

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

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS AMORFIZÁVEIS
TiCuNiZr e TiFeCoZr

Bruno Bellini Medeiros

São Carlos

2010

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

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS AMORFIZÁVEIS
TiCuNiZr e TiFeCoZr

Bruno Bellini Medeiros

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

Orientador: Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2010

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

M488pc

Medeiros, Bruno Bellini.

Processamento e caracterização de ligas amorfizadas
TiCuNiZr e TiFeCoZr / Bruno Bellini Medeiros. -- São Carlos
: UFSCar, 2010.
108 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2010.

1. Metalurgia. 2. Metais amorfos. 3. Ligas de titânio. 4.
Processos de fundição. 5. Fundição por sucção. 6. Fundição
por centrifugação. I. Título.

CDD: 669 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Francisco e Maristela que amo com tanto carinho e a minha querida irmã Marília, pelo carinho, compreensão e apoio durante toda essa árdua jornada.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UEPG (2006).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE

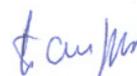
BRUNO BELLINI MEDEIROS

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 31 DE MARÇO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. CLAUDEMIRO BOLFARINI
ORIENTADOR
PPG-CEM



Prof. Dr. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO
PPG-CEM



Prof. Dr. MARCELO FALCÃO DE OLIVEIRA
EESC - USP

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini pela dedicação, incentivo e paciência.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos professores Dr. Cláudio Kiminami, Dr. Walter José Botta Filho, Dr. Alberto Moreira Jorge Junior e Dr. Marcelo Falcão de Oliveira pelos conselhos e sugestões durante toda a realização do trabalho.

Aos amigos do laboratório de fundição (Márcia, Diego, Régis, Waldemar, Fausto, Milton).

Aos amigos do laboratório de solidificação e nano (Vanessa, César, Piter, Ricardo, Mayara, Silvia, Ana Martha, Gabriela, Dina).

Aos técnicos de laboratório (Samuel, Beto e Amanda).

Aos funcionários do LCE (Helena, Vitor e Diego).

Aos funcionários do PPG-CEM (Fernando, Geraldo e Silmara).

A todos os amigos que conquistei ao longo desses anos de trabalho e pesquisa na UFSCAR.

RESUMO

Buscando o desenvolvimento de ligas amorfas de grande volume as pesquisas tomam dois rumos, o desenvolvimento de ligas com alta tendência à formação de estrutura amorfa e o desenvolvimento de novos processos ou a melhoria dos processos existentes. Neste contexto, no presente trabalho foram estudados os processos de solidificação por fundição em sucção e fundição por centrifugação, ambos em coquilha de cobre, além de serem investigadas as ligas $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$. Foram obtidas fitas totalmente amorfas produzidas por melt-spinning, com parâmetros térmicos relativamente bons. Entretanto, a produção de amostras volumosas pelos processos sugeridos revelou que as ligas têm baixa tendência à formação de estrutura amorfa. O processo de fundição por centrifugação, apesar da alta taxa de resfriamento, se revelou incapaz de manter a composição química das amostras, mostrou-se turbulento e incapaz de evitar que heterogeneidades sejam carregadas para dentro da amostra. O processo de sucção apresentou alta taxa de resfriamento com uma boa combinação de preenchimento adequado, manutenção de composição química e evitar a presença de heterogeneidades de maneira satisfatória. Ambos os processos atingiram níveis de oxigênio satisfatórios, abaixo de 1000 ppm, sendo que o processo de sucção em média diminuiu a contaminação e o processo de centrifugação em média aumentou a contaminação por oxigênio, em relação ao obtido na fusão a arco com cadinho de cobre em atmosfera inerte.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF Ti-Cu-Ni-Zr AND Ti-Fe-Co-Zr GLASS FORMER ALLOYS

ABSTRACT

Searching the development of bulk metallic glasses the research takes two directions, the development of alloys with a high glass forming ability and development of new processes or improving existing processes. In this context, the present study aimed at to evaluate the solidification processes suction and centrifugal casting, both using copper moulds. The alloys $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ and $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ were investigated. Fully amorphous melt spun ribbons were produced presenting good thermal parameters. However, the production of bulky samples by the foregoing processes showed that the alloys have low glass forming ability. The centrifugal casting process, despite the high cooling rate have failed to keep the chemical composition, presented turbulent filling and was unable to prevent heterogeneities that are carried from the crucible into the sample. The suction process showed high cooling rate with a good combination of appropriate mould filling, maintenance of chemical composition and to avoid the presence of heterogeneities in a satisfactory manner. Both processes kept the oxygen level at satisfactory values, below 1000 ppm. Comparing with the arc melting process using copper crucible, the suction casting process decreased slightly, in average, the oxygen levels. On the other hand, the centrifugal casting process increased slightly the contamination by oxygen.

PUBLICAÇÕES

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

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

MEDEIROS, M. M.; MEDEIROS, B. B.; BERINGUES, J. F.; VIÑAS J. S.; CORNET S. S.; BARÓ M. D.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. Nanoindentation and TEM studies of Ti-based metallic glasses. International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructure Materials – ISMANAM, 2009, Beijing. **Artigo completo submetido...**2009.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	I
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
SUMÁRIO	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Metais amorfos	3
2.2 Tendência à formação de estrutura amorfa (TFA).....	3
2.3 Taxa crítica de resfriamento	6
2.4 Considerações termodinâmicas e cinéticas.....	7
2.4.1 Aspectos termodinâmicos	8
2.4.2 Aspectos cinéticos	9
2.5 Critérios para concepção de composição.....	12
2.6 MAGV – Metais amorfos de grande volume	21
2.7 Processos de obtenção de metais amorfos.....	26
2.8 A influência do oxigênio.....	28
2.9 Ligas Amorfas a base de titânio	31
2.10 Ligas TiFeCo	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Procedimentos.....	41
3.2 Decapagem dos elementos	42
3.3 Fusão da liga	43
3.4 Produção das fitas – melting-spinning.....	44
3.5 Coquilhamento por sucção – Discovery Plasma	45
3.6 Coquilhamento em centrífuga.....	47
3.6.1 Seleção de cadinho para a fusão por indução no processo de fundição por centrifugação.....	48
3.7 Caracterização	50
3.7.1 Microscopia eletrônica por varredura	50
3.7.2 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.....	50
3.7.3 Difração por raios-X(XRD)	50
3.7.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1 Caracterização das fitas	53

4.2	Caracterizações das amostras de grande volume obtidas por coquilhamento.....	59
4.2.1	Fundição por centrifugação	60
4.2.2	Fundição por sucção	75
4.3	Análises químicas	90
4.4	Sínteses dos resultados e discussões	94
5	CONCLUSÕES	97
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
7	BIBLIOGRAFIA.....	101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição representativa de sistemas MAGVs com seus respectivos parâmetros térmicos [1].	5
Tabela 2.2 Típicos sistemas MAGVs e ano em que foram relatados [1]......	25
Tabela 2.3 Quantidade de oxigênio, geometria e resultados de ligas amorfas contendo titânio.....	30
Tabela 2.4 Propriedades térmicas das ligas $Ti_{50}Cu_{32}Ni_{15}Sn_3$, $Ti_{45}Cu_{25}Ni_{15}Sn_3Be_7Zr_5$, $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ e $Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_3Be_7$ produzidas em melt-spinning e como amostras de grande volume [48]......	34
Tabela 3.1 Elementos e suas respectivas soluções de decaagem.	43
Tabela 4.1 Dados obtidos dos termogramas das duas fitas solidificadas rapidamente, T_g , T_x , ΔT_x , T_m e T_{rg}	57
Tabela 4.2 Quantidade de oxigênio em lingotes, fitas e amostras volumosas coquilhadas.....	92
Tabela 4.3 Análise química feita por EDS.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Comparação entre a taxa crítica de resfriamento e temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) [7].	4
Figura 2.2 Relação entre a taxa crítica de resfriamento (R_c), a espessura máxima da amostra (t_{max}) e a temperatura de transição vítrea reduzida (T_g/T_m). Os dados das ligas amorfas comuns que precisam de altas taxas de resfriamento para formação de vidro também são mostrados para efeito de comparação.	7
Figura 2.3 Relação entre R_c , t_{max} e o intervalo da temperatura de um líquido super-resfriado na região entre T_g e T_x , ($\Delta T_x = T_x - T_g$) para ligas MAGVs.	7
Figura 2.4 Uma comparação da viscosidade de vários líquidos formadores de vidro. O gráfico mostra que os MAGVs podem ser classificados como líquido forte[1].	11
Figura 2.5 Diagrama esquemático mostrando a alta estabilidade dos MAGVs formando líquidos super-resfriados por longos períodos alcançando vários milhares de segundos [1].	12
Figura 2.6 Características de componentes de ligas para MAGVs. ETM e LTM representam os metais de transição pertencentes aos grupos IV-VI e VII-VIII da tabela periódica, respectivamente [12].	14
Figura 2.7 Triângulo composicional para sistemas (a)Al-Ni-Y e (b)Al-Ni-Gd. Os pontos plotados, correspondem a composições relatadas na literatura, seletivamente distribuídos ao redor da linha $\lambda^{0.1}$ (—) dependendo do comportamento de cristalização de ligas vítreas (Δ), nano-vítreas (\circ), nanocristalinas (\blacktriangledown) [17].	17
Figura 2.8 Variação de $\lambda_{min} \cdot \Delta e$ no sistema TiNi. Os pontos experimentais da liga (símbolos vazios) foram produzidos por melt-spinning[18,19].	19
Figura 2.9 Variação de $\lambda_{min} \cdot \Delta e$ no sistema Zr-Cu. As linhas pontilhadas indicam as faixas experimentais de MAGV reportados para o sistema Zr-Cu e as setas indicam as composições dos intermetálicos estáveis [20]. Os símbolos marcam as menores R_c calculadas [18].	20

Figura 2.10 Gráfico de $\lambda_{\min.\Delta e}$ para os sistemas Ti-Zr-Fe e Ti-Zr-Co. As áreas circuladas indicam áreas em que espera alta TFA no lado rico em Ti-Zr do diagrama [21].	20
Figura 2.11 Diagrama $\lambda_{\min.\Delta e}$ superposto dos sistemas Ti-Zr-Fe e Ti-Zr-Co. Composições estudadas: 1- $Ti_{37.5}Zr_{37.5}Fe_{12.5}Co_{12.5}$, 2- $Ti_{40}Zr_{40}Fe_{12}Co_8$, 3- $Ti_{43}Zr_{42}Fe_6Co_9$, 4- $Ti_{37}Zr_{50}Fe_5Co_8$ [21].	21
Figura 2.12 MAGVs a base de zircônio em diferentes formas [1].	24
Figura 2.13 Termograma das fitas obtidas por melt-spinning das ligas amorfas $Ti_{50}Cu_{32}Ni_{15}Sn_3$, $Ti_{45}Cu_{25}Ni_{15}Sn_3Be_7Zr_5$, $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ e $Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_3Be_7$ e das ligas obtidas por injeção $Ti_{45}Cu_{25}Ni_{15}Sn_3Be_7Zr_5$ com diâmetro de 5 mm e da liga $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ com 8mm de diâmetro [48].	33
Figura 2.14 Micrografia da estrutura eutética quaternária da liga $(TiZr)_{75}(FeCo)_{25}$ [71].	37
Figura 2.15 Micrografia do lingote da liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ [71].	38
Figura 3.1 Fluxograma representado as etapas do trabalho.	42
Figura 3.2 Forno a arco (a) visão externa (b) visão interna	44
Figura 3.3 Ilustração esquemática do processo de produção de fitas amorfas através de melt-spinning	45
Figura 3.4 Equipamento Discovery Plasma.	46
Figura 3.5 Esquema de funcionamento das máquinas que utilizam o processo Plasma-Skull para a fundição de metais ou ligas metálicas.	47
Figura 3.6 Equipamento de fusão por centrifugação Titancast-700-VAC da Linn high therm GMHB.	48
Figura 3.7 Aspecto dos cadinhos depois das fusões. (a) cadinho de mulita com revestimento de ítria (b) cadinho de nióbio (c) cadinho de quartzo com revestimento de BN (d) cadinho de titânio puro.	49
Figura 3.8 Cortes realizados nos cilindros escalonados (a) e nas cunhas (b). As setas estão indicando a seção onde foram realizadas as difrações de raios-X.	51
Figura 4.1 Lingotes das ligas $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ e $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$.	53
Figura 4.2 Aspecto visual externo das fitas produzidas por melt-spinning(a) $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ (b) $Ti_{34}Ni_8Cu_{36}Zr_{22}$.	54

Figura 4.3 Difratoograma das fitas produzidas por melt-spinning.	54
Figura 4.4 Termogramas das fitas $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	56
Figura 4.5 Termogramas da fita da liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ original, sem tratamento térmico.	57
Figura 4.6 Difratoograma da fita da liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ tratada termicamente.	58
Figura 4.7 Micrografia das fitas a) $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e b) $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	59
Figura 4.8 (a) Aspecto geral das amostras em cilindro escalonado e (b) cunha.	60
Figura 4.9 Difratoograma de raios-X para os diâmetros seccionados da amostra centrífuga-escalonado para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	61
Figura 4.10 Termograma das secções da amostra-centrífuga-escalonado para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	62
Figura 4.11 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-centrífuga-escalonado (1 mm) para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	63
Figura 4.12 (a) Imagem de alta de resolução e (b) Transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrífuga-escalonado (1mm) para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ (região amorfa)	64
Figura 4.13 (a) Imagem de alta de resolução e (b) Transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrífuga-escalonado (1 mm) para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ (região cristalina)...	64
Figura 4.14 Difratoograma de raios-X das secções da amostra-centrífuga-cunha para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	65
Figura 4.15 Termograma das secções da amostra-centrífuga-cunha para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	66
Figura 4.16 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-centrífuga-cunha (2000 μm) para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	67
Figura 4.17 a) Imagem de alta de resolução e (b) padrão de difração de área selecionada obtidos por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrífuga-cunha (540 μm) para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ (região amorfa).	68
Figura 4.18 a) Imagem de alta de resolução e (b) Transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrífuga-cunha (540 μm) para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ (região cristalina).....	68

Figura 4.19 Difratoograma de raios-X das secções da amostra-centrífuga-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.	69
Figura 4.20 Termograma das secções da amostra-centrífuga-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.	70
Figura 4.21 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-centrífuga-escalonado (1mm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.	71
Figura 4.22 Difratoograma de raios-X das secções da amostra-centrífuga-cunha para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.	72
Figura 4.23 Termograma das secções da amostra-centrífuga-cunha para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.	73
Figura 4.24 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-centrífuga-cunha (2700 μm -espessura) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.	74
Figura 4.25 (a) Imagem de alta de resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrífuga-cunha (440 μm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (região amorfa).	75
Figura 4.26 (a) Imagem de alta resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrífuga-cunha (440 μm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (região cristalina).	75
Figura 4.27 Difratoograma de raios-X das secções da amostra-sucção-escalonado para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.	76
Figura 4.28 Termograma das secções da amostra-sucção-escalonado para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.	77
Figura 4.29 (a) Imagem de alta de resolução e (b) Transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-escalonado (1 mm) para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ (região amorfa).	78
Figura 4.30 (a) Imagem de alta de resolução e (b) Transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-escalonado (1 mm) para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ (região cristalina).	79
Figura 4.31 Difratoograma de raios-X das secções da amostra-sucção-cunha para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.	80
Figura 4.32 Termograma das secções da amostra-sucção-cunha para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.	81

Figura 4.33 (a)Imagem de alta de resolução e (b) transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-cunha (550 μm) para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$	82
Figura 4.34 Difratoograma de raios-X das secções da amostra-sucção-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$	83
Figura 4.35 Termograma das secções da amostra-sucção-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$	84
Figura 4.36 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-sucção-escalonado (1 mm-diâmetro) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$	85
Figura 4.37 (a)Imagem de alta de resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-escalonado (1 mm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (região amorfa).	86
Figura 4.38 (a)Imagem de alta de resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-escalonado (1 mm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (região cristalina).	86
Figura 4.39 Difratoograma de raios-X das secções da amostra-sucção-cunha para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$	87
Figura 4.40 Termograma das secções da amostra-sucção-cunha para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$	88
Figura 4.41 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-sucção-cunha (3 mm-espessura) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$	89
Figura 4.42 (a)Imagem de alta de resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-cunha (330 μm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (região amorfa).	90
Figura 4.43 (a)Imagem de alta de resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-cunha (330 μm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (região cristalina).	90

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%at. – Porcentagem atômica

CFC – Estrutura cúbica de face centrada

D – Difusividade efetiva

D* – Fragilidade

DRX – Difractometria de raios - X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

ETM – *Early transition metal*

G_l - Energia livre de Gibbs do líquido super-resfriado

G_s – Energia livre de Gibbs do sólido cristalino

HCl – Ácido clorídrico

HF – Ácido fluorídrico

HNO₃- Ácido Nítrico

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

I – Taxa de nucleação

K – Constante de Boltzmann

K/s – Kevin por segundo

LTM – *Late transition metal*

MAGV – Metais amorfos de grande volume

MPa – Mega Pascal

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

MET – Microscópio eletrônico de transmissão

MT - Metais de transição

R_c – Taxa crítica de resfriamento

T – Temperatura absoluta (K)

T₀ – Temperatura de equilíbrio entre o cristal e o líquido

T₀ – Temperatura de Vogel-Fulcher

t_{máx} – Espessura máxima da amostra

TFA – Tendência a formação de estrutura amorfa

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_x – Temperatura de cristalização

T_m – Temperatura de fusão

TR – Metais de terras raras

TRF – Transformada rápida de Fourier

T_{rg} – Temperatura de transição vítrea reduzida

VTF – Relação Vogel-Fulcher-Tammann

α – Energia Interfacial

ΔC_p^{l-s} – Diferença de calor específico entre líquido super-resfriado e sólido cristalino

ΔG^* – Energia de ativação

ΔG_{l-s} – Diferença da energia livre de Gibbs entre o líquido super-resfriado e o sólido cristalino

ΔH_f – Entalpia de fusão

ΔS_f – Entropia de fusão

ΔT_x – Intervalo de líquido super-resfriado

η – Viscosidade

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Ligas metálicas com estrutura amorfa, obtidas por resfriamento rápido, têm sido desenvolvidas ao longo dos últimos 40 anos e encontraram aplicações que variam desde núcleo magnético até como reforço para outros materiais. O âmbito das aplicações é limitado devido às pequenas espessuras de camada amorfa obtidas. Os esforços de pesquisas nas últimas duas décadas, principalmente de grupos pioneiros de cientistas japoneses e americanos, aumentou substancialmente as dimensões da espessura amorfa [1].

O aumento dessa região possibilitou a formação dos chamados “Bulk Metallic Glasses (BMG)”, ou seja, metais amorfos de grande volume (MAGV), sendo essa última a denominação a ser usada no presente trabalho, e que é usada para caracterizar amostras que possuem dimensões superiores a aquelas obtidas em processos clássicos de solidificação rápida ou de moagem de alta energia, onde se obtém fitas com espessura micrométricas e pós com dimensões nano ou micrométricas [1,2].

Com o objetivo de se obter MAGV as pesquisas se direcionam em duas frentes, uma objetivando desenvolver ligas metálicas com composições que apresentem alta GFA (glass forming ability), ou tendência à formação de estrutura amorfa (TFA), e outra objetivando desenvolver novos processos de obtenção de MAGV ou ainda o aperfeiçoamento dos processos atuais [2].

Ligas de titânio são extensivamente utilizadas como materiais estruturais tradicionais de engenharia em muitas áreas, devido seu comportamento excelente à corrosão, baixa densidade, e propriedades relacionadas à fratura. As ligas de titânio fundidas apresentam limite de resistência à tração na faixa de 800-1000 MPa a temperatura ambiente, com alongamento máximo na faixa de 8-11%. Para as ligas de titânio fundidas e forjadas sujeitas ao envelhecimento, o limite de resistência à tração atinge a faixa de 900-1400 MPa com alongamento máximo na faixa de 6-15%. Ligas a base de intermetálicos, Ti_3Al , exibem limite de resistência na faixa de 900-1150 MPa com alongamento na faixa de 0-6% a temperatura ambiente. Já nos MAGV a base de titânio desenvolvidos foram encontrados altos valores para resistência

à tração como, por exemplo, a liga $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, que exibe limite de resistência à tração de 1800 MPa e a liga $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{23}Sn_7$, que com a adição de estanho atingiu 2200 MPa; porém, essas ligas apresentam baixa ductilidade. Outra liga que merece atenção é a $Ti_{40}Zr_{40}(FeCo)_{20}$, que em trabalho recente, apresentou boa tendência à formação de estrutura amorfa, apresentando uma estrutura com pequena fração de fase dendrítica imersa em uma matriz amorfa, obtida em um lingote de diâmetro relativamente alto, por fusão à arco [3,4,5].

