1171
$\text{Log}(R_C) - \lambda_{\min} \times \Delta e$	0,9261
$\Delta T_x - \text{Log}(R_C)$	0,0030
$\Delta T_x - \lambda_{\min} \times \Delta e$	0,0328

Com base nos mapas do $\text{Log}(R_C)$, a TFA entre algumas ligas que deveriam ser próximas, como, por exemplo a Liga 6 [$\text{Log}(R_C) = 3,284$] e a Liga 8 [$\text{Log}(R_C) = 3,537$], resultaram em valores de ΔT_x e γ muito diferentes. A principal razão dessa diferença é devido à proximidade da Liga 6 de um ponto eutético, que, de acordo com vários critérios da literatura, tem um alto grau de influência na TFA do material (ver **Tabela 2.3**), e que os critérios de “predição” aqui utilizados não consideram. Uma prova disso são os resultados da Liga 4, 7 e 6 (composições em pontos eutéticos), que obtiveram os piores valores de $\text{Log}(R_C)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$, enquanto que obtiveram valores grandes de ΔT_x e, para o

caso da Liga 4, o maior valor de γ . Resultados esses que estão de acordo com o critério baseado nos “diagramas de equilíbrio” (Tópico 2.3.1), onde a Liga 4, que possui o eutético mais profundo (930°C, contra 960°C da Liga 7), resultou numa TFA maior. Em vista disso e embasado na correlação grande entre γ e a TFA para várias ligas [36], para aumentar a correlação entre os “critérios de predição” aqui utilizados e o critério γ é necessário levar em consideração os pontos eutéticos do sistema, a sua localização e o quão profundo são.

Além do sistema Ti-Cu-Ni, foram estudados outros dois sistemas, Zr-Ni-Cu [101] e Ni-Nb-B [102], cujos resultados já foram publicados e os resultados mais relevantes serão apresentados aqui. O mapa gerado pelo critério para esses sistemas é apresentado no **Anexo B** e o texto completo desses trabalhos está disponível nas referências informadas. No estudo relativo ao sistema Zr-Ni-Cu, feito em parceria com Déo e Oliveira (Universidade de São Paulo - USP), foi utilizado fitas solidificadas rapidamente por *melting-spinning* com os mesmos parâmetros utilizados nas ligas Ti-Cu-Ni. As fitas obtidas em pontos de baixa TFA nos mapas $\text{Log}(R_C)$ não obtiveram uma amorfização completa e, assim, pode-se correlacionar as suas porcentagens cristalizadas com o valor do critério $\text{Log}(R_C)$. A porcentagem de amostra cristalizada foi estimada por meio do cálculo da área total dos picos apresentados nos difratogramas de raios X. A **Figura 4.6(a)** mostra a correlação entre a porcentagem cristalizada e os valores do $\text{Log}(R_C)$ de cada liga processada, obtendo-se uma correlação R^2 de 0,85; valor este alto em relação às correlações obtidas para as ligas Ti-Cu-Ni.

O segundo trabalho, referente ao sistema Ni-Nb-B, foi um estudo de seleção de composições com alta TFA utilizando o critério $\lambda_{min} \times \Delta e$ [102]. Novamente, para o estudo foram utilizadas fitas amorfas processadas por *melt-spinning* com os mesmos parâmetros das ligas Ti-Cu-Ni. Nesse trabalho foi possível correlacionar os resultados do critério com o valor do intervalo de líquido super-resfriado ΔT_x , apresentado na **Figura 4.6(b)**, obtendo-se uma correlação R^2 de 0,04, tão baixa quanto os resultados do sistema Ti-Cu-Ni. Além disso, foi obtido uma relação inversa entre o critério de previsão e ΔT_x ,

onde as composições previstas com uma TFA elevada (valor alto de $\lambda_{min} \times \Delta e$) resultando em valores baixos de ΔT_x .

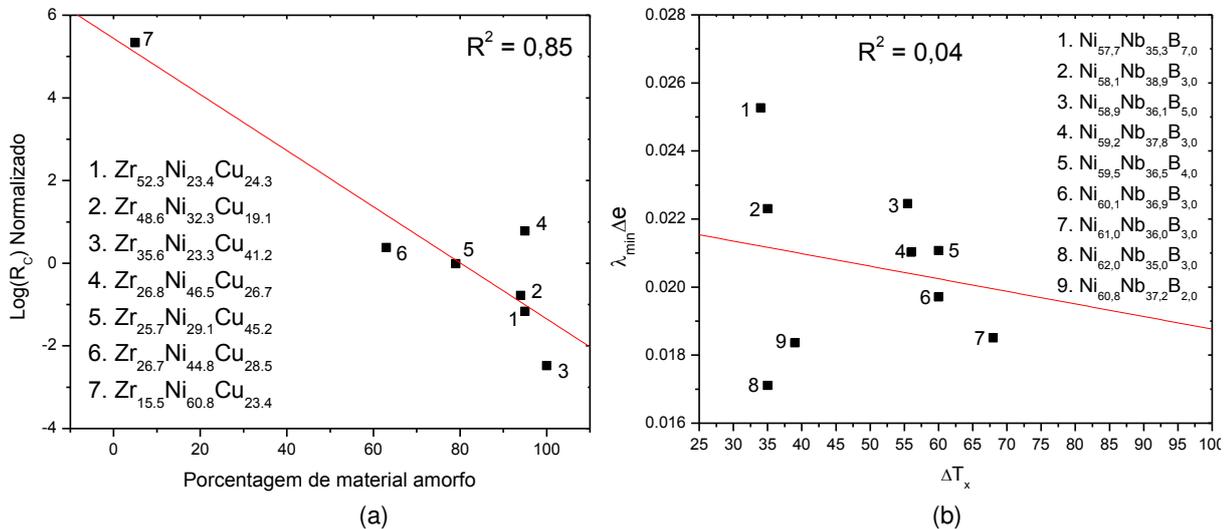


Figura 4.6 (a) Correlação R^2 entre $\text{Log}(R_C)$ e a porcentagem amorfa de ligas do sistema Zr-Ni-Cu e (b) entre $\lambda_{min} \times \Delta e$ e ΔT_x de ligas do sistema Ni-Nb-B.

Com base nestes resultados, observa-se que não existe correlação entre os critérios de previsão e os critérios de avaliação, quando calculados para os sistemas Ti-Cu-Ni e Ni-Nb-B. Já para o sistema Zr-Ni-Cu, ao comparar o resultado do critério $\text{Log}(R_C)$ com a porcentagem cristalizada, a correlação foi de 0,85. Convém ressaltar que as análises feitas para o sistema Zr-Ni-Cu foram feitas com composições mais dispersas pelo diagrama ternário, em pontos preditos como tendo alta TFA e outros pontos como tendo valores muito baixo, o que resultou em ~80% das ligas apresentando fases cristalizadas. Por outro lado, as composições analisadas nos ternários Ti-Cu-Ni e Ni-Nb-Zr se concentraram em uma pequena porção do ternário, indicando que a acuidade do critério para composições próximas não é boa. Em vista disso, é necessário um estudo relativo à margem de erro do resultado do critério para cada composição do sistema e, assim, ter ciência que a TFA das composições compreendidas numa determinada região do mapa, delimitada pelo erro, é semelhante e não tem como prever qual dessas composições apresentarão a melhor, ou a pior, TFA. Logo, quando são selecionadas composições relativamente afastadas no mapa $\text{Log}(R_C)$ ou no mapa $\lambda_{min} \times \Delta e$, saindo de tal

margem do erro, os resultados são mais compatíveis com a previsão do critério, assim como aconteceu para as ligas Zr-Ni-Cu.

4.2 Estudo da cristalização das ligas Ti-Cu-Ni

Esse estudo compreende a análise estrutural da evolução da cristalização e a análise da cinética das reações das composições selecionadas pelas “rampas de instabilidade topológica”. Para facilitar as análises dos resultados, a **Figura 4.7** reapresenta o mapa do critério $\text{Log}(R_C)$ das ligas a serem analisadas nesta seção, com a região de cada rampa demarcada por linhas tracejadas. Nas próximas subseções, primeiramente serão apresentadas as análises estruturais do avanço da cristalização (por MET e raios X) e posteriormente as análises das cinéticas das reações.

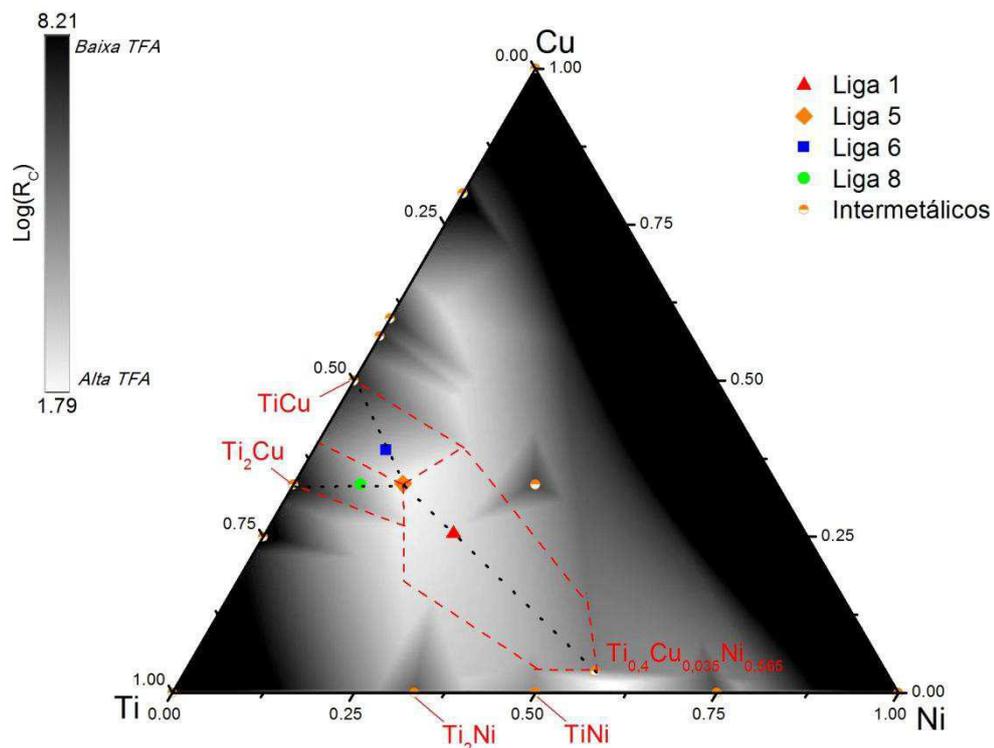


Figura 4.7 Mapa do $\text{Log}(R_C)$ com as ligas selecionadas para o estudo de cristalização, conforme foi exposto no Tópico 3.1.2. Liga 1 ($\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$), Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{33,5}\text{Ni}_{15,0}$), Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$), Liga 8 ($\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$).

4.2.1 Estudo da evolução da cristalização por MET e por DRX

A evolução da cristalização das ligas foi estudada por meio de vários aquecimentos da amostra até temperaturas que foram designadas com base nos comportamentos térmicos dos termogramas de DSC (apresentados na **Figura 4.2**) e através de análises por raios X e por MET de cada tratamento. O tempo desses tratamentos térmicos foi a duração do aquecimento e a do resfriamento, sem etapas isotérmicas. A primeira liga a ser discutida em cada subseção é a da composição central (Liga 5) que, conforme Tópico 3.1.2, é advinda estruturalmente de três rampas originadas pelas fases TiCu, Ti₂Cu e Ti_{0,4}Cu_{0,565}Ni_{0,035}. As outras 3 composições serão analisadas na sequência

4.2.1.1 Liga 5 - Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}

A **Figura 4.8** esquematiza num termograma de DSC as temperaturas onde cada tratamento térmico foi realizado, sendo um realizado em T_x, outros dois logo após o primeiro e segundo pico e, por fim, um em 700°C. O último tratamento tem a finalidade de permitir uma maior difusão atômica e, assim, verificar quais as estruturas mais estáveis ou mais próximas da estabilidade do material. Além disso, a temperatura de 700°C é distante o suficiente do último pico para permitir uma grande difusão atômica e, por outro lado, não é tão elevada para propiciar uma grande oxidação da amostra.

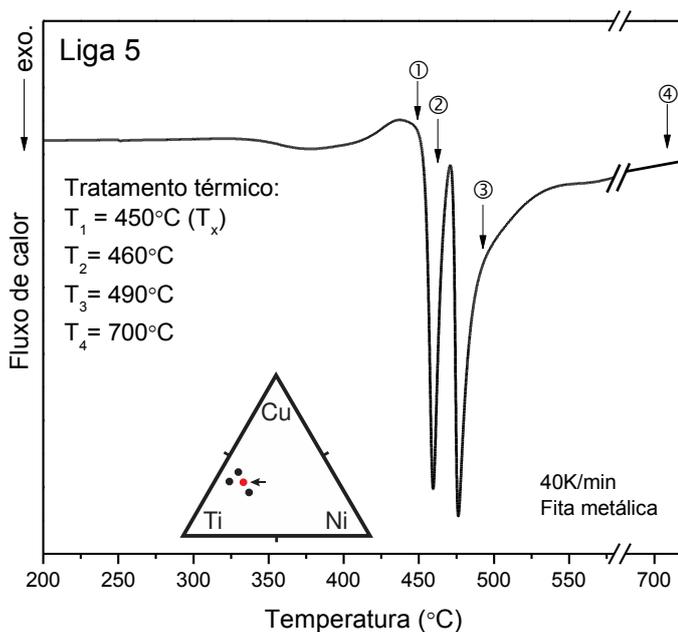


Figura 4.8 Termograma de DSC de aquecimento da Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{33,5}\text{Ni}_{15,0}$) exibindo as temperaturas dos tratamentos térmicos realizados.

A **Figura 4.9** exibe o difratograma de cada tratamento térmico, onde é possível ver a evolução das fases cristalizadas. Devido à natureza meta-estável da amostra, houve pequenos desvios de 2θ entre as fases semelhantes de cada tratamento. O primeiro e o segundo tratamento térmico indicam a estabilização da fase TiNi e algum vestígio da TiCu; no último tratamento, em 700°C, houve estabilização das fases TiCu, Ti_2NiCu e Ti_2Ni .

A **Figura 4.10** mostra as micrografias obtidas por campo-claro da evolução da cristalização da fita. É observada na primeira micrografia a estrutura amorfa da fita, que foi mantida até a temperatura de início de cristalização (T_x). Nos tratamentos conseguintes, notam-se os mesmos contrastes de fase em 460°C e 490°C e que houve uma grande difusão atômica até a temperatura de 700°C que originou, a princípio, três diferentes estruturas (TiCu, Ti_2NiCu e Ti_2Ni), de acordo com as análises de raios X.

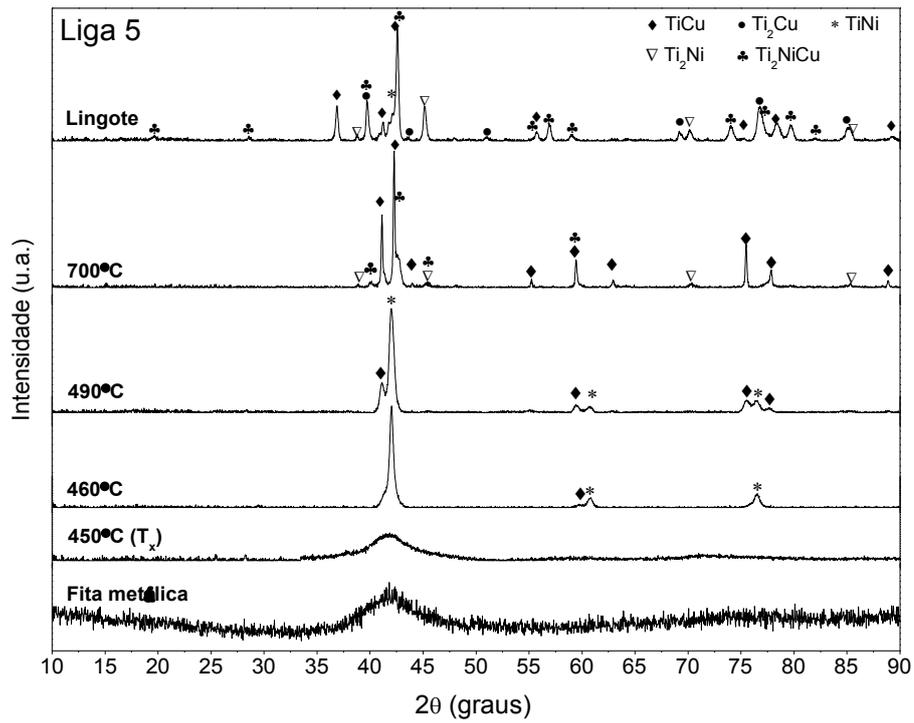


Figura 4.9 Difratoograma da Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) tratada termicamente nas temperaturas: 450, 460, 490 e 700 °C.

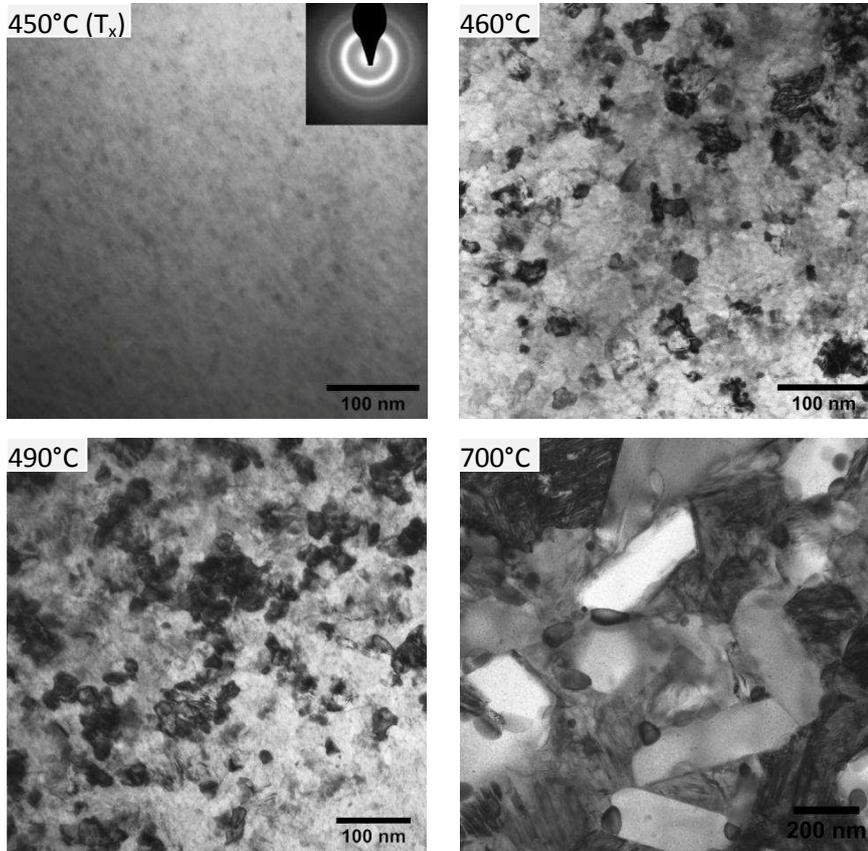
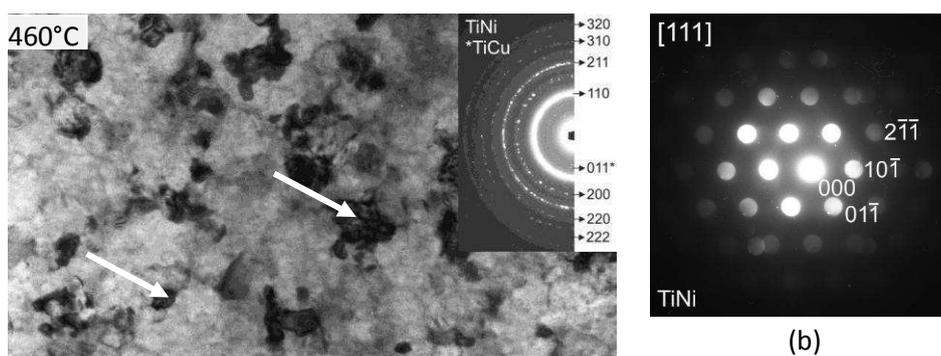


Figura 4.10 Imagens obtidas por MET (campo-claro) mostrando a evolução da cristalização da Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{33,5}\text{Ni}_{15,0}$) em forma de fita.

O detalhamento da análise microscópica do tratamento térmico em 460°C é apresentado na **Figura 4.11**, onde é mostrada a imagem de campo-claro e, ao lado, os padrões de microdifração da fase formada durante o tratamento. Todos os grãos apontados na figura são da mesma fase e apresentaram os mesmos padrões de difração. Neste primeiro tratamento, houve a cristalização da fase B2-TiNi (cúbica primitiva, Pm3m) e indícios da fase B11-TiCu (tetragonal, P4/nmm), conforme as análises de raios X. Em (a) na figura é apresentado no detalhe a difração em forma de anéis da área selecionada (SAP); os planos indicados em cada anel pertencem à estrutura TiNi e o anel mais interno de baixa intensidade pertence à estrutura TiCu-(0 1 1). No entanto, não foi encontrado grãos da fase TiCu na estrutura do material, devido, possivelmente, ao seu tamanho reduzido em relação aos grãos TiNi. As flechas na figura apontam alguns contrastes dos grãos da fase TiNi, que possuem tamanho médio dos grãos de ~ 45 nm. Em (b), (c) e (d) são apresentados as microdifrações da fase TiNi direcionadas aos eixos de zona [111], [113] e [001], respectivamente.

As análises de EDS da região foi na média de $\text{Ti}_{48,1}\text{Cu}_{32,2}\text{Ni}_{19,7}$, que é muito semelhante da composição nominal da Liga 5, e, além disso, a estrutura é praticamente a mesma em toda a região (TiNi-B2). Esse comportamento abre a possibilidade de estar ocorrendo uma cristalização polimórfica no início da reação, ou seja, a cristalização ocorreu sem grandes difusões atômicas.



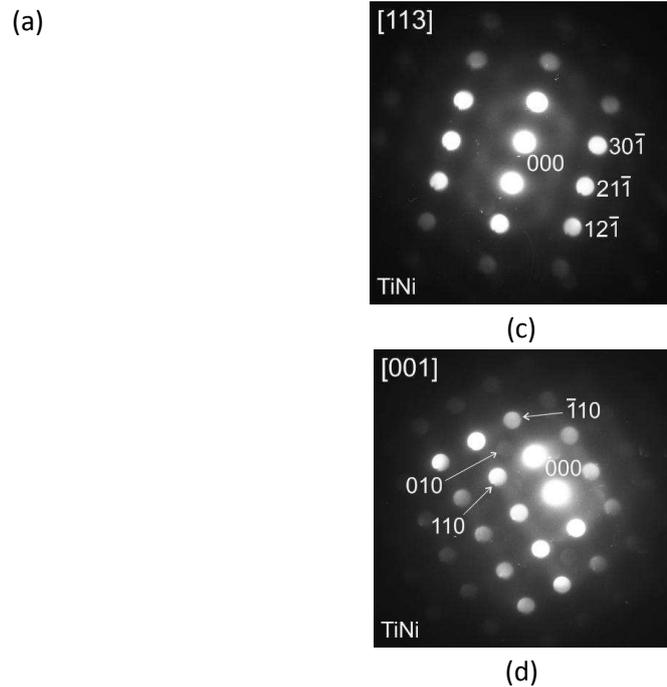
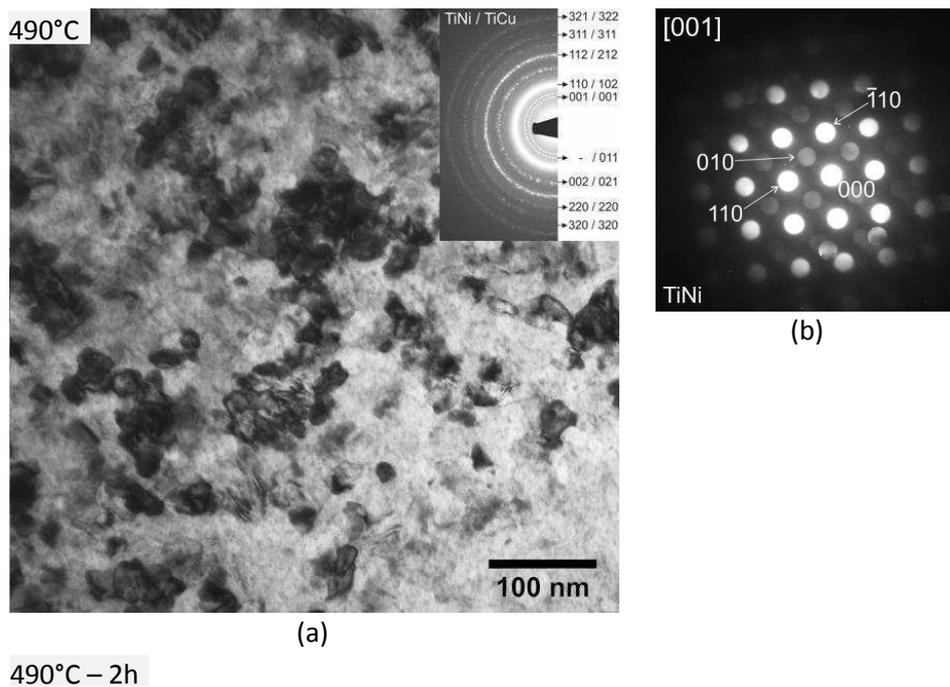


Figura 4.11 Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) aquecida até a temperatura de 460°C . (a) Micrografia da estrutura e, em detalhe, o padrão de difração em forma de anéis da região selecionada (SADP); (b), (c) e (d) mostram os padrões de difração obtidos por microdifração (CBED) das regiões apontadas em (a).



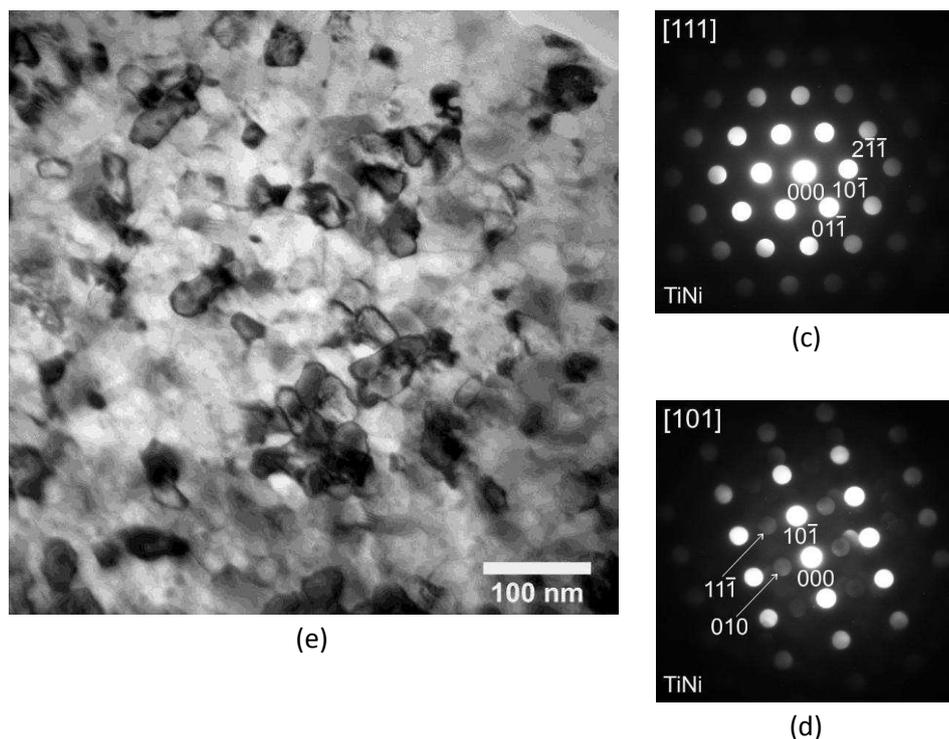
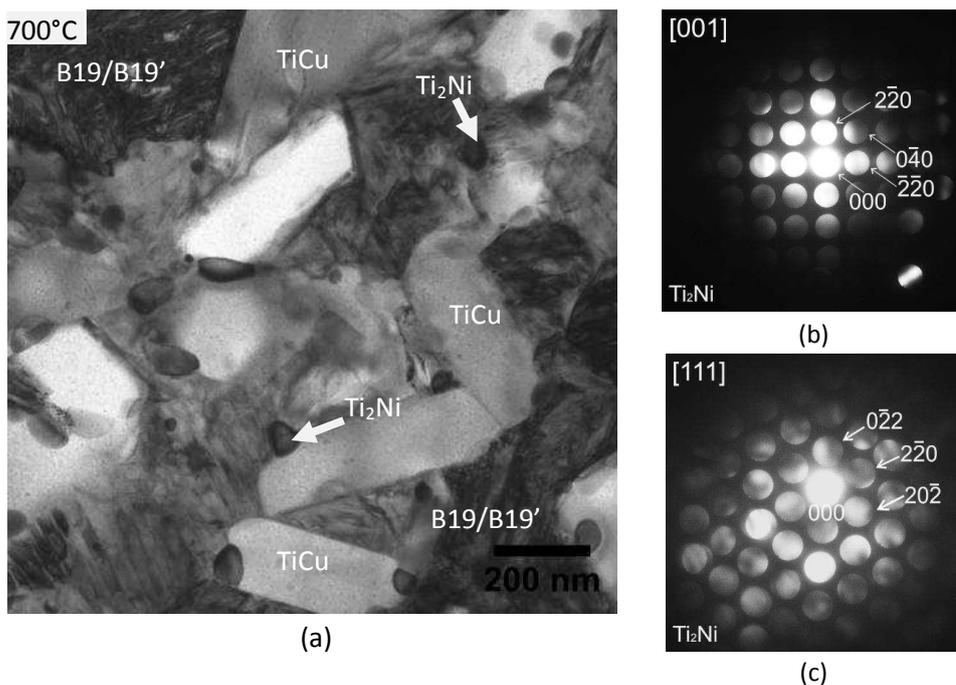


Figura 4.12 Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) aquecida até a temperatura de 490°C . (a) Micrografia da estrutura e, em detalhe, o padrão de difração em forma de anéis da região selecionada (SADP); (b), (c) e (d) mostram os padrões de difração obtidos por microdifração (CBED) das regiões apontadas em (a).

A **Figura 4.12** exhibe as micrografias referentes ao próximo tratamento térmico, feito em 490°C . No detalhe em (a) é apresentado a difração de área selecionada (SADP) em formas de anéis mais grosseiros do que os anéis obtidos no tratamento anterior (460°C), indicando melhor a presença da fase TiCu além da TiNi, em concordância com as análises de raios X. Nessa temperatura, houve mais difusão atômica e crescimento dos grãos, com grãos de até ~ 80 nm. Apesar dos anéis de difração indicarem a presença da fase TiCu, ela não foi encontrada através da microdifração dos grãos, indicando ainda um tamanho e/ou porcentagem reduzida dessa fase. Em (b), (c) e (d) são apresentados as microdifrações da fase TiNi direcionadas aos eixos de zona [001], [111] e [101], respectivamente. A amostra foi tratada também nessa temperatura de 490°C por 2 horas para proporcionar o crescimento dos grãos e facilitar a identificação da estrutura TiCu; contudo, novamente só foi encontrada a fase TiNi. A micrografia desse tratamento é mostrada em (e) na mesma

figura. Nota-se que os grãos da estrutura não cresceram com o tratamento térmico, indicando uma baixa difusão atômica nessa liga.

A **Figura 4.13** exibe as análises micrográficas referentes ao último tratamento térmico, feito em 700°C, aproximadamente 200°C após o término do último pico de cristalização. Em (a) é possível diferenciar a estabilização de três fases: B11-TiCu, Ti₂Ni e uma fase que pode ser tanto B19 quanto B19', que foi indexada pelos resultados de raio X como sendo Ti₂NiCu. Os grãos maiores em forma de “bastões” foram identificadas como sendo a fase TiCu, com uma composição média Ti_{50±2}Cu_{45±2}Ni_{5±2}. No entanto, os eixos de zona dessa fase, apresentados em (d) e (f), também podem ser da fase B2-TiNi, e, conforme o **Anexo A**, existe a possibilidade do cobre estar em solução sólida na fase TiNi ou, conforme apresentado por Ishida et al. [103], substituindo o Ni na estrutura. Para verificar qual de fato é a fase, foi feita uma análise de simetria com feixe convergente direcionado ao eixo de zona [02 $\bar{1}$], apresentado na **Figura 4.14**, que revelou somente um eixo de simetria espelho (linha tracejada) para esse eixo de zona, característico da estrutura tetragonal. Caso a estrutura fosse B2-TiNi, haveriam dois eixos de simetria espelho para esse eixo de zona.