Considerando as informações supracitadas se tornam interessantes as pesquisas na tentativa de se obter ligas metálicas amorfas de grande volume a base de titânio. Ainda neste contexto e levando em conta os critérios de seleção “lambda mínimo”, “eletronegatividade média”, e as regras empíricas de Inoue para a concepção de ligas amorfas, e utilizando de processos considerados de alta extração de calor para a fabricação de MAGV, este trabalho teve como objetivo o estudo do processamento e caracterização das ligas amorfizáveis $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$, obtidas através dos métodos de fundição por sucção e fundição por centrifugação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Metais amorfos

A formação do primeiro vidro metálico de $Au_{75}Si_{25}$ foi relatada por Duwez e colaboradores em 1960 [6]. Foi desenvolvida uma técnica de resfriamento rápida por coquilhamento de metais líquidos a altas taxas de resfriamento na faixa de 10^5 - 10^6 K/s. Este trabalho mostrou que o processo de nucleação e crescimento da fase cristalina poderia ser cineticamente suprimido em algumas ligas fundidas para uma configuração de líquido super-resfriado, isto é, um vidro metálico. Desde então investigações sobre formação, estrutura e propriedades de metais vítreos atraíram crescente atenção por causa da importância científica e potencial aplicação na engenharia. As técnicas de resfriamento do fundido tem sido extensivamente desenvolvidas e elaboradas com o propósito de se produzir uma larga variedade de vidros metálicos [1].

As pesquisas de metais vítreos ganharam mais atenção no começo dos anos 70 e 80 quando os processos de fundição contínua para manufatura comercial de fitas metálicas, fios e chapas finas foram desenvolvidos. Isso resultou em uma explosão de pesquisa acadêmica e industrial neste período. Entretanto, a alta taxa de resfriamento necessária para as composições disponíveis na época limitou as geometrias das ligas amorfas a fios e chapas finas, para as quais dificilmente se encontram larga aplicação [1].

2.2 Tendência à formação de estrutura amorfa (TFA)

Um parâmetro fundamental para indicar a TFA do líquido metálico é a T_{rg} (temperatura de transição vítrea reduzida), que é a razão entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m), ou seja, $T_{rg} = T_g/T_m$ como proposto por Turnbull [7]. Por esse parâmetro um fundido com $T_{rg} = 2/3$, isto é, $T_g/T_m = 2/3$, tem um processo de cristalização muito lento, e pode apenas cristalizar em uma faixa estreita de temperaturas; fundidos assim

podem ser facilmente super-resfriados a uma baixa taxa de resfriamento até o estado vítreo [8].

A figura 2.1 mostra uma comparação da TFA de vários vidros. Pode se ver claramente que excelentes formadores de MAGV têm TFA, indicada na figura pela T_{rg} , próxima a dos vidros silicatos. A tabela 2.1 lista típicos MAGV com os respectivos parâmetros térmicos e com a TFA representada pela T_{rg} sendo que T_x é a temperatura de início da cristalização.

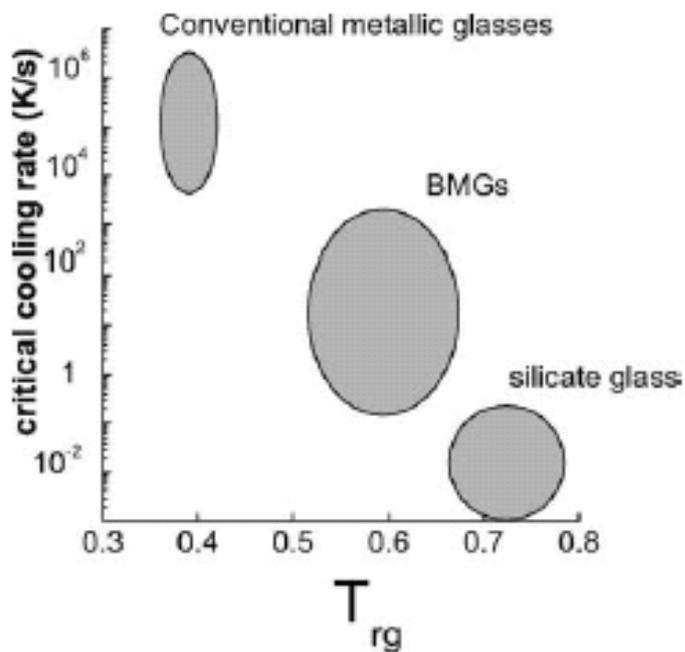


Figura 2.1 Comparação entre a taxa crítica de resfriamento e temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) [7].

Tabela 2.1 Composição representativa de sistemas MAGVs com seus respectivos parâmetros térmicos [1].

BMG	T_g (K)	T_x (K)	T_m (K)	T_{rg}
Mg ₈₀ Ni ₁₀ Nd ₁₀	454.2	477.7	725.8	0.63
Mg ₆₅ Ni ₂₀ Nd ₁₅	459.3	501.4	743.0	0.62
Mg ₇₅ Ni ₁₅ Nd ₁₀	450.0	482.8	717.0	0.63
Mg ₇₀ Ni ₁₅ Nd ₁₅	467.1	494.1	742.5	0.63
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	424.5	484.0	727.9	0.58
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	623.0	705.0	932.0	0.67
Zr _{46.75} Ti _{8.25} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5}	622.0	727.0	909.0	0.68
Zr _{45.38} Ti _{9.62} Cu _{8.75} Ni ₁₀ Be _{26.25}	623.0	740.0	911.0	0.68
Zr _{42.63} Ti _{12.37} Cu _{11.25} Ni ₁₀ Be _{23.75}	623.0	712.0	933.0	0.67
Zr ₄₄ Ti ₁₁ Cu ₁₀ Ni ₁₀ Be ₂₅	625.0	739.0	917.0	0.68
Zr _{38.5} Ti _{16.5} Ni _{9.75} Cu _{15.25} Be ₂₀	630.0	678.0	921.0	0.68
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₂ Fe ₈ Be ₂₄	658	751	1009	0.65
Zr ₄₈ Nb ₈ Cu ₁₄ Ni ₁₂ Be ₁₈	656	724	997	0.66
Zr ₅₇ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₈	676.7	725.4	1095.3	0.62
Zr ₅₇ Nb ₅ Cu _{15.4} Ni _{12.6} Al ₁₀	687	751	1092	0.63
Zr ₅₃ Ti ₅ Cu ₁₆ Ni ₁₀ Al ₁₆	697	793	1118	0.62
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₇ Ni ₁₉	662.3	720.7	1117.3	0.59
Zr ₆₆ Al ₈ Cu ₁₂ Ni ₁₄	655.1	732.5	1109.1	0.59
Zr ₆₆ Al ₉ Cu ₁₆ Ni ₉	657.2	736.7	1110.9	0.59
Zr ₆₆ Al ₈ Ni ₂₆	672.0	707.6	1188.5	0.57
Zr ₆₅ Al _{7.5} Cu _{17.5} Ni ₁₀	656.5	735.6	1108.6	0.59
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	590.0	671.0	877.3	0.67
Pd _{81.5} Cu ₂ Si _{16.5}	633.0	670.0	1008.8	0.63
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	586.0	678.0	744.8	0.79
Pd _{42.5} Cu ₃₀ Ni _{7.5} P ₂₀	574.0	660.0	808.0	0.71
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5}	637.0	678.0	1019.4	0.62
Pd _{42.5} Cu _{27.5} Ni ₁₀ P ₂₀	572.0	666.0	752.0	0.76
Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	713.0	763.0	1110.0	0.64
Cu ₅₄ Zr ₂₇ Ti ₉ Be ₁₀	720.0	762.0	1090.0	0.66
Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	754	797	1189	0.63
La ₆₆ Al ₁₄ Cu ₂₀	395.0	449.0	681.9	0.58
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₂₀	490.8	555.1	711.6	0.69
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀	467.4	547.2	662.1	0.71
La ₅₅ Al ₂₅ Cu ₂₀	455.9	494.8	672.1	0.68
La ₅₅ Al ₂₅ Ni ₅ Cu ₁₀ Co ₅	465.2	541.8	660.9	0.70
Nd ₆₀ Al ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₂₀	485.0	610.0	773.0	0.63
Nd ₆₀ Al ₁₅ Ni ₁₀ Cu ₁₀ Fe ₅	430.0	475.0	709.0	0.61
Nd ₆₁ Al ₁₁ Ni ₈ Co ₅ Cu ₁₅	445.0	469.0	729.0	0.61
Ti ₃₄ Zr ₁₁ Cu ₄₇ Ni ₈	698.4	727.2	1119.0	0.62
Ti ₅₀ Ni ₂₄ Cu ₂₀ B ₁ Si ₂ Sn ₃	726.0	800.0	1230.0	0.59
Au _{77.8} Si _{8.4} Ge _{13.8}	293.0	293.0	606.0	0.48
Pr ₆₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀ Al ₁₀	409	452	705	0.58
Pr ₅₅ Al ₁₂ Fe ₃₀ Cu ₃	551	626	845	0.65

Da tabela é possível identificar ligas com TFA, representada por T_{rg} , de 0.48 a até 0.79. Sendo que os MAGV a base de titânio como a $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$ e a $Ti_{50}Ni_{24}Cu_{20}B_1Si_2Sn_3$, apresentam T_{rg} de 0.59 e 0.61 respectivamente, o que representa uma relativamente boa TFA.

Outro importante parâmetro utilizado para denotar a TFA e a relativa estabilidade da fase amorfa é o intervalo de temperatura de um líquido super-

resfriado (ΔT_x) que é definido pela diferença entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_x), ou seja, $(\Delta T_x) = (T_x - T_g)$ [9].

2.3 Taxa crítica de resfriamento

A taxa crítica de resfriamento (R_c) é a taxa mínima necessária para que o metal líquido se solidifique sem que se forme fase cristalina, durante o resfriamento. Este parâmetro é difícil de ser medido para taxas maiores do que 10K/s, mas é fato que quanto menor é R_c maior é a TFA de uma liga. A figura 2.2 mostra a relação entre R_c , espessura máxima da amostra ($t_{m\acute{a}x}$) e a temperatura de transição vítrea reduzida (T_g/T_m) para ligas amorfas relatadas até o ano de 1999. Existe uma clara tendência para a TFA aumentar com o aumento de (T_g/T_m) . Percebe-se que a espessura máxima de vidros metálicos está na faixa de 1-100 mm e que as ligas com maiores espessuras possuem menores valores de R_c . A figura 2.3 mostra a relação entre R_c , $t_{m\acute{a}x}$ e o intervalo de temperatura de um líquido super-resfriado (ΔT_x). Pode se ver uma clara tendência para a TFA aumentar, representada pela diminuição de R_c , com o aumento de ΔT_x . O valor de ΔT_x excede 100K para várias ligas amorfas [10,13].

Estes resultados permitem concluir que uma alta TFA é obtida com satisfação simultânea para alta T_{rg} e um grande ΔT_x [10,11,12]. Esta afirmação porém se torna controversa quando outros autores relatam que a comparação da TFA baseada em T_{rg} e ΔT_x demonstra significantes discrepâncias para alguns sistemas de ligas [1]. Entretanto Inoue [13] concluiu que quando um dos fatores, ou T_{rg} ou ΔT_x , é grande, uma alta TFA é obtida, mesmo que um deles não seja tão elevado [13].

O intervalo de líquido super-resfriado indica também a faixa de processabilidade do material vítreo, acima de T_g e abaixo de T_x , onde a baixa viscosidade permite a conformação plástica sem que haja cristalização [14,15].

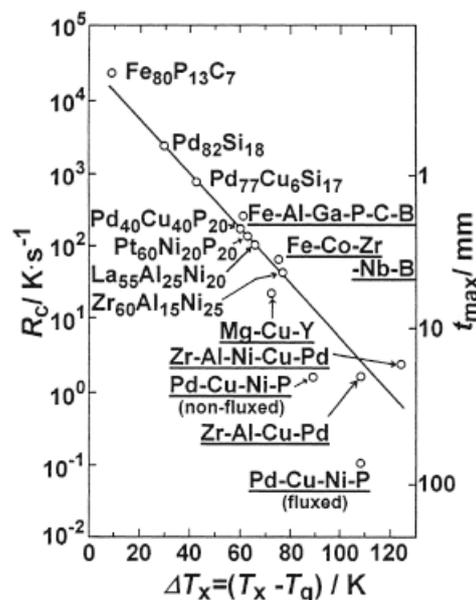
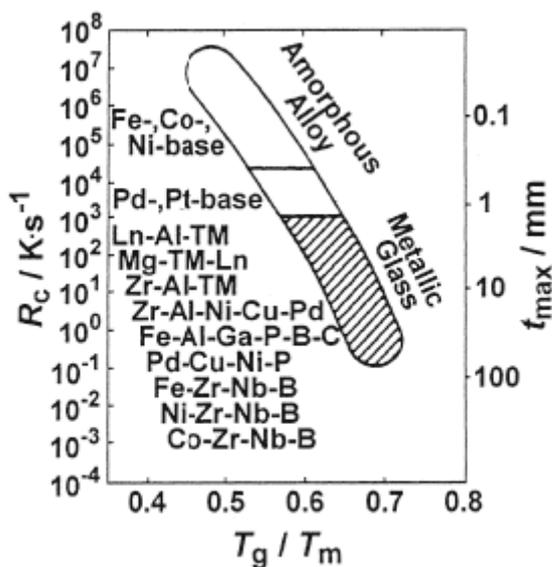


Figura 2.2 Relação entre a taxa crítica de resfriamento (R_c), a espessura máxima da amostra (t_{max}) e a temperatura de transição vítrea reduzida (T_g/T_m). Os dados das ligas amorfas comuns que precisam de altas taxas de resfriamento para formação de vidro também são mostrados para efeito de comparação.

Figura 2.3 Relação entre R_c , t_{max} e o intervalo da temperatura de um líquido super-resfriado na região entre T_g e T_x , ($\Delta T_x = T_x - T_g$) para ligas MAGVs.

2.4 Considerações termodinâmicas e cinéticas

A habilidade de formar um vidro por resfriamento a partir de líquido em equilíbrio é equivalente à supressão da cristalização dentro do líquido super-resfriado. Se a nucleação de estado estável é assumida, a taxa de nucleação é determinada pelo produto de um fator termodinâmico e um fator cinético como mostrado a seguir na equação 2.1:

$$I = AD \exp \left[- \frac{\Delta G^*}{kT} \right] \quad (2.1)$$

Onde A é a constante, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, D é a difusividade efetiva e ΔG^* é a energia de ativação a qual deve ser superada para a formação de núcleos estáveis. Da teoria clássica de nucleação, ΔG^* pode ser expressa como $\Delta G^* = 16\pi\alpha^3/3(\Delta G_{l-s})^2$ onde α é a energia interfacial entre os núcleos e a fase líquida, e $\Delta G_{l-s} = G_l - G_s$ é a diferença de energia livre entre o estado líquido G_l e o estado cristalino G_s . ΔG_{l-s} é conseqüentemente a força motriz para a cristalização. Baseado nas considerações acima, a força motriz (fator termodinâmico), difusividade ou viscosidade (fator cinético) e configuração (fator estrutural) são parâmetros cruciais para o entendimento da formação de vidro em ligas multicomponentes [1].

2.4.1 Aspectos termodinâmicos

A partir das considerações termodinâmicas, formadores de MAGV naturalmente exibem uma baixa força motriz para a cristalização no líquido super-resfriado. A baixa força motriz resulta em baixa taxa de nucleação e conseqüentemente melhora a TFA. Análises térmicas permitem a determinação da diferença de energia livre de Gibbs ΔG_{l-s} entre o líquido super-resfriado e o sólido cristalino. Geralmente tem sido encontrado que altas TFA são favorecidas por pequenos valores de ΔG_{l-s} , os quais podem ser calculados pela integração da diferença de calor específico $\Delta C_p^{l-s}(T)$ de acordo com a equação 2.2:

$$\Delta G_{(l-s)}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T_0 - \int_T^{T_0} \Delta C_p^{(l-s)}(T) dT + \int_T^{T_0} \frac{\Delta C_p^{(l-s)}(T)}{T} dT \quad (2.2)$$

Onde ΔH_f e ΔS_f são as entalpias e entropias de fusão, respectivamente, à temperatura T_0 , a temperatura a qual o cristal e o líquido estão em equilíbrio. Uma baixa ΔG_{l-s} significa uma pequena entalpia de fusão ΔH_f e uma grande entropia de fusão ΔS_f . A grande ΔS_f é esperado estar associada com ligas multicomponentes, pois ΔS_f é proporcional ao número de estados

microscópicos. A energia livre a uma temperatura constante também diminui no caso de baixo potencial químico causado pela baixa entalpia e o alto valor de T_{rg} assim como uma alta energia interfacial líquido/sólido. Conseqüentemente o aumento do número de componentes na liga leva ao aumento de ΔS_f e causa o aumento no grau de empacotamento aleatório denso no estado líquido. Isto é favorável para a diminuição de ΔH_f e para o aumento da energia interfacial sólido/líquido. O conceito é consistente com o “princípio da confusão” e com a primeira regra empírica de Inoue [1].

2.4.2 Aspectos cinéticos

A transição vítrea a partir do estado fundido para o estado vítreo pode não ser descrita como uma transição de fase termodinâmica apesar da descontinuidade observada no calor específico na transição vítrea. A temperatura de transição vítrea depende experimentalmente das taxas de resfriamento e aquecimento durante as medições. Para melhorar a TFA de sistemas MAGV, é necessário estudar a cinética de cristalização dessas ligas. De uma perspectiva cinética, os parâmetros como a viscosidade tem uma influência significativa na TFA de uma liga. Uma variedade de técnicas tem sido aplicadas para medir a viscosidade do equilíbrio líquido até o líquido profundamente super-resfriado próximo de T_g . Desde que ligas de líquidos super-resfriados são relativamente estáveis com relação a cristalizar em escala de tempo laboratorial, a viscosidade pode ser medida em sistemas formadores de vidros de grande volume em uma muito mais larga escala de tempo e temperatura. A viscosidade pode ser bem descrita pela relação de Vogel-Fulcher-Tammann (VTF) que pode ser vista na equação 2.3:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left[\frac{D^* T_0}{T - T_0}\right] \quad (2.3)$$

Onde T_0 é a temperatura de Vogel-Fulcher na qual as barreiras no que diz respeito ao fluxo se tornam infinitas. D é conhecido como o parâmetro de fragilidade o qual identifica a propriedade do líquido [1].

A mudança de viscosidade de um líquido como função do super-resfriamento pode ser usada para caracterizar e classificar diferentes líquidos, pois isto reflete a mudança de mobilidade dos átomos durante o super-resfriamento. A figura 2.4 compara as viscosidades de alguns MAGVs típicos com uma seleção de típicos líquidos não metálicos. SiO_2 é o mais forte formador de vidro com a fragilidade D de aproximadamente 100. Ele exibe uma VTF muito baixa e uma viscosidade muito alta quando está fundido. Por outro lado o-trefenilo é o típico vidro frágil com fragilidade de 5 e baixa viscosidade quando está fundido. Isto mostra uma mais abrupta mudança na cinética perto da transição vítrea. Os dados disponíveis para líquidos formadores de MAGV mostram que eles tem um comportamento mais próximo dos vidros fortes do que dos vidros frágeis e tem uma fragilidade (D) de aproximadamente 20. A viscosidade quando fundido dos MAGV está na ordem de 2-5 Pa-s e está aproximadamente 3 ordens de magnitude mais viscosa do que os metais puros, que geralmente tem viscosidades da ordem de 10^{-3} Pa-s. O comportamento de líquido forte implica em alta viscosidade e cinética lenta no estado de líquido super-resfriado. Isto retarda fortemente a formação de núcleos estáveis no fundido. O crescimento de fases termodinamicamente favoráveis é inibido pela baixa mobilidade de seus constituintes [1].