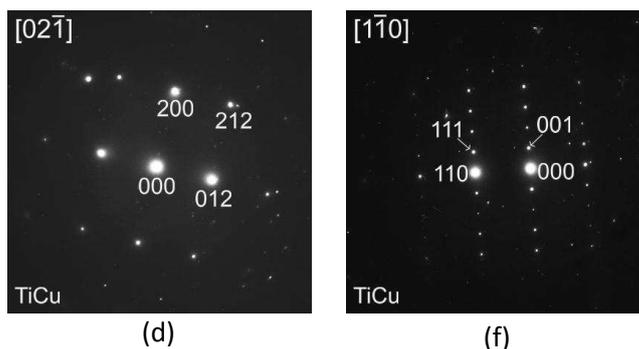


Figura 4.13 Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) aquecida até a temperatura de 700°C . (a) Micrografia da estrutura; (b) e (c) mostram as microdifrações da fase $\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ e (e) e (f) da fase TiCu (obtidos por SADP).

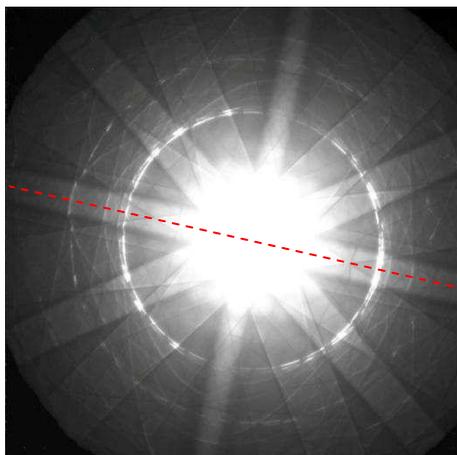
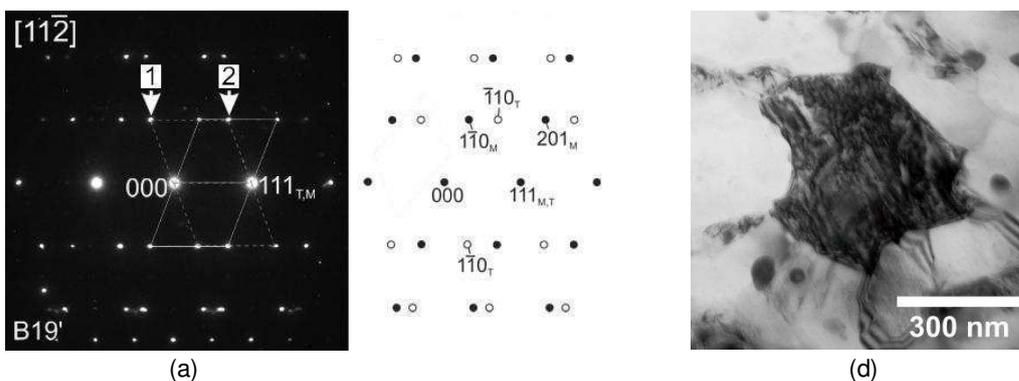


Figura 4.14 Padrão de difração de feixe convergente da partícula TiCu, direcionada ao eixo de zona $[02\bar{1}]$.

Os grãos menores na **Figura 4.13(a)** em forma de esferas são a fase Ti_2Ni (Fd3m), morfologia essa já relatada na literatura para o sistema TiNiCu [104]. Porém, há a possibilidade de essa fase ser óxidos que se formam durante o tratamento térmico de cristalização, por meio do oxigênio remanescente na amostra, como já foi reportado previamente em fitas metálicas de composição $\text{Cu}_{55}\text{Ti}_{45}$ por Kaufman et al. [105]. Os autores defendem que esses óxidos são formados de maneira independente das fases de equilíbrio e são identificados como sendo $\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$ (diamante cúbico, Fd3m), que possuem padrões de difração similares à fase Ti_2Ni . Além disso, essas fases possuem densidade menor que às outras fases TiCu e B19/B19', no entanto, nas imagens de campo-claro elas aparecem com um alto contraste de

massa. Levando em consideração que há contaminação de oxigênio na amostra, proveniente do processamento da liga, em condições de equilíbrio a fase Ti_2Ni e Ti_2Cu (ou Ti_4Cu_2O) podem acomodar quantidades maiores que 15% e 5%, respectivamente, de oxigênio em solução sólida (ver **Anexo A**), e, durante a cristalização, o oxigênio remanescente pode estar sendo acomodado nessa fase, o que explicaria o seu elevado contraste de massa nas imagens de campo-claro. Ainda, pelas análises de EDX (mostradas mais adiante na **Tabela 4.4**), há nessa fase uma concentração grande de Cu (maior que a de Ni), mas, caso seja realmente Ti_2Ni , ela pode acomodar em solução sólida grandes porcentagens de Cu (**Anexo A**).

Por fim, a terceira fase possui uma estrutura martensítica com estrutura monoclinica ($B19'$ - $TiNi$, $P21/m$) e/ou ortorrômbica ($B19$ - Ti_2NiCu , $Pmmb$). A **Figura 4.15** exibe difrações de área selecionada de um dos grãos dessa fase martensítica, direcionada para 3 eixos de zonas diferentes, onde fica evidenciado a existência de maclas de deformação ao longo da direção $[111]$. Ao lado de cada microdifração é esquematizado o padrão de difração diferenciando as duas estruturas da macla com bolas pretas e brancas. Na mesma figura, em (d), é apresentado uma imagem de campo-claro do grão em questão, e em (e) e (f) a imagem em campo-escuro do grão ao se selecionar os *spots* 1 e 2 apresentados em (a). Através dessas análises não é possível afirmar se a estrutura é $B19$ ou $B19'$, e, para isso, seria necessária uma análise da simetria da estrutura. Há na literatura vários trabalhos buscando estabilizar essa estrutura no material, pois ela apresenta a transformação martensítica que propicia a propriedade de “memória de forma” [106,107,108].



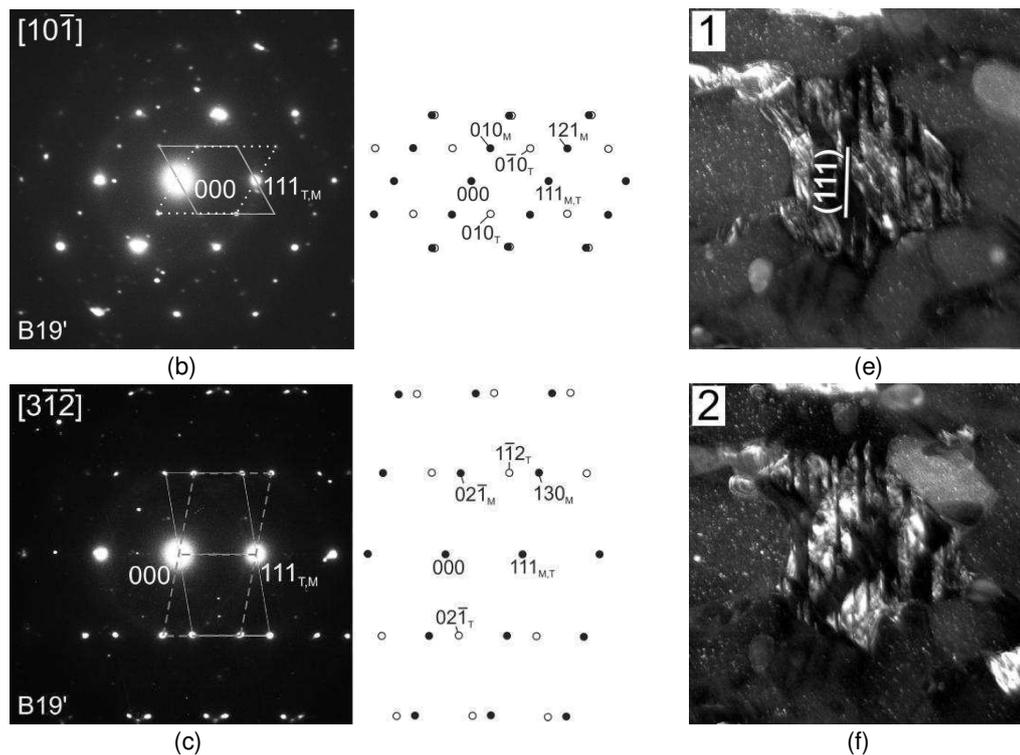


Figura 4.15 Análise de um grão com estrutura martensítica presente na Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) tratada a 700°C . (a)-(c) SADP obtidos ao longo da direção $[111]$ e, ao lado, é esquematizado o padrão de difração das duas estruturas existentes na macla; (d) campo-claro do grão; e (e) e (f) campo-escuro das reflexões indicadas em (a).

Conforme exposto, durante o primeiro pico exotérmico pode estar ocorrendo uma cristalização polimórfica gerando a estrutura B2-TiNi, e, com o aumento da temperatura, ocorre um processo complicado de precipitação devido à dificuldade de ocorrer precipitação a partir da matriz B2 $[103]$. Essa dificuldade se manifestou durante a segunda reação exotérmica, onde foi verificado somente alguns sinais da fase TiCu na estrutura.

Pela **Figura 4.12(e)** foi visto que a difusão na liga é lenta e quando uma difusão a longa distância para os contornos de grão não é permitida em baixas temperaturas de tratamento, uma segunda fase precipita na matriz B2, superando as restrições da matriz. Neste caso, a prioridade de precipitação pode ser determinada através da energia livre da rede, por meio da seguinte equação [109]:

$$\Delta G = - V\Delta G_c + S\Delta G_i + V\Delta G_s \quad (4-1)$$

onde ΔG é a energia livre da rede, ΔG_c a energia livre química, ΔG_i a energia interfacial, ΔG_s a energia de deformação elástica, V o volume e S a área do precipitado. A diferença nas redes dos precipitados e da matriz influencia fortemente a estabilidade nos estágios iniciais da precipitação, pois a relação entre a superfície e o volume dos precipitados é grande e, também, a interface entre os precipitados e a matriz é coerente, aumentando a contribuição dos termos da energia interfacial e da deformação elástica. Em vista disso, a fase Ti_2Ni , ou Ti_4Cu_2O , é desfavorável, pois ela possui uma estrutura cúbica (Fd3m) grande, com 96 átomos por célula unitária e a incompatibilidade ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ é grande. A estrutura $TiNi$ (B2) possui parâmetro de rede de 0,3015 nm e a Ti_2Ni de 1,131 nm, o que promove uma grande deformação na rede. De fato, a precipitação do Ti_2Ni é normalmente acompanhada de uma interface semi-coerente e auxiliada pelo aumento de temperatura [109]. Por outro lado, a fase $TiCu$ (B11) possui parâmetro de rede e tamanho muito mais favorável para a precipitação durante o aquecimento, com parâmetro de rede a e b de $\sim 0,310$ nm, sendo compatível com a matriz B2 nas direções $[1\ 0\ 0]$ e $[0\ 1\ 0]$.

De acordo com os diagramas de fases Ti-Ni-Cu (ver **Anexo A**), em condições de equilíbrio, a fase $TiNi$ pode conter até 32% de Cu em solução sólida, contra apenas 3% de Ni na fase $TiCu$. Tendo isso em vista e o fato de que a os três elementos estão bem homogeneizados na estrutura da fita (**Tabela 4.1**), a energia e a difusão atômica necessária para a formação da fase $TiNi$ é menor do que para a formação da $TiCu$, que necessitaria maior difusão de Ni. Dessa forma, durante o aquecimento, primeiramente ocorre a precipitação da fase B2- $TiNi$, seguida da B11- $TiCu$ por meio da difusão (facilitada pelo aumento da temperatura) de Ni para os contornos de grãos e de Cu para os grãos $TiCu$, propiciando, também, a formação da fase Ti_2Ni/Ti_4Cu_2O (nos contornos de grãos) e da fase martensita ($TiNi$ -B19' e/ou Ti_2NiCu -B19). A difusão do Ni pode se sobrepôr a do Cu devido ao seu menor tamanho atômico; no entanto, os coeficientes de difusão atômica do Cu e do Ni em ligas

binárias NiCu possuem a mesma ordem de grandeza [110], o que dá suporte à possibilidade de difusão do Cu para dentro dos grãos TiCu. As análises de EDS, mostrada na **Tabela 4.4**, confirmam que os grãos martensíticos possuem um teor maior de Ni e menor de Cu do que a composição nominal da liga, evidenciando a grande difusão de Ni em temperaturas elevadas.

Tabela 4.4 Fases cristalizadas durante os estágios de aquecimento da Liga 5 ($Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}$).

Fase/estrutura	Tratamento Térmico	Análise química (EDX)	Grupo Espacial
TiNi (B2)	460°C	$Ti_{48,1}Cu_{32,2}Ni_{19,7}$	Pm3m
	490°C	$Ti_{49,5}Cu_{34,9}Ni_{19,2}$	
TiCu (B11)	700°C	$Ti_{49,3}Cu_{46,4}Ni_{4,3}$	P4/nmm
Ti ₂ Ni	700°C	$Ti_{59,3}Cu_{25,0}Ni_{15,7}$	Fd3m
Ti ₄ Cu ₂ O			Fd3m
B19	700°C	$Ti_{49,9}Cu_{24,8}Ni_{25,8}$	Pmmb
B19'			P21/m

4.2.1.2 Liga 6 - $Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$

A **Figura 4.16** esquematiza no termograma de DSC da liga as temperaturas de cada tratamento térmico que foi realizado. Seguindo o mesmo critério de seleção das temperaturas de tratamento da composição anterior, foi feito um tratamento térmico em T_x , outro após cada pico exotérmico e um último em 700°C. O aquecimento até T_x , porém, devido à inércia térmica, chegou a alguns graus acima da temperatura final.

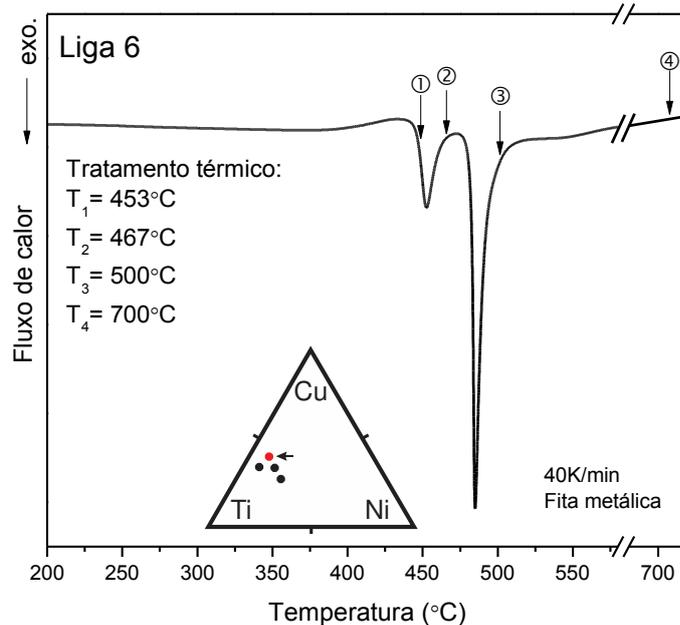


Figura 4.16 Termograma de DSC de aquecimento da Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$) processada por *melt-spinning* exibindo a temperatura de cada tratamento térmico.

A **Figura 4.17** mostra o difratograma de raios X de cada tratamento, onde é possível ver a evolução cristalográfica da liga durante o aquecimento. A primeira fase a cristalizar foi a TiCu, diferente da liga anterior que cristalizou primeiramente a fase TiNi. Já no último tratamento, as fases estabilizadas foram as mesmas da liga anterior. A **Figura 4.18** exhibe as imagens de campo-claro obtidas por MET de cada tratamento térmico. No primeiro tratamento, que foi realizado 7°C graus após T_x (446°C), a cristalização não foi suficiente para gerar picos no difratograma; por outro lado, na micrografia é possível ver alguns *spots* de fases cristalizadas no padrão de difração em forma de anéis, mostrada em detalhe na figura. Devido a isso, foi acrescida na **Figura 4.18** a análise da fita sem tratamento, comprovando o seu estado amorfo. Os contrastes em forma de esferas na fita não são fases cristalinas, pois não houve mudança no contraste da imagem ao executar o *tilt* na amostra, sendo, portanto, alguma sujeira superficial.

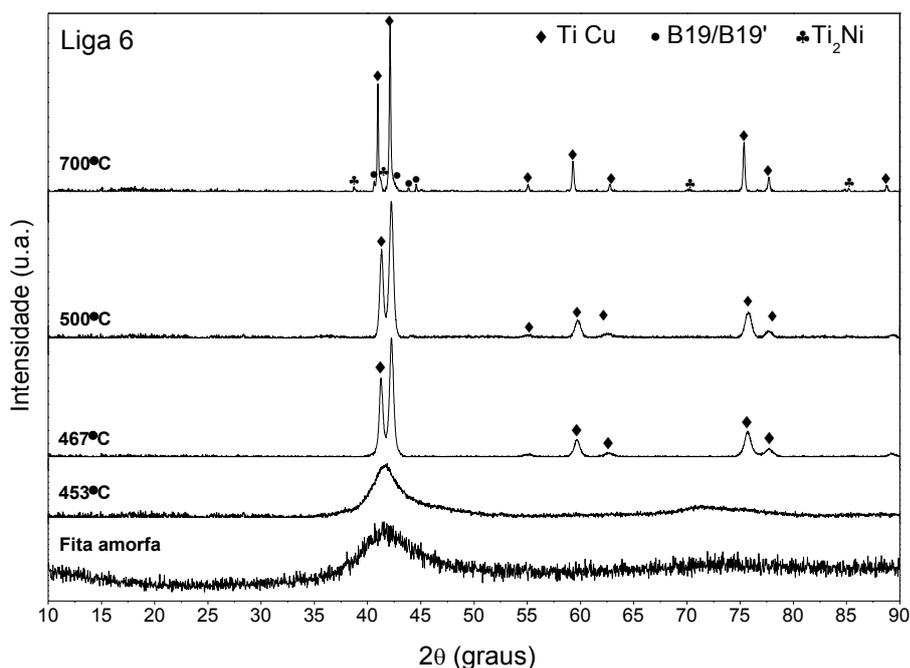


Figura 4.17 Difratoograma da Liga 6 (Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}) tratada termicamente nas temperaturas: 453, 467, 486 e 700 °C.

No segundo e terceiro tratamento, T₂ e T₃, realizado logo após o primeiro e segundo pico exotérmico, respectivamente, foi verificado pelas análises de raios X a estabilização somente da fase TiCu; contudo, para ocorrer a segunda reação exotérmica é necessário a ocorrência de outros eventos, como, por exemplo, a nucleação de outras fases, que podem ser as mesmas fases verificadas no próximo tratamento, realizado a 700°C. Para verificar essa hipótese seria necessário um tratamento isotérmico longo para o crescimento dos grãos estabilizados em T₂; no entanto, pelas análises da liga anterior, foi visto na **Figura 4.12(e)** que a difusão do sistema é lenta em processos isotérmicos, o que requereria um tempo maior que duas horas para propiciar o crescimento dos grãos originados durante as reações exotérmicas, o que acarretaria na oxidação da amostra devido às contaminações durante as análises de DSC. As análises de MET e de cinética, apresentadas mais adiante, auxiliarão nesse entendimento.

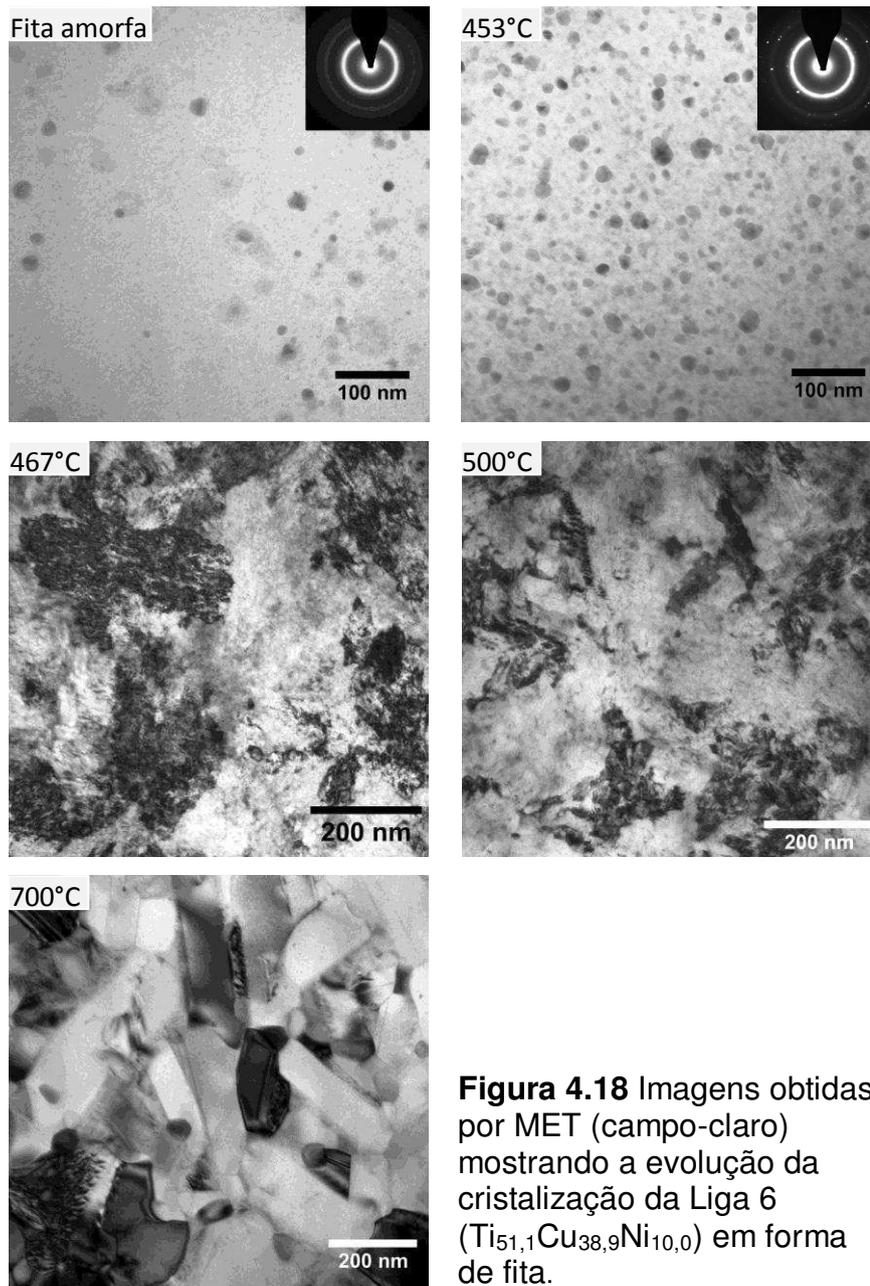


Figura 4.18 Imagens obtidas por MET (campo-claro) mostrando a evolução da cristalização da Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$) em forma de fita.

A **Figura 4.19**(a) exibe a imagem de campo-claro da fita tratada a 467°C e, em detalhe, o padrão da difração de elétrons em forma de anéis que, de forma similar ao DRX, revelou somente a fase TiCu. A indexação mostrada em (b) e (c) revelou a presença somente da fase B11-TiCu (tetragonal, $P4/nmm$), sendo essa a mesma fase encontrada na liga anterior – Liga 5. De forma similar, foi encontrada a mesma fase TiCu na análise dos padrões de difração do próximo tratamento a 500°C , apresentado na **Figura 4.20**. A morfologia da

estrutura tratada a 500°C é semelhante a da tratada a 467°C, exceto pelos pequenos pontos de alto contraste marcados com flechas na figura.

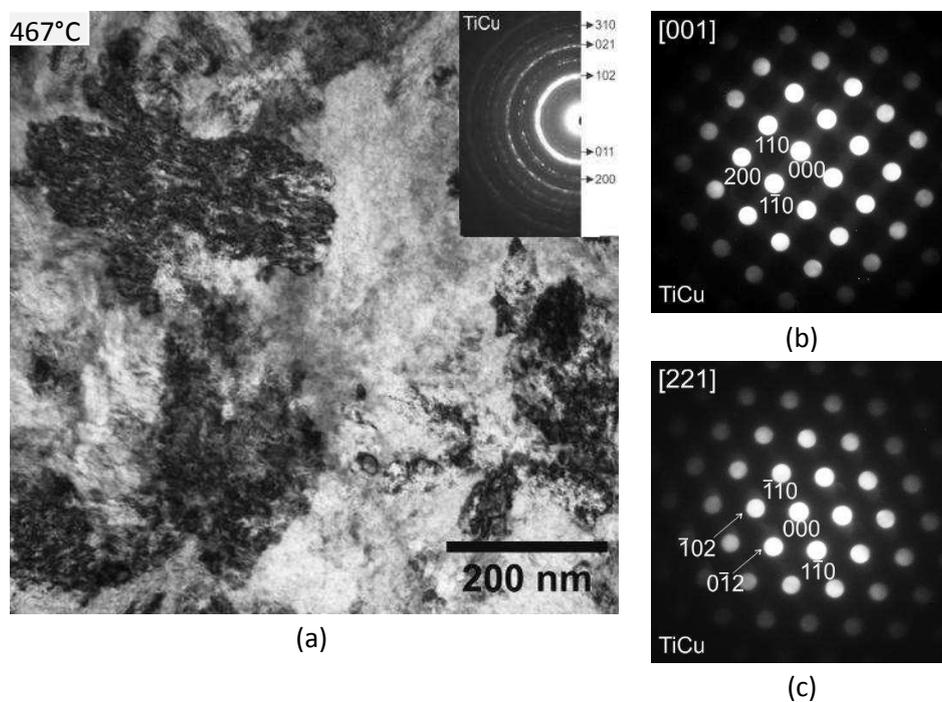


Figura 4.19 Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$) aquecida até a temperatura de 467°C. (a) Micrografia da estrutura e, em detalhe, o padrão de difração em forma de anéis da região selecionada (SADP); (b), (c) e (d) mostram os padrões de microdifração das regiões apontadas em (a).

A análise de EDX apontou que a composição em toda a região analisada da amostra tratada a 467°C é aproximadamente a da nominal da liga, sugerindo que a devitrificação inicia com uma cristalização polimórfica, da mesma forma que foi indicado na liga anterior. No tratamento a 500°C, as análises de composição química foi bem parecida com a do tratamento anterior, exceto nos pontos de alto contraste com tamanho de ~25 nm, que apresentou uma composição de $\sim\text{Ti}_{74}\text{Cu}_{21}\text{Ni}_5$ (indicados por flechas na **Figura 4.20**). Esta composição abre a possibilidade de estar ocorrendo durante esta reação a precipitação de forma coerente de partículas nanométricas da fase Ti_2Cu (C11b) na matriz TiCu (B11), que possuem parâmetros de rede similares nas direções $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ e $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$. Porém, quase toda a região analisada possui a

composição nominal da liga e o Ni precisa estar em solução sólida e/ou de forma substitucional dentro da fase TiCu; pois, em condições de equilíbrio, nessa temperatura, a fase TiCu pode conter no máximo 3% de Ni (ver **Anexo A**), muito aquém dos 10% disponíveis na liga. Essa situação fora do equilíbrio precisa de energia para propiciar a difusão necessária, mas, como visto anteriormente, a difusão nestas ligas é lenta e temperaturas mais elevadas é necessária. Isto evidencia que mesmo no fim da última reação exotérmica a estrutura possui uma natureza meta-estável.

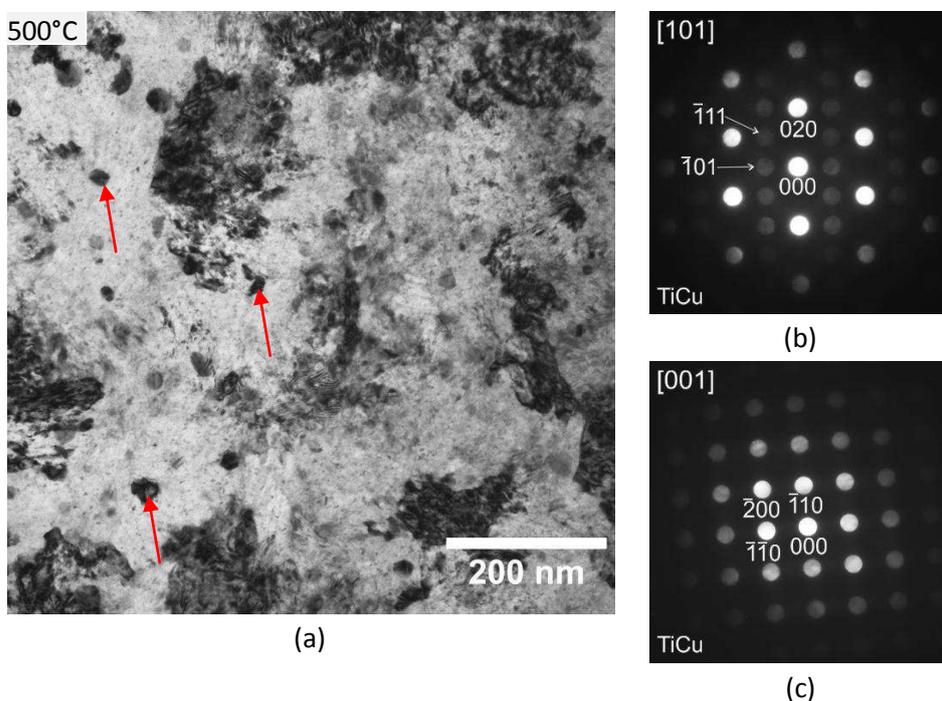


Figura 4.20 Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$) aquecida até a temperatura de 500°C. (a) Micrografia da estrutura e, em detalhe, o padrão de difração em forma de anéis da região selecionada (SADP); (b), (c) e (d) mostram os padrões de microdifração das regiões apontadas em (a).

A **Figura 4.21** exhibe o detalhamento do tratamento feito a 700°C. Houve a estabilização das mesmas fases encontradas na liga anterior tratada na mesma temperatura, sendo elas: TiCu, $\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ti}_4\text{CuO}$ e a fase martensítica TiNi (B19') e/ou Ti_2CuNi (B19'). A morfologia dos grãos estabilizados é também similar à da liga anterior. Na figura é mostrada os padrões da microdifração dos grãos TiCu e $\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$; no entanto, os grãos martensíticos possuem um

tamanho reduzido (menor que 100 nm) e não foi possível fazer as análises com SADP de forma semelhante ao que foi feito na liga anterior; além disso, as análises com microdifração dessa fase não foram possíveis de serem indexadas devido à existência das maclas de deformação na estrutura dos grãos. Por outro lado, foi possível verificar a existência da fase mastensítica (B19 e/ou B19') por raios X e a mesma composição (por EDX) e aspecto morfológico do que a fase martensítica da liga anterior.

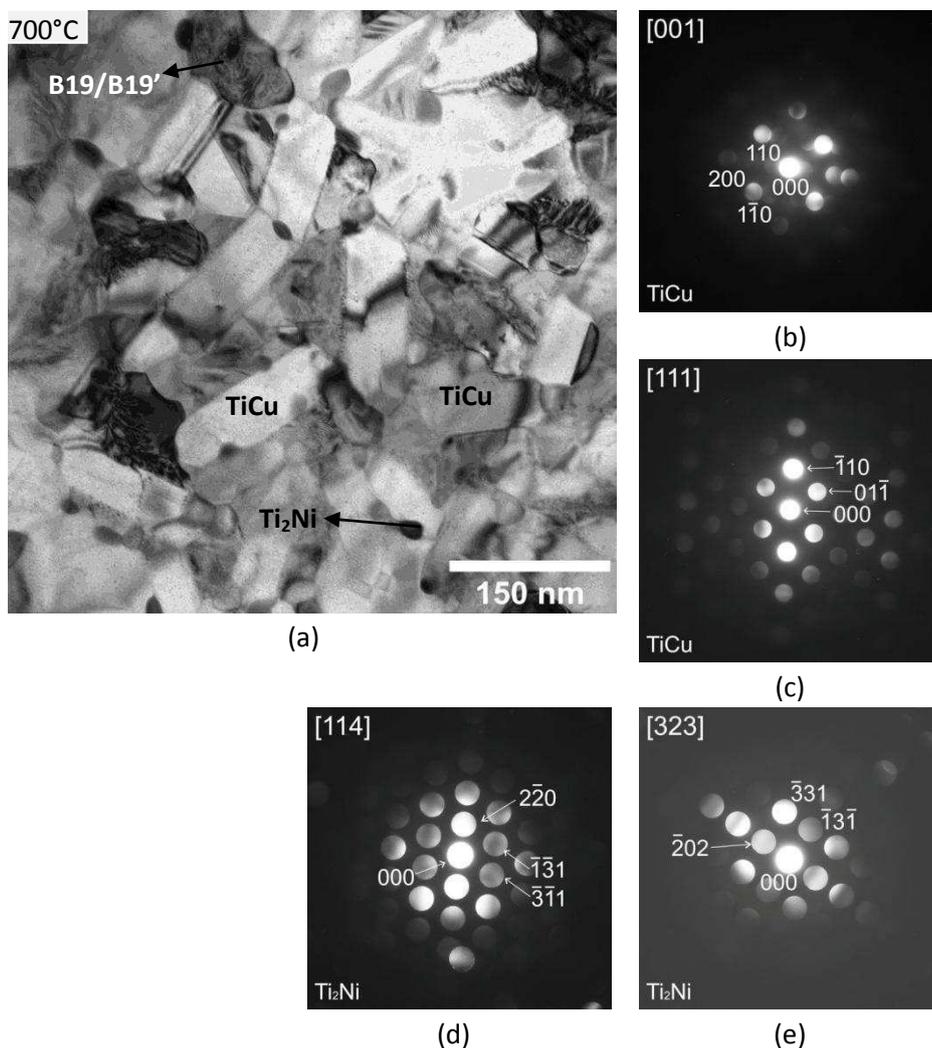


Figura 4.21 Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$) aquecida até a temperatura de 700°C. (a) Micrografia da estrutura; (b), (c) e (d) mostram os padrões de difração obtidos por microdifração das regiões apontadas em (a).