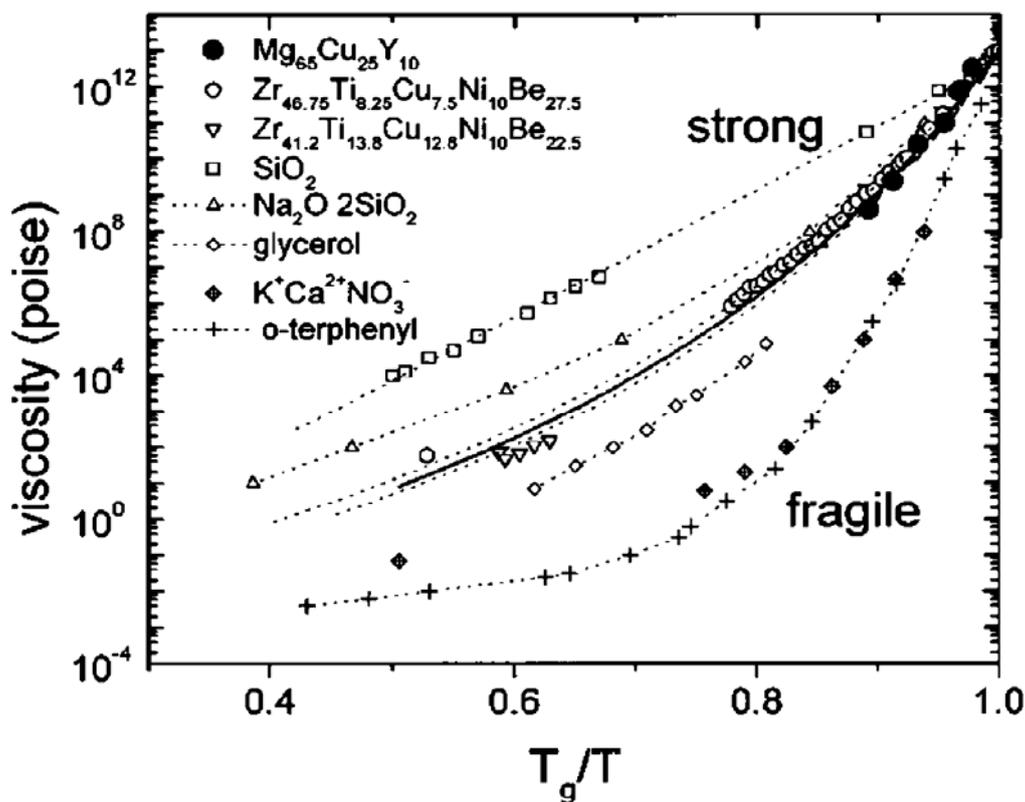


Figura 2.4 Uma comparação da viscosidade de vários líquidos formadores de vidro. O gráfico mostra que os MAGVs podem ser classificados como líquido forte[1].

A nucleação e crescimento da fase cristalina no estado de líquido super-resfriado é muito difícil e leva a uma grande TFA e a uma alta estabilidade térmica do líquido no estado super-resfriado. A figura 2.5 ilustra um diagrama tempo x temperatura x transformação esquemático, mostrando a alta estabilidade de líquidos super-resfriados de MAGV. Os vidros metálicos convencionais tem cinética de nucleação na região super-resfriada tal que o início da cristalização se dá no regime de $10^{-4} - 10^{-3}$ s no "nariz" da curva C e para metais amorfos comuns aplica-se uma alta taxa de resfriamento, para que não cristalizem. Para os sistemas formadores de MAGV, podem existir curvas C onde o "nariz" pode estar na escala de tempo na ordem de 100-1000s[1].

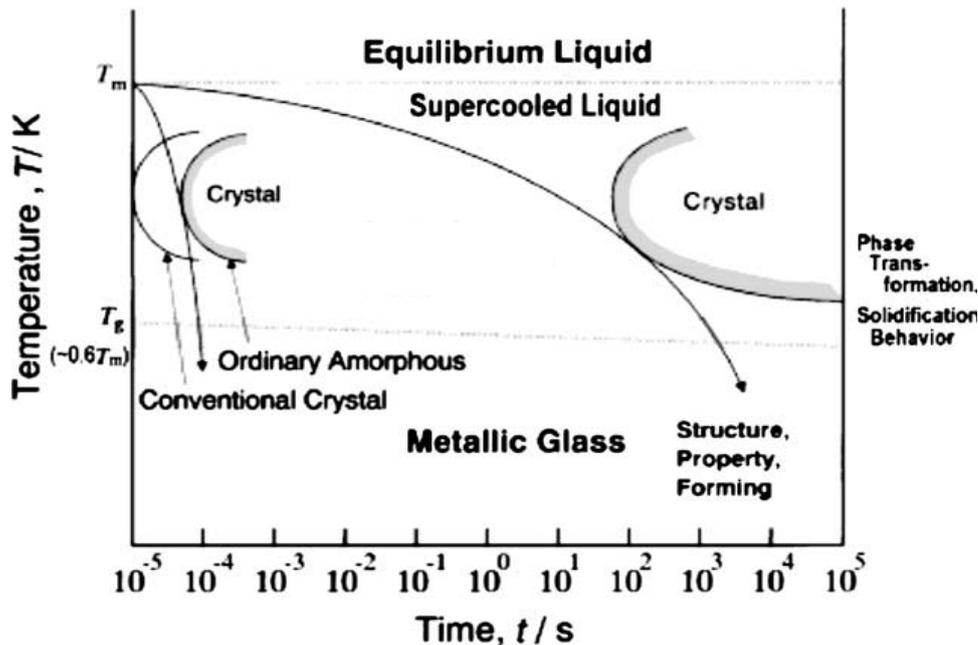


Figura 2.5 Diagrama esquemático mostrando a alta estabilidade dos MAGVs formando líquidos super-resfriados por longos períodos alcançando vários milhares de segundos [1].

2.5 Critérios para concepção de composição

Pesquisadores começaram a entender gradualmente que a escolha correta dos elementos constituintes das ligas, levaria a ligas amorfas exibindo taxas críticas de resfriamento tão lentas quanto 1-100K/s. Estas menores taxas de resfriamento significam que grandes peças de vidros metálicos podem ser fabricadas. Para os novos tipos de ligas formadoras de vidro os fatores intrínsecos das ligas (como o número, a pureza, o tamanho atômico dos elementos constituintes, composição, coesão entre os metais, etc.) são peças-chaves na formação de vidro. No geral, a TFA em MAGV tende a aumentar quanto mais componentes são adicionados à liga. É o chamado "princípio da confusão", que implica que um maior número de componentes adicionados em uma liga desestabiliza as fases cristalinas em competição que podem se formar durante o resfriamento. Este efeito frustra a tendência da liga cristalizar fazendo o amorfo ser mais estável do que fase cristalina. Inoue resumiu os

resultados da formação de vidro em ligas multicomponentes e propôs três regras empíricas: (1) sistemas multicomponentes constituídos de mais do que 3 componentes ; (2) diferença significativa de tamanho atômico, superior a aproximadamente 12% entre os três principais elementos constituintes; (3) Entalpia de mistura negativa entre os três principais elementos constituintes. Ele alegou que as ligas que satisfizeram as três regras empíricas têm configurações atômicas especiais no estado líquido, as quais são significativamente diferentes daquelas que corresponde às fases cristalinas [1].

Ainda foram propostos outros mecanismos visando-se conseguir ligas com líquido super-resfriado estável, para isso os componentes de liga foram divididos em 5 grupos. O primeiro grupo (i) consiste de ETM (ou Ln), Al, LTM como exemplificado pelos sistemas Zr-Al-Ni e Ln-Al-Ni. O segundo grupo (ii) é composto de LTM, ETM e metalóide como indicado pelos sistemas Fe-Zr-B e Co-Nb-B. O terceiro grupo (iii) são os sistemas LTM (Fe)- (Al, Ga)-metalóide e o quarto grupo (iv) é indicado pelos sistemas Mg-Ln-LTM e ETM(Zr,Ti)-Be-LTM. Entretanto o quinto grupo(v) dos sistemas Pd-Cu-Ni-P e Pd-Ni-P são compostos de somente dois grupos de elementos (LMT e metalóide) diferindo dos outros 4 grupos. Conseqüentemente devemos considerar dois diferentes mecanismos para se conseguir uma alta estabilidade do líquido super-resfriado, um para os quatro primeiros grupos e outro para o quinto grupo. A figura 2.6 resume a divisão [12].

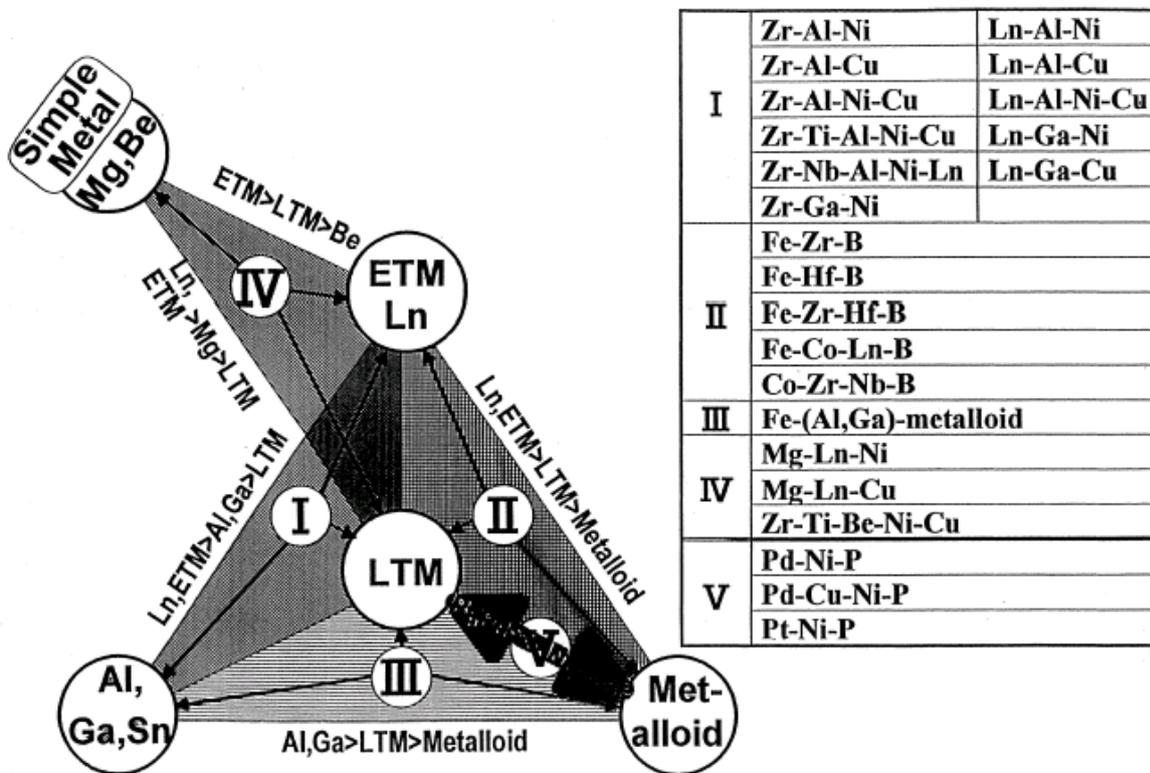


Figura 2.6 Características de componentes de ligas para MAGVs. ETM e LTM representam os metais de transição pertencentes aos grupos IV-VI e VII-VIII da tabela periódica, respectivamente [12].

Para o primeiro mecanismo têm-se os grupos de I a IV, acima estudados que são baseados nas três regras empíricas, porém é conveniente saber a razão por que as ligas que se encaixam nas três regras empíricas têm alta TFA. Baseando-se nos dados experimentais anteriormente relatados para ligas amorfas multicomponentes, tem ficado claro que as ligas amorfas podem ter (a) configurações com um mais alto grau de densidade de empacotamento aleatório atômico, (b) novas configurações atômicas locais, as quais são diferentes daquelas que correspondem às fases cristalinas e (c) uma configuração atômica homogênea dos multicomponentes em uma escala de longo alcance. Subseqüentemente, alguns dados são apresentados, a diferença das densidades no meio bruto de fusão vítreo e nos estados inteiramente cristalizados está na escala de 0,30-0,54%. A qual é muito menor que o valor relatado anteriormente na faixa de aproximadamente 2% para ligas amorfas comuns com um valor de R_c mais alto, na faixa 10^5 K/s [12].

Tais diferenças tão pequenas nos valores indicam que as ligas vítreas têm configurações de alto grau de empacotamento e aleatoriedade. Além disso, a adição de elementos que são química e topologicamente diferentes das outras espécies (em tamanho atômico e valência) inibe a formação de cristais. A complexidade e o tamanho da célula unitária em estruturas cristalinas altamente organizadas diminuem progressivamente a vantagem energética de formar estruturas periodicamente ordenadas. A periodicidade de longo alcance de uma célula unitária em uma liga contendo cinco elementos (com espécies atômicas diferentes quimicamente) é de tão larga escala se comparada com as interações atômicas, que a tendência de cristalização no resfriamento do fundido se torna cada vez mais difícil [12].

O segundo mecanismo que envolve apenas as ligas de Pd e Pt (grupo V), não segue as 3 regras empíricas, pois o ΔH da mistura é próximo de zero para alguns pares atômicos e a razão entre os raios atômicos de alguns dos pares é menor que 10%, não será discutido detalhadamente [1].

O modelo de instabilidade topológica foi proposto em 1984 por Egami e Waseda [16] que descreveu com sucesso a concentração mínima de soluto para amorfização por resfriamento rápido de um grande número de ligas binárias. No âmbito deste modelo, a concentração mínima de soluto (c_{\min}^B dado em %at.) existe quando a deformação elástica média em escala atômica de todo o sistema é igual ao limite ou valor crítico para a instabilidade topológica da fase única, solução sólida cristalina de mesma composição que o líquido ou vapor (como é o caso de uma cristalização polimórfica em metais vítreos). Amorfização de composições hipercríticas ($c^B \geq c_{\min}^B$) seria exequível desde que uma suficientemente alta taxa de resfriamento fosse empregada para prejudicar a segregação de soluto e então a ocorrência da formação de fase primária ou solidificação eutética. Egami e Waseda, suportados por resultados na literatura decidiram então que a proporção de soluto (B) para o solvente (A), ou seja, a proporção entre raios metálicos (r_b/r_a) estavam empiricamente relacionadas com c_{\min}^B através do parâmetro de instabilidade topológica λ_0 , tal que $\lambda_0 \approx 0,1$, logo de acordo com a equação 2.4 [16]:

$$\lambda_0 = c_{\min}^B \left| (r_b/r_a)^3 - 1 \right| \approx 0.1 \quad (2.4)$$

Esse modelo foi estendido pela equipe da Universidade Federal de São Carlos [17], para ligas ternárias de alumínio, sendo apresentado o “critério lambda (λ)” de acordo com o qual ligas amorfas com $\lambda > 0.1$ exibem comportamento vítreo, ou seja, apresentam T_g , e ligas com $\lambda < 0.1$ são nanocristalinas e não apresentam T_g .

No mesmo trabalho ainda concluiu-se que a condição de instabilidade topológica expressa na equação 2.4 para sistemas binários pode ser estendida para ligas multicomponentes a base de Al de composição genérica $AlB_{c_B}C_{c_C}D_{c_D}\dots Z_{c_Z}$, onde de B a Z representam diferentes elementos de solutos de MT e/ou TR, com correspondente concentração atômica c_i e raio metálico r_i . Por fim a condição de mínima quantidade de soluto da definição de λ_0 , um único parâmetro, λ , foi obtido, como apresentado na equação 2.5:

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z c_i \left| (r_i / r_{Al})^3 - 1 \right| \quad (2.5)$$

Somente a composição química e o raio metálico dos elementos constituintes de qualquer liga dada são requeridos para que λ seja determinado. Em uma aplicação instrutiva em sistemas ternários da equação acima, temos a liga Al-Ni-Y dada como exemplo na figura 7. A linha de composições cujo λ é exatamente 0.1 está plotada na figura e descrita como “ $\lambda^{0.1}$ line” na qual as extremidades são definidas por c_{\min}^{Ni} e c_{\min}^Y , calculadas usando a equação original 2.4 com $\lambda_0 = 0.1$. Esta linha particular iso- λ divide o triângulo composicional em regiões onde λ ou é superior ou inferior a 0.1, acima ou abaixo da linha $\lambda^{0.1}$ respectivamente. Superpondo os pontos ao longo da figura 2.7-a representando ligas Al-Ni-Y para a qual os resultados de cristalização térmica estão disponíveis na literatura, uma notável, distribuição seletiva ao redor da linha $\lambda^{0.1}$ é obtida: as ligas relatadas acima da linha ($\lambda > 0.1$) são vítreas, e as nanocristalinas se localizam abaixo da linha ($\lambda < 0.1$). Essa distribuição seletiva ocorre para qualquer sistema ternário Al-MT-TR considerado, assim tanto confirmando como estendendo a validade para sistemas de ligas a base de alumínio da correlação entre λ e o comportamento de cristalização. Outro exemplo é dado com ligas Al-Ni-Gd na figura 2.7-b.

Estes dados, particularmente tirados da análise sistemática de ligas $\text{Al}_{93-x}\text{Ni}_7\text{Gd}_x$ e $\text{Al}_{93-x}\text{Ni}_x\text{Gd}_7$, mostram que a mudança de comportamento da cristalização como composição cruzando a linha $\lambda^{0.1}$ não é tão repentino como sugerido pela linha divisória. Ao invés, uma estreita região de transição existe onde específicas composições de $\lambda \approx 0.1$ ($0.096 < \lambda < 0.103$ neste sistema) sofrem uma nanocristalização primária de Al-CFC precedida por uma clara T_g , a própria definição de comportamento nano-vítreo [17].

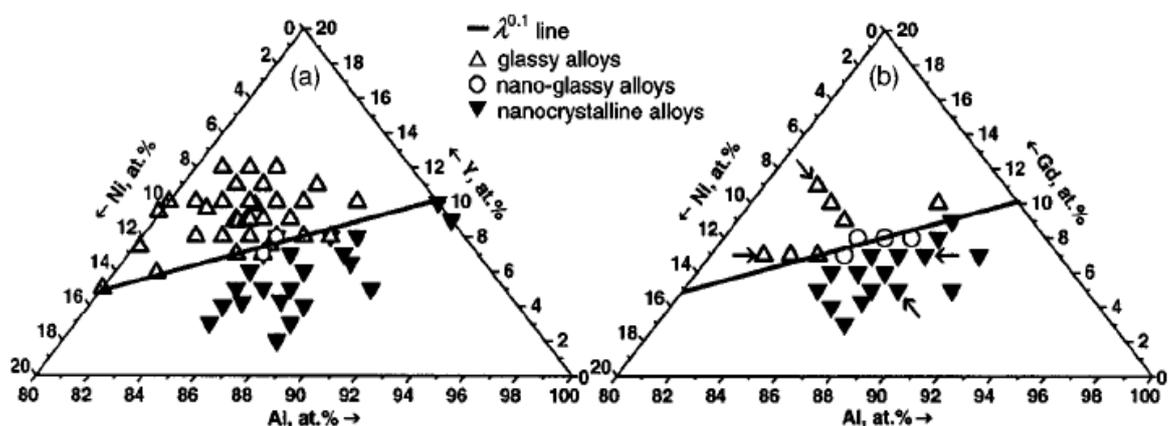


Figura 2.7 Triângulo composicional para sistemas (a)Al-Ni-Y e (b)Al-Ni-Gd. Os pontos plotados, correspondem a composições relatadas na literatura, seletivamente distribuídos ao redor da linha $\lambda^{0.1}$ (—) dependendo do comportamento de cristalização de ligas vítreas (Δ), nano-vítreas(\circ), nanocristalinas (\blacktriangledown) [17].

Recentemente, o critério “lambda” foi estendido para o critério de “plots” de instabilidade topológica mínima. Neste trabalho, supondo então que um líquido é resfriado suficientemente rápido para suprimir a difusão de longo alcance e segregação de soluto, duas hipóteses são possíveis: cristalização da solução sólida ou formação de uma fase amorfa. Se a cristalização ocorrer espera-se a formação de uma solução sólida com o menor valor de lambda entre as fases cristalinas que estão competindo para se formar. Constrói-se então um gráfico com os valores de λ para as diferentes fases, podendo-se achar o mínimo entre duas fases que competem entre si. Este valor ou valores

correspondem a composições onde a instabilidade topológica atinge um máximo entre as fases com composições próximas e então se espera para a mesma uma tendência à formação de fase amorfa mais pronunciada [18].

Esse fator de lambda mínimo não é o único a contribuir para formação de liga amorfa, logo, se viu necessário a utilização de outro critério complementar, que é o critério de diferença média de eletronegatividade; esta diferença média entre os elementos de uma liga é proporcional a sua entalpia de mistura, que por sua vez está relacionada com a estabilidade do vidro, então se propõe que quanto maior a diferença de eletronegatividade média entre os elementos da liga, maior é a TFA da liga. O cálculo para a diferença de eletronegatividade é feito como se segue [18]:

$$\overline{\Delta e} = \sum X_i \left(\sum S_j |e_i - e_j| \right) \quad (6)$$

Onde $|e_i - e_j|$ é a diferença de eletronegatividade entre um átomo central i e seus vizinhos j , S_j , é a diferença de eletronegatividade média para um dado átomo i balanceada pela concentração superficial de seus vizinhos (supondo um empacotamento ao acaso), X_i , é a diferença de eletronegatividade na liga e é balanceada pela fração atômica de cada elemento i [18].

Uma simples multiplicação dos valores dos dois critérios expostos acima, nos dá um parâmetro final para a avaliação da TFA. Para tal são plotados gráficos de $\lambda_{\min, \Delta e}$ [18].