Estes resultados sugerem que durante o primeiro o pico ocorre um processo de nucleação polimórfica da fase TiCu e, com o aumento da temperatura, durante o segundo pico, os núcleos mais favoráveis, que ainda estão numa condição metaestável e com composição nominal da liga, continuam a crescer e também ocorre uma maior difusão atômica, que propicia a precipitação coerente de da fase Ti₂Cu. Após o segundo pico, o aumento de temperatura permite a difusão de Ni para os contornos de grãos da fase TiCu, ocasionando a formação das fases Ti₂Ni/Ti₄Cu₂O e da B19/B19'. A **Tabela 4.5** sumaria as fases encontradas em cada tratamento térmico realizado.

Tabela 4.5 Fases cristalizadas durante aquecimento da Liga 6 (Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}).

Fase/estrutura	Tratamento Térmico	Análise química (EDX)	Grupo Espacial
TiCu	467°C	Ti _{48,9} Cu _{39,1} Ni _{12,0}	B11 - P4/nmm
	500°C	Ti _{49,1} Cu _{42,4} Ni _{8,5}	
	700°C	Ti _{50,4} Cu _{45,6} Ni _{4,0}	
Ti ₂ Ni	700°C	Ti _{66,5} Cu _{10,3} Ni _{23,2}	Fd3m
Ti ₄ Cu ₂ O			Fd3m
B19	700°C	Ti _{48,8} Cu _{26,4} Ni _{25,3}	Pmmb
B19'			P21/m

4.2.1.3 Liga 8 - Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}

A **Figura 4.22** esquematiza as temperaturas de cada tratamento térmico no termograma de DSC da liga. De forma diferente das ligas anteriores, a curva da liga apresentou 3 picos exotérmicos, sendo que o terceiro pico inicia antes do término do segundo pico, o que dificultou a obtenção do tratamento T₄, que deveria ser feito no início de reação do pico 3. A margem de temperatura para a obtenção desse tratamento térmico foi muito estreita, e a inércia térmica do aquecimento e a cristalização isotérmica (ocorrendo durante o resfriamento lento, após a interrupção do aquecimento) fizeram iniciar a reação do segundo pico em todas as tentativas que foram feitas, mesmo durante o resfriamento.

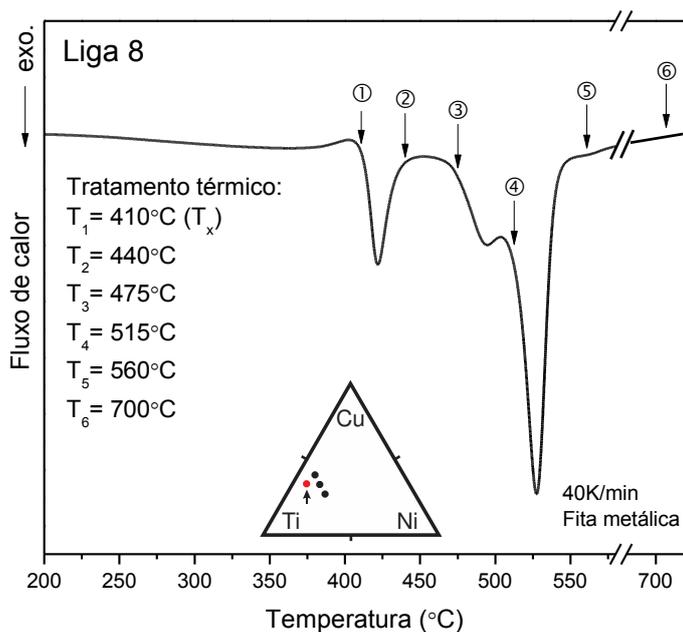


Figura 4.22 Termograma de DSC de aquecimento da Liga 8 ($\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$) processada por *melt-spinning* exibindo a temperatura de cada tratamento térmico.

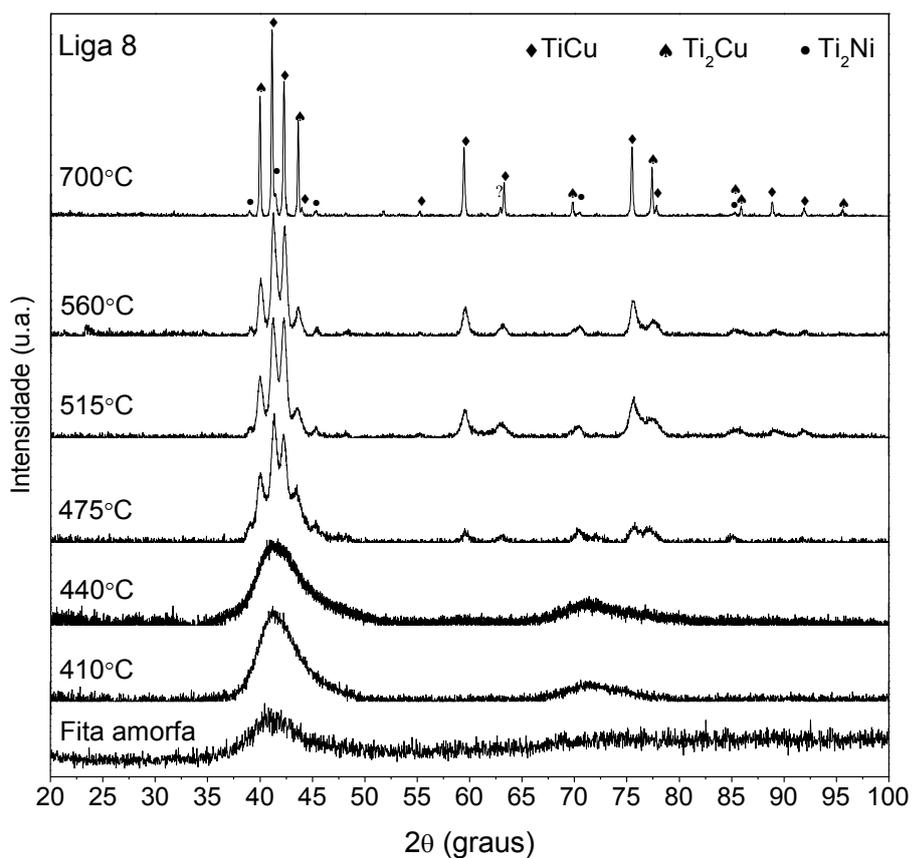


Figura 4.23 Difratoograma da Liga 8 ($\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$) tratada termicamente nas temperaturas: 410, 475, 512, 560 e 700 $^\circ\text{C}$.

A **Figura 4.23** exibe os difratogramas de raios X de cada tratamento térmico. Nos tratamentos finais há a presença das mesmas fases, Ti_2Cu , $TiCu$ e Ti_2Ni . Nos dois primeiros tratamentos, no início e no fim do primeiro pico, foi obtido halos característicos de uma estrutura amorfa. No terceiro tratamento, verificou-se a presença de 3 fases, que podem ter sido nucleadas durante o primeiro pico através de uma cristalização eutética, que não foram detectadas devido aos seus tamanhos reduzidos. Todavia, durante o tratamento T_3 , o aquecimento parou no início do segundo pico, o que pode ter dado energia suficiente para a formação de alguma das três fases.

A **Figura 4.24** mostra a evolução da estrutura cristalizada através das imagens de campo-claro obtidas por MET. Em (a) é apresentado o resultado do segundo tratamento, em $440^\circ C$, logo após o primeiro pico, revelando uma estrutura nanocristalina ou amorfa+clusters, em conformidade com o resultado apresentado pelo difratograma de raios X, sugerindo uma reação com predominância de nucleação. Em (b), tratada a $475^\circ C$, a estrutura revelou alguns grãos da ordem de $\sim 50nm$, mas a totalidade dos grãos são da ordem de $10-30nm$, fazendo com a que o padrão de difração da estrutura seja em forma de anéis difusos. No tratamento seguinte, em $515^\circ C$, ocorre o crescimento dos grãos e, conseqüentemente, há a obtenção de anéis bem definidos no padrão de difração da região. A indexação dos anéis revelou as mesmas fases indexadas pelas análises de raios X: Ti_2Cu , Ti_2Ni e $TiCu$. Na micrografia também é perceptível zonas GP, indicada pelas flechas, conforme já reportado em ligas desse sistema [103]. Em $560^\circ C$, a difusão atômica foi maior e propiciou grãos maiores ($\sim 45 nm$) e distribuídos de forma mais homogêneas; no entanto, devido ao tamanho nanométrico dos grãos, é difícil analisar como que está ocorrendo a difusão atômica entre as fases. Ainda é possível verificar a formação de anéis no padrão de difração com características similares ao tratamento anterior (em $515^\circ C$), ou seja, com as mesmas fases. No último tratamento em $700^\circ C$, é visto que houve grande difusão e crescimento dos grãos com uma morfologia diferente das duas ligas analisadas anteriormente.

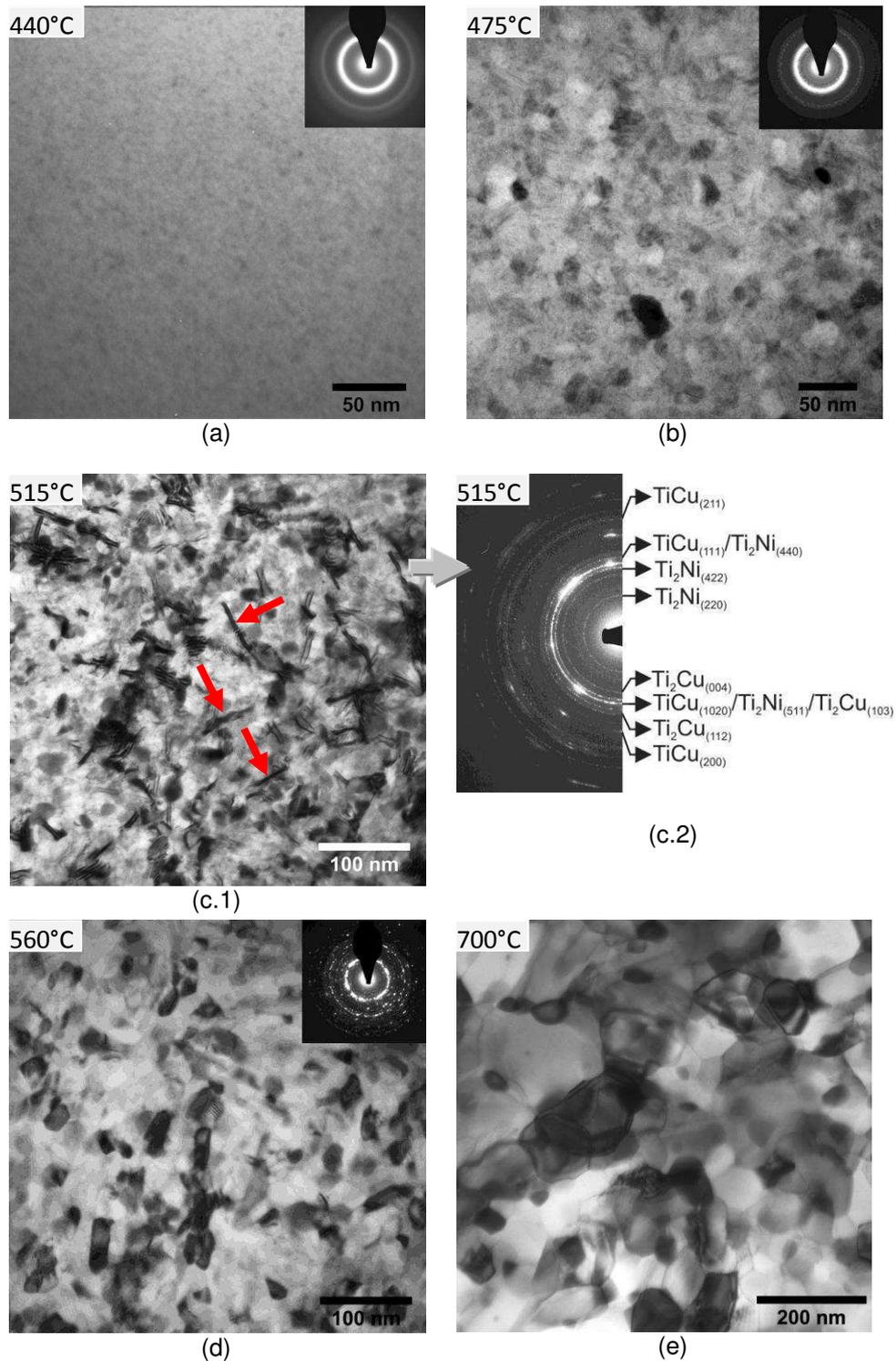


Figura 4.24 Imagens obtidas por MET (campo-claro) mostrando a evolução da cristalização da Liga 8 ($\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$) em forma de fita.

Procurando analisar as fases cristalizadas durante o primeiro pico, foi realizado no equipamento DSC um tratamento isotérmico de 1 hora no início do

pico de cristalização, em 407°C. A **Figura 4.25(a)** mostra a imagem de campo-claro da amostra tratada, onde são verificados grãos com estrutura eutética da ordem de 30-100 nm, e outros grãos não-eutéticos menores com tamanhos de 20-30 nm. Os grãos menores, a princípio, devido aos seus tamanhos reduzidos, podem ter sido originados posteriormente de uma das fases eutéticas formadas. A parte A da **Figura 4.25(b)** mostra a análise de SADP em forma de anéis da região da foto mostrada em (a); também é mostrada em B a SADP da amostra tratada a 515°C, revelando que as fases são as mesmas, Ti_2Cu , Ti_2Ni e $TiCu$. Além disso, as análises químicas da região mostram uma composição média próxima da nominal da liga. Essas análises comprovam que a cristalização da liga é eutética com formação de 2 ou 3 fases. Para uma análise mais detalhada da estrutura dos grãos seria necessário o uso de um microscópio de transmissão de alta resolução.

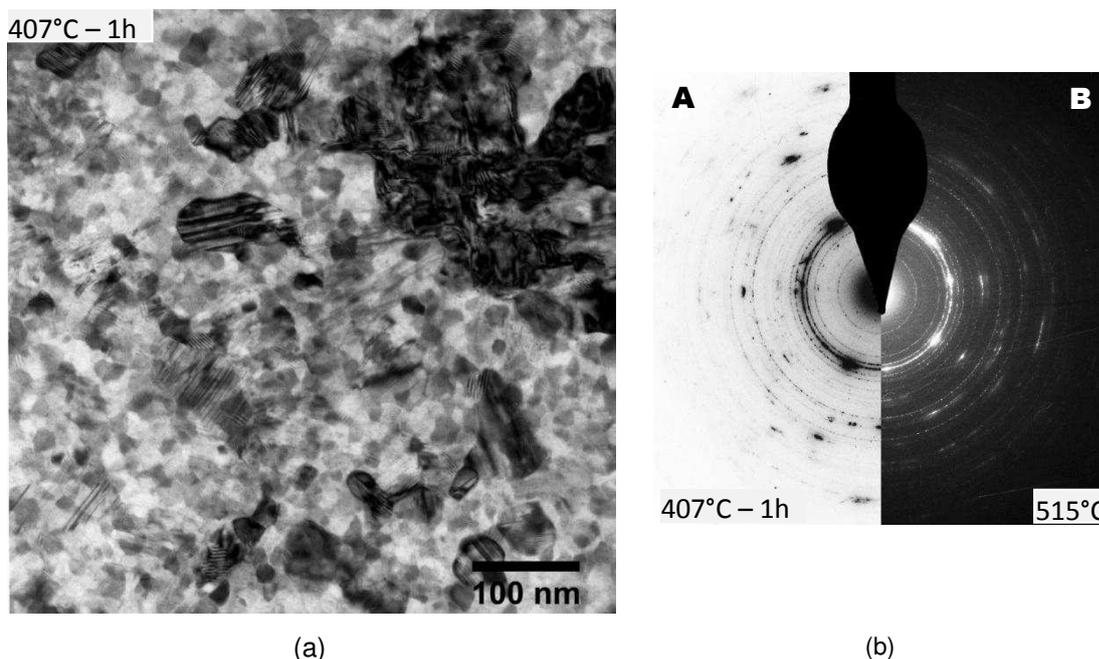


Figura 4.25 Liga 8 tratada termicamente em 407°C por 1 hora. (a) Imagem de campo-claro da amostra, e (b) SADP em forma de anéis da amostra (A) comparada com a amostra tratada em 515°C (B) - **Figura 4.24(c.2)**.

Devido ao fato de que os grãos oriundos da cristalização nos tratamentos até 560°C (T_5) possuírem tamanho médio menor que 50 nm, não foi possível a análise de cada grão individualmente pelas técnicas

microscópicas utilizadas e, assim, será apresentado somente o detalhamento das análises do tratamento feito a 700°C, que possui grãos maiores que 100 nm. A **Figura 4.26** exibe as análises da amostra tratada nessa temperatura. Foram verificadas as mesmas fases estabilizadas dos tratamentos anteriores: Ti₂Cu, TiCu e Ti₂Ni/Ti₄Cu₂O, que estão em conformidades com os difratogramas de raios X.

Tabela 4.6 Fases cristalizadas durante aquecimento da Liga 8 (Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}).

Fase/estrutura	Tratamento Térmico	Análise química (EDX)	Grupo Espacial
TiCu	475°C	(a)	B11 - P4/nmm
	515°C	(a)	
	700°C	Ti _{52,0} Cu _{43,6} Ni _{4,4}	
Ti ₂ Cu	475°C	(a)	C11b - I4/mmm
	515°C	(a)	
	700°C	Ti _{68,5} Cu _{23,6} Ni _{7,9}	
Ti ₂ Ni/Ti ₄ Cu ₂ O	475°C	(a)	Fd-3m
	515°C	(a)	
	700°C	Ti _{63,0} Cu _{18,2} Ni _{18,8}	

^(a) Fase identificada pelo padrão de difração em forma de anéis, não sendo possível verificar a composição do grão por EDX devido ao seu tamanho nanométrico.

A **Tabela 4.6** sumariza as fases encontradas em cada tratamento térmico realizado. O tamanho dos grãos variou entre 90-200 nm para TiCu e Ti₂Cu e ~50 nm para Ti₂Ni/Ti₄Cu₂O. Na **Figura 4.26**, os grãos da fase Ti₂Ni/Ti₄Cu₂O possuem a mesma morfologia das ligas anteriores, são fases arredondadas e se localizam principalmente nos contornos de grãos. As fases Ti₂Cu e TiCu apresentaram contrastes e morfologia semelhantes entre si, sendo difícil a diferenciação nas imagens de campo-claro. A fase martensítica presente nas ligas anteriores não foi formada aqui, indicando que a sua estabilização depende da relação Ti:(Ni,Cu). Seguindo essa proposição, em relação à primeira liga, alterando a relação Ni:Cu através da diminuição de Ni em ~5% at., as fases cristalizadas não se alteram; no entanto, ao variar a relação Ti:(Ni,Cu) por meio da adição de Ti, ocorre a estabilização da fase

Ti_2Cu ao invés da fase martensítica. Além disso, a difusão atômica diminui com o aumento de Ti, ocorrendo um crescimento apreciável dos grãos somente acima dos $560^\circ C$; porém, isso pode ser uma consequência de uma cristalização eutética, que possui uma estrutura mais complexa e que pode dificultar o crescimento das fases.

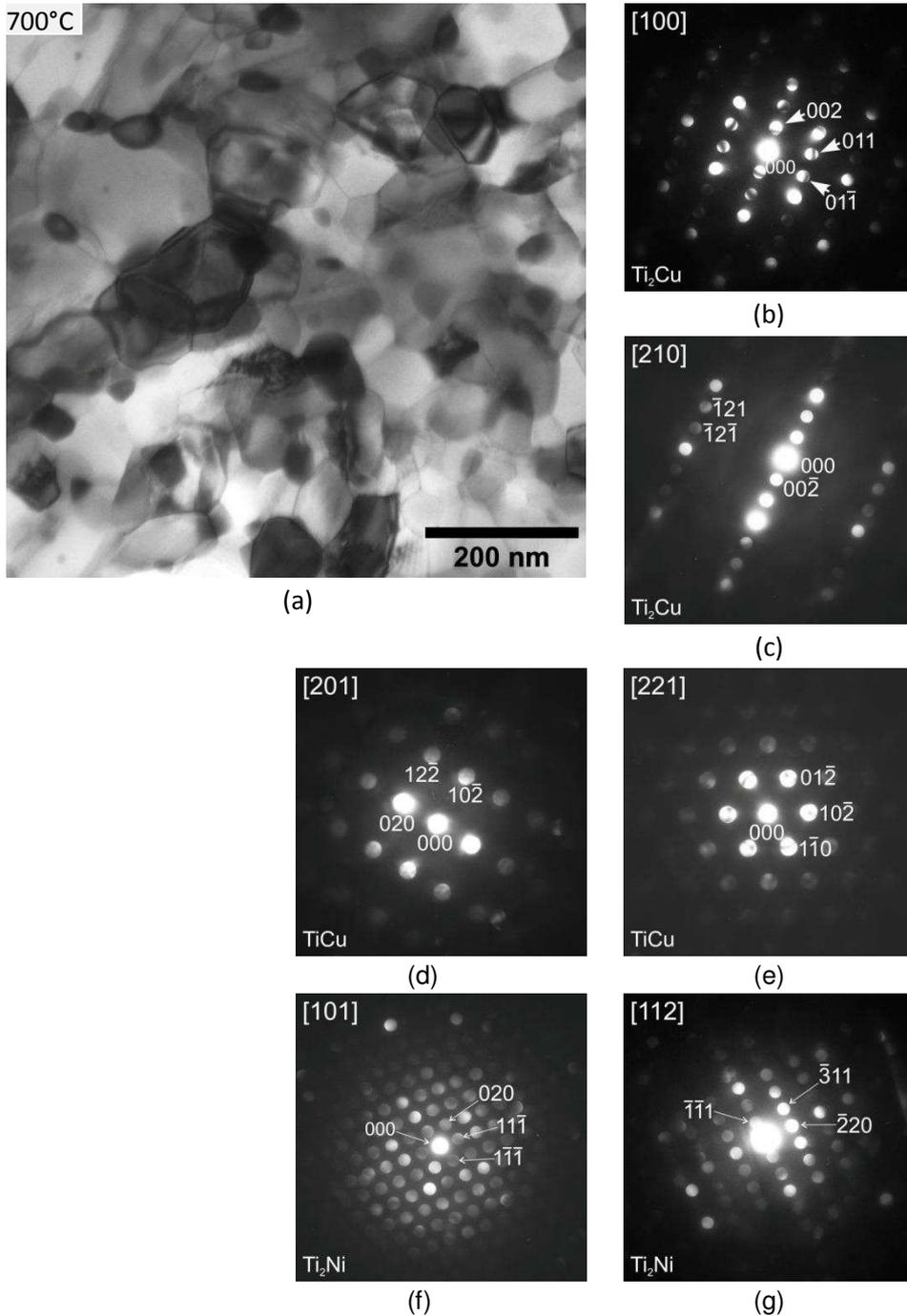


Figura 4.26 Liga 8 ($Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$) aquecida até a temperatura de $700^\circ C$. (a) Imagem de campo-claro da estrutura; (b)- (g) padrões de

difração obtidos por microdifração dos grãos.

4.2.1.4 Liga 1 - $Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$

A **Figura 4.27** esquematiza as temperaturas de cada tratamento térmico. Houve somente um pico de cristalização, com intensidade (em mW/mg) menor do que as ligas anteriores. Foi realizado um tratamento térmico em T_x , um logo após o pico exotérmico e um em 700°C , conforme ilustrado na figura.

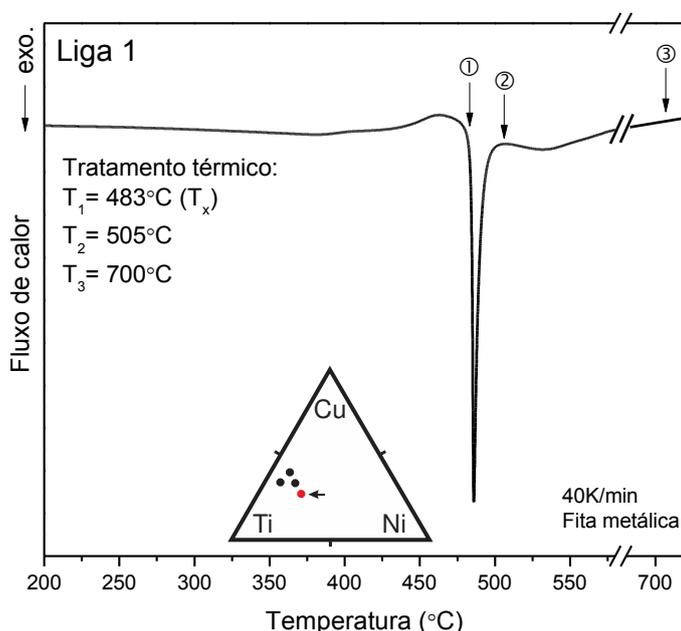


Figura 4.27 Termograma de DSC de aquecimento da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$) processada por *melt-spinning* e exibindo a temperatura de cada tratamento térmico.

A **Figura 4.28** exibe os difratogramas de cada tratamento térmico. A fita sem tratamento apresentou picos cristalinos e um *background* com halo ao redor de 42° , características de um material com matriz amorfa ou nanocristalina. Os picos cristalinos da fita sem tratamento e tratada termicamente em 483 e 505°C são da fase B2-TiNi (cúbico, $Pm3m$). Essa configuração foi obtida também para outra amostra processada por *melt-spinning* (nas mesmas condições da anterior) utilizando outro pedaço do mesmo lingote. Por conta disso, para verificar a presença de impurezas no lingote, que poderiam estar favorecendo a cristalização heterogênea durante o resfriamento, foram feitas análises de MEV-EDS, apresentadas no **Apêndice F**, onde não foram encontradas impurezas e a estequiometria média foi de

$Ti_{47,8}Cu_{25,6}Ni_{26,6}$, que é muito próxima da nominal. Ainda assim, outro lingote foi processado e confeccionado fitas por *melt-spinning*, mas o resultado foi o mesmo, confirmando que essa composição não possui TFA alta o suficiente para ser totalmente amorfizada por meio dessa rota de processamento.

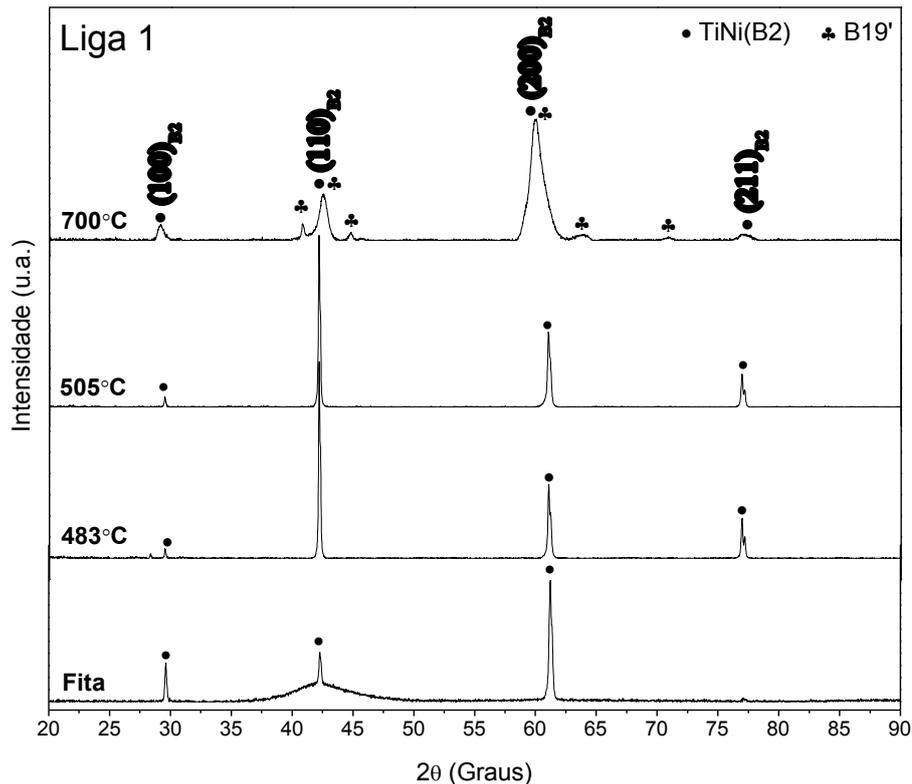


Figura 4.28 Difratograma da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$) tratada termicamente nas temperaturas: 483, 505 e 700 °C.

A **Figura 4.29** mostra imagens obtidas por MEV exibindo a distribuição dos cristais na fita sem tratamento térmico; em (b) é mostrada, no detalhe, uma imagem obtida por MET de um grão dentro da matriz amorfa e, ao lado, o padrão de difração da matriz em forma de anéis difusos, comprovando o estado amorfo da matriz. A composição da estrutura amorfa e dos grãos medidas por EDX foram aproximadamente as mesmas, indicando que não houve difusão grandes durante a cristalização desses grãos. Essa morfologia de cristalização, em forma de esferas e com grãos com estrutura B2, já foi reportada em fitas amorfas de composição Ti_2NiCu tratadas termicamente por 10 minutos numa temperatura de 420°C, onde cada esfera apresentou de 2-6

grãos e tamanho de $\sim 2 \mu\text{m}$ [107]. Com um tempo de tratamento de 14 horas na mesma temperatura de tratamento, outros autores obtiveram esferas de $\sim 5 \mu\text{m}$, mas com uma estrutura martensítica B19 e B2 [106]. As esferas encontradas aqui na fita variaram muito de tamanho, tendo em média $20 \mu\text{m}$. A estequiometria da liga dessas referências são bem próximas da liga aqui em estudo ($\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$), e os autores não relataram se a fita obtida estava amorfa antes dos tratamentos térmicos, colocando em dúvida a TFA desta composição.

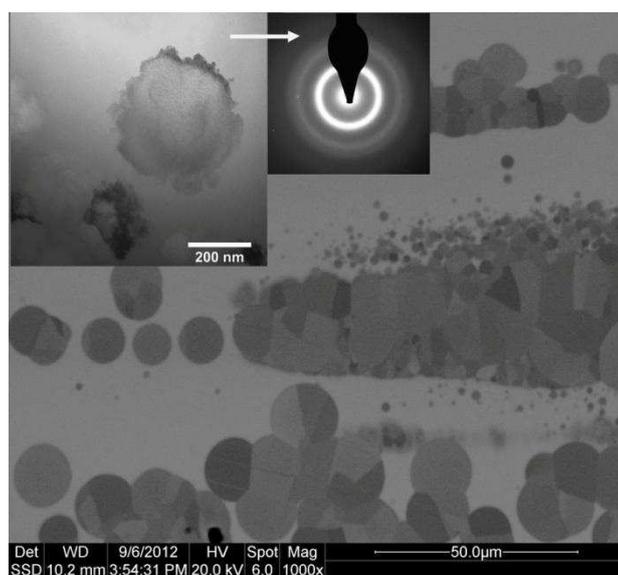
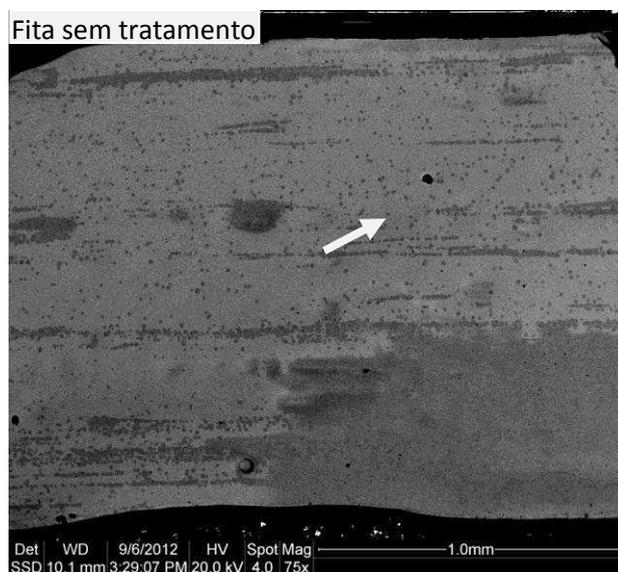


Figura 4.29 (a) MEV da Liga 1 ($\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$), sem tratamento, mostrando a distribuição de cristais na matriz amorfa; (b) aumento da região apontada em (a) e, em detalhe, uma imagem obtida por MET de um grão

da fita e o padrão de difração da matriz.

A **Figura 4.30** exibe as análises de MET da parte da cristalina da fita sem tratamento. Todos os grãos analisados apresentaram a estrutura B2, com padrão de difração conforme apresentado em (b) e (c). As análise de EDX dos grãos indicaram uma composição média dos grãos de $\text{Ti}_{48,3}\text{Cu}_{24,4}\text{Ni}_{27,2}$, abrindo a possibilidade dos grãos serem Ti_2CuNi ou TiNi , ambos com a mesma estrutura B2. A fase TiNi pode conter mais que 30% at. de Cu em condições estáveis, conforme **Anexo A**.

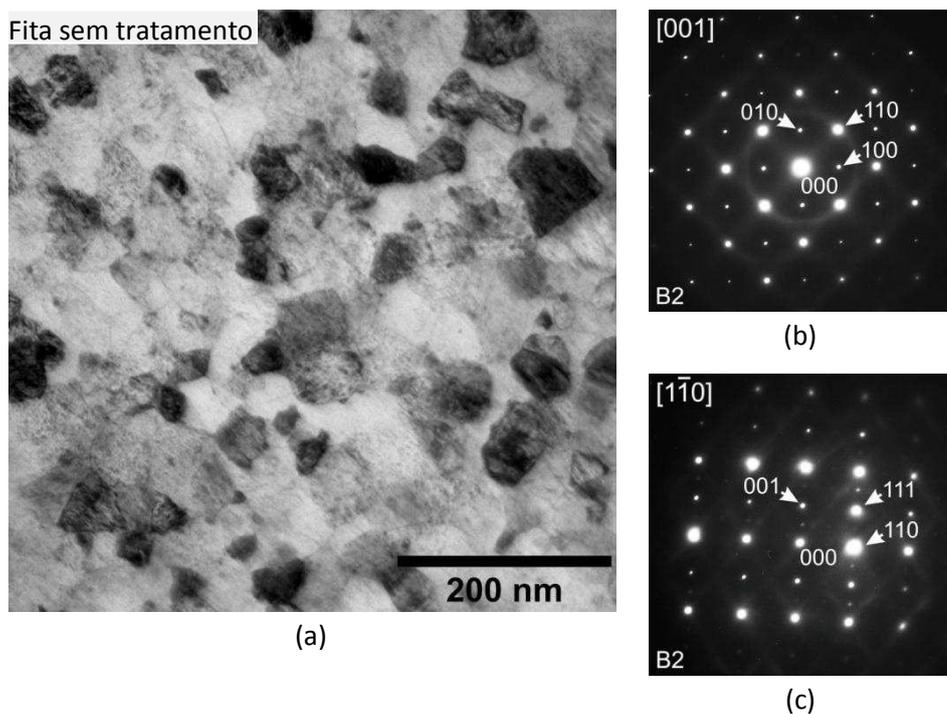
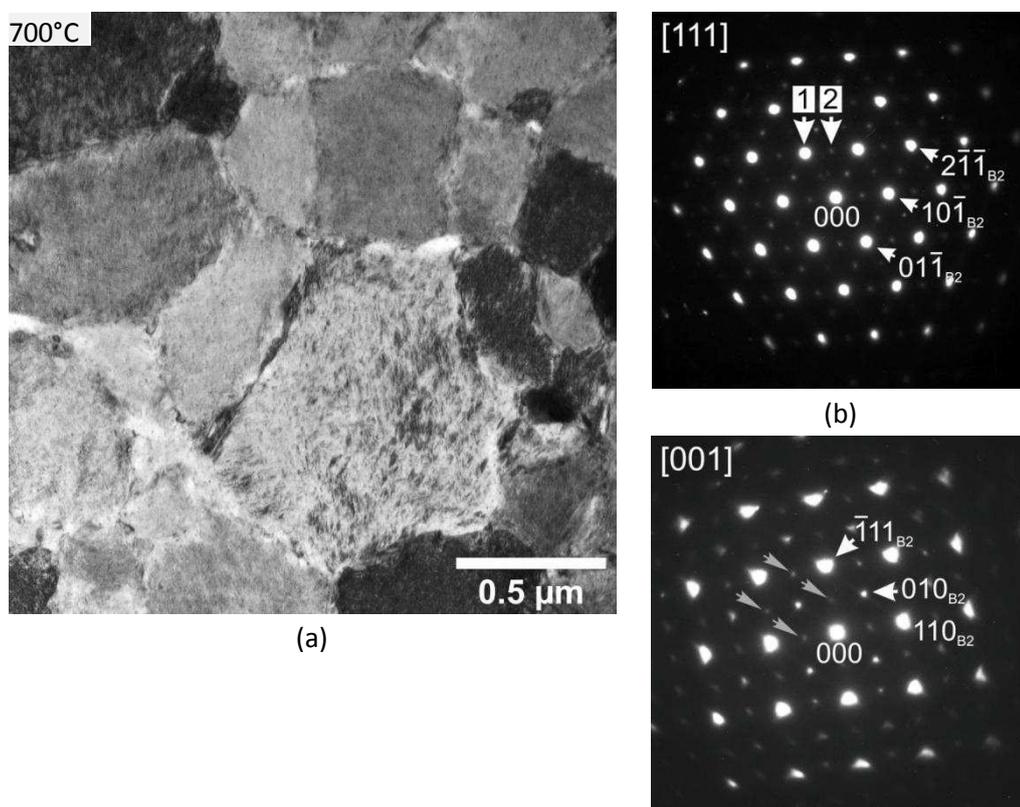


Figura 4.30 Parte cristalina da Liga 1 ($\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$) sem tratamento térmico. (a) Micrografia da estrutura; (b) e (c) mostram os padrões de difração obtidos por SADP que foram obtidos dos grãos analisados.

A **Figura 4.31** exibe as análises de MET da fita tratada na temperatura de 700°C . Os grãos analisados apresentaram tamanho médio de $0,5\ \mu\text{m}$ e a estrutura B2, com padrão de difração conforme apresentado em (b) e (c).

Assim como na fita não tratada, as análises de EDX dos grãos indicaram uma composição média dos grãos próxima da T_2NiCu . As imagens da difração de elétrons revelaram *spots* extras de menor intensidade, apontados pelas flechas, que já foram reportados na literatura como sendo devidos à presença de precipitados em forma de placas [106]. Os autores dessa referência afirmaram que esses precipitados possuem uma estrutura cúbica com parâmetro de rede duas vezes maior que a da matriz (B2) e com composição semelhante da matriz. Os autores concluíram que esses precipitados podem ser devido à formação de super-reticulados como a estrutura ordenada $L2_1$ do tipo Heusler. A **Figura 4.32** exibe as imagens de campo-escuro desses *spots*, marcados na **Figura 4.31(b)**, referente à matriz B2 (*spot 1*) e aos precipitados (*spot 2*) de um grão da estrutura. Além dessas fases, foi identificada nos raios X uma fase com estrutura B19', de baixa intensidade, que não foi encontrada pelas análises de MET, mas que já foram reportadas em ligas Ti_2NiCu tratadas isotermicamente em temperaturas próximas de $500^\circ C$ [107]. A **Tabela 4.7** reúne as fases encontradas em cada tratamento térmico realizado na Liga 1.



(c)

Figura 4.31 Liga 1 ($\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$) aquecida até 700°C . (a) imagem de campo-claro; (b) e (c) difração de elétrons dos grãos direcionados nos eixos de zona [111] e [001]. Os *spots* extras de baixa intensidade são devidos às placas finas (com estrutura ordenada L2_1 do tipo Heusler) precipitadas nos grãos.

Tabela 4.7 Propriedades das fases cristalizadas durante aquecimento da Liga 1 ($\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$).

Fase/estrutura	Tratamento Térmico	Análise química (EDX)	Grupo Espacial
TiNi (B2)	-	$\text{Ti}_{43,9}\text{Cu}_{28,4}\text{Ni}_{27,7}$	Pm3m
	700°C	$\text{Ti}_{50,0}\text{Cu}_{23,3}\text{Ni}_{26,7}$	
B19'	700°C	(a)	Fd3m

^(a) Identificada pelas análises de raios X.

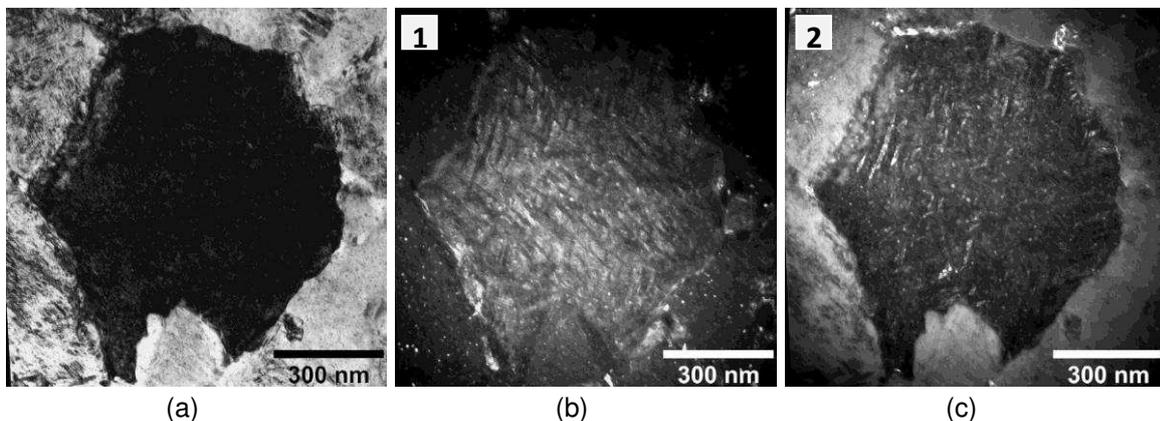


Figura 4.32 Precipitados em forma de placas num grão da Liga 1 ($\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$) tratada a 700°C ; (a) imagem de campo-claro do grão; (b) e (c) imagem de campo-escuro dos *spots* 1 e 2, respectivamente, apresentados na **Figura 4.31(b)**.

A **Tabela 4.8** resume as fases que foram nucleadas e/ou estabilizadas em cada reação exotérmica das quatro ligas aqui estudadas e que foram identificadas pelas análises microscópicas e por raios X.

Tabela 4.8 Fases cristalizadas em cada reação exotérmica durante o aquecimento.

Composição	Pico 1	Pico 2	Pico 3	700°C
Liga 5 (Ti _{51,5} Cu _{33,5} Ni _{15,0})	TiNi	TiNi, TiCu	Inexistente	TiCu, Ti ₂ Ni ^(a) , B19/B19' ^(b)
Liga 6 (Ti _{51,1} Cu _{38,9} Ni _{10,0})	TiCu	TiCu, Ti ₂ Cu	Inexistente	TiCu, Ti ₂ Ni ^(a) , B19/B19' ^(b)
Liga 8 (Ti _{57,4} Cu _{33,4} Ni _{9,2})	Nanocristais de Ti ₂ Cu, Ti ₂ Ni ^(a) , TiCu	Ti ₂ Cu, Ti ₂ Ni ^(a) , TiCu	Ti ₂ Cu, Ti ₂ Ni ^(a) , TiCu	Ti ₂ Cu, Ti ₂ Ni ^(a) , TiCu
Liga 1 ^(c) (Ti _{48,5} Cu _{25,5} Ni _{26,0})	TiNi	TiNi	-	TiNi, B19'

^(a) Existe a possibilidade de ser a fase Ti₄Cu₂O, que possui a mesma estrutura (Fd3m).

^(b) Fase que pode ser tanto B19-Ti₂NiCu (ortorrômbica) quanto B19'-TiNi (monoclínica).

^(c) Amostra parcialmente amorfa, com grãos cristalinos TiNi numa matriz amorfa.

4.2.2 Estudo da cinética de reações por DSC

4.2.2.1 Liga 5 - Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}

Os parâmetros térmicos da Liga 5 obtidos por DSC estão sumarizados na **Tabela 4.9** e os termogramas estão apresentados na **Figura 4.33(a)**. Essa composição apresentou a reação endotérmica referente ao relaxamento estrutural e à T_g e, também, dois picos exotérmicos de cristalização. O deslocamento dos picos com a variação da taxa de aquecimento indica que a reação tem dependência da temperatura.

Tabela 4.9 Parâmetros térmicos^a da composição Liga 5 (Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}).

β (K/min)	T _g (°C)	T _x (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	H ₁ (J/g)	H ₂ (J/g)
5	388,3	430,9	437,6	453,5	-27,9	-74,4
10	396,1	436,9	443,8	460,3	-29,1	-69,9
20	401,5	446,0	452,5	469,0	-32,5	-77,8
40	408,6	455,2	459,8	476,6	-31,0	-72,3

^a Temperatura de transição vítrea (T_g); Temperatura do início da cristalização (T_x); temperatura nos picos exotérmicos (T₁ e T₂) entalpias de transformação (H₁ e H₂) em função da taxa de aquecimento (β).

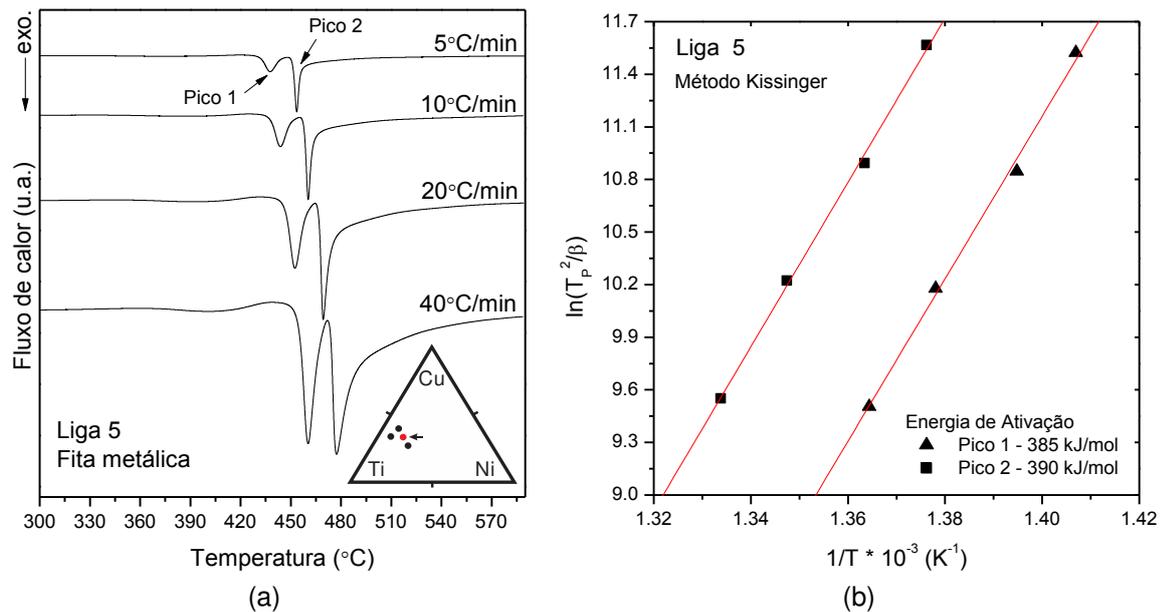


Figura 4.33 (a) Termograma de DSC da Liga 5 (Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}) obtida por aquecimento contínuo nas taxas 5, 10, 20 e 40 K/min; (b) curvas obtidas pelo método Kissinger para determinação de E_a dos picos exotérmicos da Liga 5.

A **Figura 4.33(b)** mostra o resultado da aplicação do método Kissinger para cada pico exotérmico da liga, revelando que a energia de ativação é praticamente a mesma para as duas reações.

A **Figura 4.34** e a **Figura 4.35** exibem a porcentagem de fase cristalizada em função do tempo e da temperatura, respectivamente, calculado por meio da integração da curva dos termogramas de DSC. O formato das curvas para o primeiro pico indica que a reação possui um início lento de cristalização, correspondente ao processo de nucleação, seguido de um aumento na taxa de cristalização devido ao aumento da área específica dos núcleos. A redução desta taxa no final do pico é devido ao encontro dos núcleos durante o processo de crescimento. Em contrapartida, o segundo pico apresenta um início rápido e um final lento de cristalização, indicando um processo reativo diferente, abrindo a possibilidade de cristalização de fases diferentes das previamente cristalizadas durante o primeiro pico e requerendo um tempo maior para a sua estabilização. De fato, pelas análises por MET (Tópico 4.2.1), durante o pico 1 ocorre a formação de fases TiNi e no pico 2 de fases TiCu junto com o crescimento das fases TiNi. Além disso, o tempo para a cristalização de ~50% (que fica localizado ao redor do ponto máximo do pico, ou seja, T_1 e T_2) é o mesmo nos dois picos do termograma e, levando em

consideração que a energia de ativação têm valores próximos, é possível de que o início do pico 2 esteja, também, cristalizando a mesma fase do pico 1, e, posteriormente, em temperaturas mais altas, ocorre a estabilização de outra(s) fase(s).

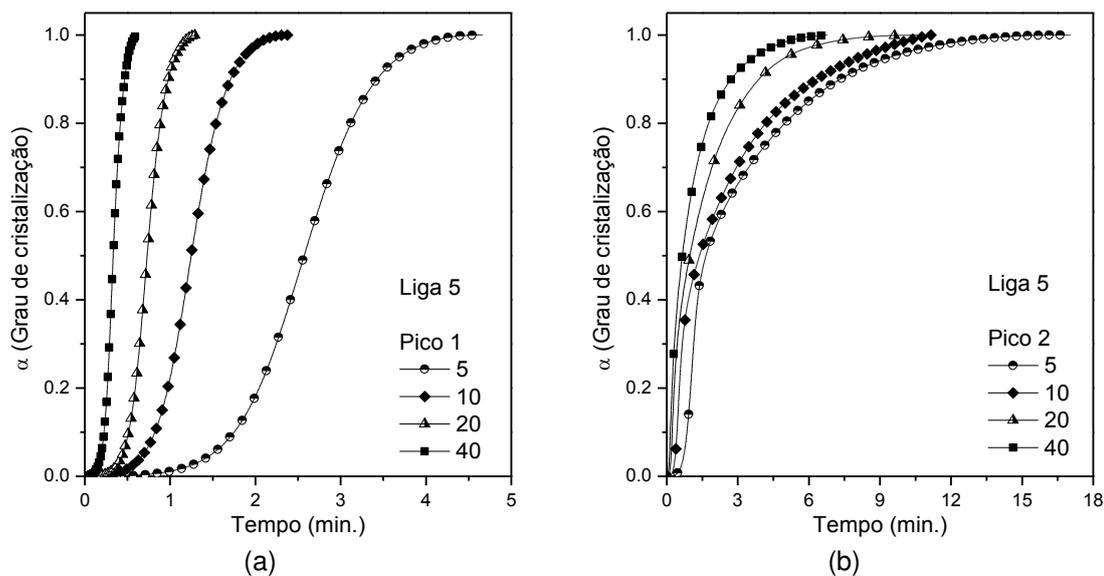


Figura 4.34 Cristalização relativa da Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) em função do tempo para: (a) primeiro pico da cristalização; e (b) segundo pico da cristalização.

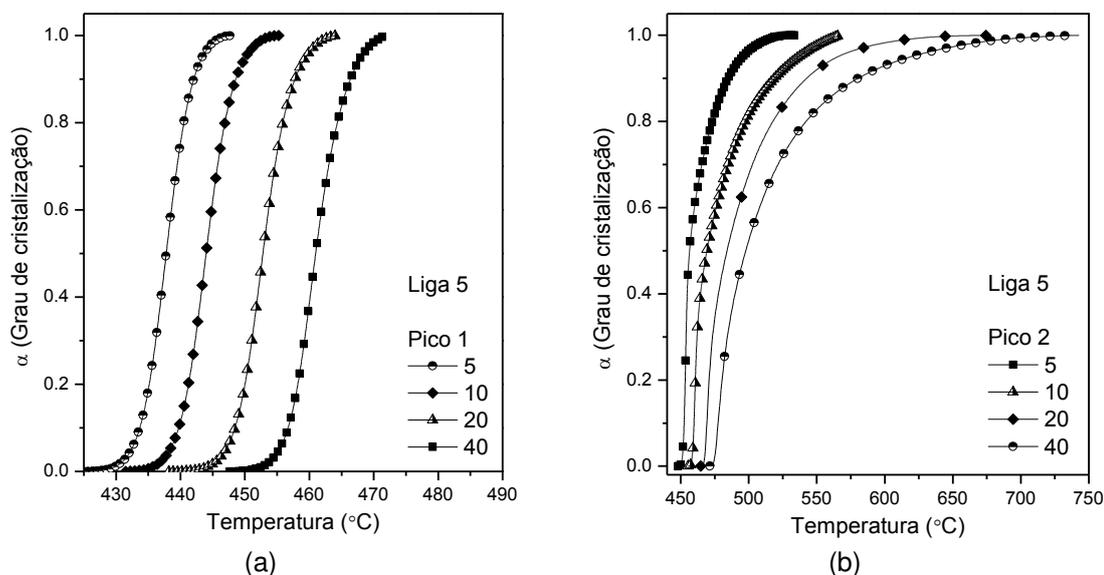


Figura 4.35 Cristalização relativa da Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) em função da temperatura para: (a) primeiro pico da cristalização; e (b) segundo pico da cristalização.

Além do método Kissinger, foi utilizado os métodos isoconversionais propostos por Friedman e KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) para o cálculo da energia de ativação E_a . Diferentemente do método Kissinger, esses métodos possibilitam calcular E_a para cada taxa cristalizada α do material, o que permite uma análise mais minuciosa da reação. A **Figura 4.36** exibe o cálculo desses métodos para os dois picos. Em (a) é visto que, pelo método KAS, a energia de ativação se mantém constante e sem oscilações, caracterizando uma reação de um único estágio ou uma reação *isokinetic*, onde a energia de ativação de nucleação (E_N) é igual à do crescimento (E_C) [82,86]. Por outro lado, a simulação pelo método Friedman se mostrou muito oscilante, sugerindo uma reação complexa com múltiplas etapas e/ou tendo $E_N \neq E_C$, onde esses métodos não são válidos para a determinação do mecanismo das reações.

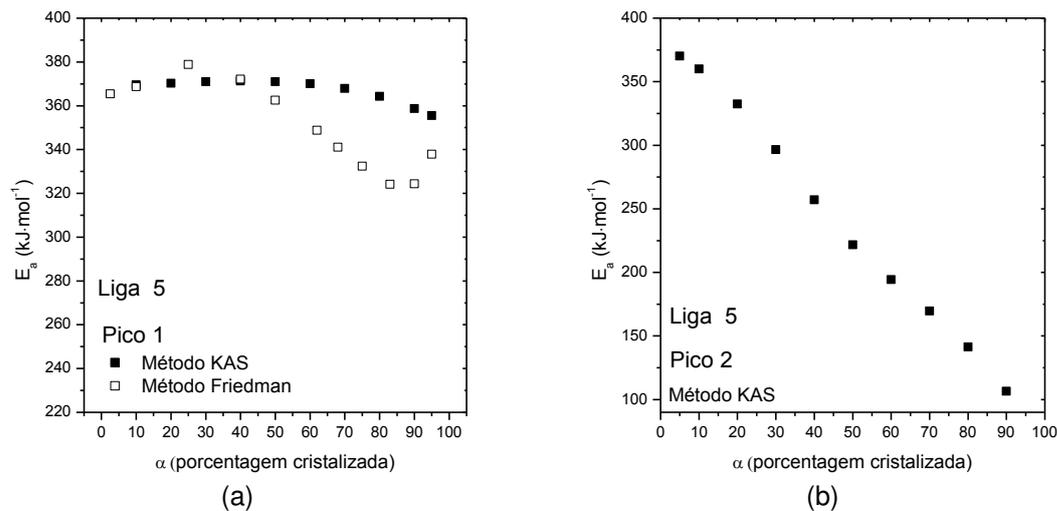


Figura 4.36 Cálculo da E_a em função de α pelo método KAS e de Friedman do (a) pico 1 e (b) pico 2 para a Liga 5.

A aplicação do método KAS para o pico 2, apresentado na (b), comprova que a reação não ocorre em uma única etapa, havendo a nucleação, ou crescimento, de diferentes fases. O método de Friedman não foi possível ser aplicado para o pico 2 pois o gráfico de $\ln(da/dt)_{\alpha,i}$ por $1/T_{\alpha,i}$ resultou numa curva de terceiro grau, ao invés de uma reta, o que não permitiu calcular a inclinação da reta ($=E_a/RT$). Além disso, se a reação ocorre em duas etapas, essa curva gerada pelo método KAS para o pico 2 sugere que a primeira etapa

termine ou diminua bastante antes do término da segunda etapa [82], e, como grande parte da nucleação ter ocorrido durante o pico 1, no pico 2 ocorre majoritariamente um processo de difusão e/ou transformações estruturais que requerem um tempo maior para o seu término, em concordância com as **Figura 4.34** e **Figura 4.35**.

Através do método proposto por Matusita [87] é possível correlacionar a fração de fase cristalizada numa dada temperatura com o índice de Avrami n . Esse índice pode ser escrito em termos da nucleação (n_N) e do crescimento (n_C), onde $n = n_N + n_C$. De forma geral, temos que n pode variar entre $1,5 \leq n < 4,0$; quando $0 < n < 1$ o processo de nucleação é dominante e quando $1,5 < n < 4,0$ o processo de crescimento é dominante. A Eq. (2-22) e a **Tabela 2.5** detalham melhor a relação de n com os mecanismos de nucleação e crescimento. A **Figura 4.37** mostra as curvas obtidas pelo método Matusita para o pico 1, permitindo obter n e m para determinadas temperaturas dos picos e para cada taxa de aquecimento β , respectivamente, através da inclinação das retas. O índice de Avrami variou em torno de 4,4, onde o processo dominante é o crescimento, e o m obtido foi de $\sim 3,6$, indicando mecanismo de crescimento em 3 dimensões. De acordo com a Eq. (2-22), as análises de b e p , independente do valor de b , indicam um crescimento linear com interface controlada, o que é coerente com os indícios de cristalização polimórfica apresentadas no tópico 4.2.1.1.

De acordo com a **Figura 4.36** e as análises anteriores, esse método não se aplica ao pico 2 por extrapolar as limitações impostas pelo formalismo de JMAK.

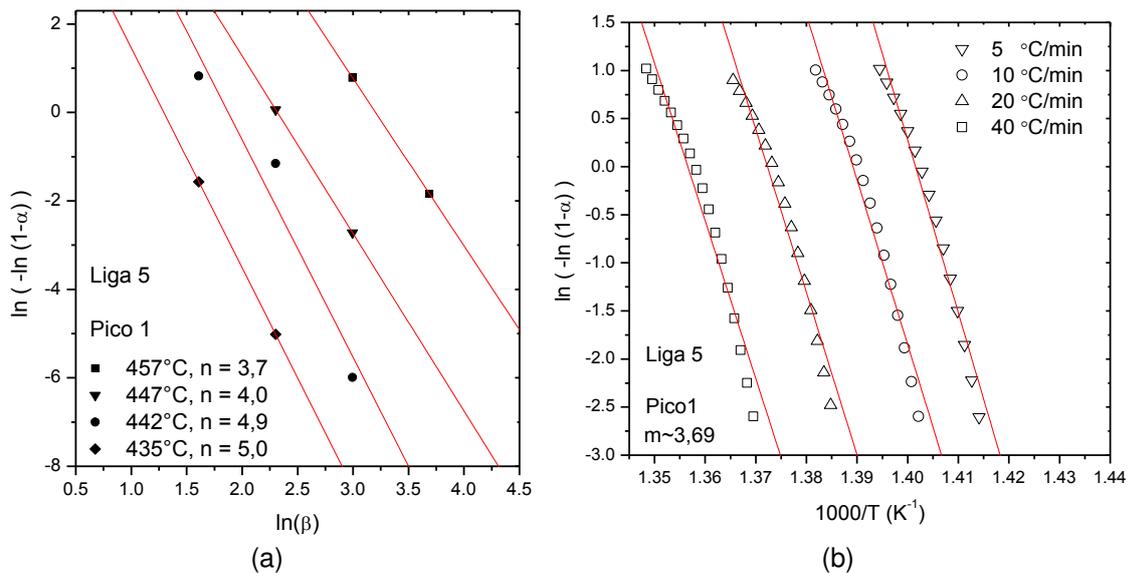


Figura 4.37 Análise cinética dos termogramas de DSC da Liga 5 ($Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}$) pelo método de Matusita; em (a) $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ por $\ln \beta$; e em (b) $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ por $1/T$.

4.2.2.2 Liga 6 - $Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$

A liga apresentou características semelhantes da liga anterior (Liga 5), com dois picos exotérmicos e deslocamento dos picos com a variação da taxa de aquecimento. A **Figura 4.38** apresenta os termogramas de DSC e o resultado da aplicação do método Kissinger para a obtenção da energia de ativação de cada pico, cujos valores foram aproximadamente os mesmos da liga anterior. A **Tabela 4.10** sumariza os parâmetros térmicos obtidos das curvas de DSC.

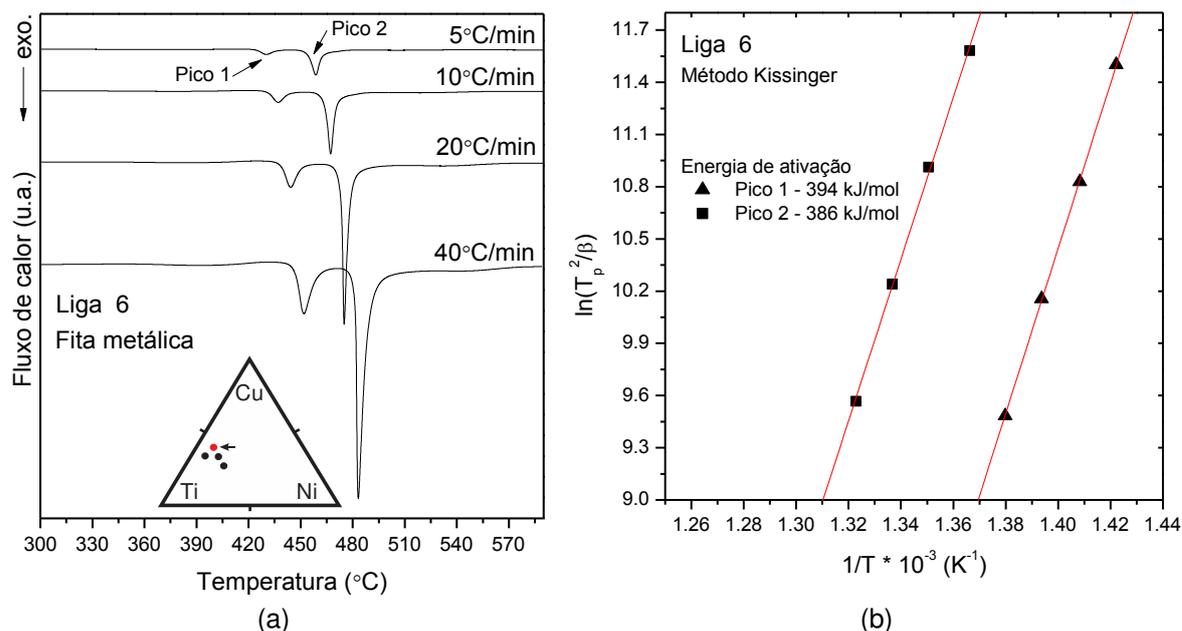


Figura 4.38 (a) Termograma de DSC da Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$) obtida por aquecimento contínuo nas taxas 5, 10, 20 e 40 K/min; (b) curvas obtidas pelo método Kissinger para determinação de E_a dos picos exotérmicos da liga.

Tabela 4.10 Parâmetros térmicos^a da Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$).