A relevância e utilidade dos gráficos de $\lambda_{\min, \Delta e}$ para o sistema TiNi também pode ser validada, quando se pode comparar os recentes resultados de fitas produzidas por melt-spinning [19] com picos obtidos no gráficos de $\lambda_{\min, \Delta e}$, como se pode observar na figura 2.8, onde os pontos experimentais obtidos por melt-spinning correspondem às composições 56, 58.2, 61, 61.5, 62, 62.5 e 65 %at.Ni. As ligas com melhor tendência de formação de estrutura amorfa segundo o critério $\lambda_{\min, \Delta e}$ são as que possuem 61 e 61,5 %at.Ni e que estão muito próximas do pico mais alto. É observado também que a TFA diminui quando a composição da liga se afasta do pico localizado em 60,4%at.Ni [18].

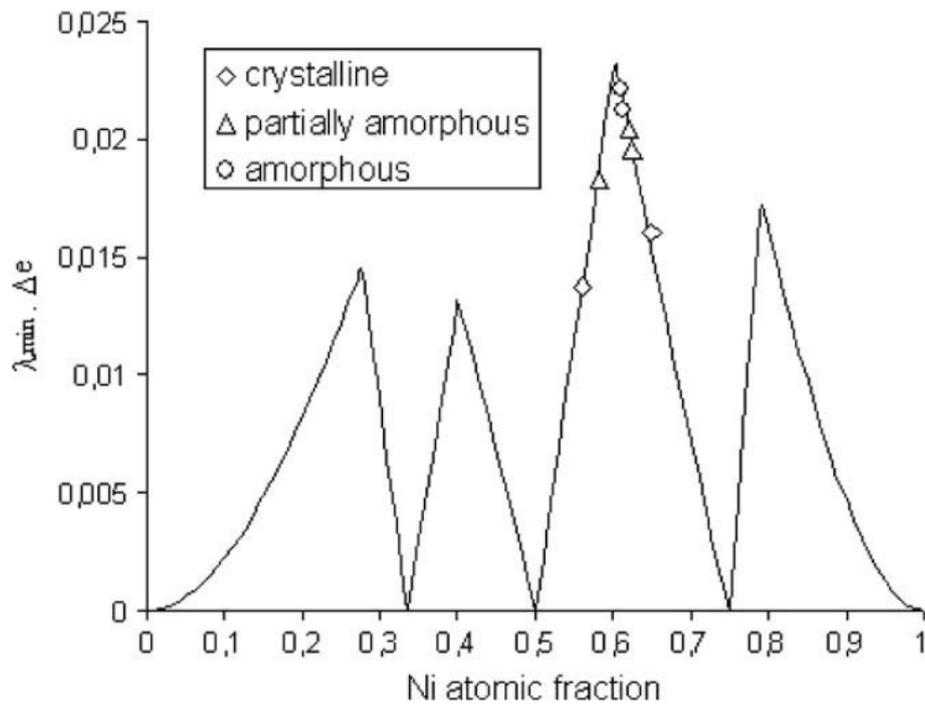


Figura 2.8 Variação de $\lambda_{\min} \cdot \Delta e$ no sistema TiNi. Os pontos experimentais da liga (símbolos vazios) foram produzidos por melt-spinning[18,19].

A eficiência da sinergia entre os dois critérios também é observada para o sistema Cu-Zr, é relatado que no gráfico $\lambda_{\min} \cdot \Delta e$ (figura 2.9) para o sistema Cu-Zr os picos mais altos coincidem com a faixa composicional onde se encontram os melhores formadores de vidro para esse sistema [18].

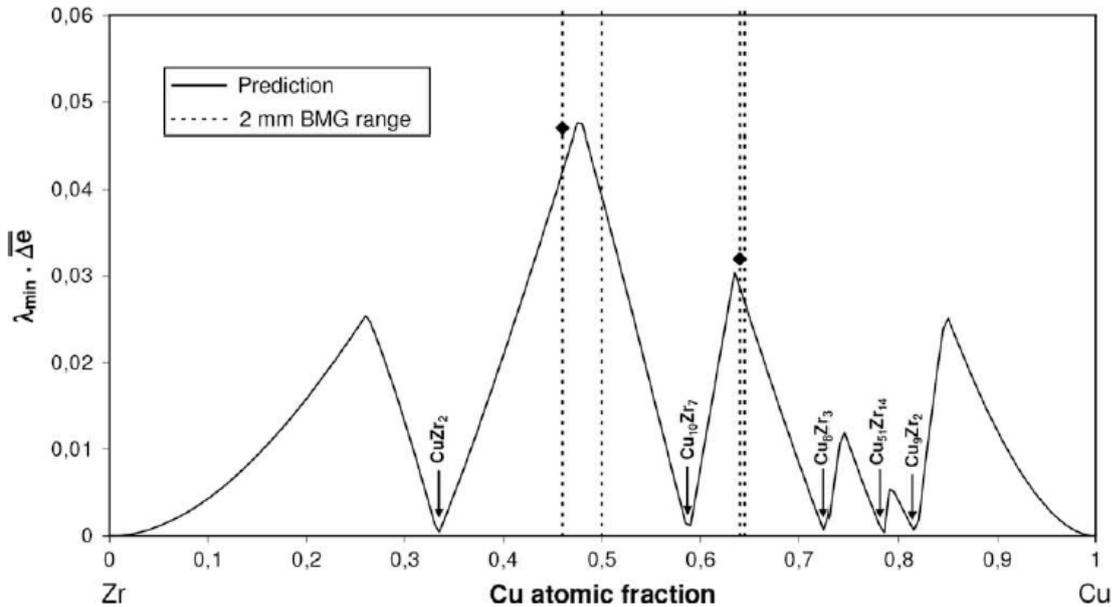


Figura 2.9 Variação de $\lambda_{\min} \cdot \Delta e$ no sistema Zr-Cu. As linhas pontilhadas indicam as faixas experimentais de MAGV reportados para o sistema Zr-Cu e as setas indicam as composições dos intermetálicos estáveis [20]. Os símbolos marcam as menores R_c calculadas [18].

Em trabalho realizado pelo mesmo grupo de pesquisa, a combinação dos dois critérios foi avaliada para o sistema quaternário Ti-Fe-Co-Zr, onde a partir dos gráficos de $\lambda_{\min} \cdot \Delta e$ para os sistemas Ti-Zr-Fe e Ti-Zr-Co (figura 2.10), foram escolhidas regiões claras que predizem alta TFA [21].

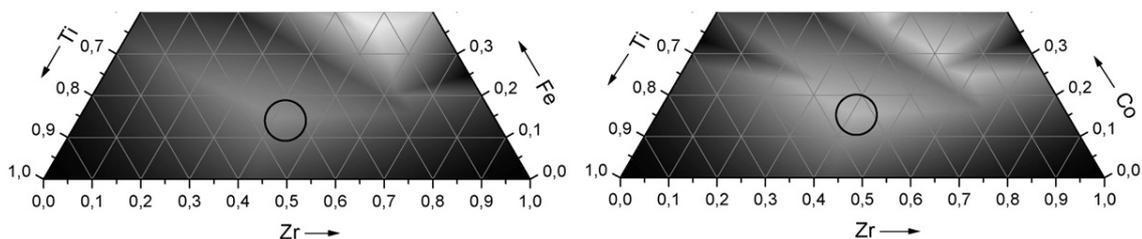


Figura 2.10 Gráfico de $\lambda_{\min} \cdot \Delta e$ para os sistemas Ti-Zr-Fe e Ti-Zr-Co. As áreas circulares indicam áreas em que espera alta TFA no lado rico em Ti-Zr do diagrama [21].

Para evidenciar melhor a faixa de composições circuladas os diagramas ternários foram superpostos (figura 2.11), onde os elementos Fe, Co foram assumidos similares, o que é consistente devido à similaridade dos diagramas da figura 2.10.

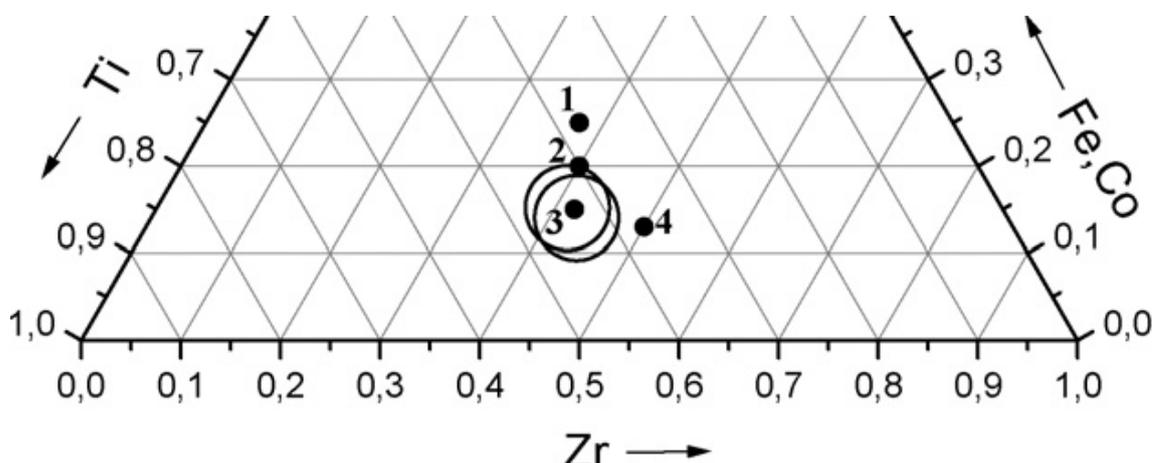


Figura 2.11 Diagrama $\lambda_{\min}, \Delta e$ superposto dos sistemas Ti-Zr-Fe e Ti-Zr-Co. Composições estudadas: 1- $\text{Ti}_{37,5}\text{Zr}_{37,5}\text{Fe}_{12,5}\text{Co}_{12,5}$, 2- $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Fe}_{12}\text{Co}_8$, 3- $\text{Ti}_{43}\text{Zr}_{42}\text{Fe}_6\text{Co}_9$, 4- $\text{Ti}_{37}\text{Zr}_{50}\text{Fe}_5\text{Co}_8$ [21].

Os círculos na figura 2.11 indicam uma faixa composicional de 5%at. ao redor da melhor TFA esperada. No trabalho em questão as composições $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Fe}_{12}\text{Co}_8$ e $\text{Ti}_{43}\text{Zr}_{42}\text{Fe}_6\text{Co}_9$ indicadas pelos pontos 2 e 3 respectivamente, e que dentre as quatro composições estudadas são as que estão mais próximas dos círculos de predição, foram as que apresentaram melhor TFA. Mediante aos resultados supracitados obtidos, a sinergia entre os critérios de instabilidade topológica e eletronegatividade média mostrou ser eficiente na seleção de ligas com alto potencial de formação de estruturas amorfas [21].

2.6 MAGV – Metais amorfos de grande volume

Se arbitrariamente se define a escala milimétrica como MAGV, o primeiro MAGV foi a liga ternária Pd-Cu-Si, a uma taxa de resfriamento relativamente baixa de 10^3 K/s, obtida pelo método de sucção do fundido. Em 1982, Turnbull e colaboradores prepararam com sucesso o bem conhecido MAGV de Pd-Ni-P usando o método de fluxo de óxido de boro para purificar o

fundido e eliminar a nucleação heterogênea. A experiência de fluxo mostrou que o valor de $T_{rg} = 2/3$ da liga poderia ser alcançado quando a nucleação heterogênea fosse suprimida, e um lingote de grande volume de vidro solidificou com tamanho de centímetros a taxas de resfriamento na região de 10 K/s. Embora a formação de MAGV baseado em Pd seja potencialmente possível, o próprio alto custo do Pd metálico, reservou a liga o interesse somente no campo acadêmico. Porém ainda continuam em atividade, pesquisas para desenvolver outros sistemas que formam MAGV [1].

Na década de 80, foram desenvolvidas uma variedade de técnicas de amorfização a partir do estado sólido, que são baseadas em mecanismos diferentes de mecanismos de resfriamento rápido. Uma variedade de metais vítreos na forma de filmes finos ou pós foram obtidos por reações interfaciais ou de interdifusão a temperaturas bem abaixo da temperatura de transição vítrea [1].

No final da década de 1980, Inoue et al. na Universidade Japonesa de Tohoku tiveram sucesso em achar novos sistemas de ligas multicomponentes consistindo principalmente de elementos metálicos comuns com mais baixas taxas críticas de resfriamento. Tendo investigado sistematicamente a TFA de ligas ternárias de materiais de terras raras com Al e metais ferrosos, eles observaram uma excepcional TFA em ligas baseadas em elementos de terras raras, como por exemplo, La-Al-Cu. Por fundição, a liga é resfriada em molde de cobre resfriado a água, e assim eles obtiveram varetas e barras inteiramente vítreas com espessura de vários milímetros. Baseados neste trabalho os pesquisadores desenvolveram ligas amorfas quaternárias e quinárias similares (ex. La-Al-Cu-Ni e La-Al-Cu-Ni-Co) com taxas de resfriamento abaixo de 100 K/s e espessura crítica de fundido que poderia alcançar vários centímetros. Algumas ligas similares de metais de terras raras parcialmente substituídos pelo metal alcalino-terroso Mg, assim como Mg-Y-Cu, Mg-Y-Ni, etc., foram também desenvolvidas. Junto com uma família de ligas multicomponentes baseadas em (ex. Zr-Cu-Ni, Zr-Cu-Ni-Al MAGVs) [1].

A formação de multicomponentes MAGV demonstrou que excelente TFA não está restrita as ligas baseadas em Pd. O trabalho de Inoue abriu a porta

para a concepção de novas famílias de MAGV e a atenção estava mais uma vez focada na investigação de MAGV. Muitos tipos de MAGV tem sido desenvolvidos incluindo MgCuY, LaAlNi, ZrAlNiCu, ZrAlNiCu(Ti,Nb), ZrTiCuNiBe, TiNiCuSn, CuZrTiNi, NdFeCoAl, LaAlNi, FeCoNiZrNbB, FeAlGaPCB, PrCuNiAl, PdNiCu e etc. Até o momento, a mais baixa taxa crítica de resfriamento para a formação de MAGV é tão menor quanto 0.10 K/s para a liga $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ e a espessura máxima de amostra alcança valores tão grandes quanto aproximadamente 10 cm. A liga com a maior região de líquido super-resfriado de 135 K é a liga $(Zr_{82.5}Ti_{17.5})_{55}(Ni_{54}Cu_{46})_{18.75}Be_{26.25}$. A concepção da família da liga formadora de vidro ZrTiCuNiBe foi um importante progresso feito por Peter e Johnson. O quinário formador de vidro tem distinta transição vítrea, muito alta estabilidade do estado de líquido super-resfriado e ainda exibe uma alta estabilidade térmica contra a cristalização, justificada por uma T_g de 625 K, uma T_{rg} de 0,67 e ΔT_x de 80K. A mais extensivamente estudada MAGV da família tem a seguinte composição: $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$. O diagrama TTT tem o "nariz" da curva de nucleação para cristais na escala de tempo na ordem 100 s e taxa crítica de resfriamento para formação de vidro na faixa de 1 K/s. A liga pode ser fundida em molde de cobre na forma de varetas inteiramente vítreas com diâmetros de 5-10 cm. A figura 2.12 exibe fundidos MAGV baseados em Zr em diferentes formas preparados pelo instituto de física da academia de ciências chinesa. A formação de MAGV nessa família não requer processo de tratamento de fluxo ou especial e pode formar vidro metálico por métodos de fundição convencional. A processabilidade e tendência a formação de vidro deles é comparável com muitos vidros de silicato, isto torna possível o processamento por métodos convencionais de fundição. Tais MAGV, os quais exibem alta estabilidade térmica e soberbas propriedades, têm considerável potencial como materiais de engenharia avançados. De fato, MAGV baseados em Zr encontraram aplicações na indústria somente 3 anos após a sua invenção[1].

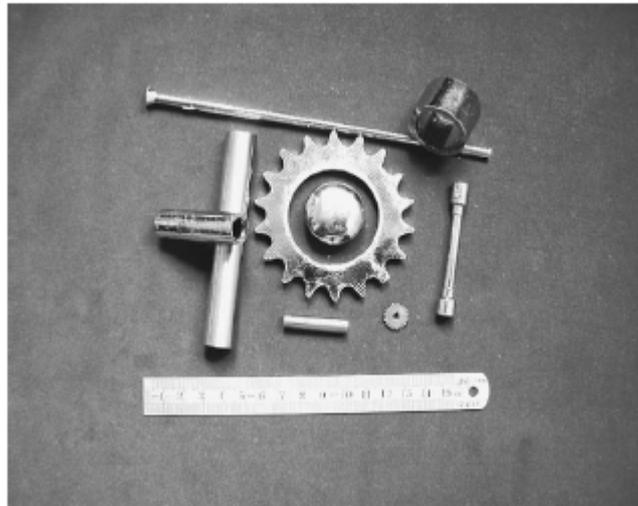


Figura 2.12 MAGVs a base de zircônio em diferentes formas [1].

A tabela 2.2 lista os típicos sistemas MAGV e o ano o qual foram primeiramente relatados.

É aparente que os MAGV foram desenvolvidos na seqüência começando com os baseados em metais caros como Pd, Pt e Au, seguidos pelos baseados em menos caros como Zr, Ti, Ni e Lantanídeos (Ln). Ademais, pode ser visto que MAGV baseados nos metais mais baratos (Fe e Cu) foram mais recentemente desenvolvidos e têm atraindo extensivo interesse. Recentemente, a investigação em MAGV de aços não magnéticos baseados em ferro tornou-se um dos mais relevantes tópicos neste campo. Um programa coordenado tem sido realizado nos Estados Unidos para desenvolver novos *bulks* amorfos de ferro.

Tabela 2.2 Típicos sistemas MAGVs e ano em que foram relatados [1].

Bulk metallic glasses and their developed year	
BMG system	Years
Pd-Cu-Si	1974
Pt-Ni-P	1975
Au-Si-Ge	1975
Pd-Ni-P	1982
Mg-Ln-Cu (Ln = lanthanide metal)	1988
Ln-Al-TM (TM = group transition metal)	1989
Zr-Ti-Al-TM	1990
Ti-Zr-TM	1993
Zr-Ti-Cu-Ni-Be	1993
Nd(Pr)-Al-Fe-Co	1994
Zr-(Nb, Pd)-Al-TM	1995
Cu-Zr-Ni-Ti	1995
Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995
Pd-Cu(Fe)-Ni-P	1996
Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1996
Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Co-Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Ni-(Zr, Hf, Nb)-(Cr, Mo)-B	1996
Ti-Ni-Cu-Sn	1998
La-Al-Ni-Cu-Co	1998
Ni-Nb	1999
Ni-(Nb, Cr, Mo)-(P, B)	1999
Zr-based glassy composites	1999
Zr-Nb-Cu-Fe-Be	2000
Fe-Mn-Mo-Cr-C-B	2002
Ni-Nb-(Sn, Ti)	2003
Pr(Nd)-(Cu, Ni)-Al	2003

Ao longo da década passada, vários métodos foram desenvolvidos para se produzir MAGV. Um dos princípios orientadores gerais para a concepção de ligas que formam MAGV é utilizar elementos com grandes diferenças de tamanho atômico, o que leva a uma estrutura complexa que cristaliza menos facilmente. Como exemplo tem-se a adição de Berílio, que é muito menor em tamanho ao átomo de Zircônio, a uma liga a base de Zircônio, o que aumenta a TFA da liga significativamente. Outro passo efetivo é observar as composições de ligas com eutéticos profundos, as quais formam líquidos estáveis a temperaturas relativamente baixas. Métodos adicionais são largamente usados para se encontrar novas ligas formadoras de vidro de grande volume. Por exemplo, uma adequada adição de Cu em ligas PdNiP, Be em ligas a base de Zircônio, Sn em ligas a base de Cu ou Ti. Adição de Lítio ou Prata em ligas

MgCuY melhoram bastante a TFA das respectivas ligas. Para a preparação de ligas formadoras de vidro a base de Ferro, a pré-liga $Fe_{80}B_{20}$ é freqüentemente usada, e então com a adição de alguns metais com alta temperatura de fusão, como Zr, Nb, Ta, W e Mo, MAGV a base de Ferro com 5 mm de diâmetro podem ser obtidos por fundição em molde de cobre [1].

2.7 Processos de obtenção de metais amorfos

Atualmente existem inúmeros processos de obtenção de metais amorfos que se classificam inicialmente, a partir da condição inicial do metal a ser resfriado, ou seja, a partir do estado líquido e a partir da fase vapor, ou ainda a partir do estado sólido [22].

Dentre cada um desses três processos característicos temos diferentes técnicas que são determinadas pelas diferentes construções de cada equipamento [22].

Para o resfriamento a partir do estado líquido têm-se as seguintes técnicas:

- Splat cooling, que obtém discos finos a partir da compressão de uma gota líquida entre um pistão móvel e outro fixo [22].

- Melt-spinning – onde uma roda de cobre ou aço em alta rotação é usada para a extração de calor rápida e contínua da liga metálica, esse método é poderoso, já que produz fitas amorfas tanto para pesquisas como para aplicações industriais [22].