β (K/min)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	H_1 (J/g)	H_2 (J/g)
5	386,5	423,7	430,0	458,7	-23,8	-97,6
10	393,6	430,6	436,9	467,3	-26,5	-99,2
20	395,9	438,1	444,3	474,9	-28,4	-99,3
40	400,5	446,5	451,6	482,8	-31,0	-98,1

^a Temperatura de transição vítrea (T_g); Temperatura do início da cristalização (T_x); temperatura nos picos exotérmicos (T_1 e T_2) entalpias de transformação (H_1 e H_2) em função da taxa de aquecimento (β).

O formato das curvas na **Figura 4.39** e na **Figura 4.40** sugere que as reações dos dois picos são muito semelhantes, apresentando uma taxa de transformação lenta no início e no fim. Para o pico 1 este comportamento sugere um processo lento de nucleação, seguido de um aumento na taxa de cristalização e crescimento devido ao aumento da área específica dos núcleos. A redução da taxa de transformação no final do pico é devida ao encontro dos núcleos em crescimento.

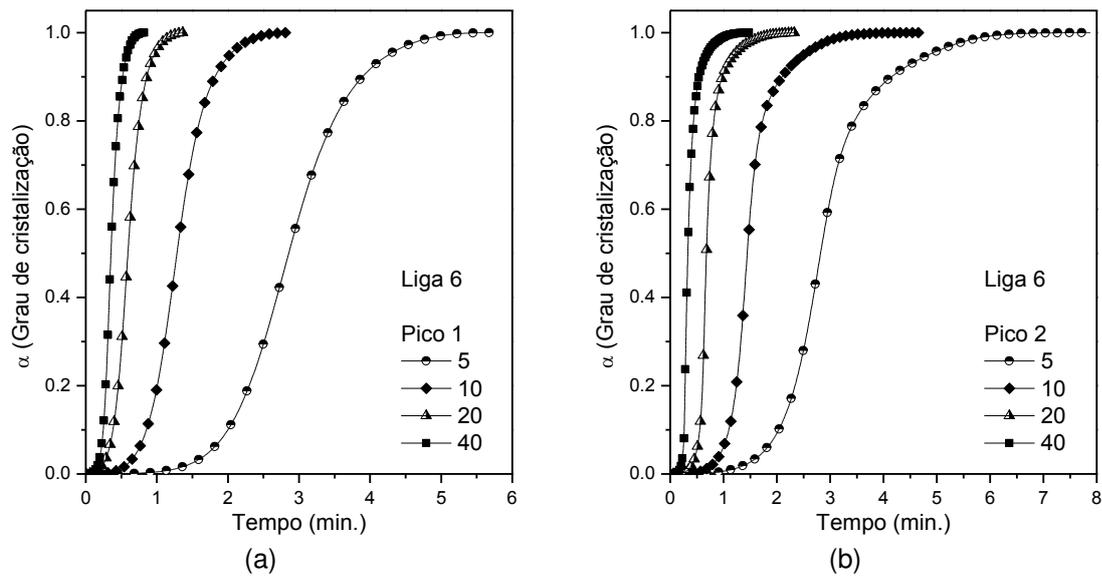


Figura 4.39 Cristalização relativa da Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$) em função do tempo para: (a) primeiro pico da cristalização; e (b) segundo pico da cristalização.

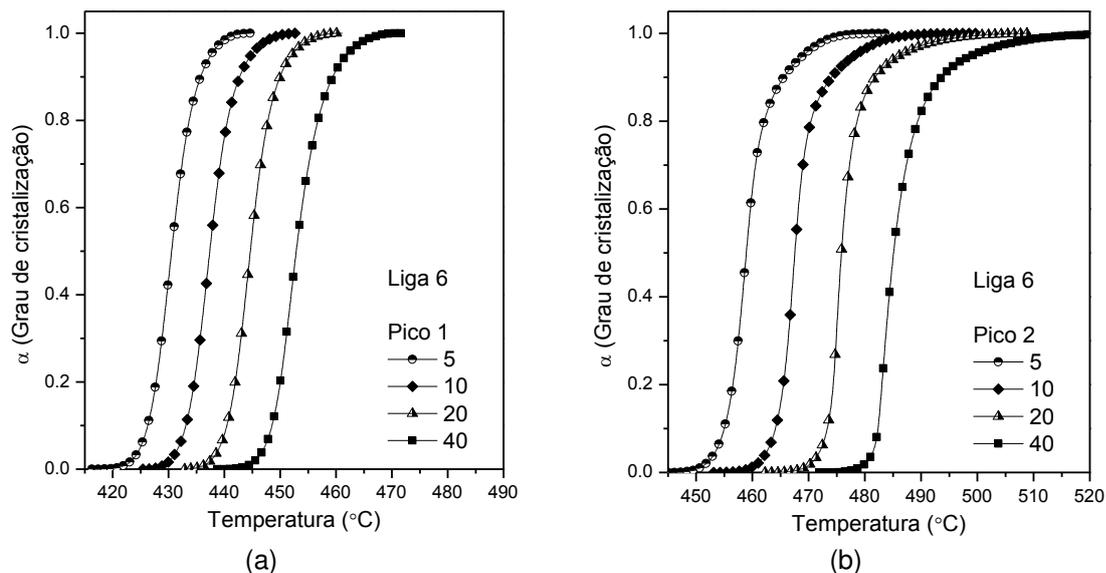


Figura 4.40 Cristalização relativa da Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$) em função da temperatura para: (a) primeiro pico da cristalização; e (b) segundo pico da cristalização.

A energia de ativação E_a calculada pelos métodos KAS e Friedman está apresentada na **Figura 4.41**. Assim como na liga anterior, os dois métodos resultaram em comportamentos diferentes da variação de E_a com a taxa cristalizada α . O método KAS sugere um comportamento *isokinetic* da reação para os dois picos, enquanto que o método Friedman sugere uma reação de várias etapas principalmente para o pico 2. No pico 2 tem-se a maior diferença em relação à liga anterior, onde, pelo método KAS, a E_a decai com o avanço da

cristalização e aqui na Liga 6 ela se mantém constante. Pelas análises por MET, durante a segunda reação ocorre também a precipitação de uma segunda fase com composição semelhante fase Ti_2Cu , o que indica uma reação complexa envolvendo crescimento e precipitação.

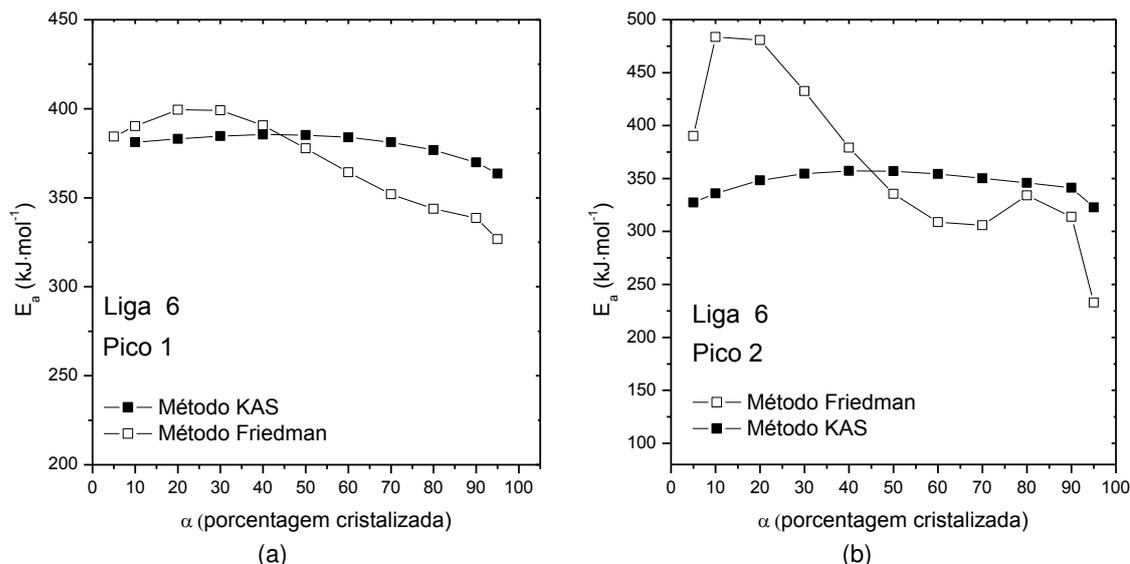


Figura 4.41 Cálculo da E_a em função de α pelo método KAS e de Friedman do (a) pico 1 e (b) pico 2 para a Liga 6.

Levando-se em consideração o resultado do método KAS, o formalismo de JMAK e o método de Matusita podem ser aplicados para os dois picos, pois há constância de E_a com o avanço da cristalização. A **Figura 4.42** e a **Figura 4.43** exibem os resultados da aplicação do método de Matusita para os picos 1 e 2, respectivamente. Os dois picos apresentaram resultados similares, com o índice de Avrami n extrapolando o limite de 4,0, mas ainda sugerindo um processo de crescimento dominante. O m obtido foi de $\sim 3,0$, indicando um mecanismo de crescimento em 3 dimensões. De acordo com a Eq. (2-22) e com a **Tabela 2.5**, para os valores de n e m obtidos, tem-se um crescimento linear com interface controlada, condizente com uma cristalização polimórfica, que foi revelada pelas análises apresentadas no tópico 4.2.1.2.

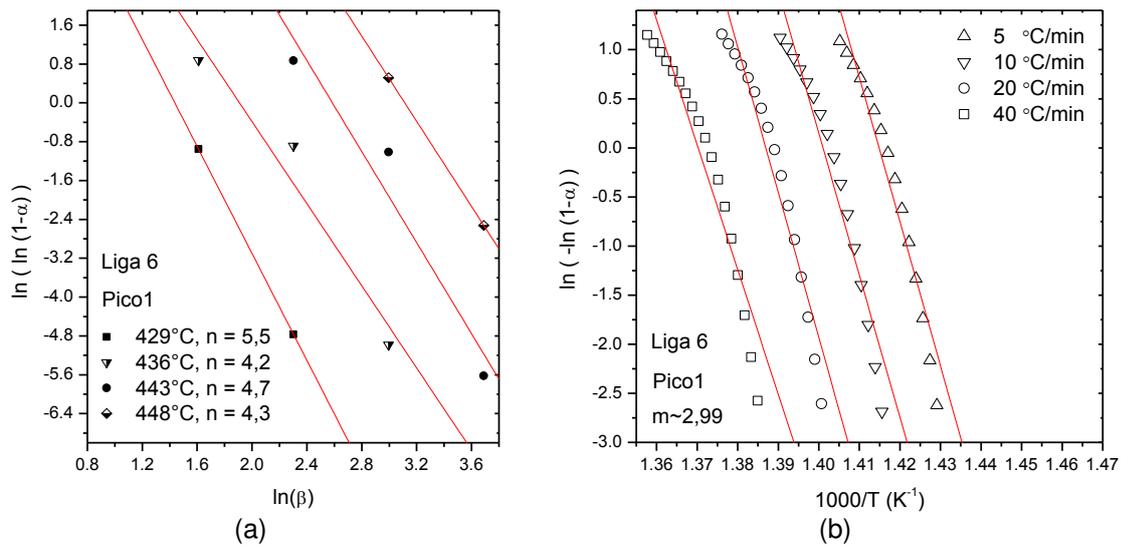


Figura 4.42 Análise pico 1 dos termogramas de DSC da Liga 6 ($Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}$) pelo método de Matusita; em (a) $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ por $\ln \beta$; e em (b) $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ por $1/T$.

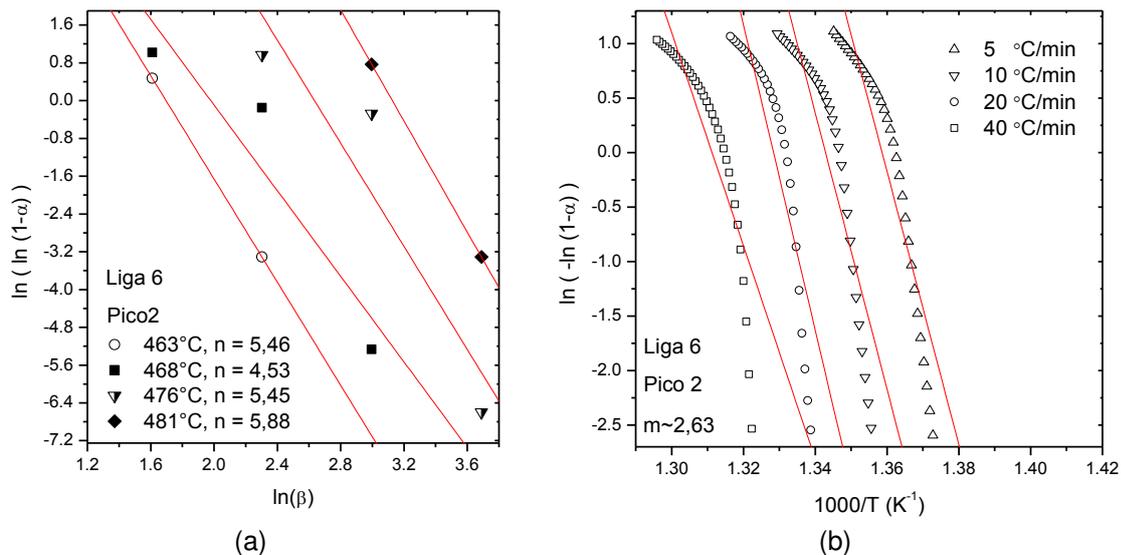


Figura 4.43 Análise do pico 2 dos termogramas de DSC da Liga 6 ($Ti_{51,5}Cu_{35,5}Ni_{15,0}$) pelo método de Matusita; em (a) $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ por $\ln \beta$; e em (b) $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ por $1/T$.

4.2.2.3 Liga 8 - $Ti_{57,4}Cu_{33,4}Ni_{9,2}$

A **Figura 4.44** apresenta os termogramas de DSC e o resultado da aplicação do método Kissinger para a Liga 8. Diferente das duas ligas analisadas anteriormente, a Liga 8 apresentou 3 picos exotérmicos, cuja energia de ativação do pico 1 teve valor igual das ligas anteriores e o pico 2 e 3

tiveram valores menores. É visto pelo termograma que o final da reação do pico 2 se sobrepõe com o pico 3, o que torna difícil a análise de cada pico individualmente pelos métodos de análise apresentados. Dessa forma, só foi estudada a cinética da reação do pico 1. A **Tabela 4.11** resume os parâmetros térmicos coletados do DSC.

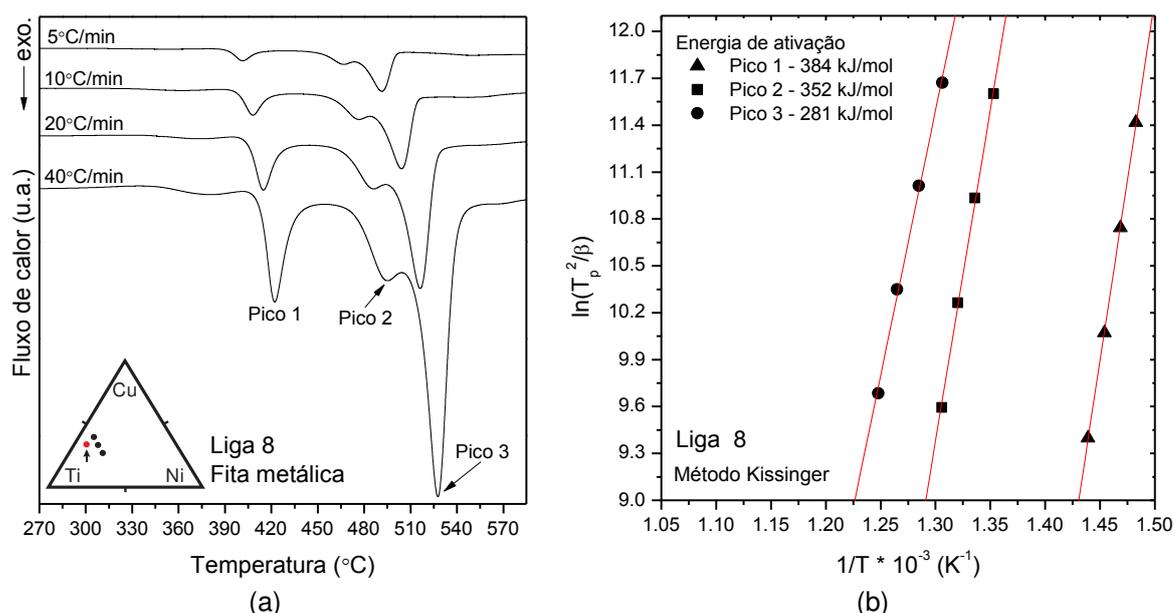


Figura 4.44 (a) Termograma de DSC da Liga 8 ($\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$) obtida por aquecimento contínuo nas taxas 5, 10, 20 e 40 K/min; (b) curvas obtidas pelo método Kissinger para determinação de E_a dos picos exotérmicos da liga.

O formato das curvas na **Figura 4.45** foi o mesmo das ligas anteriores, sugerindo uma reação com um início e um fim lento, correspondendo a um processo lento de nucleação, como foi visto pelas análises de MET (tópico 4.2.1.3), onde ocorre um processo de cristalização eutética.

Tabela 4.11 Parâmetros térmicos^a da Liga 8 ($\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$).

β (K/min)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_3 (°C)	H_1 (J/g)	H_2^b (J/g)
5	354,0	391,1	401,3	465,9	492,4	-18,5	-98,6
10	362,7	397,9	407,8	475,4	505,2	-20,1	-102,3
20	373,3	404,7	414,6	484,2	517,5	-21,3	-103,0
40	377,8	412,5	421,8	492,7	528,2	-23,5	-106,4

^a Temperatura de transição vítrea (T_g); Temperatura do início da cristalização (T_x); temperatura

nos picos exotérmicos (T_1 e T_2) entalpias de transformação (H_1 e H_2) em função da taxa de aquecimento (β). ^b Entalpia de transformação do pico 2 somado ao pico 3.

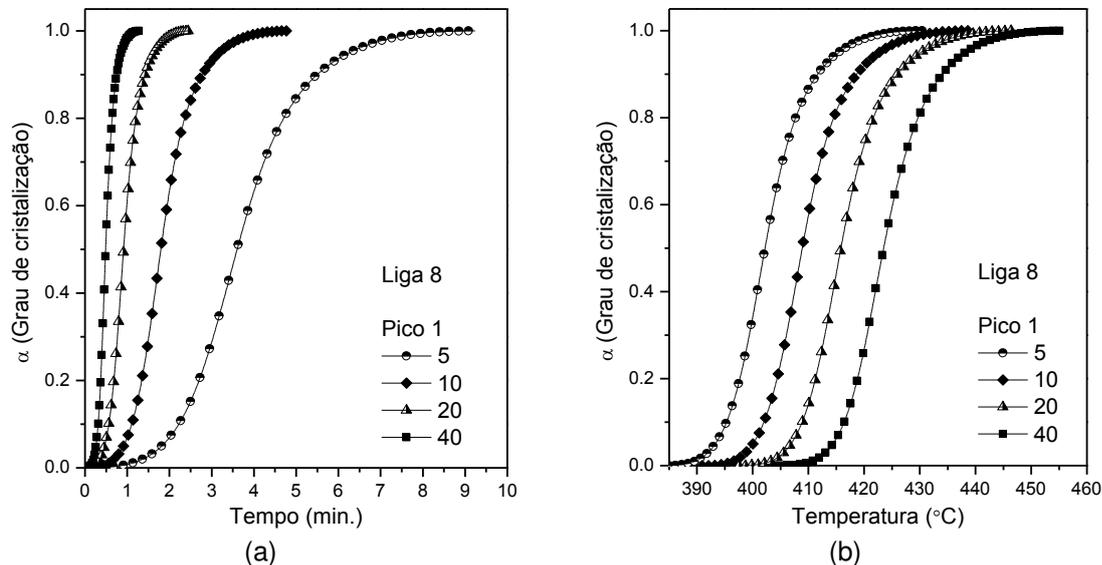


Figura 4.45 Cristalização relativa do pico 1 da Liga 8 ($\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$) em função do (a) tempo e da (b) temperatura.

A **Figura 4.46** mostra a energia de ativação E_a calculada pelos métodos KAS e Friedman. Os dois métodos indicam um comportamento *isokinetic* da reação e com um valor médio muito próximo do valor obtido pelo método Kissinger. Esse comportamento mostra que houve dominância de um processo de nucleação/cristalização eutética durante toda a reação. Essa situação *isokinetic* permite a aplicação do formalismo de JMAK. A **Figura 4.47** apresenta as curvas obtidas pelos métodos JMAK e Matusita. De forma diferente das ligas anteriores, aqui foi obtido um índice de Avrami n diferente para cada temperatura do pico 1, indicando que o crescimento dos núcleos diminui com o prosseguimento da reação; o valor de m obtido indica um processo de crescimento em uma ou duas dimensões. Analisando o índice b e p da Eq. (2-22) e a **Tabela 2.5**, ocorre nucleação e crescimento linear com interface controlada no início da reação e, com o prosseguimento da reação, o crescimento passa a ter comportamento parabólico com difusão controlada e nucleação nula.

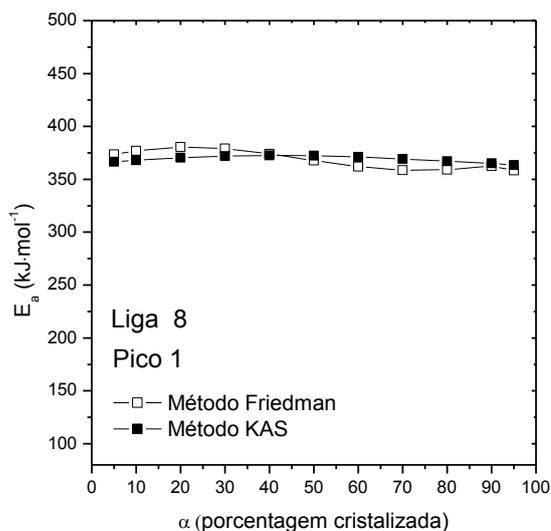


Figura 4.46 Cálculo da E_a em função de α pelo método KAS e de Friedman do pico 1 da liga 8 ($\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$).

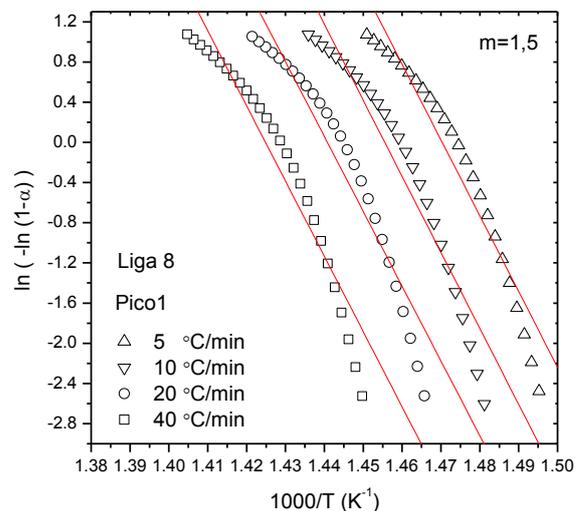
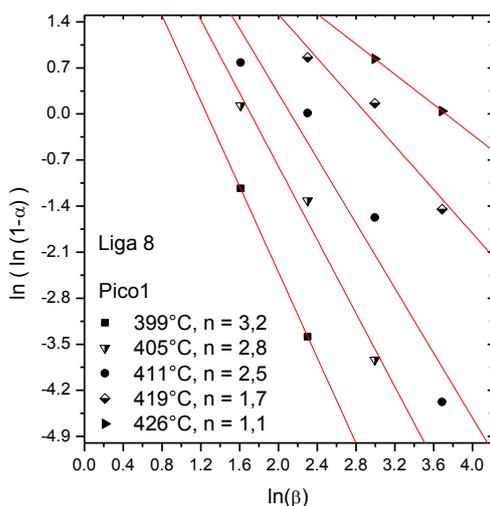


Figura 4.47 Análise do pico 2 dos termogramas de DSC da Liga 8 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{35,5}\text{Ni}_{15,0}$) pelo método de Matusita; em (a) $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ por $\ln \beta$; e em (b) $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ por $1/T$.

Os valores obtidos para o índice de Avrami n foram bem menores do que os obtidos para as outras ligas, indicando um processo de nucleação e crescimento diferente, que de fato houve, considerando as análises pelo MET. Esses resultados mostram que o processo de crescimento é dificultado a partir de uma cristalização eutética.

4.2.2.4 Liga 1 - $Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$

A **Figura 4.48** apresenta os termogramas de DSC e o resultado da aplicação do método Kissinger para a Liga 1. No entanto, conforme apresentado na **Figura 4.1** e pelas análises por MET, essa liga apresentou picos de fases cristalinas, indexados como sendo a fase TiNi-B2 imersa numa matriz amorfa. De acordo com o **Anexo A** essa fase pode se estabilizar com a estequiometria da liga, com o Cu em solução sólida e/ou substituindo os átomos de Ni na estrutura; dessa forma, a matriz amorfa do material também possui a estequiometria da liga. A fase cristalizada distribuída na matriz amorfa são pontos de nucleação heterogênea, e mesmo com esses pontos que, a princípio, auxiliariam a cristalização do material, a aplicação do método Kissinger revelou uma energia de ativação maior que a das ligas anteriores, conforme apresentado na **Figura 4.48(b)**. A **Tabela 4.12** sumariza os parâmetros térmicos obtidos dos termogramas de DSC. Nota-se que o valor da entalpia de fusão da reação foi bem próximo da primeira reação exotérmica das outras 3 ligas, mesmo com uma grande porcentagem de fases cristalinas (Tópico 4.2.1.4); além disso, esta liga não apresentou o segundo pico exotérmico e o tratamento a 700°C proporcionou um grande crescimento das fases formadas.

Tabela 4.12 Parâmetros térmicos^a da Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$).

β (K/min)	T_g (°C)	T_x (°C)	T_1 (°C)	H_1 (J/g)
5	418,4	463,4	466,1	-22,3
10	422,5	471,5	473,1	-26,9
20	426,9	478,3	479,6	-29,7
40	433,6	485,4	486,9	-32,6

^a Temperatura de transição vítrea (T_g); Temperatura do início da cristalização (T_x); temperatura nos picos exotérmicos (T_1 e T_2) entalpias de transformação (H_1 e H_2) em função da taxa de aquecimento (β).

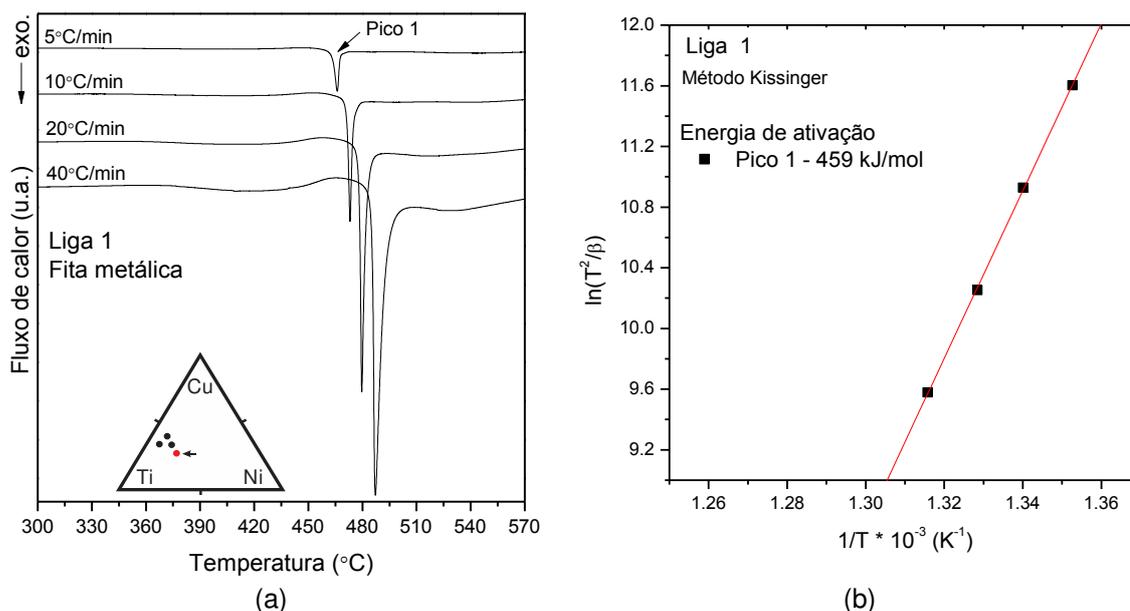


Figura 4.48 (a) Termograma de DSC da Liga 1 (Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}) obtida por aquecimento contínuo nas taxas 5, 10, 20 e 40 K/min; (b) curvas obtidas pelo método Kissinger para determinação de E_a dos picos exotérmicos da Liga 8.

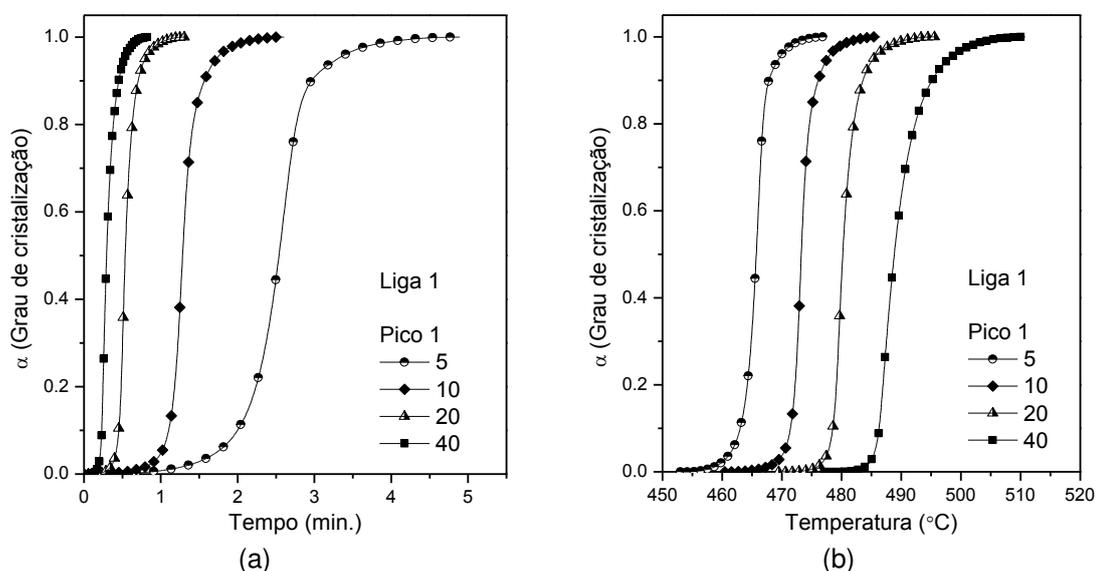


Figura 4.49 Cristalização relativa do pico 1 da Liga 1 (Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}) em função do (a) tempo e da (b) temperatura.

Apesar das fases cristalinas pré-existent, o formato das curvas na **Figura 4.49** mostra um processo lento no início da reação devido, provavelmente, ao processo de formação de núcleos na estrutura amorfa. Dessa forma, têm-se, provavelmente, dois processos ocorrendo durante o aquecimento: a nucleação e o crescimento da fase cristalizada. A existência de

mais de uma etapa pode ser vista na **Figura 4.50**, que mostra a variação da energia de ativação E_a com a porcentagem cristalizada α . Na figura, o método Friedman oscila bastante, como já aconteceu com outras ligas analisadas anteriormente, mas o método KAS, que se mostrou mais adequado para as análises das ligas aqui estudadas, não permaneceu constante e teve um declínio para $\alpha > 30\%$. Esse declínio ocorre quando existe mais de uma etapa ocorrendo durante a reação [82], ou quando não ocorre um processo *isokinetic* [86]. Isto acontece devido às etapas de nucleação da fase amorfa e ao crescimento das fases cristalinas pré-existentes que ocorrem simultaneamente. Essa situação foge das limitações de aplicabilidade do formalismo de JMAK, resultando em valores que excedem muito os limites de valores das constantes n (1,0 a 4,0) e m (1 a 3), como pode ser visto na **Figura 4.51**.

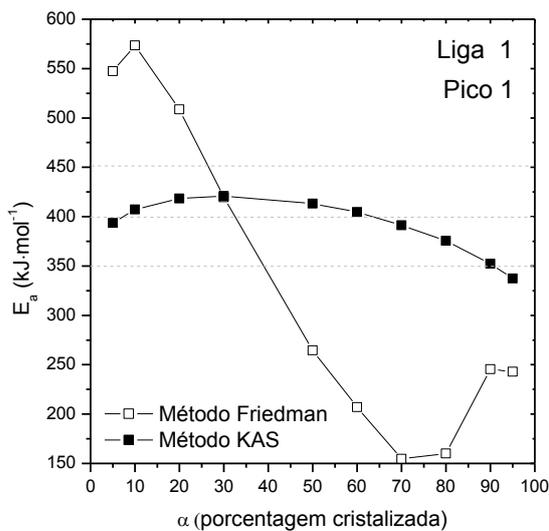


Figura 4.50 Cálculo da E_a em função de α pelo método KAS e de Friedman do pico 1 da Liga 1 ($\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$).