- Vazamento em molde metálico – Nesta técnica o metal é introduzido dentro de um molde metálico, geralmente de cobre, podendo este ser resfriado ou não. Para esta técnica existem costumeiramente 4 variantes, consistindo em : (1) Vazamento por gravidade, onde o metal preenche a cavidade apenas com a força da gravidade [2]; (2) Fundição por sucção, onde através de equipamento especial, na câmara de fusão, existe uma diferença de pressão de argônio entre a parte superior e inferior da mesma [23-28] empurrando o metal líquido com maior velocidade para dentro do molde [2]. Em investigação

recente sobre a taxa de resfriamento no processo de fundição por sucção para barras cilíndricas se concluiu que para diâmetros até 1 mm a taxa de resfriamento é uniforme por toda a secção transversal; para diâmetro maiores, a taxa de resfriamento varia exponencialmente com a distância da superfície da amostra [23]. (3) Fusão por Centrifugação, técnica que dispõe de dispositivo rotativo acoplado a equipamento de fusão por indução onde o metal depois de líquido, preenche o molde auxiliado pela força centrífuga. (4) Fusão por injeção, onde o metal líquido é forçado pela ação de uma pressão a preencher o molde. O aquecimento do metal ocorre por indução e então é aplicada uma pressão de gás inerte que injeta o metal líquido na coquilha de cobre [2].

- Atomização a gás: este método é usado para a solidificação rápida de pó e envolve a atomização de um fluxo de liga fundida por um jato de gás. A taxa de resfriamento depende fortemente do tamanho da gota fundida e do tipo de gás de atomização utilizado [22].

- Fusão em fluxo: nesta técnica o metal é fundido imerso em um fluxo viscoso, geralmente B_2O_3 , que tem como função aprisionar impurezas que atuam na nucleação heterogênea, isso é conseguido através de repetidos ciclos de aquecimento-resfriamento, onde a idéia básica é a eliminação de sítios catalíticos à nucleação e não como usualmente suprimi-la através do resfriamento rápido. Através dessa técnica se obtém grandes espessuras de metal amorfo [29, 30].

- Levitação: Essa técnica utiliza-se das forças eletromagnéticas contrárias entre o campo formado por espiras de indução devidamente localizadas e o campo induzido na amostra fazendo com que a amostra levite. Este método objetiva a fusão sem a presença de heterogeneidades, como as paredes dos cadinhos, que nesta situação são dispensadas [30].

Para a condição inicial a partir da fase vapor têm-se:

- Sputtering (condensação de gás): Esta técnica requer a produção de átomos condensados com energia cinética que exceda a energia de ligação dos átomos da superfície do substrato. O processo utiliza de diferença de potencial entre duas superfícies ionizando o gás, geralmente argônio, entre as mesmas. Os principais parâmetros são a diferença de temperatura entre as

superfícies, a pureza e a pressão do gás. Na mesma concepção ainda se incluem os processos de evaporação e implantação iônica [22].

Para condição inicial a partir do estado sólido temos:

- Reação no estado sólido: engloba todos os processos de moagem de alta energia, incluindo nestes o *Mechanical Alloying* (MA). O Processo MA obteve sucesso na fabricação de ligas amorfas sem a necessidade do coquilhamento do metal fundido, e sim pela contínua quebra e união das partículas caracterizando a difusão atômica. O processo não produz somente pós amorfos como também pós nanocristalinos [22].

2.8 A influência do oxigênio

Um parâmetro importante e controverso é a quantidade de oxigênio nas ligas de titânio, já que a presença do mesmo em quantidades consideradas excessivas pode influenciar de maneira negativa na amorfização da liga. De fato se torna necessária análise química para se quantificar a presença de oxigênio, entretanto esse tipo de análise é realizado com muito pouca frequência nos estudos realizados até hoje [2]. Atribui-se ao oxigênio a formação de fases cristalinas como, por exemplo, a fase CFC metaestável do tipo Ti_2Ni [31].

A atuação do oxigênio na formação de vidros metálicos é crítica e o efeito negativo do oxigênio induzindo a cristalização parcial para a formação de fases cristalinas vem sendo reportada para as ligas amorfas Zr-Co [32], Zr-Cu [33], Zr-Cu-Al [33], Zr-Cu-Al-Ni [30,31,34,35,36], Zr-Ti-Cu-Ni [37], Zr-Ti-Cu-Ni-Al [38] e Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Al [39]. Buscando esclarecer o efeito o oxigênio na obtenção de amostras amorfas Kundig [40] e colaboradores adicionaram oxigênio propositalmente na liga $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$, onde a fita sem adição proposital de oxigênio possuía 450 ppm de oxigênio e foi caracterizada como amorfa, apresentando dois picos exotérmicos de cristalização em DSC, já as fitas com adições de 3500 ppm e 6500 ppm, apresentaram dois picos sobrepostos e de menor intensidade, caracterizando a diminuição da fração

amorfa na liga [40]. Desconsiderando a adição proposital de oxigênio alguns autores atribuem o aumento de oxigênio nas ligas devido o aumento da quantidade de Ti como elemento de liga [39].

Segundo Falcão, analisando as estruturas de óxidos formados com o Zr, nota-se que a característica do oxigênio é coordenar o Zr num octaedro com o oxigênio ao centro, sendo que a estrutura básica dos óxidos complexos obtidos no trabalho é justamente uma de rede de octaedros de Zr permeando outra rede tetraedral dos outros elementos em alguns casos coordenados também pelo oxigênio. A formação da fase Zr_4Cu_2O é relatada sendo associada principalmente a presença do Al na estrutura, sendo que pequenos teores de oxigênio são necessários para formar uma grande quantidade desse tipo de fase. Ainda quanto à coordenação promovida pelo oxigênio o autor destaca que é conveniente notar que tanto a fase $CuZr$ quanto a fase $CuZr_2$ tem como ótimo ponto de partida um octaedro de Zr que é a base dessas estruturas. A formação dessas fases, portanto, pode ser também grandemente influenciada pela presença de oxigênio. No trabalho, que estuda a influência do oxigênio sobre a amorfização e cristalização da liga $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$, o autor acredita que os resultados podem ser extrapolados para outras composições a base de Zr como também a base de Ti e Hf, ou seja, metais da família IVA [30].

Com relação a presença de heterogeneidades, a influência na TFA varia de acordo com a presença de oxigênio no composto, enquanto que carbetos como o WC, ZrC e SiC não exercem influência na capacidade de formar vidro [38,39], já um substrato de Al_2O_3 tem influência clara na formação de cristais, que se deve provavelmente à dissolução parcial do substrato e introdução de oxigênio no banho metálico [30].

Existem basicamente três hipóteses para a origem do oxigênio:

1. Contaminação pela atmosfera dos experimentos [30]
2. Contaminação pela redução do cadinho seja ele de sílica ou Al_2O_3 [28]
3. Os próprios elementos no seu estado de origem já continham grandes quantidades de oxigênio, como é exemplo típico para o Zr, e em algumas ocasiões para o titânio [27,43]. A obtenção de amostras

volumosas a base de zircônio e titânio está freqüentemente ligada a quantidades de oxigênio inferior a 150 ppm atômico no Zr [44] e inferior a 100 ppm para o titânio em seu estado de origem [45].

Considerando que os efeitos negativos do oxigênio em prol da cristalização podem ser estendidos para ligas a base de titânio, é interessante relacionar os trabalhos que contribuem com informações a respeito da quantidade de oxigênio encontrada nas amostras de ligas amorfas a base de titânio (tabela 2.3).

Tabela 2.3 Quantidade de oxigênio, geometria e resultados de ligas amorfas contendo titânio.

Liga	Geometria	O (ppm)	Resultado	Ref.
$\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$	Fita	600	Amorfo	43
$\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$	Cilindro-4mm	900	Matriz amorfa + Nanocristais	43
$\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_{8-x}\text{Sn}_x\text{Si}_1$ (x=0,2,4,6,8)	Cilindro-6mm	3000	Amorfo	45
$\text{Ti}_{45-x}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3\text{Be}_7\text{Zr}_x$ (x=0,1,3,5,7)	Cilindro-5mm	2000	Amorfo	47
$\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3\text{Be}_7$	Cilindro-2mm	2000	Amorfo	48
$\text{Ti}_{45}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{15}\text{Sn}_3\text{Be}_7\text{Zr}_5$	Cilindro-5mm	2000	Amorfo	48
$\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$	Cilindro-8mm	2000	Amorfo	48
$(\text{Ti}_{0.5}\text{Cu}_{0.23}\text{Ni}_{0.2}\text{Sn}_{0.07})_{100-x}\text{Mo}_x$ (x=0-5)	Cilindro-2mm	<200	Matriz amorfa + Nanocristais	49
$\text{Ti}_{43}\text{Zr}_{42}\text{Fe}_6\text{Co}_9$	Cunha	1500	Cristalina	21
$\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{40}\text{Fe}_{12}\text{Co}_8$	Fita	700	Amorfa	21
$\text{Ti}_{37.5}\text{Zr}_{37.5}\text{Fe}_{12.5}\text{Co}_{12.5}$	Fita	700	Cristalina	21
$\text{Ti}_{37}\text{Zr}_{50}\text{Fe}_5\text{Co}_8$	Fita	700	Cristalina	21
$\text{Zr}_{63.33}\text{Ti}_{8.89}\text{Cu}_{15.45}\text{Ni}_{12.33}$	Fita	500	Amorfo	37
$\text{Zr}_{57}\text{Ti}_8\text{Nb}_{2.5}\text{Cu}_{13.9}\text{Ni}_{11.1}\text{Al}_{7.5}$	Fita	300-500	Amorfo	38
$\text{Zr}_{62-x}\text{Ti}_x\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8\text{Al}_{10}$ (x=0,1,2,3,4,5, 7.5)	Cilindro-3mm	85-215	Amorfo	39

Foram relatados dois casos em que os autores atribuíram diretamente a quantidade de oxigênio à limitação na espessura obtida de camada amorfa para ligas a base de titânio. Foi o caso da liga $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$ [45] em que o autor esperava obter 7 mm de espessura e obteve somente 6 mm, atribuindo ao fato os 3000 ppm de oxigênio contidos nas amostras; no outro relato a composição $\text{Ti}_{43}\text{Zr}_{42}\text{Fe}_6\text{Co}_9$ [21], tida como a com maior TFA dentre as estudadas no trabalho em questão, não conseguiu espessura amorfa significativa, justificada por 1500 ppm de oxigênio contidos na amostra.

É fato que o oxigênio é prejudicial a TFA da ligas, porém fica difícil quantificar o quanto a presença de oxigênio pode afetar diretamente na espessura de amostras totalmente amorfas, já que os trabalhos encontrados na literatura tiveram diferentes taxas de resfriamento e utilizaram ligas com diferentes TFA.

2.9 Ligas Amorfos a base de titânio

Dentre as famílias de ligas vítreas de grande volume (MAGV), os MAGV a base de titânio são de particular interesse tecnológico como potencialmente novos materiais de engenharia, devido a sua alta resistência específica, apreciável plasticidade e alta resistência a corrosão.

As ligas amorfas de titânio foram relatadas tão cedo quanto 1968 [50], abrindo uma fase inicial onde ocorreu o desenvolvimento de algumas ligas de titânio amorfas como Ti-Ni-Si [51], Ti-Si [52], Ti-Be [53], Ti-Be-Si [54], Ti-Zr-Be [55], Ti-(Fe, Co, Ni)-B [56], Ti-Ni-Cu [57], Ti-Ni-Cu-Co [58], Ti-Zr-Ni-Cu [59], porém os primeiros MAGV a base de titânio foram relatados por Peker e Johnson em 1994 [60].

Já numa fase mais tardia Zhang e Inoue [61] desenvolveram a liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{23}\text{Sn}_7$ na qual conseguiram amostra cilíndrica com 5 mm inteiramente amorfa e com alta resistência à tração de 2200 MPa.

Com tais resultados, ficou visível a possibilidade de futura aplicação industrial. A possibilidade de se obter MAGV de titânio tornou-se interessante e

em 2001, Zhang e Inoue [62] desenvolveram a liga $Ti_{50}Cu_{20}Ni_{24}B_1Si_2Sn_3$ com um intervalo entre a primeira cristalização e a temperatura de transição vítrea de 74 K, um indicativo de alta GFA.

Em um trabalho desenvolvido ainda em 2001, a melhoria da estabilidade da fase amorfa foi atribuída a substituição parcial de Cu por Sn a liga $Ti_{50}Cu_{35}Ni_{15}$, com conseqüente concepção da liga $Ti_{50}Cu_{32}Ni_{15}Sn_3$, onde se obteve um ΔT_x de 73 K para fitas produzidas em melt-spinning [63].

Em 2004, em trabalho realizado por Kim et al. [48], foram analisadas as propriedades térmicas e mecânicas, assim como a TFA de ligas concebidas a partir da liga $Ti_{50}Cu_{32}Ni_{15}Sn_3$, com substituição parcial por elementos como Zr e Be, obtendo-se então as ligas $Ti_{45}Cu_{25}Ni_{15}Sn_3Be_7Zr_5$, $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ e $Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_3Be_7$, essas foram processadas por melt-spinning e fundição por injeção em diâmetros que variam de 2 mm a 8 mm. Podem ser observadas na figura 2.13, os termogramas, onde T_g está localizada por setas, os resultados foram plotados de maneira a comparar as amostras obtidas em fita e em grande volume [48].

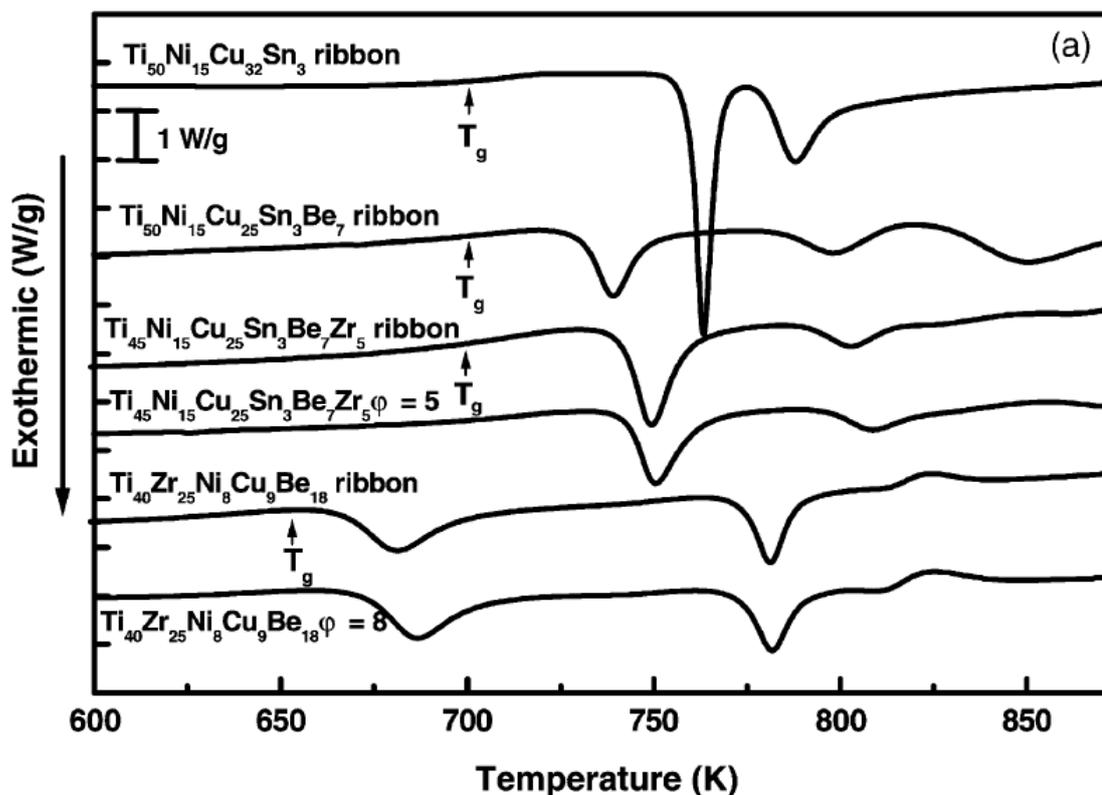


Figura 2.13 Termograma das fitas obtidas por melt-spinning das ligas amorfas $Ti_{50}Cu_{32}Ni_{15}Sn_3$, $Ti_{45}Cu_{25}Ni_{15}Sn_3Be_7Zr_5$, $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ e $Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_3Be_7$ e das ligas obtidas por injeção $Ti_{45}Cu_{25}Ni_{15}Sn_3Be_7Zr_5$ com diâmetro de 5 mm e da liga $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ com 8mm de diâmetro [48].

Todas as ligas exibem um evento endotérmico, característico da transição vítrea. Elas também exibem dois ou três eventos exotérmicos dependendo da composição que correspondem à cristalização do líquido super-resfriado. Os valores de T_g , da temperatura de início da primeira cristalização T_{X1} e os calores integrados dos picos exotérmicos estão listados na tabela 2.4 [48].

Tabela 2.4 Propriedades térmicas das ligas $Ti_{50}Cu_{32}Ni_{15}Sn_3$, $Ti_{45}Cu_{25}Ni_{15}Sn_3Be_7Zr_5$, $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$ e $Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_3Be_7$ produzidas em melt-spinning e como amostras de grande volume [48].

Composition	T_g (K)	T_{x1} (K) ΔH_1 (J/g)	T_{x2} (K) ΔH_2 (J/g)	T_{x3} (K) ΔH_3 (J/g)	T_m (K)	T_l (K)	$\Delta T_x = T_{x1} - T_g$ (K)	T_{rg}	$T_x/(T_{x1} - T_g)$ (K)	D_{max}
$Ti_{50}Ni_{15}Cu_{32}Sn_3$	686	759	779	-	1205	1283	73	0.53	0.385	1
$Ti_{50}Ni_{15}Cu_{25}Sn_3Be_7$	688	-44.1 733	-23.0 786	- 829	1122	1207	45	0.57	0.387	2
$Ti_{45}Ni_{15}Cu_{25}Sn_3Be_7Zr_5$	680	-27.5 741	-14.2 791	-46.6 854	1064	1142	61	0.60	0.407	5
$Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$	621	-37.5 668	-9.6 776	-6.0 813	948	1009	47	0.63	0.410	8
		-34.1	-27.0	7						

T_g : glass transition temperature; T_{x1} : onset temperature of first crystallization; T_{x2} : onset temperature of second crystallization; T_{x3} : onset temperature of third crystallization; T_l : liquidus temperature; ΔH_1 : enthalpy of first crystallization; ΔH_2 : enthalpy of second crystallization; ΔH_3 : enthalpy of third crystallization.

Com base nos dados da tabela os autores concluíram que o parâmetro T_{rg} mostrou um relacionamento relativamente bom com o máximo diâmetro das amostras de grande volume, enquanto o ΔT_x teve uma relação pobre com a TFA das ligas [48].

Neste trabalho ainda se relata, a obtenção do maior volume de fase total amorfa relatado até então para ligas a base de titânio, com 8 mm de diâmetro para o caso da liga $Ti_{40}Zr_{25}Ni_8Cu_9Be_{18}$. Todas as ligas apresentaram boa resistência à compressão, com destaque para a liga $Ti_{45}Cu_{25}Ni_{15}Sn_3Be_7Zr_5$ com 2500 MPa, todas apresentaram boa ductilidade chegando a no mínimo 1,8% de deformação elástica e 4% de deformação máxima. O trabalho concluiu que a substituição parcial de Cu por Be e de Ti por Zr aumenta a estabilidade da fase amorfa e dá maior estabilidade à fase líquida em competição com a fase cristalina. Entretanto, o Be é altamente tóxico, e essa é sua maior restrição quanto à sua adição [48].

Deixando de lado a evolução temporal, com objetivo particular de dar atenção à seqüência de estudos do caso da liga $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8$, que foi primeiramente desenvolvida em 1995 por Lin e Johnson [64], a qual nesse estudo pioneiro os autores obtiveram tiras amorfas de no mínimo 4 mm de espessura, sendo que estas apresentaram resistência a tração de aproximadamente 2000 MPa. Em 1998, Choi-Yim et al [65], aumentaram para 7 mm de espessura amorfa, com a liga $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8Si_1$ creditando a adição de 0,5-1% de Si ao aprisionamento de impurezas, diminuindo a nucleação heterogênea e aumentando a TFA da liga. Entretanto só foram usadas as técnicas de difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) para comprovar a estrutura amorfa. Neste contexto Park et al. produziram a mesma liga, e a submeteram ao estudo utilizando as técnicas DRX, DSC e microscopia de eletrônica de transmissão (MET) e conseguiram obter barras de 4 mm de estrutura amorfa [46]. Em contraste Calin et al [66] produziram a mesma liga com microestrutura de nanocompósito, ou seja, nanocristais dispersos em uma matriz amorfa, com espessura de 2 mm, onde a caracterização por DRX acusou um halo característico de estruturas amorfas, porém a caracterização por MET revelou a presença de nanocristais, a essa microestrutura é creditada a alta resistência, assim como, alguma deformação plástica observada na liga. Em 2006, Venkataraman et al. [43], revisaram a liga $Ti_{34}Zr_{11}Cu_{47}Ni_8Si_1$ e produziram fitas amorfas e barras com 4 mm de diâmetro com microestrutura de nanocompósito, tal estrutura foi confirmada em análise por MET, admitindo assim que a taxa de resfriamento fora insuficiente, creditando também a não obtenção da estrutura inteiramente amorfa a uma combinação de desvio de composição, recalescência localizada e a competição na formação de fases de laves.