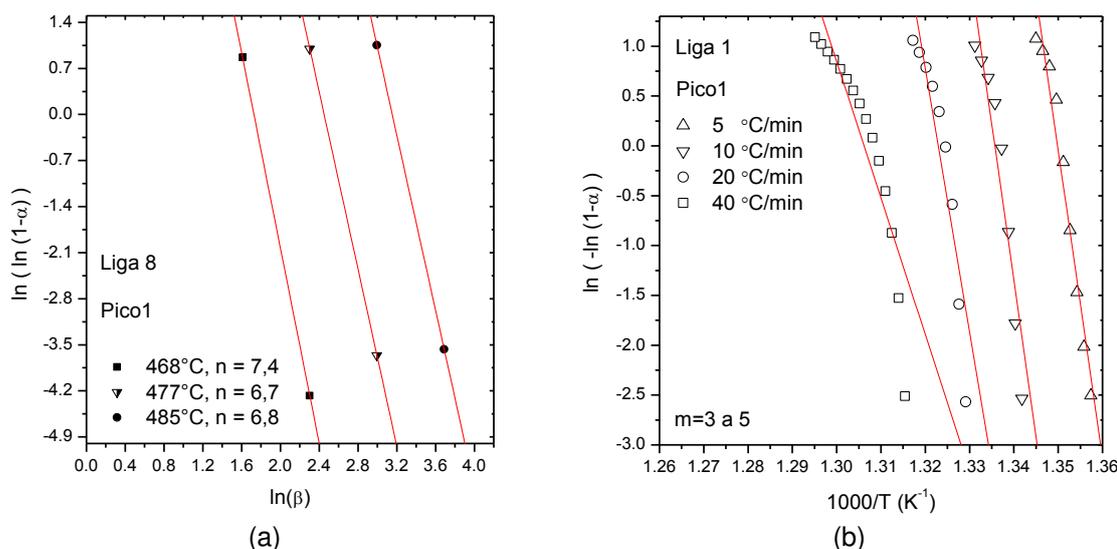


Figura 4.51 Análise do pico 2 dos termogramas de DSC da Liga 1 ($\text{Ti}_{48.5}\text{Cu}_{25.5}\text{Ni}_{26.0}$) pelo método de Matusita; em (a) $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ por $\ln \beta$; e em (b) $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ por $1/T$.

4.2.3 Dependência de T_g e de T_x com a taxa de aquecimento β

O intervalo do líquido super-resfriado tem sido estudado em termos da variação da temperatura de transição vítrea com a taxa de aquecimento e da determinação e análise das energias de ativação de T_g e T_x . A **Figura 4.52** e a **Figura 4.53** exibem, para T_g e para T_x , respectivamente, as curvas dos modelos de Augis-Bennett [95], Kissinger [81] e Moynihan [94] para a determinação da energia de ativação desses pontos. A **Figura 4.54** exhibe a curva sugerida por Lasocka [91] para a determinação das constantes A e B , mostrando que a dependência de T_g com a taxa de aquecimento é linear e o modelo descreve bem essa variação. Como colocado no Tópico 2.5, o valor de A indica o valor de T_g para uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ e o valor de B indica o tempo de resposta das mudanças configuracionais dentro do intervalo de líquido super-resfriado.

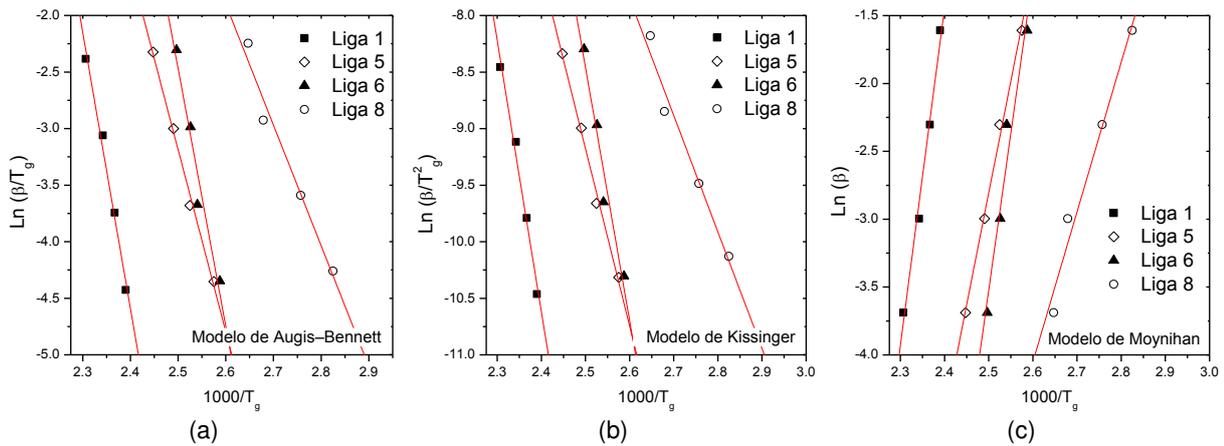


Figura 4.52 Curvas para a determinação da energia de transformação (E_t) através dos modelos (a) Augis-Bennett, (b) Kissinger e (c) Moynihan para as Ligas 1, 5, 6 e 8.

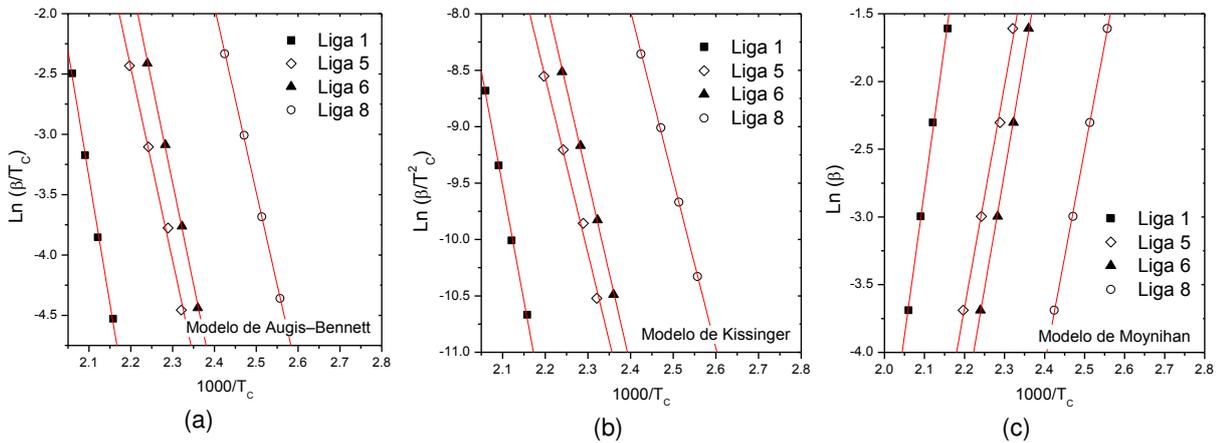


Figura 4.53 Curvas para a determinação da energia de cristalização (E_C) através dos modelos (a) Augis-Bennett, (b) Kissinger e (c) Moynihan para as Ligas 1, 5, 6 e 8.

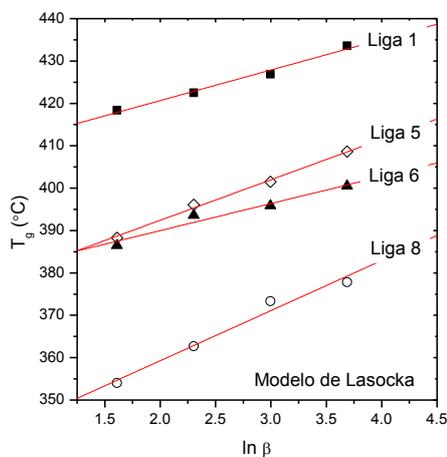


Figura 4.54 Curva da dependência de T_g com a taxa de aquecimento β pelo Modelo de Lasocka.

A **Tabela 4.13** e a **Tabela 4.14** reúnem os parâmetros calculados através das curvas apresentadas. As análises de T_g mostraram que a menor energia de ativação E_t é a da Liga 8, seguida da Liga 5, 6 e 1. O menor valor de E_t para a Liga 8 reflete o valor do índice B, que indica a sensibilidade à mudanças configuracionais da estrutura durante o aquecimento, e cujo maior valor foi para essa liga. Essa liga apresentou indícios de cristalização eutética e também o menor valor de ΔT_x , denotando uma baixa resistência à devitrificação, que pode ter sido causada pela alta sensibilidade da estrutura ao aumento da temperatura e, também, pelo maior número de fases propensas a nuclear durante a cristalização eutética.

Tabela 4.13 Energia de ativação de transformação (E_t), parâmetros A e B de Lasocka e o índice de fragilidade de Angell (m) calculados para as Ligas 1, 5, 6 e 8.

E_t	Modelo de Moynihan (kJ/mol)	Modelo de Kissinger (kJ/mol)	Modelo de Augis–Bennett (kJ/mol)	Média (kJ/mol)	m_{Angell}^*	A	B	ΔT_x (°C)
Liga 1	206,40	199,32	202,86	202,86	15.1	406,24	7,21	52,1
Liga 5	137,19	130,57	133,88	133,88	10.4	373,29	9,56	46,6
Liga 6	192,75	186,22	189,49	189,49	14.8	377,19	6,39	46,0
Liga 8	91,78	85,70	88,74	88,74	7.2	335,61	11,83	34,3

* Valor médio calculado para as quatro taxas de aquecimento e com um desvio médio de 0,1.

Tabela 4.14 Energia de ativação de cristalização (E_c) das Ligas 1, 5, 6 e 8.

E_c		Modelo de Moynihan (kJ/mol)	Modelo de Kissinger (kJ/mol)	Modelo de Augis–Bennett (kJ/mol)	Média	Desvio Médio
Liga 1	Ti _{48,5} Cu _{25,5} Ni _{26,0}	177,66	169,78	173,72	173,72	2,6
Liga 5	Ti _{51,5} Cu _{33,5} Ni _{15,0}	136,84	129,48	133,16	133,16	2,5
Liga 6	Ti _{51,1} Cu _{38,9} Ni _{10,0}	143,49	136,26	139,87	139,87	2,4
Liga 8	Ti _{57,4} Cu _{33,4} Ni _{9,2}	130,87	124,20	127,53	127,53	2,2

A energia de cristalização E_c foi praticamente a mesma para a Liga 5, 6, e 8, e a Liga 1 obteve um valor muito maior⁸. Era esperado que E_c tivesse valores próximos para as Ligas 1 e 5, pois a primeira fase a se cristalizar nessas duas ligas foi a TiNi-B2; porém, ambas podem advir de tipos de

⁸ A diferença média entre a energia de ativação E_c da Liga 1 e das demais ligas foi de 40 kJ/mol, sendo que os erros associados à essas técnicas de cálculo de E_c giram em torno de 10 kJ/mol [119,120].

estruturas amorfas, ou agregados atômicos a curto alcance, diferentes em ambos os casos, levando à uma resistência à devitrificação diferente nas duas ligas. Assim, a resistência à devitrificação não depende das primeiras fases a cristalizar, e sim das características da estrutura amorfa. Além disso, a Liga 1 formou núcleos e grãos cristalinos durante o resfriamento, o que poderia facilitar a cristalização da estrutura durante os tratamentos através do crescimento dessas regiões cristalizadas; mas, como já mencionado, isso não aconteceu e os resultados mostraram que a energia de ativação para a cristalização dessa estrutura foi a mais alta dentre as amostras analisadas. Outro comportamento inesperado foi o grande valor de ΔT_x para essa liga, parâmetro utilizado para indicar a estabilidade da estrutura amorfa e a resistência à devitrificação, e muitas vezes empregado para indicar a TFA do material. O valor de B para a Liga 1 também reflete esses resultados, mostrando uma baixa sensibilidade à mudanças configuracionais da estrutura durante o aquecimento.

Esses resultados podem levar à conclusão de que a Liga 1 detém a maior TFA e de que os cristais formados durante o resfriamento teriam sido originados de impurezas e contaminações durante o processamento da fita. Mas, essa fita foi reprocessada duas vezes (uma vez a partir de um mesmo lingote e outra vez a partir de um lingote novo) e os resultados foram os mesmos. Num trabalho feito por Franco com a mesma composição e utilizando Ti de pureza mais elevada (99,99%p., contra 99,97%p. utilizada aqui), também foi encontrado picos cristalinos no difratograma de raios X ao redor de 40° e 60° [77], auxiliando na comprovação da TFA inferior dessa composição.

Outra forma de analisar esses dados é através do índice de fragilidade (m_{Angell}), que é geralmente usado para estimar a estabilidade térmica ou, até mesmo, a TFA de materiais amorfos. De acordo com a teoria proposta por Angell [111,112], os materiais que apresentam uma transição vítrea podem ser classificados em três categorias dependentes do valor do índice de fragilidade m : i) fortes, ii) intermediários e iii) frágeis. Para materiais fortes, m é menor do que 30 e com um limite de 16, materiais frágeis possuem $m > 100$ e os intermediários se delimitam entre $30 < m < 70$. Os materiais fortes possuem

estabilidade térmica estrutural grande ao redor de T_g (comportamento analisado através da variação da viscosidade pela temperatura), enquanto que os frágeis apresentam variações abruptas da viscosidade próximas à T_g . Angell propôs uma forma simplificada para calcular o índice m , através da seguinte relação:

$$m_{Angell} = \frac{E_t}{RT_g \ln 10} \quad (4-2)$$

sendo E_t a energia de ativação da transição vítrea e R a constante universal dos gases. Esse índice também pode ser obtido através de curvas da taxa de aquecimento pela T_g [113], porém esse método é mais complexo e os resultados são bem semelhantes.

A **Tabela 4.13** apresenta os valores de m_{Angell} para as ligas. O valor do índice ficou abaixo da margem estabelecida na literatura, e não possível estimar os erros associados à esses cálculos; mas, ainda assim, os resultados indicam que a Liga 8 é a mais forte e a Liga 1 e 6 as mais frágeis. A estrutura frágil tem uma desestabilização maior no intervalo de líquido super-resfriado e há um aumento repentino na viscosidade do material próxima a T_g , levando a estrutura à cristalização mais facilmente. Esse resultado é coerente com a baixa TFA apresentada pela Liga 1, mas não explica a sua alta resistência à devitrificação quando comparadas com as outras ligas.

4.2.4 Síntese dos resultados da cristalização das ligas Ti-Cu-Ni (realizados por MET, raios X e pela análise da cinética das reações)

A **Tabela 4.8** é rerepresentada na sequência com as fases que foram nucleadas/cristalizadas em cada reação exotérmica e que foram identificadas pelas análises microscópicas. Os mecanismos envolvidos na primeira reação exotérmica de cada liga estão listadas na **Tabela 4.15**; esses mecanismos são

relacionadas às primeiras fases a cristalizar, ou seja, aquelas menos instáveis em vista das “rampas de instabilidade topológicas” dos mapas. De acordo com esses resultados, observa-se, com exceção da Liga 8, que houve nucleação das fases menos instáveis e na sequência um processo de crescimento dominante. A Liga 8, porém, experimentou um processo maior de nucleação e menor de crescimento do que as outras ligas, que pode ter sido causado pela maior dificuldade de crescimento a partir de uma cristalização eutética.

Tabela 4.8 Fases cristalizadas em cada reação exotérmica durante o aquecimento.

Composição	Pico 1	Pico 2	Pico 3	700°C
Liga 5 (Ti _{51,5} Cu _{33,5} Ni _{15,0})	TiNi	TiNi, TiCu	Inexistente	TiCu, Ti ₂ Ni ^(a) , B19/B19' ^(b)
Liga 6 (Ti _{51,1} Cu _{38,9} Ni _{10,0})	TiCu	TiCu, Ti ₂ Cu	Inexistente	TiCu, Ti ₂ Ni ^(a) , B19/B19' ^(b)
Liga 8 (Ti _{57,4} Cu _{33,4} Ni _{9,2})	Nanocristais de Ti ₂ Cu, Ti ₂ Ni ^(a) , TiCu	Ti ₂ Cu, Ti ₂ Ni ^(a) , TiCu	Ti ₂ Cu, Ti ₂ Ni ^(a) , TiCu	Ti ₂ Cu, Ti ₂ Ni ^(a) , TiCu
Liga 1 ^(c) (Ti _{48,5} Cu _{25,5} Ni _{26,0})	TiNi	TiNi	-	TiNi, B19'

^(a) Existe a possibilidade de ser a fase Ti₄Cu₂O, que possui a mesma estrutura (Fd3m).

^(b) Fase que pode ser tanto B19-Ti₂NiCu (ortorrômbica) quanto B19'-TiNi (monoclínica).

^(c) Amostra parcialmente amorfa, com grãos cristalinos TiNi numa matriz amorfa.

Tabela 4.15 Características das primeiras fases a cristalizar durante o primeiro pico exotérmico.

Liga	Pico 1	Mecanismo de nucleação e crescimento		
Liga 5 (Ti _{51,5} Cu _{33,5} Ni _{15,0})	B2-TiNi (Cristalização polimórfica)	Crescimento dominante	Crescimento em 3 dimensões	Linear com interface controlada
Liga 6 (Ti _{51,1} Cu _{38,9} Ni _{10,0})	B11-TiCu (Cristalização polimórfica)	Crescimento dominante	Crescimento em 3 dimensões	Linear com interface controlada
Liga 8 (Ti _{57,4} Cu _{33,4} Ni _{9,2})	Nanocristais de TiCu+Ti ₂ Cu+Ti ₂ Ni (Cristalização eutética)	Nucleação dominante ^(a)	Crescimento em 2 dimensões	Linear e Parabólica ^(b)
Liga 1 (Ti _{48,5} Cu _{25,5} Ni _{26,0})	B2-TiNi	Cristais pré- existentes	-	-

^(a) De acordo com os resultados obtidos pelas análises por MET.

^(b) Crescimento linear com interface controlada no início e parabólica com difusão controlada no final da reação.

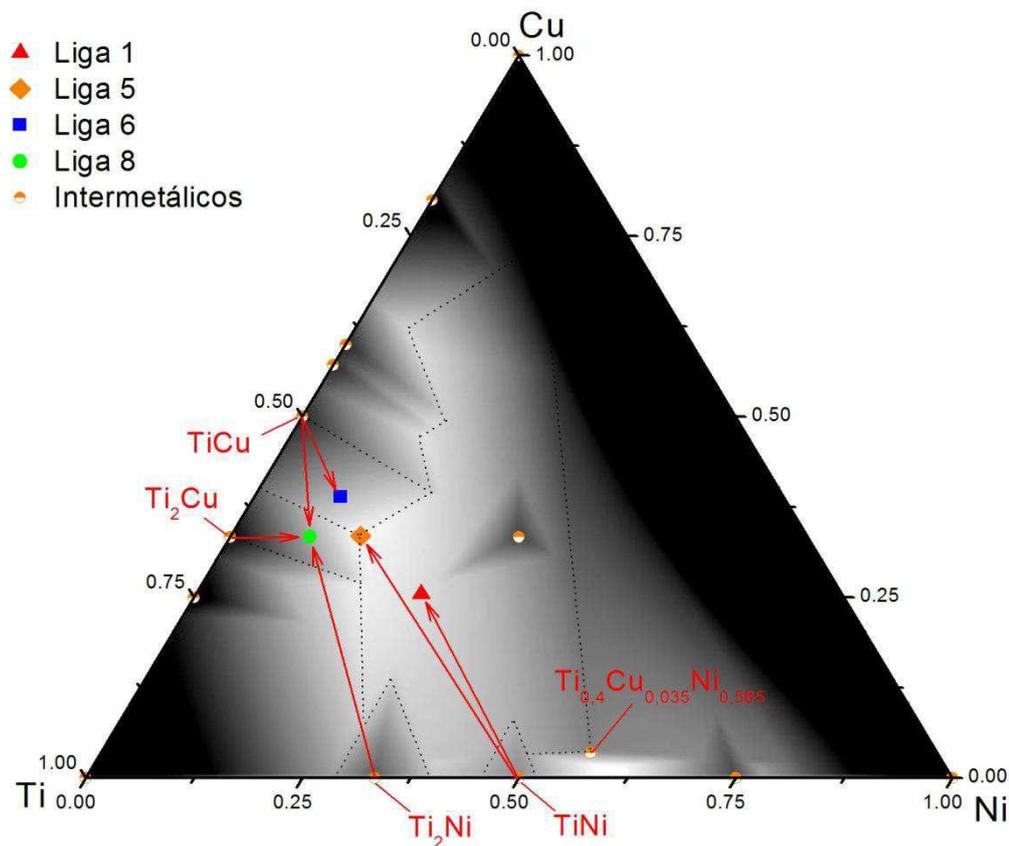


Figura 4.55 Mapa gerado pelo critério $\text{Log}(R_C)$. As flechas indicam as primeiras fases identificadas durante o aquecimento de cada liga. Liga 1 ($\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$), Liga 5 ($\text{Ti}_{51,5}\text{Cu}_{33,5}\text{Ni}_{15,0}$), Liga 6 ($\text{Ti}_{51,1}\text{Cu}_{38,9}\text{Ni}_{10,0}$), Liga 8 ($\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$).

A **Figura 4.55** exibe o mapa gerado pelo critério $\text{Log}(R_C)$ e as primeiras fases que cristalizam (indicadas na **Tabela 4.15**). No mapa, o campo de influência de cada intermetálico é delimitado por uma linha serrilhada. Nota-se que os intermetálicos que geram as rampas de instabilidade divergem da primeira fase a nuclear, com exceção da Liga 6, cuja primeira fase a nuclear foi a TiCu. Foram feitas várias tentativas de alteração no mapa através da variação dos intermetálicos previamente considerados no cálculo do critério, mas nenhuma das tentativas resultou num mapa compatível com os resultados obtidos. O **Apêndice A** mostra os mapas dessas tentativas juntos com os intermetálicos considerados. A fase TiNi, que se mostrou a mais instável na Liga 1 e 5, não é prevista pelos critérios como uma fase possível de desestabilizar a estrutura amorfa e que, pelas equações utilizadas e pela

estrutura cristalográfica desta fase, não é possível que o mapa a considere como uma provável fase a nuclear e desestabilizar a estrutura, como é também indicado nos mapas do **Apêndice A**, onde são mostradas as várias tentativas. Além disso, a fase $Ti_{0,4}Cu_{0,035}Ni_{0,565}$, que dá origem à rampa que contem a Liga 1 e 5 e que melhor ajusta o mapa aos resultados, não foi encontrada em nenhuma das ligas analisadas.

Ademais, de acordo com os resultados dos mapas, existe um ponto, ou uma região, que apresentaria uma cristalização eutética envolvendo 3 fases, que seria no cruzamento das três rampas em questão, exatamente na composição da Liga 5. Os resultados mostraram que essa composição não apresenta tal tipo de cristalização; porém, a Liga 8 apresentou indícios de uma reação eutética, o que dá margem à possibilidade de que o resultado do critério esteja, também, um pouco “deslocado”. Vale ressaltar que há dois pontos eutéticos próximos da Liga 6, que o critério não leva em conta nos cálculos, e que, conforme já exposto, podem estar influenciando os campos de instabilidade topológica da região considerada.

4.3 Análise geral dos RESULTADOS

Na primeira parte do trabalho foram analisadas nove composições do sistema Ti-Cu-Ni para averiguar a eficácia dos “critérios de previsão da TFA” ($\log(R_C)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$) e, para isso, foi comparado os resultados experimentais obtidos com outros critérios da literatura (γ , γ_m , T_{rg} e ΔT_x), que possuem alta correlação com a taxa crítica de resfriamento, e aqui denominados de “critérios de avaliação da TFA”. Os resultados obtidos das nove composições demonstraram que não há correlação ($R^2 < 0,1$) entre a TFA prevista e os resultados dos critérios de avaliação da TFA. Esse resultado foi o mesmo para o sistema Ni-Nb-B, quando se comparou o resultado do critério de previsão e ΔT_x . Com base nos resultados desses dois sistemas, conclui-se que não há correlação para esses 2 sistemas entre a predição feita pelos critérios e os resultados experimentais. Em contrapartida, para o sistema Zr-Ni-Cu houve uma boa correlação entre os resultados do critério $\log(R_C)$ e a fração

cristalizada das amostras, com $R^2 \sim 0,85$; contudo, a seleção das composições para este sistema, ao contrário dos outros 2 sistemas, foi realizado em regiões mais dispersas pelo ternário. Logo, de forma geral, conclui-se que existe uma margem de erro que precisa ser levada em conta dentro dos mapas, pois, para composições relativamente próximas, os critérios não são exatos para prever qual delas terá a melhor TFA.

Por outro lado, as ligas que foram processadas nos pontos eutéticos (Liga 4 e 7), e que foram previstas como tendo baixa TFA pelos critérios de predição $\text{Log}(R_c)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$, se mostraram com os melhores resultados dos critérios de avaliação e com valores relativamente altos de ΔT_x . Convém ressaltar que as ligas com TFA baixa e que apresentaram picos nos difratogramas de raios X foram avaliadas corretamente com baixa TFA pelos critérios de avaliação; por outro lado, os critérios de previsão indicaram erroneamente que essas ligas possuísem alta TFA. As análises indicaram que uma forma de aumentar a correlação entre os critérios de previsão e a TFA é modificando as equações matemáticas dos critérios $\text{Log}(R_c)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$ para que levem em conta os pontos eutéticos e o quão profundos são, ou seja, a sua temperatura *liquidus* (T_l).

Na segunda parte do trabalho foi realizado um estudo acerca as “rampas de instabilidade mínima” dos mapas gerados pelos critérios de previsão considerados. Esse estudo englobou a análise de 4 ligas e revelou que a teoria envolvida no cálculo dos critérios $\text{Log}(R_c)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$, no que concerne à essas rampas, condiz parcialmente com os resultados. De acordo com os critérios, teoricamente, as fases menos instáveis e que desestabilizaria mais facilmente a estrutura amorfa, levando a formação de núcleos, seriam as fases que originam tais rampas onde cada liga está inserida. Todavia, as primeiras fases identificadas no estudo de cristalização não condizem de forma satisfatória com as fases previstas pelo critério. De acordo com esse estudo, concluiu-se que o mapa gerado pelos critérios está um pouco deslocado, relativamente, dos resultados obtidos, o que levaria à necessidade de uma margem de erro. Além disso, uma fase que se mostrou bastante estável e favorável para desestabilizar a estrutura amorfa foi a TiNi, que, pelas equações utilizadas e

pelo volume molar desta fase⁹, não é possível que o mapa a considere como uma provável fase a nuclear e desestabilizar a estrutura das ligas analisadas. Isso implica que, mesmo considerando uma margem de erro grande, o critério atual não preveria que a fase TiNi seria a fase menos instável topologicamente pra tais ligas.

O mapa do critério previu de forma exata a fase menos instável de uma das 4 composições, que foi a Liga 6 e, também, previu a existência de uma cristalização eutética para uma dada composição (Liga 5), mas foi na Liga 8 onde foi encontrada esse tipo de cristalização, comprovadas pelas análises de microscopia e da cinética da cristalização. Esse resultado reforça que há um pequeno desvio na previsão pelos critérios e que modificações nas equações do critério são necessárias.

⁹ As equações matemáticas do critério $\text{Log}(R_c)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$ levam em conta o volume molar dos intermetálicos. Ver Eq. (2-7).

5. CONCLUSÕES

- Os “critérios de avaliação” γ , γ_m , T_{rg} se correlacionam bem com a TFA de ligas do sistema Ti-Cu-Ni;
- Não há correlação entre a TFA prevista pelos critérios $\text{Log}(R_C)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$ e os resultados obtidos pelos “critérios de avaliação” da TFA para as composições estudadas do sistema Ni-Nb-B e Ti-Cu-Ni, com valores obtidos de $R^2 < 0,1$;
- A consideração dos pontos eutéticos nos cálculos dos critérios de previsão $\text{Log}(R_C)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$, através da introdução de T_I , pode levar a um aumento da correlação entre esses critérios e a TFA;
- Os mapas gerados por meio dos cálculos dos critérios $\text{Log}(R_C)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$ estão deslocados dos valores obtidos experimentalmente. Os mapas gerados indicaram uma composição com cristalização eutética, mas que foi encontrada numa composição um pouco afastada. É necessário estabelecer nos mapas uma margem, ou limite de erro, onde as composições dentro desse limite podem apresentar valores iguais ou diferentes dos cálculos;
- Durante o processo de cristalização, as primeiras fases a cristalizar, que são aquelas mais propensas a desestabilizar a estrutura amorfa, são condizentes parcialmente com os resultados teóricos dos critérios $\text{Log}(R_C)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$; das quatro ligas analisadas, o critério predisse de forma correta essas fases somente para uma liga;
- Os critérios de predição aqui avaliados, apesar de apresentarem uma correlação baixa com os critérios de avaliação (γ , γ_m , T_{rg} e ΔT_x), foram eficazes na predição de regiões no diagrama ternário com alta TFA, expressada através da utilização de fitas metálicas ($\sim 10^6$ K/s); dessa forma,

os critérios $\text{Log}(R_C)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$ são boas ferramentas para guiar as análises iniciais de determinados sistemas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 **Aplicação e avaliação dos critérios semi-empíricos por meio da confecção de peças de grande volume do sistema Ti-Cu-Ni**

Foram processadas fitas solidificadas rapidamente de nove composições do sistema Ti-Cu-Ni em posições estratégicas do diagrama ternário para averiguar a correlação entre os resultados experimentais e as predições dos critérios $\text{Log}(R_C)$ e $\lambda_{\min} \times \Delta e$. Porém, alguns resultados são incoerentes, como a Liga 1 e a Liga 2, que revelaram baixa TFA mas detiveram uma alta resistência à devitrificação. Para analisar melhor esse comportamento e obter outros parâmetros para auxiliar na classificação da TFA entre as ligas, sugere-se a confecção de peças de grandes volumes em forma de cunhas para determinar a espessura máxima amorfa de cada composição, e, assim, calcular a correlação entre os resultados dessas peças de grande volume, fitas e dos critérios.

6.2 **Aperfeiçoamento do critério semi-empírico baseados na instabilidade topológica da estrutura $\text{Log}(R_C)$**

De acordo com os resultados, o cálculo do critério $\text{Log}(R_C)$ e os mapas gerados por esses cálculos indicaram a existência de uma cristalização eutética para a composição da Liga 5; porém, indícios desse tipo de transformação foi encontrada na Liga 8, indicando que o mapa está deslocado. Outro resultado indicou que a Liga 6, próxima de um ponto eutético, apresenta melhores resultados da TFA através dos “critérios de avaliação”. Além disso, os “critérios de avaliação”, que levam em conta a temperatura *liquidus* (pontos eutéticos são favorecidos), indicaram acertadamente que as Ligas 2 e 9 possuem uma TFA inferior que as demais ligas analisadas. Baseados nisso, para aumentar a correlação entre o critério $\text{Log}(R_C)$ e o critério γ (que possui correlação $R^2 > 90$ com a taxa crítica de resfriamento real da liga) seria necessário levar em conta os pontos eutéticos nos cálculos dos critérios.

Sugerimos que seja feita tentativas de aperfeiçoamento dos cálculos através da inclusão dos pontos eutéticos ou da temperatura *liquidus*.

6.3 **Estudo do efeito de memória de forma de fitas Ti-Cu-Ni que apresentam alta TFA**

Pelos estudos de cristalização, foi observado na Liga 5 e na Liga 6, tratadas a 700°C, a estabilização de grãos com estrutura martensítica que, segundo a literatura, possuem a propriedade de memória de forma. Na literatura são encontradas tentativas de estabilização dessa estrutura em ligas Ti₂NiCu com tratamentos de 1 hora [104,103]. Sugerimos um levantamento bibliográfico sobre esse efeito em ligas Ti-Cu-Ni e um estudo mais aprofundado da formação dessa estrutura nas Ligas 5 e 6 na tentativa de estabilização de uma quantidade maior dessa estrutura martensítica.

6.4 **Relação entre a resistência à devitrificação e a TFA de ligas Ti-Cu-Ni**

A Liga 2, em forma de fitas solidificadas rapidamente, apresentou um pico no difratograma de raios X, assim como a Liga 1, indicando a formação de estrutura cristalina durante o resfriamento rápido. Por outro lado, a Liga 1 apresentou uma resistência à devitrificação alta, levando-se em conta ΔT_x , comportamento este semelhante ao presenciado na Liga 2. Sugere-se que seja feito um estudo da cinética de cristalização de fitas solidificadas rapidamente da Liga 2 para verificar se os parâmetros cinéticos seguem o mesmo comportamento da Liga 1. De forma similar, sugere-se que seja feito esse estudo também com a Liga 4, que se localiza num ponto eutético profundo e foi indicado pelo critério γ como tendo alta TFA; obtendo, assim, uma gama maior de resultados que auxiliarão no entendimento da relação entre a resistência à devitrificação e a TFA desse sistema.