2.10 Ligas TiFeCo

Em trabalho publicado em 2005 [67], amostras volumosas de Liga Ti-Fe exibiram alta resistência mecânica, excedendo 2000 MPa e boa ductilidade, na

faixa entre 4-7%. As amostras foram obtidas sob uma baixa taxa de resfriamento (10K/s) depois de pré-aquecimento em forno a arco. O trabalho relata ainda que a liga $Ti_{65}Fe_{35}$ apresenta maior resistência e ductilidade quando comparada as ligas hipoeutéticas e eutéticas [67].

A adição de B nas ligas Ti-Fe em pequenas quantidades (0,5%at.) aumenta a resistência mecânica até 2400 MPa porém diminui a ductilidade. Adições de outros elementos como Cu e Nd melhoram a ductilidade das ligas Ti-Fe para valores de 8 e 10,3% respectivamente [68]. A maior deformação plástica obtida foi de 16,5% com adição de Co, para o caso da liga $Ti_{70}Fe_{15}Co_{15}$ [4], enquanto que as adições de Ni, Al, Cr, Si e Mn causaram fragilização devido a formação de compostos intermetálicos alternativos com diferentes morfologias [68].

As ligas Ti-Fe-Co apresentam uma microestrutura metaestável constituída de uma fase ordenada cP2 $Ti(Fe,Co)$ e a solução sólida desordenada cI2 $\beta-Ti$. Essa microestrutura exhibe uma excelente combinação de resistência mecânica e ductilidade. Os altos valores de resistência resultam das altas porcentagens de Fe e Co na solução sólida supersaturada $\beta-Ti$ e da alta dureza do composto intermetálico $Ti(Fe,Co)$ com morfologia dendrítica arredondada. A formação do compósito constituído por uma dura carcaça de fase intermetálica em uma relativamente macia matriz eutética disponibiliza alta resistência e ductilidade, sendo que a acomodação da deformação pode ser explicada pelo escorregamento intergranular das dendritas primárias de $Ti(Fe,Co)$ na matriz eutética macia [4, 69].

Em 2007, Louzguine e colaboradores [70] estudaram o quaternário Ti-Fe-Co-(V,Sn), mais especificadamente as ligas $Ti_{67}Fe_{14}Co_{14}V_5$ e $Ti_{67}Fe_{14}Co_{14}Sn_5$ onde a liga com adição de Sn apresentou a maior deformação plástica relatada até então para ligas elaboradas a partir do ternário Ti-Fe-Co com 24% de alongamento enquanto que a liga com adição de V exibiu diminuição da ductilidade. A liga $Ti_{67}Fe_{14}Co_{14}Sn_5$ tem uma menor dureza devido a menor distorção da rede da solução sólida $\beta-Ti$ pelo Sn em comparação ao Fe e o Co [70].

Dados reportados por Ramasco [71] indicam que a composição $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ é promissora para a obtenção de estrutura amorfa. Segundo Ramasco, a escolha da composição foi baseada a partir dos diagramas de equilíbrio binário TiCo e ZrFe onde se considerou as composições eutéticas de menor temperatura de cada um deles e o cálculo de critério lambda, chegando-se então a composição $(\text{TiZr})_{75}(\text{FeCo})_{25}$. Da análise microestrutural da liga (Figura 2.14), chegou-se à conclusão de que aquela não era a composição eutética, contudo a estrutura eutética estava presente. Após a análise composicional foi identificada a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ como eutética. Passada a fase de refinamento da composição, foi possível obter pequena fração de estrutura amorfa no lingote no estado bruto de fusão processado em forno a arco sem nenhum tratamento especial para o mesmo. Isto é observado na micrografia da Figura 2.15, onde dendritas estão distribuídas em uma matriz amorfa [71].

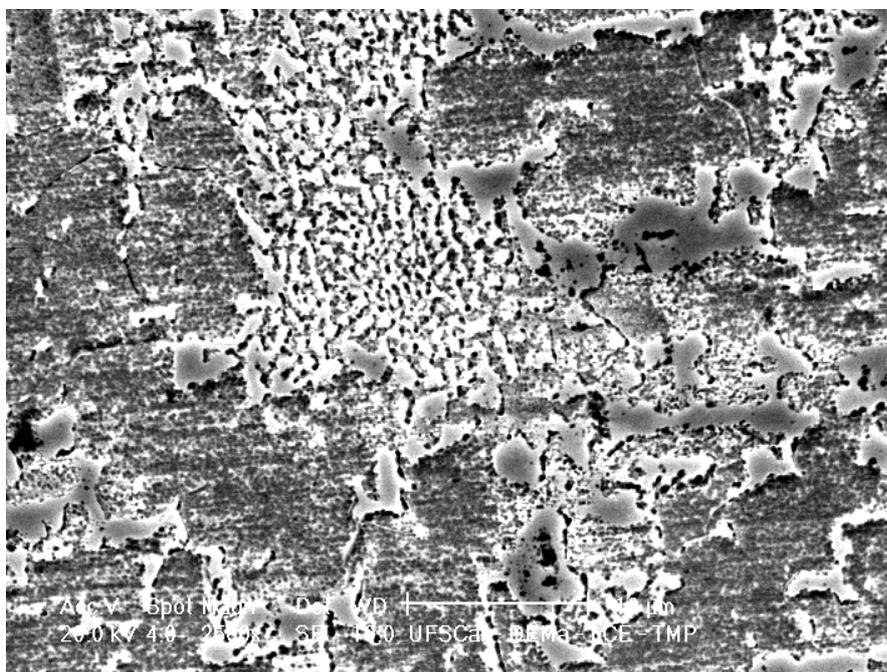


Figura 2.14 Micrografia da estrutura eutética quaternária da liga $(\text{TiZr})_{75}(\text{FeCo})_{25}$ [71].

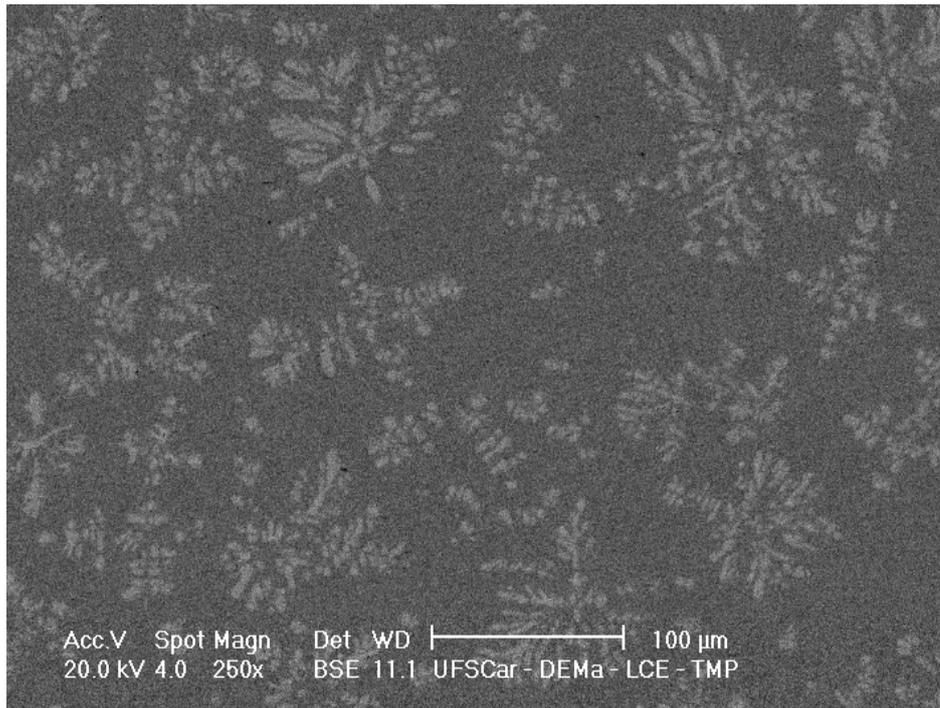


Figura 2.15 Micrografia do lingote da liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ [71].

A revisão realizada mostra que as ligas de titânio podem formar fases amorfas em uma extensão significativamente menor que as ligas a base de lantânio, paládio e zircônio. Apesar da importância e aplicação que as ligas a base de titânio poderiam ter, pelo baixo módulo de elasticidade e alta resistência específica, as informações disponíveis na literatura sobre as mesmas são muito limitadas e imprecisas. Os estudos realizados dentro do grupo de pesquisa do DEMa/UFSCar tiveram até o momento pouco sucesso na obtenção das fases amorfas nas ligas de titânio, mesmo nos casos onde utilizou-se de composições relatadas como boas formadoras de fases amorfas. Da revisão parecem ser questões-chaves o teor de oxigênio e o tipo de processamento para a obtenção dessas fases, o que, tendo em vista a alta afinidade do titânio por esse elemento, torna o processamento das ligas muito complicado, pois a cristalização é dificultada para baixos teores de oxigênio. Neste sentido, este projeto de pesquisa se propõe a estudar os processos disponíveis no DEMa/UFSCar para a fabricação dessas ligas, com ênfase especial no teor de oxigênio que é possível de ser obtido na composição final. Para verificar a formação das fases amorfas foram escolhidas duas ligas,

selecionadas com base em diagramas de equilíbrio binários e em outros trabalhos do grupo de pesquisa: $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$, que mostraram uma capacidade de formação de fase amorfa limitada. Os processos escolhidos foram o de fundição centrífuga, que tem a capacidade de uma alta velocidade de preenchimento de moldes de cobre, o que, em tese permite a utilização de baixas temperaturas de vazamento e preenchimento de cavidades finas, e o de fundição por sucção, onde o molde é preenchido pela ação combinada de pressão no lado da fusão e vácuo no lado do molde. Ambos os processos utilizam moldes de cobre para aumentar a taxa de resfriamento; no caso da fundição centrífuga foi utilizado um cadinho metálico de titânio e fusão por indução; no caso da fundição por sucção, cadinho de cobre e fusão por eletrodo de tungstênio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Considerando-se as três regras empíricas de Inoue, os critérios de λ e λ mínimo e comparação entre diagramas de equilíbrio binário, onde foi considerado o ponto eutético mais profundo, de temperatura mais baixa, escolheram-se duas ligas de composição $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ e $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$. A metodologia completa da seleção da liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ é descrita na dissertação de Ramasco [71]. Uma formulação ternária da liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ sem zircônio foi utilizada na dissertação de Franco [72]. Neste caso adicionou-se zircônio com base nos diagramas de equilíbrio, visando à obtenção de eutéticos profundos.

3.1 Procedimentos

Os procedimentos foram feitos segundo a ordem apresentada na figura 3.1.

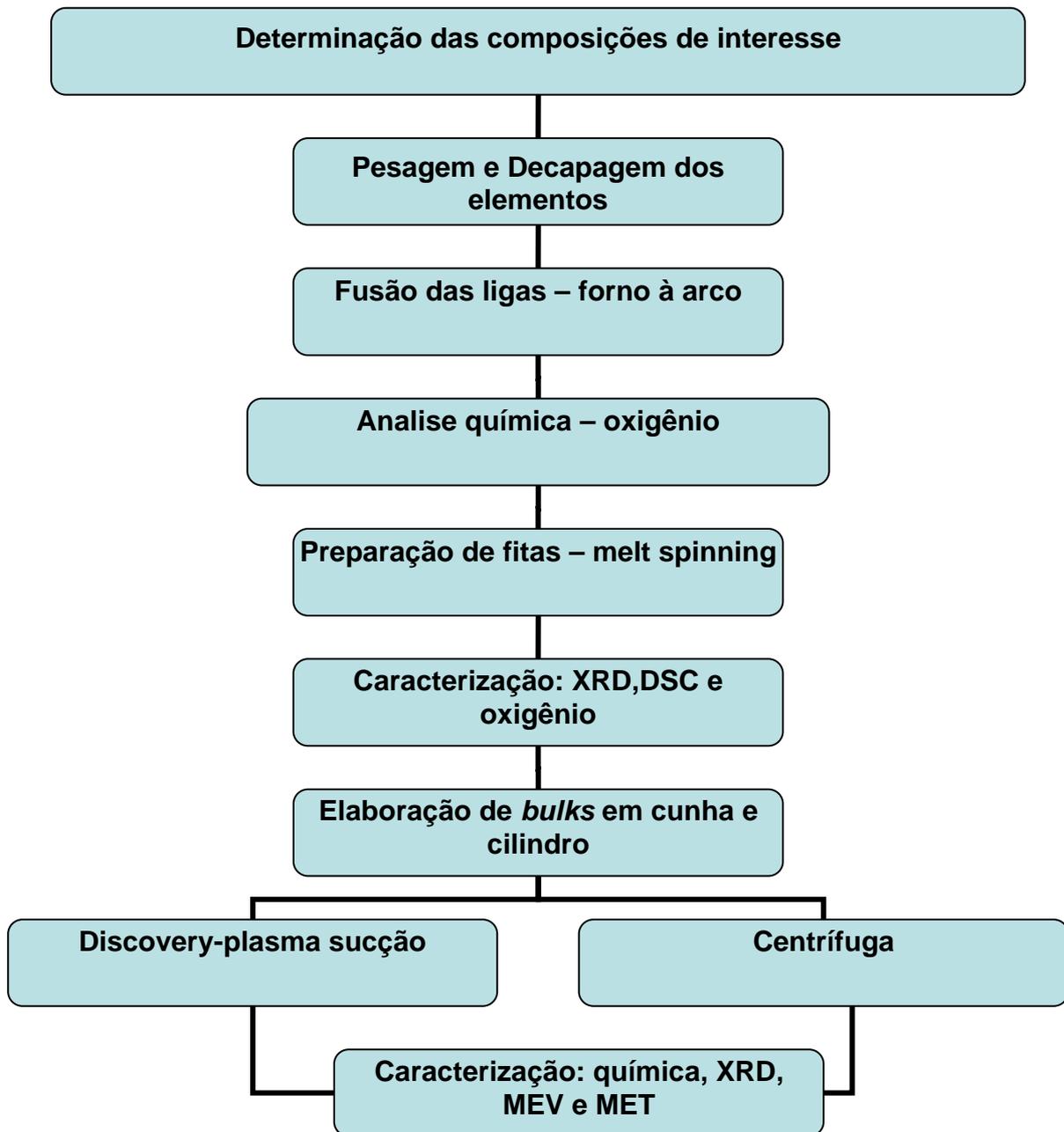


Figura 3.1 Fluxograma representado as etapas do trabalho.

3.2 Decapagem dos elementos

A decapagem foi utilizada para a eliminação de óxidos e outras impurezas, na tabela 3.1 abaixo estão os elementos e soluções que foram usadas na decapagem.

Tabela 3.1 Elementos e suas respectivas soluções de decapagem.

Elemento	Solução
Titânio	4 HNO₃ + 1HF
Cobre	4 HNO₃ + 1H₂O
Níquel	0,5 H₂O + 1H₂SO₄ + 1HNO₃ + 1HF
Cobalto	1 H₂O + 1 ácido acético glacial + 4HCl + 1HNO₃
Ferro	HCl Concentrado
Zircônio	5 HNO₃ + 0,5 HF + 5H₂O

Após a decapagem, os elementos sofreram um banho de acetona em ultra-som para a eliminação de gorduras da superfície dos elementos. O getter de titânio também passou pelo banho de acetona em ultra-som. Os elementos não foram manipulados com as mãos até a fusão. Dentre os elementos que foram utilizados o Ti tem 99,99% de pureza, o Co 99,5% de pureza, com teor nominal de níquel de 0,5%, Cu com pureza de 99,999% e Ni com 99,95% de pureza, Zr com pureza 99,5% e Fe com 99,995% de pureza.

3.3 Fusão da liga

Ambas as ligas foram obtidas por fusão dos elementos no forno a arco voltaico Arc Melter, Hechingen D72329 (figura 3.2). A câmara do forno, que possui em seu interior um eletrodo de tungstênio e molde de cobre, entre os quais se formou o arco que possibilitou a fusão, foi evacuada e na seqüência preenchida com argônio ultra-puro (99,999%) e ainda a houve utilização de getters de titânio, que são ávidos por oxigênio, tudo com o intuito de melhorar as condições para uma futura amorfização.

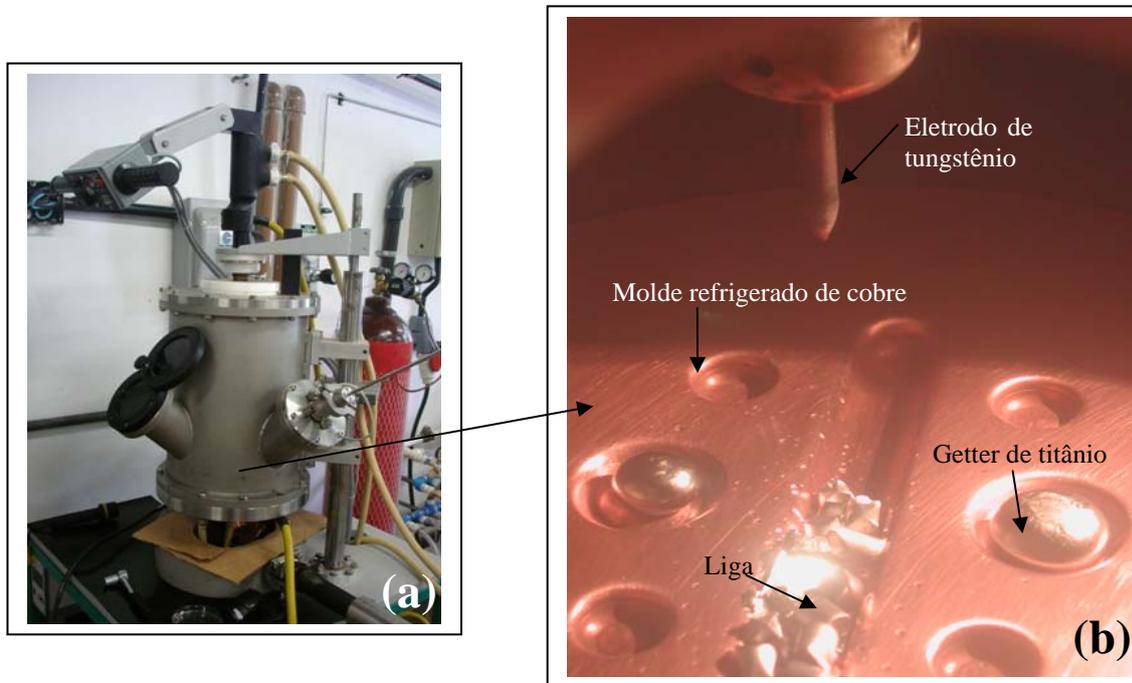


Figura 3.2 Forno a arco (a) visão externa (b) visão interna

3.4 Produção das fitas – melting-spinning

O equipamento utilizado para a confecção de fitas foi o Johanna-Otto GmbH da Alemanha e está disponível no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMa/UFSCar (figura 3.3). A fita foi obtida por solidificação rápida do metal líquido ao entrar em contato com uma roda de cobre em rotação, propiciando a espessura de algumas dezenas de microns. O equipamento possui sistema de vácuo mecânico e turbo molecular e atmosfera controlada, aquecimento indutivo, rotação da roda de cobre de até 6000 rpm e controle da temperatura do metal fundido por pirometria ótica.