6.5 Estudo da cristalização eutética da liga com alta TFA $\text{Ti}_{57,4}\text{Cu}_{33,4}\text{Ni}_{9,2}$

A Liga 8 apresentou indícios de cristalização eutética. Foi feito um tratamento de 1 hora na temperatura de cristalização T_x onde, também, foi verificada uma estrutura que sugere uma cristalização eutética; porém, não foi feito um estudo cristalográfico aprofundado nessa composição. Nota-se que há duas fases com crescimento simultâneo e outra que, aparentemente, se nucleou posteriormente e bloqueia o crescimento das fases. Um estudo de microscopia eletrônica de transmissão é necessário para verificar e entender a distribuição dessas três fases na estrutura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 WANG, W.H., DONG, C., and SHEK, C.H. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering R*, 44 (2004), 45-89.
- 2 KLEMENT K., WILLENS R.W., DUWEZ P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature*, 187 (1960), 869-870.
- 3 INOUE, A., ZHANG, T., MASUMOTO, T. Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. *Materials Transactions JIM*, 30 (1989), 965.
- 4 TREXLER, M.M., THADHANI, N.N. Mechanical properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 55 (2010), 759-839.
- 5 MILLER, M., LIAW, P. *Bulk Metallic Glasses*. Springer Science+Business Media, LLC, NY, USA, 2008.
- 6 INOUE, A. Bulk Amorphous and Nanocrystalline Alloys with High Functional Properties. *Materials Science & Engineering A*, 304-306 (2001), 1-10.
- 7 TURNBULL, D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemporary Physics*, 10 (1969), 473-488.
- 8 INOUE, A., ZHANG, T., MASUMOTO, T. Glass-forming ability of alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 156-158 (1993), 473-480.
- 9 INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Metallurgica*, 48 (2000), 279-306.
- 10 BAKKER, H. *Enthalpies in Alloys: Miedema's Semi-Empirical Model*. Trans Technol. Pub. Inc., Switz- land, 1998.
- 11 MIEDEMA, A. R., BOER, F. R., CHATEL, P. F. Empirical description of the role of electronegativity in alloy formation. *Journal of Physics F*, 3 (1973), 1558-1576.
- 12 EGAMI, T., WASEDA, Y. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 64 (1984), 113-134.
- 13 OLIVEIRA, M.F. PEREIRA, F.S. BOLFARINI, C. KIMINAMI, C.S. BOTTA, W.J. Topological instability, average electronegativity difference and glass

- forming ability of amorphous alloys. *Intermetallics*, 17 (2009), 183-185.
- 14 OLIVEIRA, M.F. Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas. *Tese (Livre-Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo* (2010).
 - 15 BOTTA, W.J., PEREIRA, F.S., BOLFARINI, C., KIMINAMI, C.S., OLIVEIRA, M. F. Topological instability and electronegativity effects on the glass-forming ability of metallic alloys. *Philosophical Magazine Letters*, 88, 11 (2008), 785-791.
 - 16 WANG, W. H., DONG, C., SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. *Materials Science Engineering R* 44 (2004), 45-89.
 - 17 INOUE, A., ZHANG, T. Fabrication of bulk glassy Zr55Al10Ni5Cu30 alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method. *Materials Transactions, JIM*, 37, 2 (1996), 185-187.
 - 18 INOUE, A., NISHIYAMA, N., MATSUDA, T. Preparation of bulk glassy Pd40Ni10Cu30P20 alloy of 40 mm in diameter by water quenching. *Materials Transactions, JIM*, 37, 2 (1996), 181-184.
 - 19 CHEN, H.S. Metallic Glasses. *Chinese Journal of Physics*, 28 (1990), 407.
 - 20 DAI, C.L., GUO, H., SHEN, Y., LI, Y., MA, E., XU, J.. A new centimeter-diameter Cu-based bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, 54 (2006), 1403-1408.
 - 21 INOUE, A. High-Strength Bulk Amorphous-Alloys with Low Critical Cooling Rates. *Materials Transaction JIM*, 36, nº 7 (1995), 866.
 - 22 SWALIN, A.R. *Thermodynamics of Solids*. Hardcover, New York, J. Wiley, 1972.
 - 23 INOUE, A. et al. Ductile aluminum-based amorphous alloys with two separate phases. *Journal of Materials Science*, 6 (1987), 194-196.
 - 24 SÁ LISBOA, R. D. Estudo da cristalização de fitas amorfas da liga Al84Ni8Co4Y3Zr1 produzidas por Melt-Spinning. *Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos* (2001).
 - 25 DESRÉ, P.J. Confusion principle and thermodynamics. *Materials Science*

- Forum*, 179-181 (1995), 713-722.
- 26 UHLMANN, D.R. A kinetic treatment of glass formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 7 (1972), 337-348.
 - 27 MA, H., SHI, L.L., XU, J., LI, Y., MA, E. Discovering inch-diameter metallic glasses in three-dimensional composition space. *Applied Physics Letters*, 87, 18 (2005), 181915.
 - 28 DONG, C., WANG, Q., QIANG, J.B., WANG, Y. M., JIANG, N., HAN, G., LI, Y. H., WU, J., XIA, J. H. From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 40, 15 (2007), R273-R291.
 - 29 WANG, Y.M., SHEK, C.H., QIAN, J.B., WONG, C.H., CHEN, W.R., DONG, C. The e/a factor governing the formation and stability of (Zr-76(24)Ni)(1-x)(Al)(x) bulkmetallic glasses. *Scripta Materialia*, 48, 11 (2003), 1525-1529.
 - 30 XIA, L., LI, W.H., FANG, S.S., WEI, B.C., DONG, Y.D. Binary Ni–Nb bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 425 (2006), L1-L4.
 - 31 JI, X.L., PAN, Y., NI, F.S. A thermodynamic criterion for predicting glass-forming ability in binary metallic glasses. *Materials & Design*, 30 (2009), 842-845.
 - 32 WANG, D., TAN, H., LI, Y. Multiple maxima of GFA in three adjacent eutectics in Zr-Cu-Al alloy system - A metallographic way to pinpoint the best glass forming alloys. *Acta Materialia*, 53 (2005), 2969-2979.
 - 33 FAN, G.J., CHOO, H., LIAW, P.K. A new criterion for the glass-forming ability of liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007), 102-107.
 - 34 LU, Z.P., TAN, H., LI, Y., et al. The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, 42 (2000), 667-673.
 - 35 HRUBY, A. Evaluation of glass-forming tendency by means of Dta. *Czechoslovak Journal of Physics Section B*, B 22 (1972), 1187.
 - 36 LU Z.P., LIU, C.T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 50 (2002), 3501-3512.
 - 37 PARK, E.S., KIM, D.H., KIM, W.T. Parameter for glass forming ability of

- ternary alloy systems. *Applied Physics Letters*, 86 (2005), 061907.
- 38 CHEN, Q.J., SHEN, J., ZHANG, D.L., FAN, H.B., et al. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 433 (2006), 155-160.
 - 39 DU, X.H., HUANG, J.C., LIU, C.T., et al. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 101 (2007), 086108.
 - 40 MONDAL K., MURTY B.S. On the parameters to assess the glass forming ability of liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005), 1366–1371.
 - 41 YUAN, Z.Z., BAO, S.L., LU, Y., et al. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk glass forming alloys. *Journal of Alloys And Compounds*, 459 (2008), 251-260.
 - 42 ZHANG, G.H., CHOU, K.C. A criterion for evaluating glass-forming ability of alloys. *Journal of Applied Physics*, 106 (2009), 094902.
 - 43 LONG, Z.L., WEI, H.Q., DING, Y.H., et al. A new criterion for predicting the glass-forming ability of bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (2009), 207-219.
 - 44 SUO, Z.Y., QIU, K.Q., LI, Q.F., et al. A new parameter to evaluate the glass-forming ability of bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 528 (2010), 429–433.
 - 45 GUO, S., LU, Z.P., LIU, C.T. Identify the best glass forming ability criterion. *Intermetallics*, 18 (2010), 883-888.
 - 46 FANG, S., ZHOU, Z., ZHANG, J., YAO, M., FENG, F., NORTHWOOD, D.O. Two mathematical models for the hydrogen storage properties of AB₂ type alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295 (1999), 10-13.
 - 47 FANG, S.S., XIAO, X., LEI, X. DONG, Y. Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 321, n^o 1-2 (2003), 120-125.
 - 48 SA LISBOA, R.D., BOLFARINI, C., BOTTA, W.J.F., KIMINAMI, C.S. Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys. *Applied Physics Letters*, 86, 21 (2005), 211904.

- 49 ALIAGA, L.C.R., OLIVEIRA, M.F., BOLFARINI, C., BOTTA, W. J., KIMINAMI, C.S. Selection of good glass former compositions in Ni-Ti system using a combination of topological instability and thermodynamic criteria. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 17 (2008), 1932-1935.
- 50 KIMINAMI, C.S, SÁ LISBOA, R.D., OLIVEIRA, M.F., BOLFARINI, C., BOTTA, W.J. Topological Instability as a Criterion for Design and Selection of Easy Glass-Former Compositions in Cu-Zr Based Systems. *Materials Transactions*, 48, 7 (2007), 1739-1742.
- 51 OLIVEIRA, M.F., ALIAGA, L.C.R., BOLFARINI, C., BOTTA, W. J., KIMINAMI, C.S. Thermodynamic and topological instability approaches for forecasting glass-forming ability in the ternary Al-Ni-Y system. *Journal of Alloys and Compounds*, 464 (2008), 118–121.
- 52 SÁ LISBOA, R.D., BOLFARINI, C., BOTTA, W.J.F., KIMINAMI, C.S. Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys. *Applied Physics Letters*, 86, 21 (2005), 211904.
- 53 MIRACLE, D.B., SENKOV, O.N. Topological criterion for metallic glass formation. *Materials Science and Engineering A*, 347, N°1-2 (2003), 50-58.
- 54 GE, L., HUI, X., WANG, E.R., et al. Prediction of the glass forming ability in Cu-Zr binary and Cu-Zr-Ti ternary alloys. *Intermetallics*, 16 (2008), 27-33.
- 55 RAY, R., GIESSEN, B.C., GRANT, N.J. New non-crystalline phases in splat cooled transition metal alloys. *Scripta Metallurgica*, 2 (1968), 357.
- 56 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*, 39, n° 39 (1998), 1001-1006.
- 57 GU, X.J., POON, S.J., SHIFLET, G.J., LEWANDOWSKI, J.J. Ductile-to-brittle transition in a Ti-based bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, 60 (2009), 1027–1030.
- 58 ZHANG, T., INOUE, A. Ti-based amorphous alloys with a large supercooled liquid region. *Materials Science and Engineering A*, 304 (2001), 771-774.
- 59 KIM, Y.C., YI, S.H., KIM, W.T., KIM, D. H. Glass Forming Ability and Crystallization Behaviors of the Ti-Cu-Ni-(Sn) Alloys with Large Supercooled Liquid Region. *Materials Science Forum*, 360-362 (2001), 67.

- 60 KIM, Y.C., KIM, W.T., KIM, D.H. A development of Ti-based bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering A*, 375–377 (2004), 127-135.
- 61 GUOA, F.Q., WANG, H.J., POON, S.J., SHIFLET, G.J. Ductile titanium-based glassy alloy ingots. *Applied Physics Letters*, 86, 9 (2005), 091907.
- 62 HUANG, Y.J., SHEN J., CHEN J.J.J., SUN, J. Critical cooling rate and thermal stability for a Ti-Zr-Ni-Cu-Be metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 477, 1-2 (2009), 920-924.
- 63 SHENG, W.B. Correlations between critical section thickness and glass-forming ability criteria of Ti-based bulk amorphous alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005), 3081-3086.
- 64 WU, X.F., SUO, Z.Y., SI, Y., MENG, L.K., QIU, K.Q. Bulk metallic glass formation in a ternary Ti-Cu-Ni alloy system. *Journal of Alloys and Compounds*, 452 (2008), 268-272.
- 65 LIN, X.H., JOHNSON, W.L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 78, n° 11 (1995), 6514-6519.
- 66 LU, Z.P., LI, Y., NG, S.C. Reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk glass forming alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 270, n° 1-3 (2000), 103-114.
- 67 CALIN, M., ECKERT, J., SCHULTZ, L. Improved mechanical behavior of Cu-Ti-based bulk metallic glass by in situ formation of nanoscale precipitates. *Scripta Materialia*, 48, n°6 (2003), 653-658.
- 68 MA, C., SOEJIMA, H., ISHIHARA, S., AMIYA, K., NISHIYAMA, N., INOUE, A. New ti-based bulk glassy alloys with high glass-forming ability and superior mechanical properties. *Materials Transactions*, 45, 11 (2004), 3223-3227.
- 69 HUANG, Y.J., SHEN, J., SUN, J.F., YU, X.B. A new Ti–Zr–Hf–Cu–Ni–Si–Sn bulk amorphous alloy with high glass-forming ability. *Journal of Alloys and Compounds*, 427 (2007), 171–175.
- 70 ZHU, S.L. , WANG, X.M., QIN., F.X., INOUE, A. A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application. *Materials Science and Engineering A*, 459 (2007), 233–237~.
- 71 ZHU, S.L. , WANG, X.M., INOUE, A. Glass-forming ability and mechanical properties of Ti-based bulk glassy alloys with large diameters of up to 1 cm.

- Intermetallics*, 16, 8 (2008), 1031-1035.
- 72 DUAN, G., WIEST, A., LIND, M.L., KAHL, A., JOHNSON, W.L. Lightweight Ti-based bulk metallic glasses excluding late transition metals. *Scripta Materialia*, 58, 6 (2008), 465-468.
- 73 KIM, Y.C., BAE, D.H., KIM, W.T., KIM, D.H. Glass forming ability and crystallization behavior of Ti-based amorphous alloys with high specific strength. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325 (2003), 242–250.
- 74 JOHNSON, W.L. Fundamental Aspects of Bulk Metallic Glass Formation in Multicomponent Alloys. *Materials Science Forum*, 225-227 (1996), 35-49.
- 75 ZHU, S.L. , WANG, X.M., QIN., F.X., INOUE, A. A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application. *Materials Science and Engineering A*, 459 (2007), 233–237.
- 76 OLIVEIRA, M.F., PEREIRA, F.S., RAMASCO, B.T., KIMINAMI, C.S., BOTTA, W.J., BOLFARINI, C. Glass formation of alloys selected by lambda and electronegativity criteria in the Ti–Zr–Fe–Co system. *Journal of Alloys and Compounds*, 495 (2010), 316–318.
- 77 FRANCO, I.P. Processamento e caracterização de ligas Ti-Ni-Cu amorfas de grande volume. *Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (2008).*
- 78 STARINK, M.J. Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: quantitative analysis of reactions and reaction kinetics. *International Materials Reviews*, 49, No3–4 (2004), 191-226.
- 79 COHEN, M.H., TURNBULL, D. Molecular transport in liquids and glasses. *Journal of Chemical Physics*, 31 (1959), 1164-1169.
- 80 POLITI, F.S. Relaxação estrutural e cinética de nanocristalização de ligas amorfas à base de Fe tipo FINEMET. *Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (1998).*
- 81 KISSINGER, H.E. Reaction kinetics differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29 (1957), 1702-1706.
- 82 VYAZOVKIN, S. Conversion dependence of activation energy for model DSC curves of consecutive reactions. *Thermochimica Acta*, 1-13 (1994),

- 236.
- 83 FRIEDMAN, H.L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science*, C6 (1964), 183-195.
- 84 COATS, A.W., REDFERN, J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201 (1964), 68.
- 85 AKAHIRA, T., SUNOSE, T. Joint Convention of Four Electrical Institutes. *Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)*, 16 (1971), 22.
- 86 FARJAS, J., ROURA, P. Modification of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution. *Acta Materialia*, 54 (2006), 5573–5579.
- 87 MATUSITA, K., SAKKA, S. Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38-39 (1980), 741-746.
- 88 MINIC, D.M., MARICIC, A., ADNADEVIC, B. Crystallization of α -Fe phase in amorphous Fe₈₁B₁₃Si₄C₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 473 (2009), 363-367.
- 89 AHMADI, S., SHAHVERDI, H.R., SAREMI, S.S. Nanocrystallization of α -Fe crystals in Fe₅₂Cr₁₈Mo₇B₁₆C₄Nb₃. *Journal of Materials Science & Technology*, 27-No6 (2011), 497-502.
- 90 STARINK, M.K. On the meaning of the impingement parameter in kinetic equations for nucleation and growth reactions. *Journal of Materials Science*, 36 (2001), 4433-4441.
- 91 LASOCKA, M. The effect of scanning rate on glass transition temperature of splat-cooled Te₈₅Ge₁₅. *Materials Science and Engineering*, 23 (1976), 173 - 177.
- 92 CAI, A.H., AN, W.K., LUO, Y., LI, T.L., LI, X.S., XIONG, X., LIU, Y. Glass forming ability, non-isothermal crystallization kinetics, and mechanical property of Zr_{61.5}Al_{10.7}Cu_{13.65}Ni_{14.15} metallic glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 490 (2010), 642–646.
- 93 RAMACHANDRARAO, P., CANTOR, B., CAHN, R.W. Free volume theories of the glass transition and the special case of metallic glasses.

Journal of Materials Science, 12 (1977), 2488-2502.

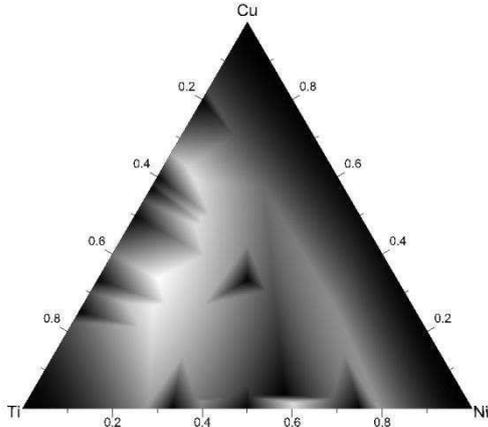
- 94 MOYNIHAN, C.T., MACEDO, P.B., MONTROSE, C.J., MONTROSE, C.J., GUPTA, P.K., DeBOLT, M.A., DILL, J.F., DOM, B.E., DRAKE, P.W., EASTEAL, A.J., ELTERMAN, P.B., MOELLER, R.P., SASABE, H., WILDER, J.A. Structural relaxation in vitreous materials. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 279 (1976), 15.
- 95 AUGIS, A., BENNETT, J.E. Calculation of Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis*, 13 (1978), 283.
- 96 VAN LOO, F.J.J., BASTIN, G.F., LEENEN, A.J.H. Phase relations in the ternary Ti-Ni-Cu system at 800 and 870 °C. *Journal of the Less Common Metals*, 57 (1978), 111-121.
- 97 SANDERS, W.S., WARNER, J.S., MIRACLE, D.B. Stability of Al-rich glasses in the Al-La-Ni system. *Intermetallics*, 14 (2006), 348-351.
- 98 ALISOVA, S.P., VOLYNSKAYA, N.V., BUDBERG, P.B., KOBYLKIN, A.N. Phase equilibria in alloys of the TiCu-TiNi-TiCuNi system. *Russ. Metall.*, 5 (1986), 207-209.
- 99 YAKUSHIJI, M. Phase diagram of CuTi-NiTi quasi-binary system. *Technol. Rep. Kansai Univ.* (1986), 149-158.
- 100 GUPTA, K.P. The Cu-Ni-Ti (Copper-Nickel-Titanium) System. *Journal of Phase Equilibria*, 23 (No 6) (2002), 541-547.
- 101 DÉO, L.P., MENDES, M.A.B., COSTA, A.M.S., CAMPOS NETO, N.D., OLIVEIRA, M.F. Applying a new criterion to predict glass forming alloys in the Zr-Ni-Cu ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*, 553 (2013), 212-215.
- 102 MENDES, M.A.B., ALIAGA, L.C.R., KIMINAMI, C.S., OLIVEIRA, M.F., BOTTA, W.J., BOLFARINI, C. Selection of Compositions with High Glass Forming Ability in the Ni-Nb-B Alloy System. *Materials Research*, 15(5) (2012), 718-722.
- 103 ISHIDA, A., SATO, M. Microstructure and shape memory behaviour of annealed Ti_{51.5}Ni(48.5-x)Cu_x (x=6.5-20.9) thin films. *Philosophical Magazine*, 87 (2007), 5523-5538.

- 104 ISHIDA, A., SATO, M. Microstructures of crystallized Ti_{51.5}Ni_{48.5-x}Cu_x ($x = 23.4-37.3$) thin films. *Intermetallics*, 19 (2011), 900-907.
- 105 KAUFMAN, M.J., SHULL, R.D. Nature of large Ti₄Cu₂O particles formed during annealing of Cu₅₅Ti₄₅ metallic glass ribbons. *Metallurgical Materials Transactions A*, 17 (1986), 575-581.
- 106 RÖSNER, H., SHELYAKOV, A.V., GLEZER, A.M., FEIT, K., SCHLOßMACHER, P. A study of an amorphous-crystalline structured Ti-25Ni-25Cu (at.%) shape memory alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 273-275 (1999), 733-737.
- 107 SANTAMARTA, R., SCHRYVERS, D. Twinned b.c.c. spherical particles in a partially crystallized Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ melt-spun ribbon. *Intermetallics*, 12 (2004), 341-348.
- 108 LOUZGUINE, D.V., INOUE, A. Crystallization behavior of Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅. *Journal of Materials Science*, 35 (2000), 4159-4164.
- 109 PORTER, D.A., EASTERLING, K.E. *Diffusional transformations in solids. In: Phase transformations in metals and alloys. 2nd ed.* Chapman & Hall, 1992.
- 110 BUTRYMOWICZ, D.B., MANNING, J.R., READ, M.E. Diffusion in copper and copper alloys part IV. Diffusion in systems involving elements of group VIII. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 5 (1976), 103-200.
- 111 ANGELL, C.A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267 (1995), 1924-1935.
- 112 BOHMER, R., NGAI, K.L., ANGELL, C.A., PLAZEK, D.J. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *Journal of Chemical Physics*, 99 (1993), 4201-4209.
- 113 WU, J., PAN, Y., HUANG, J., PI, J. Non-isothermal crystallization kinetics and glass-forming ability of Cu-Zr-Ti-In bulk metallic glasses. *Thermochimica Acta*, 552 (2013), 15-22.
- 114 GUPTA, K.P. The Cu-Ni-Ti (copper-nickel-titanium) system, Phase Diagrams Ternary Nickel Alloys. *Indian Inst. Metals*, 1 (1990), 228-262.
- 115 BANNYKH, O.A., VOLKOVA, R.M., BOZHENOV, V.A. Interaction of elements in the system Ni-Ti-O-N. *Russian Metallurgy*, 2 (1984), 202-205.

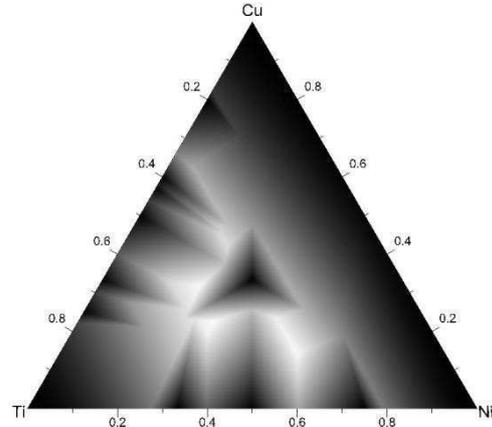
- 116 KELKAR, G.P., SPEAR, K.E., CARIM, A.H. Thermodynamic evaluation of reaction products and layering in brazed alumina joints. *Journal of Materials Research*, 9 (1994), 2244-2250.
- 117 JANSEN, H.J.F, BOUDREAUX, D.S., SNIJDERS, H. Short-range order of dense-random-packing models of metallic glasses. *Physical Review B*, 21 (1980), 2274-2277.
- 118 WU, X.F., SUO, Z.Y., SI, Y., MENG, L.K., QIU, K.Q. Bulk metallic glass formation in a ternary Ti–Cu–Ni alloy system. *Journal of Alloys and Compounds*, 452 (2008), 268–272.
- 119 ELABBAR, A.A. Kinetics of the glass transition in Se₇₂Te₂₃Sb₅chalcogenide glass: Variation of the activation energy. *Journal of Alloys and Compounds*, 476 (2009), 125–129.
- 120 LAFI, O.A., IMRAN, M.M.A., ABDULLAH, M.K. Glass transition activation energy, glass-forming ability and thermal stability of Se₉₀In₁₀xSn_x(x^{1/2}, 4, 6 and 8) chalcogenide glasses. *Physica B*, 395 (2007), 69–75.
- 121 HUANG, Z.H., LI, J.F, RAO, Q.L., ZHOU, Y.H. Effects of La content on the glass transition and crystallization process of Al–Ni–La amorphous alloys. *Intermetallics*, 15 (2007), 1139–1146.
- 122 LIEBERMANN, H.H. The dependence of the geometry of glassy alloy ribbons on the chill block Melt-spinning process parameters. *Materials Science and Engineering*, 43 (1980), 203-210.
- 123 TKATCH, V.I., LIMANOVSKII, A.I., DENISENKO, S.N., RASSOLOV, S.G. The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling. *Materials Science and Engineering A*, 323 (2002), 91-96.

APÊNDICE A

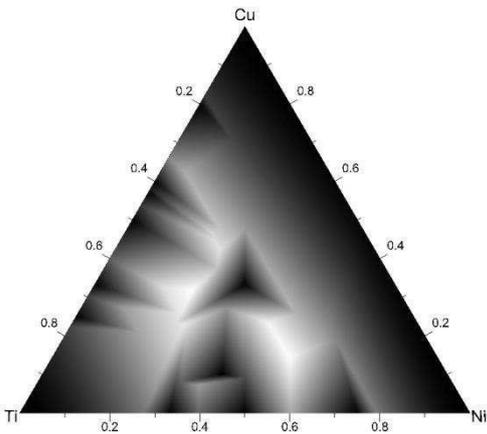
Mapas do critério $\lambda_{\min} \times \Delta e$ utilizando diferentes fases intermetálicas.



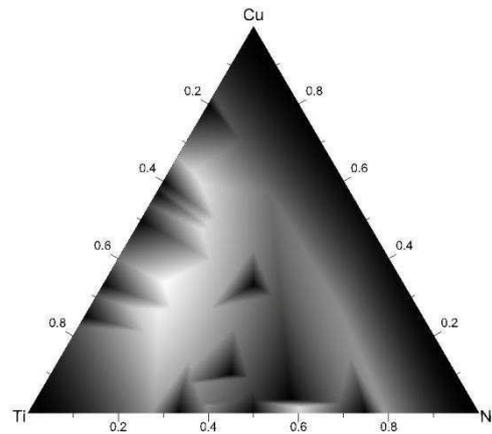
Mesmas fases utilizadas no $\text{Log}(R_C)$:
 TiNi , Ti_2Ni , TiNi_3 , Ti_3Cu , TiCu_4 , Ti_3Cu_4 , Ti_2Cu_3 , Ti_2Cu ,
 TiCu , $\text{TiNi}_{1,1}\text{Cu}_{0,9}$, $\text{Ti}_{0,4}\text{Cu}_{0,035}\text{Ni}_{0,565}$, Ti , Ni , Cu .



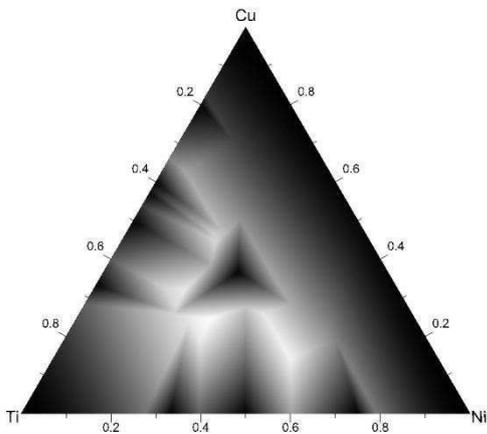
Removendo a fase $\text{Ti}_{0,4}\text{Cu}_{0,035}\text{Ni}_{0,565}$.



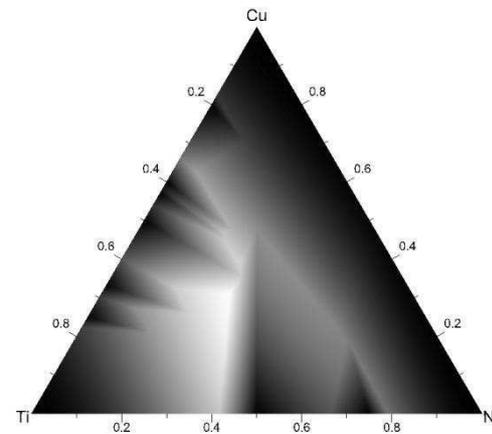
Removendo a fase $\text{Ti}_{0,4}\text{Cu}_{0,035}\text{Ni}_{0,565}$ e acrescentando a Ti_2NiCu .



Acrescentando a fase Ti_2NiCu .



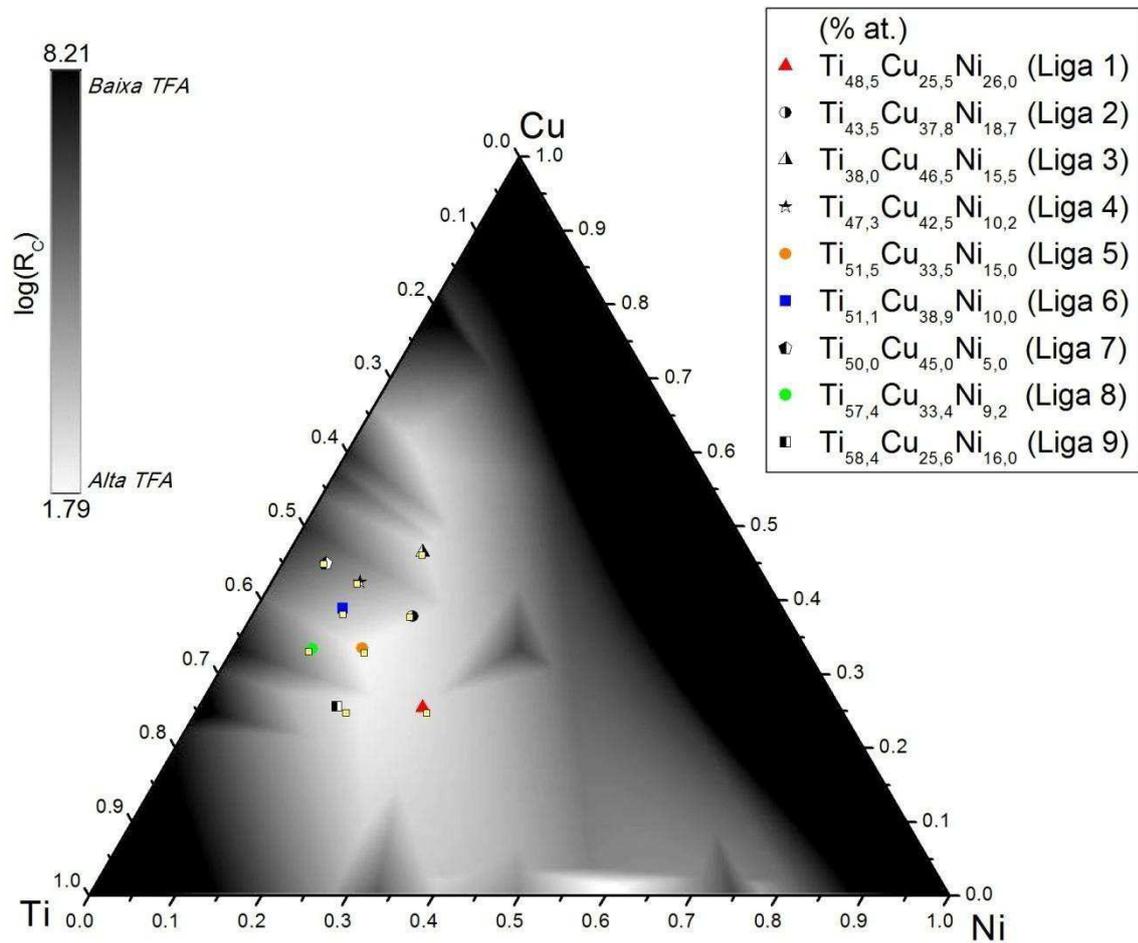
Removendo Ti_3Cu (considerando somente as fases da projeção do líquido – ver **Anexo A**)



Removendo as fases Ti_2Ni e a $\text{TiNi}_{1,1}\text{Cu}_{0,9}$ e aumentando o volume molar da TiNi para aumentar a sua atuação no mapa.

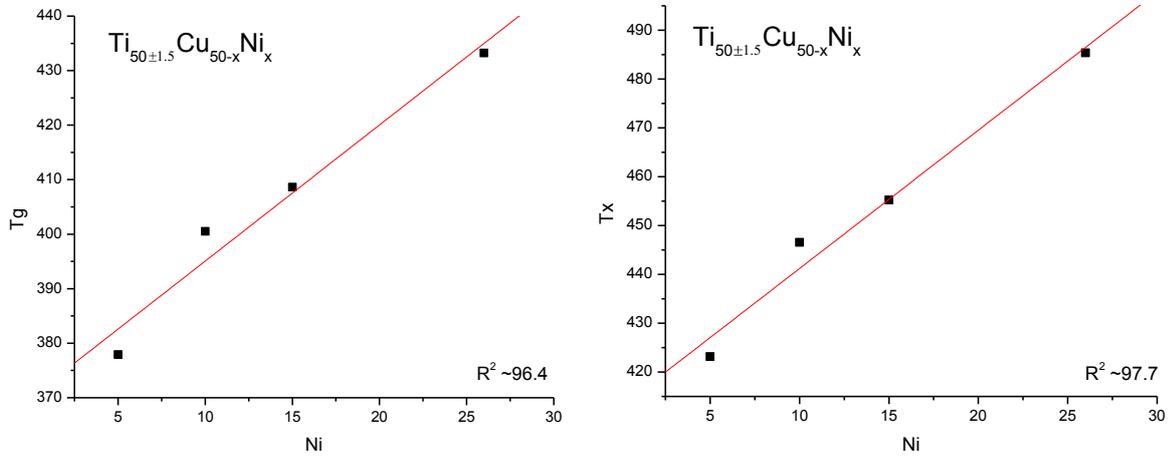
APÊNDICE B

Ligas selecionadas para o estudo e a sua composição real obtida por EDS das fitas processadas, conforme apresentado na **Tabela 4.1**.

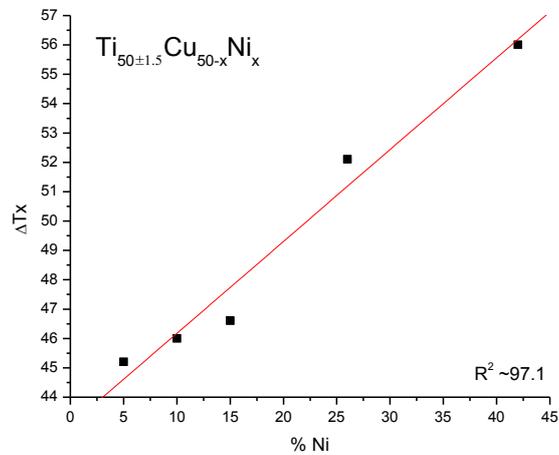


APÊNDICE C

C.1. Correlação entre T_g e T_x e as ligas do sistema $Ti_{50\pm 1,5}Cu_{50-x}Ni_x$ *



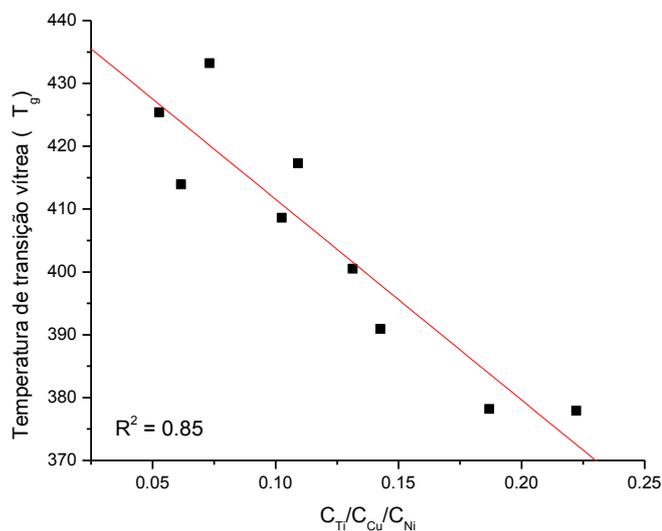
C.2. Correlação entre ΔT_x e as ligas do sistema $Ti_{50\pm 1,5}Cu_{50-x}Ni_x$ *



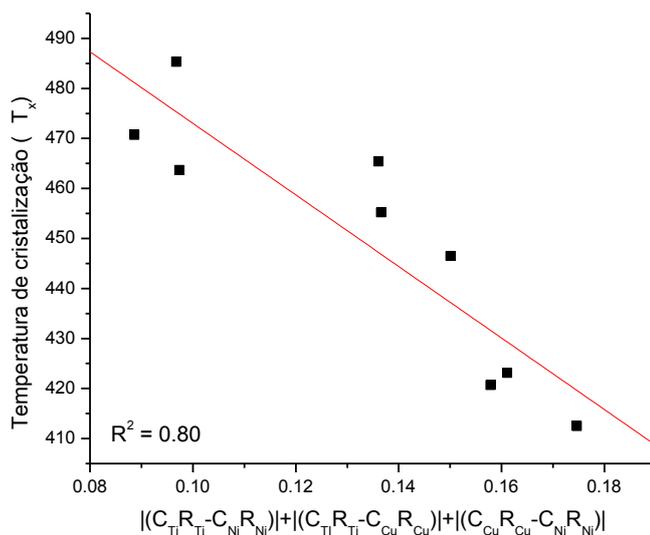
* Liga 1 ($Ti_{48,5}Cu_{25,5}Ni_{26,0}$), Liga 5 ($Ti_{51,5}Cu_{33,5}Ni_{15,0}$), Liga 6 ($Ti_{51,1}Cu_{38,9}Ni_{10,0}$), Liga 7 ($Ti_{50,0}Cu_{45,0}Ni_{5,0}$)

APÊNDICE C (cont.)

C.3. Correlação entre T_g e a razão $C_{Ti}/C_{Cu}/C_{Ni}$, sendo C a composição de cada elemento.

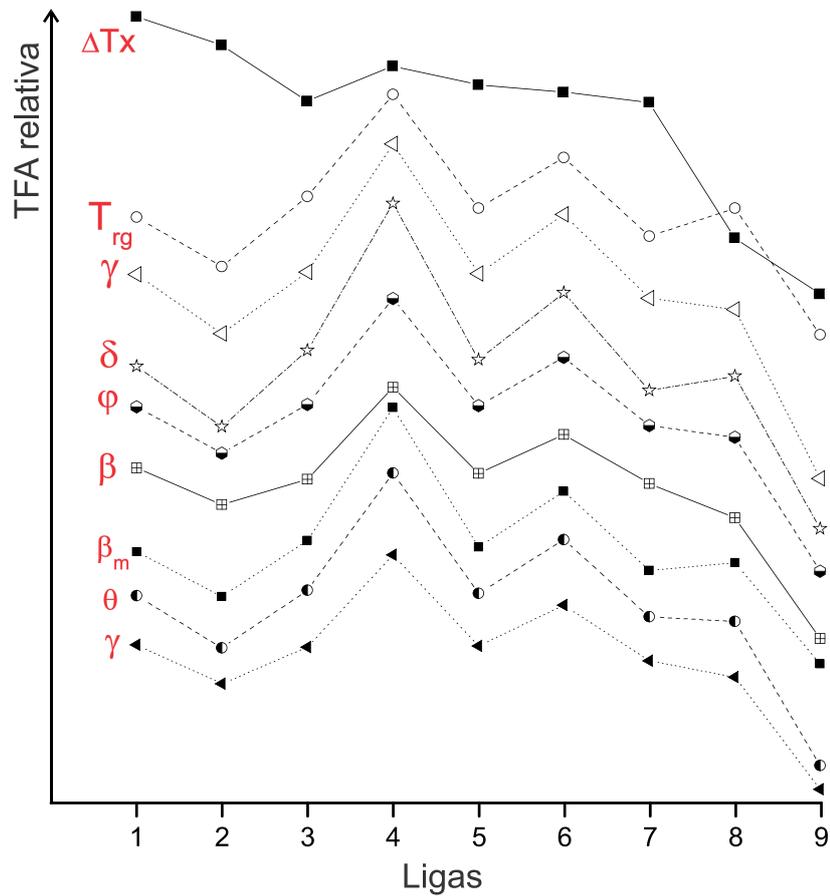


C.3. Correlação entre T_x e a expressão $|(C_{Ti}R_{Ti}-C_{Ni}R_{Ni})|+|(C_{Ti}R_{Ti}-C_{Cu}R_{Cu})|+|(C_{Cu}R_{Cu}-C_{Ni}R_{Ni})|$, C e R são a composição e o raio de cada elemento, respectivamente.



APÊNDICE D

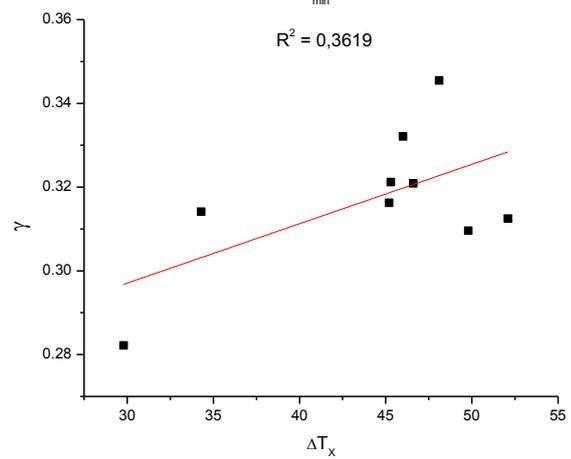
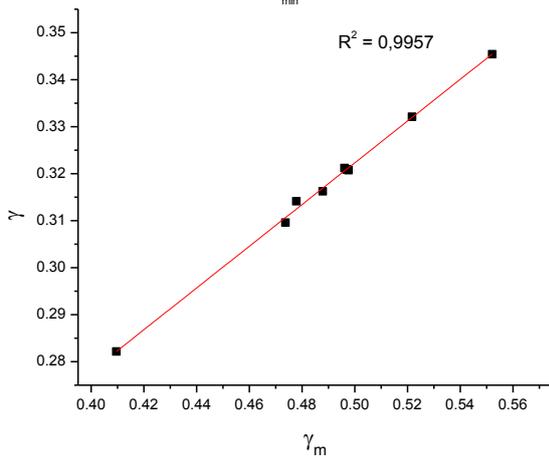
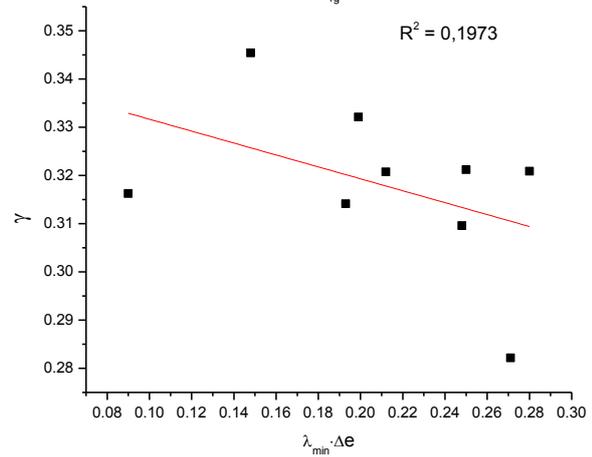
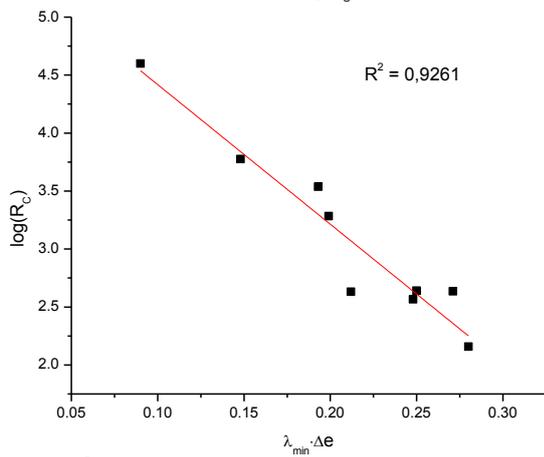
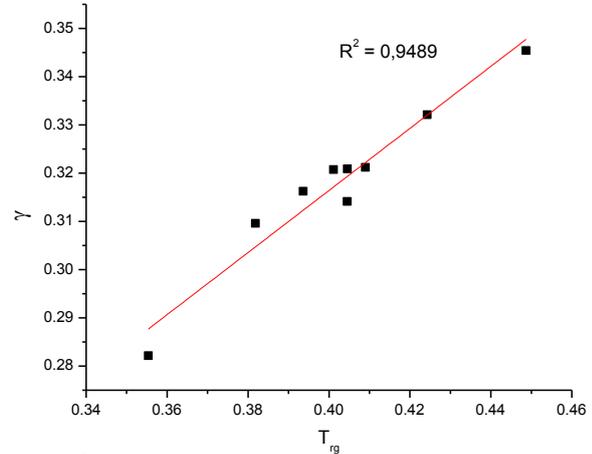
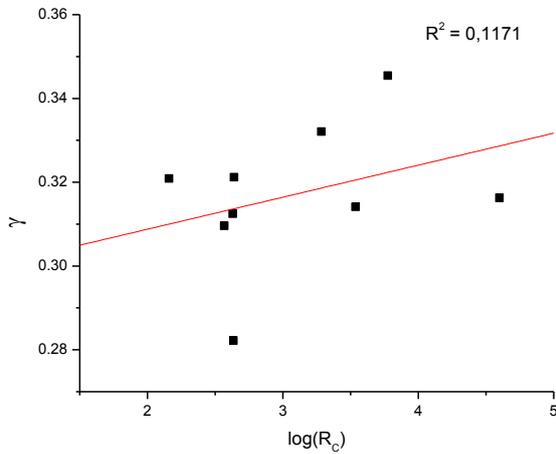
Gráfico dos resultados dos “Critérios de Avaliação” listados na **Tabela 2.3**, onde é exibido as fórmulas de cada critério.



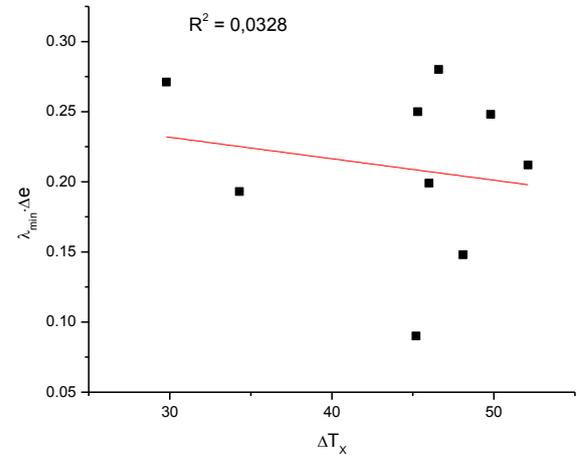
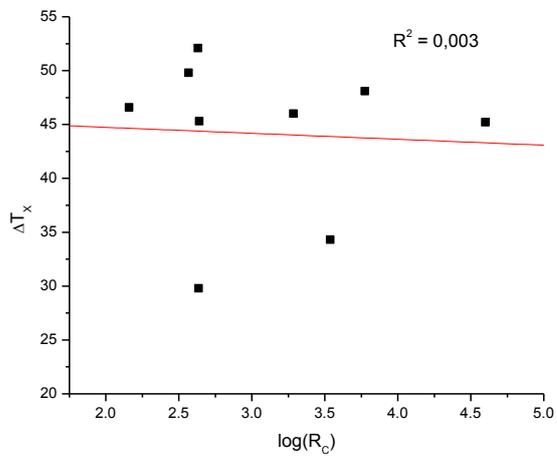
Designação	Composição
Liga 1	Ti _{48,5} Cu _{25,5} Ni _{26,0}
Liga 2	Ti _{43,5} Cu _{37,8} Ni _{18,7}
Liga 3	Ti _{38,0} Cu _{46,5} Ni _{15,5}
Liga 4	Ti _{47,3} Cu _{42,5} Ni _{10,2}
Liga 5	Ti _{51,5} Cu _{33,5} Ni _{15,0}
Liga 6	Ti _{51,1} Cu _{38,9} Ni _{10,0}
Liga 7	Ti _{50,0} Cu _{45,0} Ni _{5,0}
Liga 8	Ti _{57,4} Cu _{33,4} Ni _{9,2}
Liga 9	Ti _{58,4} Cu _{25,6} Ni _{16,0}

APÊNDICE E

Correlações R^2 entre critérios.

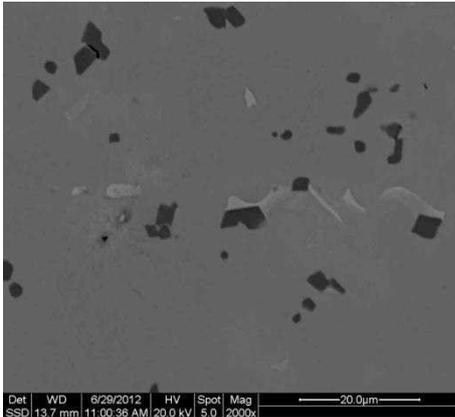


APÊNDICE E (cont.)



APÊNDICE F

Análise de MEV/EDS do lingote da liga $\text{Ti}_{48,5}\text{Cu}_{25,5}\text{Ni}_{26,0}$ (Liga 1).



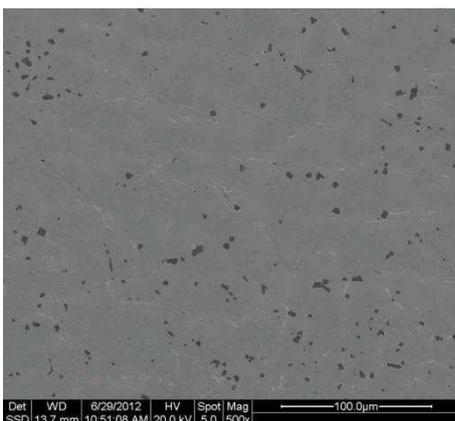
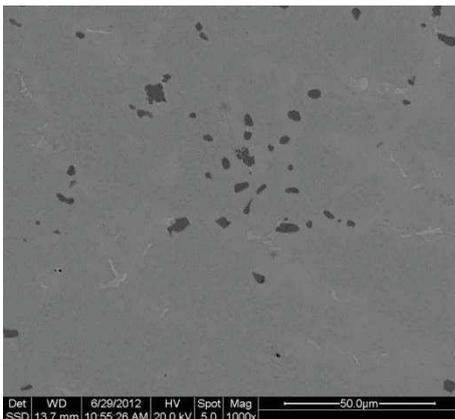
Análise de EDS pontual média

Matriz cinza: $\text{Ti}_{47,05}\text{Ni}_{32,08}\text{Cu}_{20,87}$

Fase branca: $\text{Ti}_{32,45}\text{Ni}_{11,61}\text{Cu}_{55,94}$

Fase escura: $\text{Ti}_{64,22}\text{Ni}_{26,59}\text{Cu}_{9,19}$

Não foi identificadas impurezas.



Análise de EDS de área

Composição média numa área de $300 \times 250 \mu\text{m}$:

Topo de cima: $\text{Ti}_{46,97}\text{Ni}_{27,82}\text{Cu}_{25,22}$

Centro do lingote: $\text{Ti}_{48,08}\text{Ni}_{25,75}\text{Cu}_{26,20}$

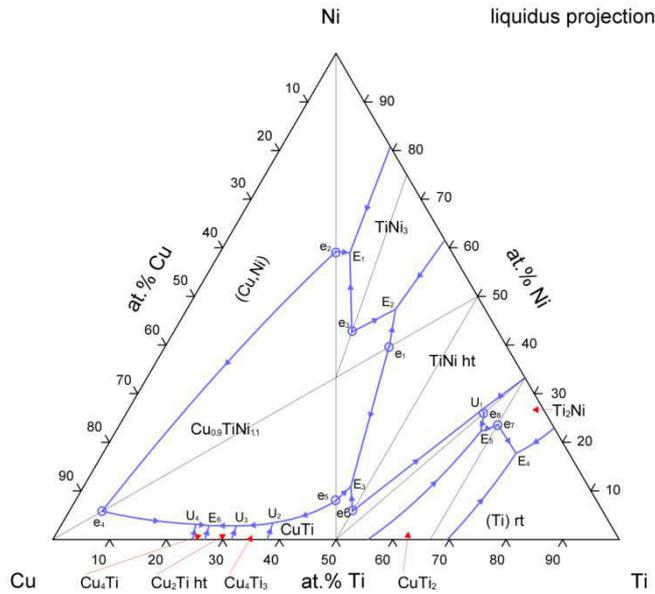
Parte de baixo: $\text{Ti}_{48,38}\text{Ni}_{26,18}\text{Cu}_{25,45}$

Não foi identificadas impurezas.

ANEXO A

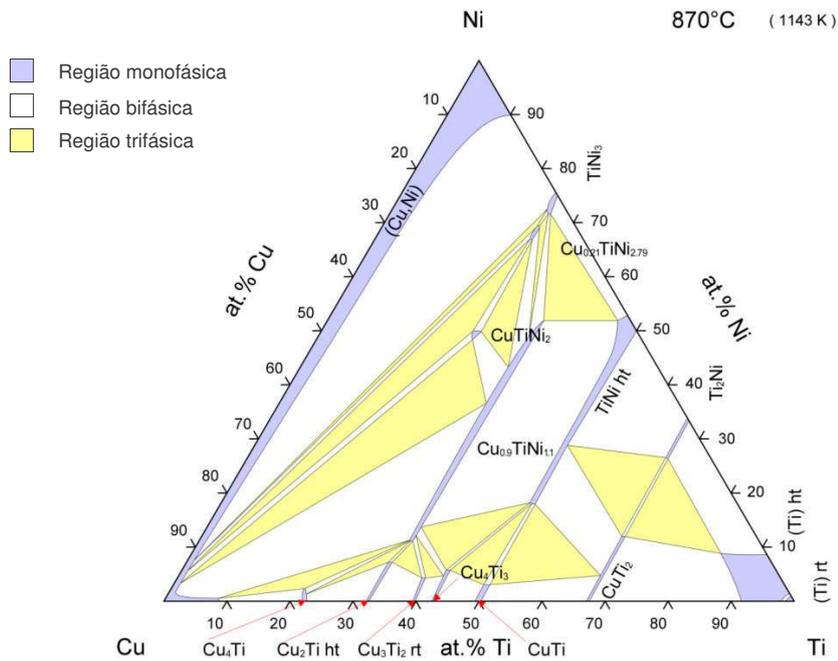
Seções isotérmicas do diagrama ternário Ti-Cu-Ni.

a. Projeção do líquido [100]



© ASM International 2006. Diagram No. 1201570.

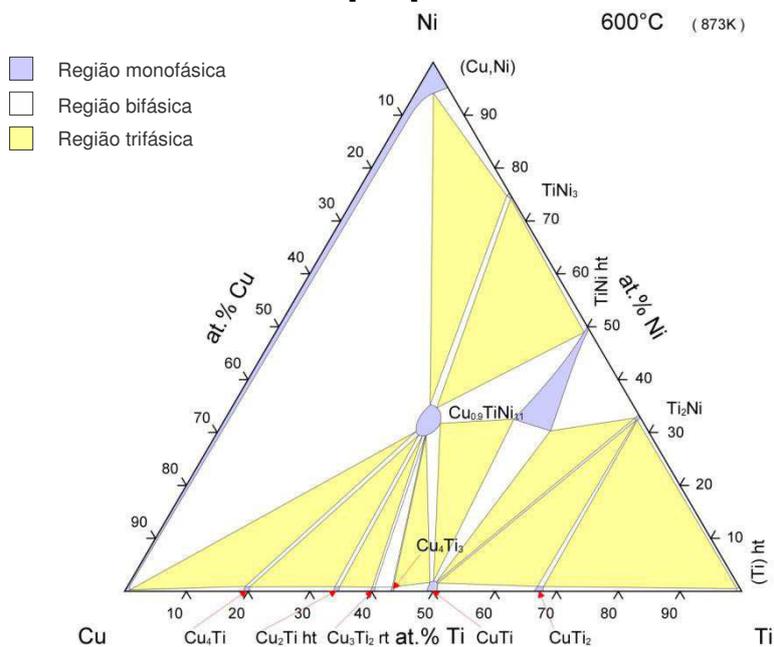
b. Corte isotérmico a 870°C [114]



© ASM International 2006. Diagram No. 926955

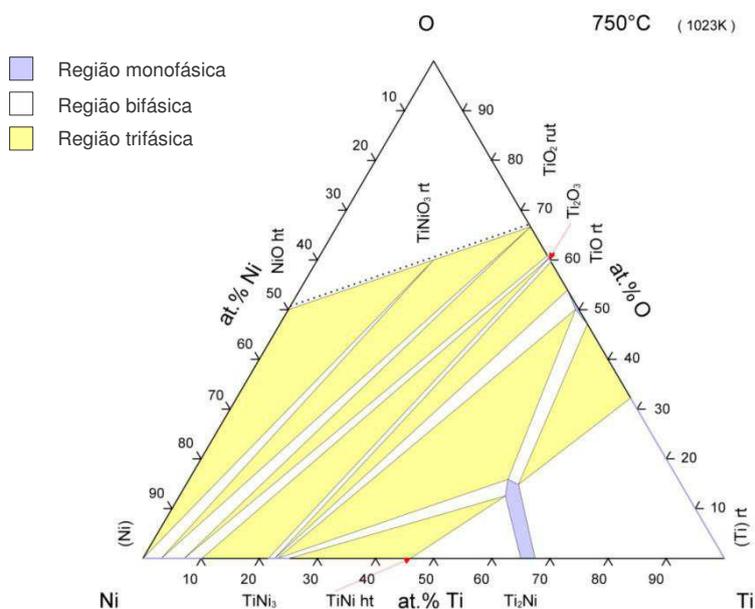
ANEXO A (cont.)

c. Corte isotérmico a 600°C [100]



© ASM International 2006. Diagram No. 1201571.

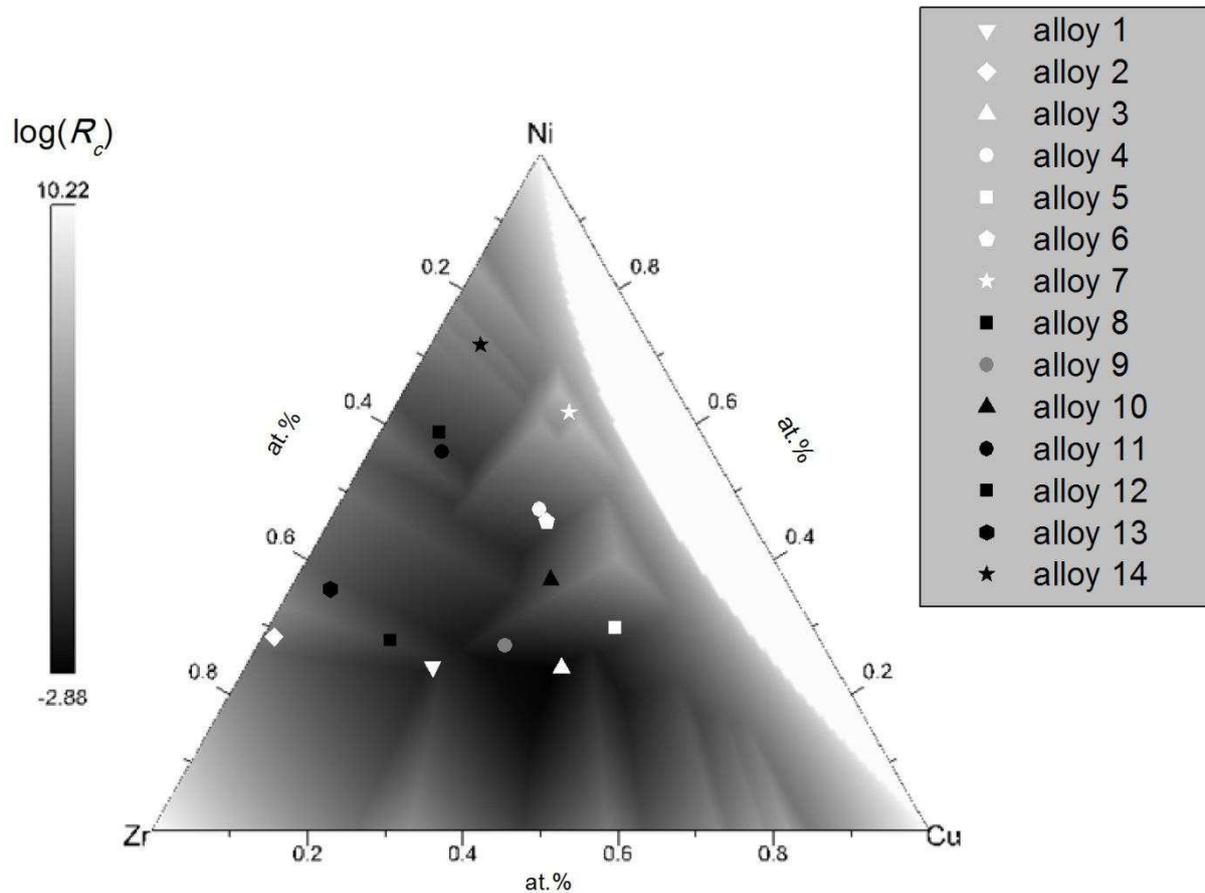
d. Outros diagramas - Ti-Ni-O [115]



© ASM International 2011. Diagram No. 206812

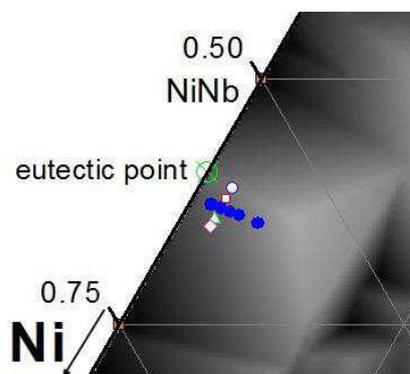
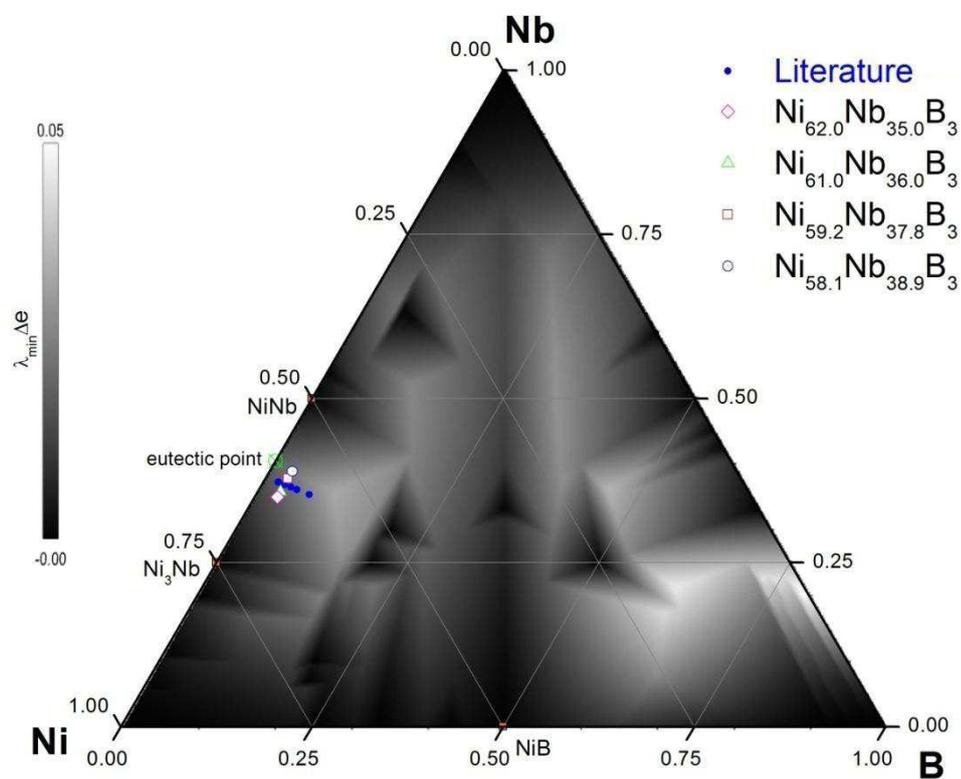
ANEXO B

Cálculo dos critérios para o sistema Ni-Nb-B [102] e Zr-Ni-Cu [101].



Ligas 1 a 7: processadas por *melt-spinning*.
Ligas de 8 a 14: processadas por *splat-cooling*.

ANEXO B (cont.)



Ligas do Sistema Ni-Nb-B processadas por *melt-spinning*.