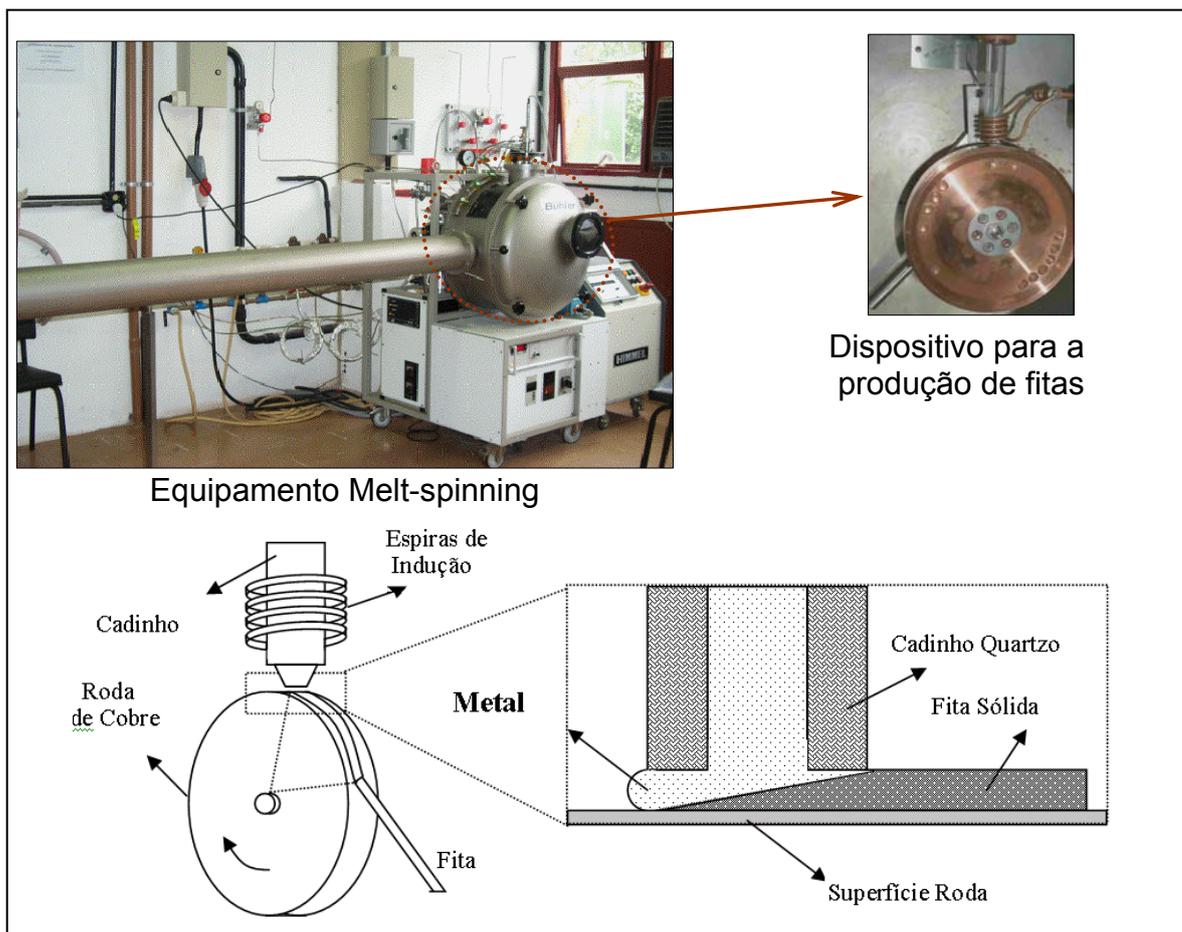


Figura 3.3 Ilustração esquemática do processo de produção de fitas amorfas através de melt-spinning.

3.5 Coquilhamento por sucção – Discovery Plasma

Foram produzidos corpos de prova em forma de cunha e em forma cilíndrica por sucção no equipamento Discovery Plasma All Metal da EDG Equipamentos (figura 3.4). A fusão nesse equipamento é por plasma e possui vácuo, atmosfera controlada e um sistema empurra-puxa (push-pull) onde o molde é submetido a uma pressão na parte superior e vácuo na parte inferior, o que resulta em fundição de alta qualidade, preenchimento total da cavidade do molde e total segurança. A atmosfera é controlada por argônio 99,99% de pureza. Outra vantagem deste equipamento é que o seu processo consiste no processo *skull* de fundição, onde o metal é fundido sobre uma fina camada dele

mesmo. Logo, após a fusão do metal, apenas o interior da pastilha é injetado no molde de revestimento, e uma “casca” remanescente, que corresponde à parte externa da pastilha, permanece no cadinho, evitando assim, mais um fator de contaminação do metal, o que contribui para a qualidade do produto final (figura 3.5).

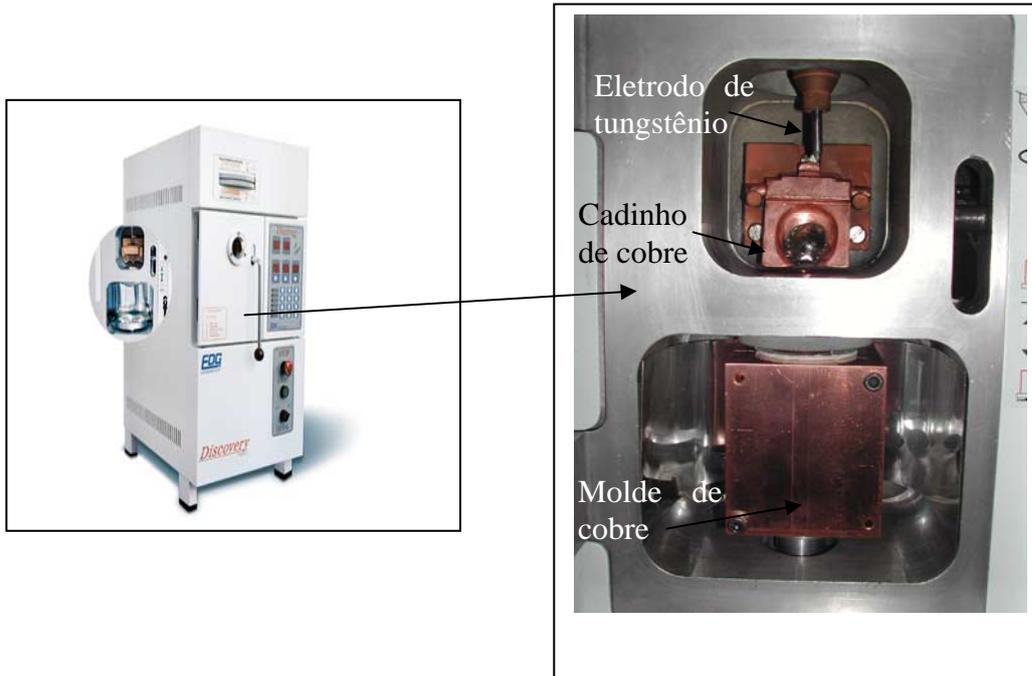


Figura 3.4 Equipamento Discovery Plasma.

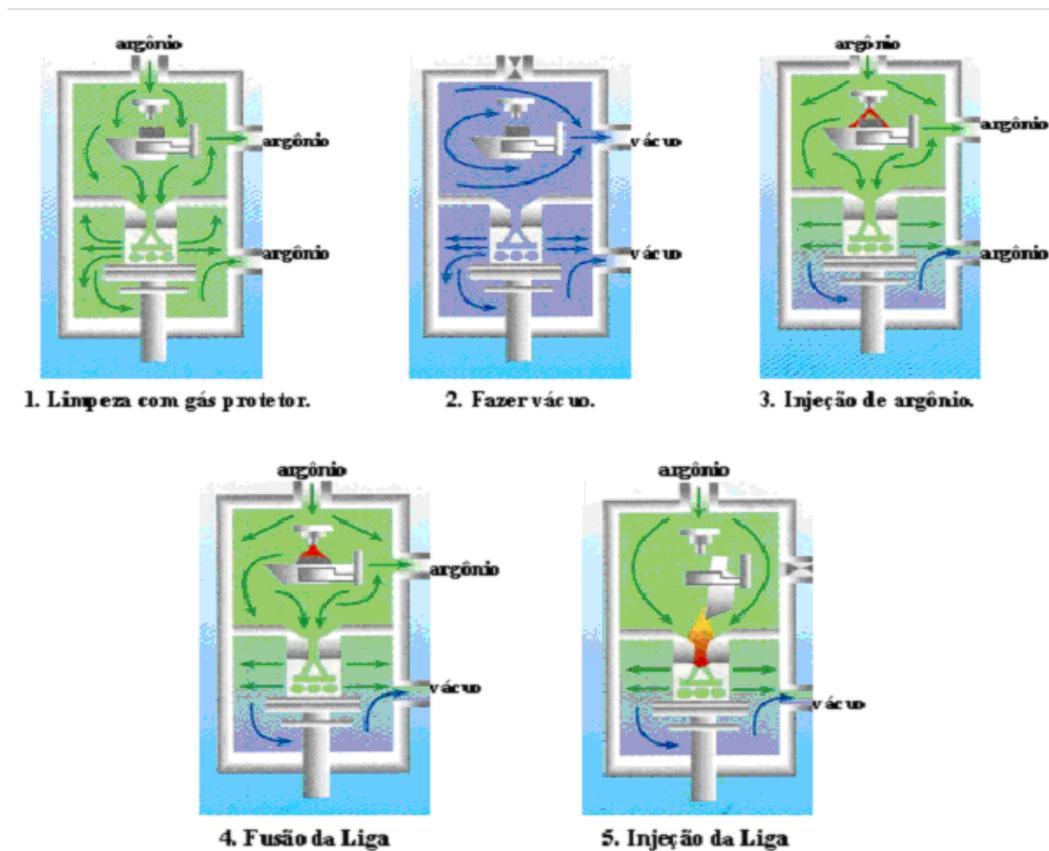


Figura 3.5 Esquema de funcionamento das máquinas que utilizam o processo Plasma-Skull para a fundição de metais ou ligas metálicas.

3.6 Coquilhamento em centrífuga

Foram produzidos corpos de provas na centrífuga, que consiste de um cadinho, onde a fusão ocorreu por indução, acoplado a um molde de cobre, e assim por força centrífuga, o metal líquido preenche o molde de cobre, para que se consiga o coquilhamento. O equipamento utilizado foi o Titancast-700-VAC da Linn High Therm GMBH (figura 3.6). As vantagens do processo consistem em operação rápida, economizando tempo, fácil operação, operação com segurança e boa homogeneidade do fundido.

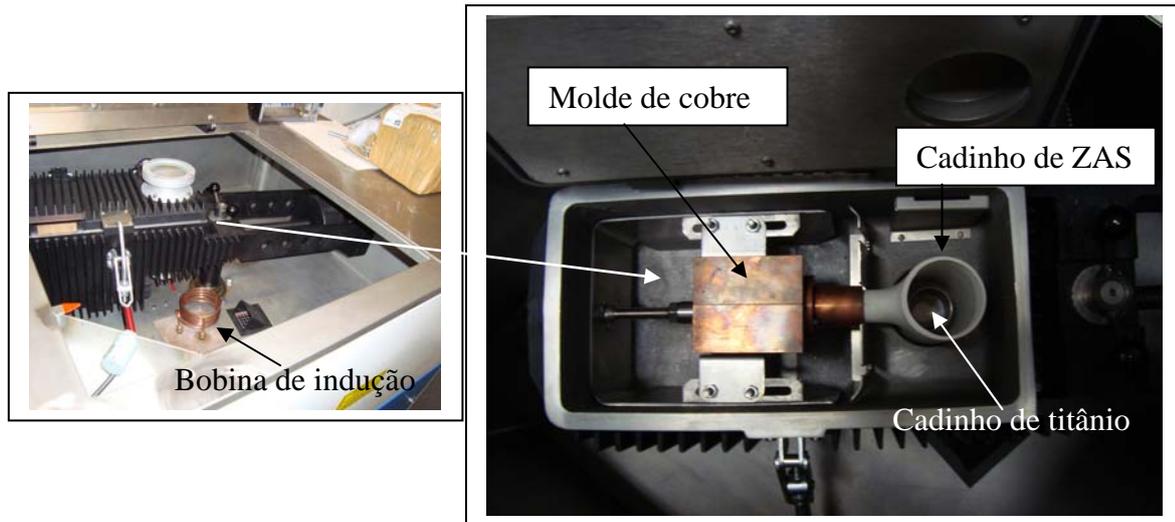


Figura 3.6 Equipamento de fusão por centrifugação Titancast-700-VAC da Linn high therm GMHB.

3.6.1 Seleção de cadinho para a fusão por indução no processo de fundição por centrifugação

O equipamento de fusão por centrifugação necessita de um cadinho cerâmico de ZAS (zircônia, alumina, sílica), para a proteção da estrutura de vidro que se localiza entre a bobina de indução e a câmara de fusão. O cadinho de ZAS, porém, é inadequado para a fusão de titânio, logo é necessário a utilização de outro cadinho interno ao cadinho de ZAS para a fusão das ligas a base de titânio.

Durante a fase de seleção foram utilizados os cadinhos de mulita recoberto com Ítria (Y_2O_3) [72], nióbio, quartzo recoberto com nitreto de boro (BN) e titânio puro grau 2.

Os cadinhos, com exceção do de titânio puro, se mostraram inadequados para a fusão das ligas; em todos os outros três casos as ligas oxidaram em contato com o cadinho, aumentando a viscosidade da liga quando líquida e impossibilitando que a mesma preenchesse o molde de cobre, as condições que os cadinhos ficaram após a fusão podem ser evidenciadas na figura 3.7. O único cadinho que possibilitou a fusão e conseqüente transporte

do metal para o molde foi o cacinho de titânio puro. É interessante salientar que o cacinho de titânio serviu também como um “getter”, absorvendo parte do oxigênio ainda contido na câmara.

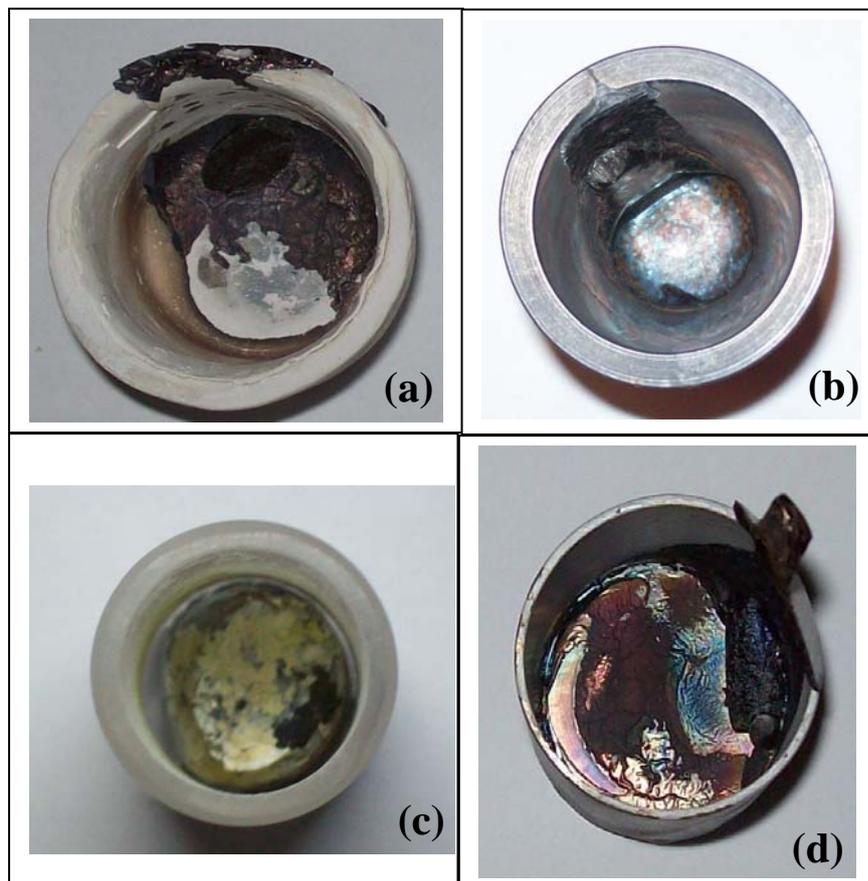


Figura 3.7 Aspecto dos cacinhos depois das fusões. (a) cacinho de mulita com revestimento de ítria (b) cacinho de nióbio (c) cacinho de quartzo com revestimento de BN (d) cacinho de titânio puro.

3.7 Caracterização

3.7.1 Microscopia eletrônica por varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresenta excelente profundidade de foco, o que permite a análise de superfícies regulares e irregulares. Como o princípio da técnica envolve a interação entre um feixe de elétrons e a amostra, a energia gerada dessa interação pode ser detectada no microscópio e usada para identificar e quantificar os elementos presentes. No presente trabalho a técnica permitiu a distinção visual de morfologias cristalinas e amorfas. No presente trabalho foram utilizados os microscópios da marca PHILIPS, modelo XL-30 TMP e o modelo XL-30 FEG. Primeiramente realizou-se a caracterização microestrutural das amostras através de microscopia eletrônica de varredura, entretanto para a maioria das amostras esta técnica se mostrou insuficiente para espessuras na faixa de 1 mm ou menos, logo a caracterização das regiões das amostras com essa espessura seguiu-se através microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

3.7.2 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

O microscópio eletrônico de transmissão permite obter imagens com resolução de até 0,2 nm e possui uma excelente ferramenta para caracterização de amostras cristalinas que é a difração de elétrons. No presente trabalho foi utilizado o microscópio eletrônico de Transmissão TECNAI F20 da Philips.

3.7.3 Difração por raios-X(DRX)

A técnica aplicada nas fitas e corpos de prova em cunha e cilindro escalonado permitiu notar a presença de picos de fases cristalinas ou a ausência dos mesmos. Para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ foi utilizado o equipamento

Siemens D5005 empregando radiação de $\text{Cu K}\alpha$ e para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ foi utilizado o equipamento Rigaku Geigerflex com monocromador de grafite curva empregando radiação de $\text{Cu-K}\alpha$.

Para a caracterização por difração em raios-X as amostras em cunha e cilindro escalonado foram seccionadas conforme indicado na figura 3.8, as amostras em cunha foram seccionadas em secções ao longo do comprimento variando conforme a sanidade da amostra em espessuras máximas de aproximadamente 2 mm. As amostras em formato de cilindro escalonado foram seccionadas nos diâmetros de 1 e 2 mm.

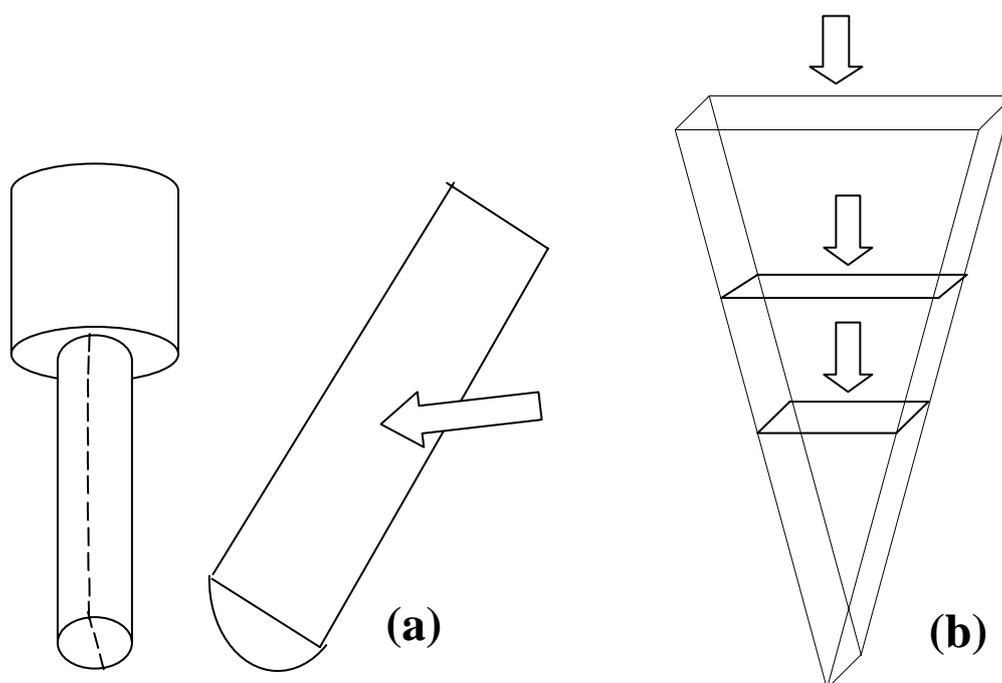


Figura 3.8 Cortes realizados nos cilindros escalonados (a) e nas cunhas (b). As setas estão indicando a seção onde foram realizadas as difrações de raios-X.

3.7.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta técnica de análise térmica registra mudanças de entalpia, de calor exotérmico e endotérmico causadas por alterações químicas, estruturais ou por transformações de fase em uma substância em função da temperatura. O equipamento que foi usado é da marca Netzsch, modelo DSC 404. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com fluxo de argônio de alta pureza (99,999%) e utilizando-se como recipiente cadinhos de alumina. Essa técnica permitiu a obtenção de dados térmicos importantes como T_g e T_x e T_m .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das fitas

O aspecto externo dos lingotes obtidos em forno a arco é mostrado na figura 4.1. Observa-se pelo brilho superficial dos lingotes que tanto a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ quanto a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ não apresentam indícios de oxidação durante o processo de elaboração das mesmas.



Figura 4.1 Lingotes das ligas $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ e $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.

Na figura 4.2 podemos visualizar o aspecto externo das fitas obtidas pelo processo de melt-spinning, as dimensões das fitas para as ligas $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ e $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ foram 30 μm e 20 μm de espessura e 1,04mm e 1,38mm de largura respectivamente. Ambas as fitas apresentaram um comprimento de vários metros contínuos. No teste de dobramento em 180° ambas as fitas resistiram sem fratura, característica essa associada à formação de estrutura amorfa.



Figura 4.2 Aspecto visual externo das fitas produzidas por melt-spinning (a) $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (b) $\text{Ti}_{34}\text{Ni}_8\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{22}$.

A Figura 4.3 mostra os difratogramas das fitas produzidas por melt-spinning. Observa-se na Figura 17 que os difratogramas são típicos de estrutura amorfa, contendo uma banda de difração em lugar de picos de fase cristalina.

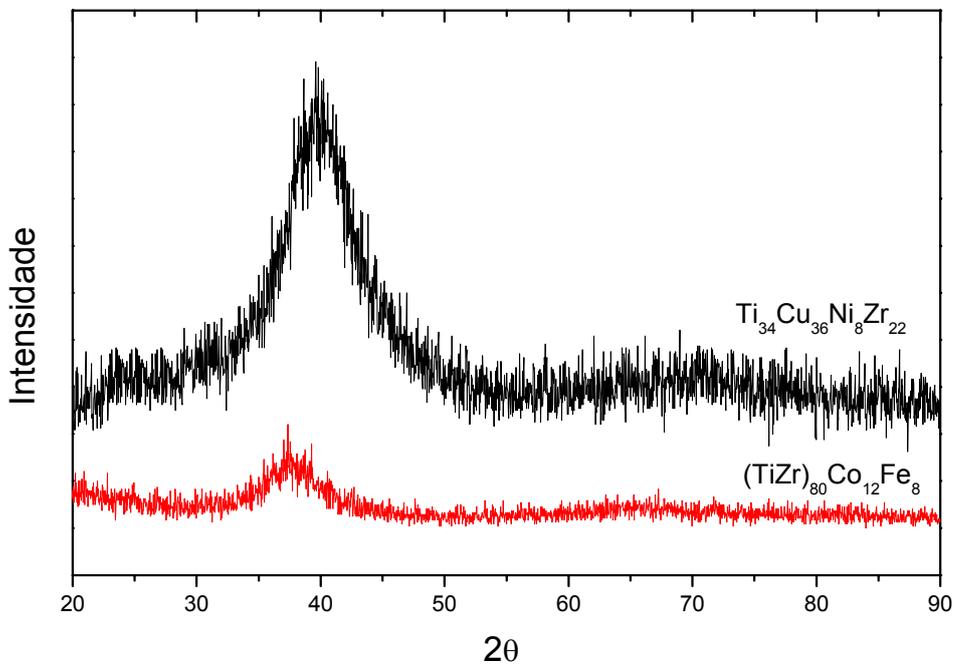


Figura 4.3 Difratograma das fitas produzidas por melt-spinning.

A Figura 4.4 mostra os termogramas das fitas das composições estudadas. As setas indicam a posição da temperatura de transição vítrea (T_g), e da temperatura de cristalização (T_x).

Ao analisar os termogramas das fitas, observou-se que para ambas as composições a presença de uma transição vítrea distinta, seguida por uma região de líquido super-resfriado e, então, cristalização. Esses valores são apresentados na Tabela 4.1.

O valor de T_g para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ é estimado, pois o termograma não está muito claro, dando a impressão de que esta liga talvez não possua T_g . O termograma da figura 4.4 não é da fita original e sim da fita tratada termicamente a 400°C por 30 minutos, de forma a eliminar o fenômeno de relaxação estrutural presente em torno de 400°C (figura 4.5), que estaria se sobrepondo a T_g . Em seguida, foi realizado um DRX da fita. O difratograma resultante apresenta características de amorfo, porém, com alguma indicação de fase cristalina, o que leva a crer no início da cristalização já nesta temperatura (figura 4.6).

Nota-se que a fita $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ possui um valor de ΔT_x menor que a fita $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$. Inoue (13) observou que a tendência a formação de amorfo aumenta com o aumento de ΔT_x , sendo assim, a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ possui maior probabilidade de obtenção de amostras amorfas.

A T_g da liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ está próxima à T_g da liga $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_8\text{Cu}_9\text{Be}_{18}$ (348°C) reportado por Kim e colaboradores [48]. Porém, o ΔT_x da liga com Be é inferior ao da liga sem Be, o que indica que a liga estudada neste trabalho possui melhor tendência à formação de amorfo e uma maior faixa de temperatura para trabalho.

Os valores de T_{rg} indicam que tanto a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (0,63) quanto a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ (0,56) tem alta TFA, mas nesse caso o melhor resultado é apresentado pela liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$. Entretanto é fato que altos valores tanto de T_{rg} quanto de ΔT_x , devem ser levados em conta para qualificar a TFA de uma liga. Tal interpretação qualificaria ambas as ligas $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22} : \Delta T_x = 67\text{K}$ e $T_{rg}=0,56$ e $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8 : \Delta T_x = 47\text{K}$, $T_{rg}=0,63$ como com alta TFA. No entanto, a determinação de T_g para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ não pode ser

garantida e esse resultado deve ser visto com reservas, pois a mesma apresentou um forte fenômeno de relaxação e só foi possível a “determinação” de T_g após o tratamento térmico na fita. Muito provavelmente este valor está incorreto, pois uma T_{rg} de 0,63 está entre os melhores resultados obtidos para ligas amorfas de grande volume e esta liga, como será visto adiante, apresentou apenas uma capacidade de formação de fase amorfa marginal.

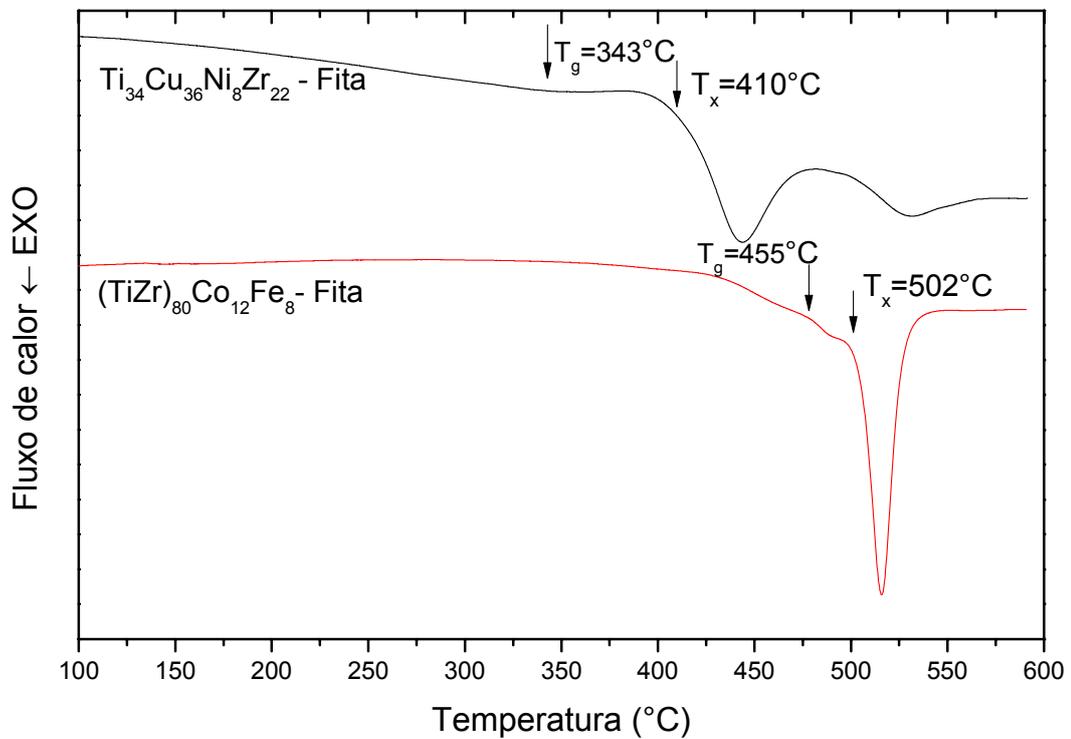


Figura 4.4 Termogramas das fitas $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$.

Tabela 4.1 Dados obtidos dos termogramas das duas fitas solidificadas rapidamente, T_g , T_x , ΔT_x , T_m e T_{rg}

Composição	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT_x (°C)	T_m (°C)	T_{rg}
$Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	343	410	67	817	0,56
$(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	455(?)	502	47	870	0,63

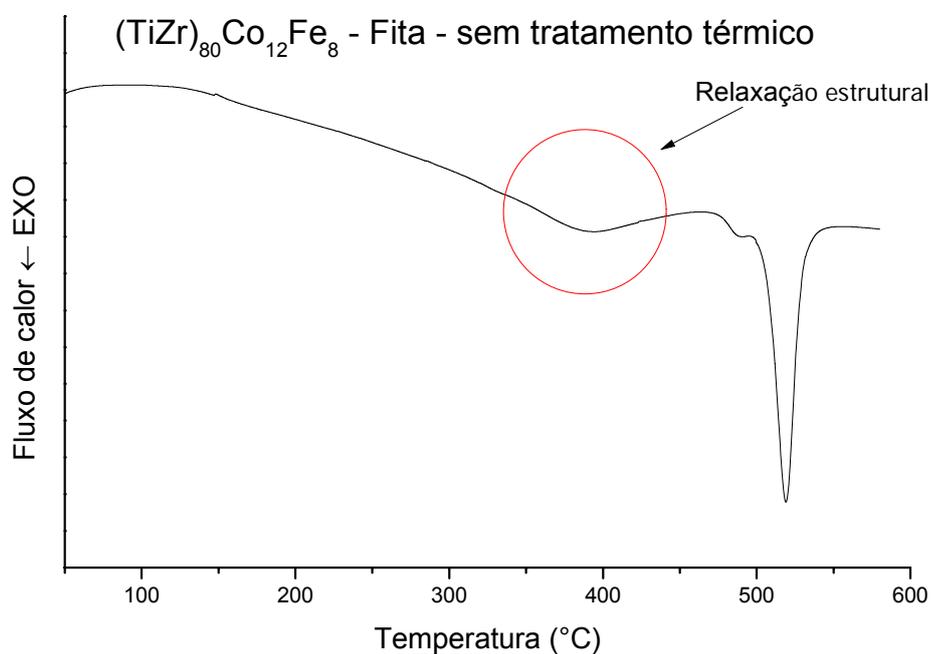


Figura 4.5 Termogramas da fita da liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ original, sem tratamento térmico.

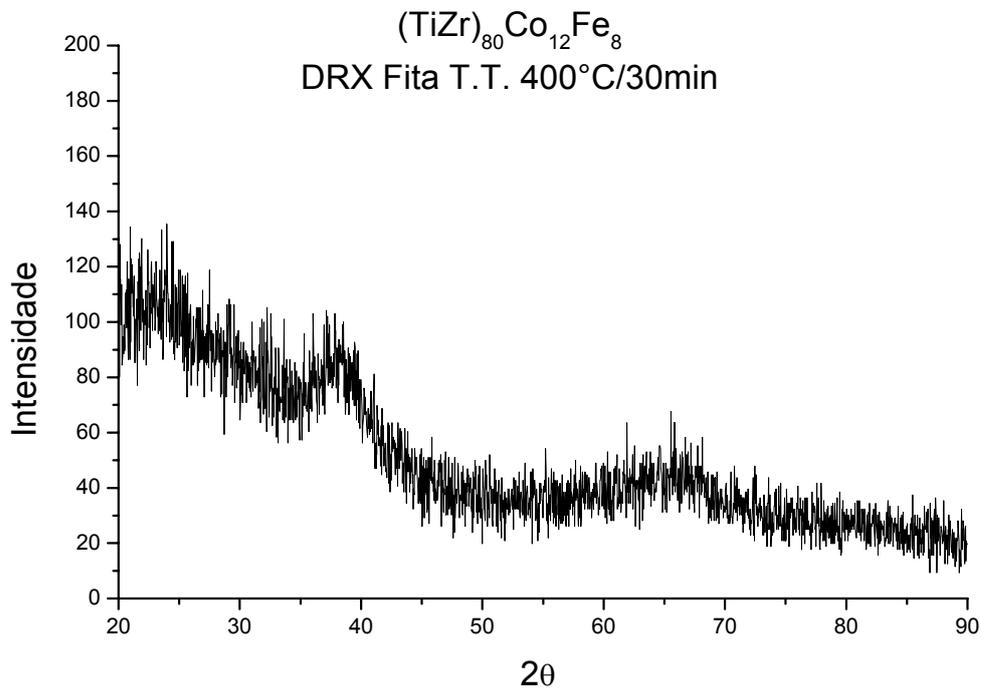


Figura 4.6 Difratoograma da fita da liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ tratada termicamente.

A figura 4.7 apresenta imagens obtidas por MEV, onde se observa a aparência extremamente lisa das faces das fitas que não estavam em contato com a roda de cobre, sugerindo ausência de cristalinidade. A fita totalmente amorfa se caracteriza por uma superfície extremamente lisa e com brilho intenso característico, características essas, encontradas em ambas as fitas nas diferentes composições aqui estudadas.

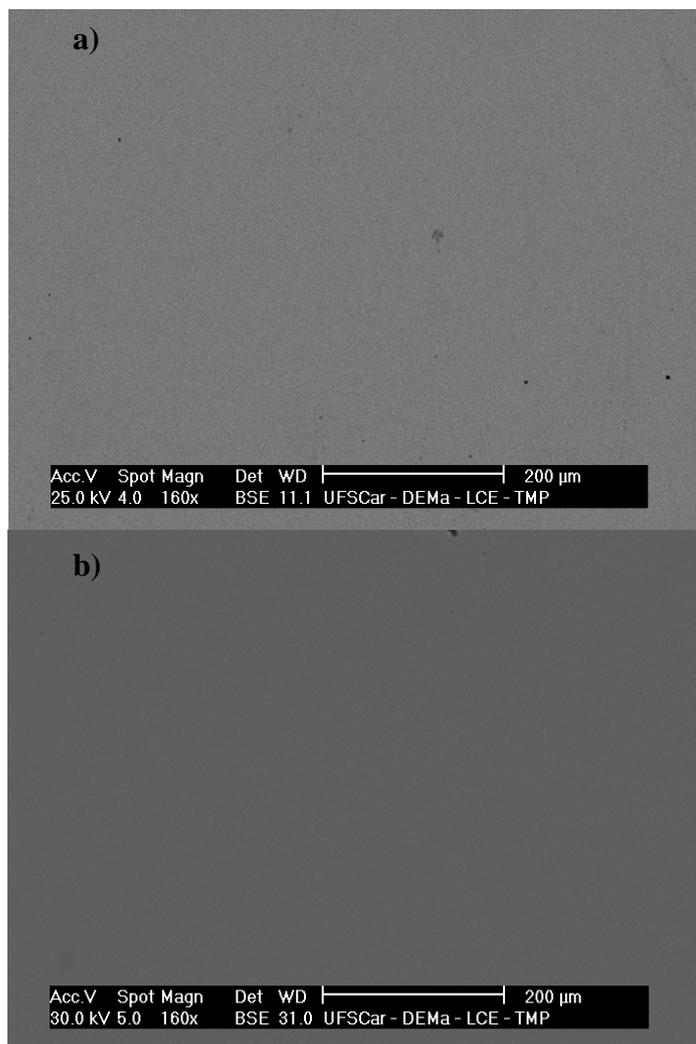


Figura 4.7 Micrografia das fitas a) $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ e b) $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

4.2 Caracterizações das amostras de grande volume obtidas por coquilhamento

Foram produzidas amostras coquilhadas através de fundição por sucção e fundição por centrifugação. Com a intenção de analisar também o efeito da geometria foram confeccionadas amostras em cunha e no formato de cilindro escalonado. Na figura 4.8 é possível ver o aspecto geral das amostras obtidas em cunha e cilindro escalonado.

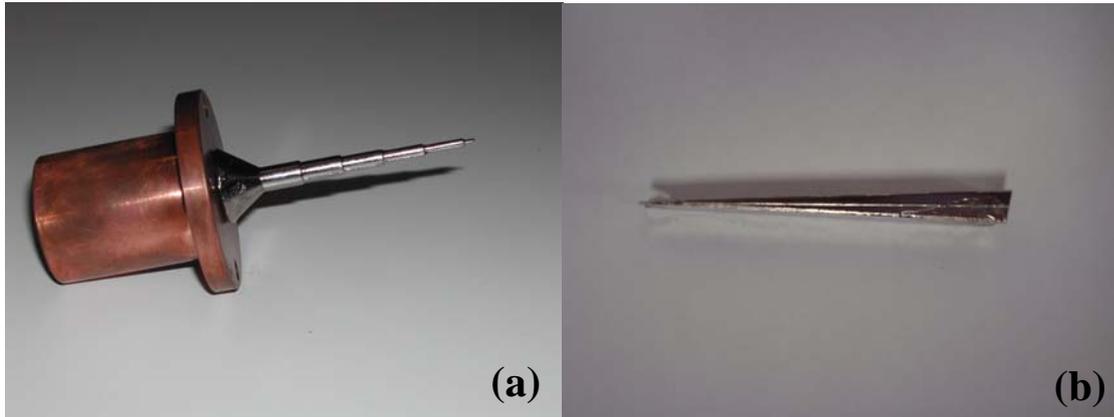


Figura 4.8 (a) Aspecto geral das amostras em cilindro escalonado e (b) cunha.

4.2.1 Fundição por centrifugação

No texto a seguir serão apresentados os resultados obtidos para o processo de fundição por centrifugação, onde as amostras em cilindro escalonado e em cunha serão designadas por amostra-centrífuga-escalonado e amostra-centrífuga-cunha respectivamente.

Na figura 4.9, é apresentado o difratograma para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_2$ produzida por centrifugação em forma de cilindro escalonado. O difratograma apresenta picos correspondentes a fases cristalinas tanto para o diâmetro de 1 mm quanto para o diâmetro de 2 mm.

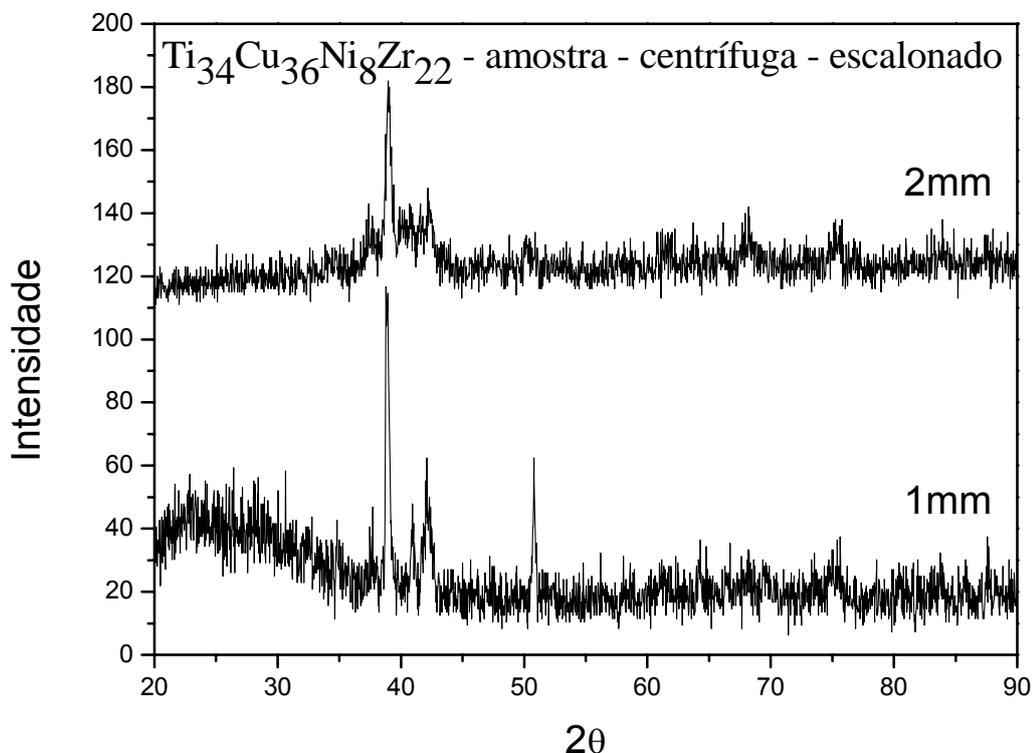


Figura 4.9 Difratoograma de raios-X para os diâmetros seccionados da amostra centrífuga-escalonado para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.

Na figura 4.10 é possível observar o termograma da liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ para as secções da amostra-centrífuga-escalonado. O termograma indica a presença de reações exotérmicas de cristalização em dois estágio para o diâmetro de 1 mm, entretanto de pequena intensidade, representando pequena quantidade de fase amorfa, já para o diâmetro de 2 mm é possível identificar apenas uma reação exotérmica e com menor intensidade o que indica uma quantidade ainda menor de fase amorfa, isso é condizente com a menor taxa de resfriamento para espessuras maiores. Em ambos os diâmetros não foi possível observar a presença de T_g .

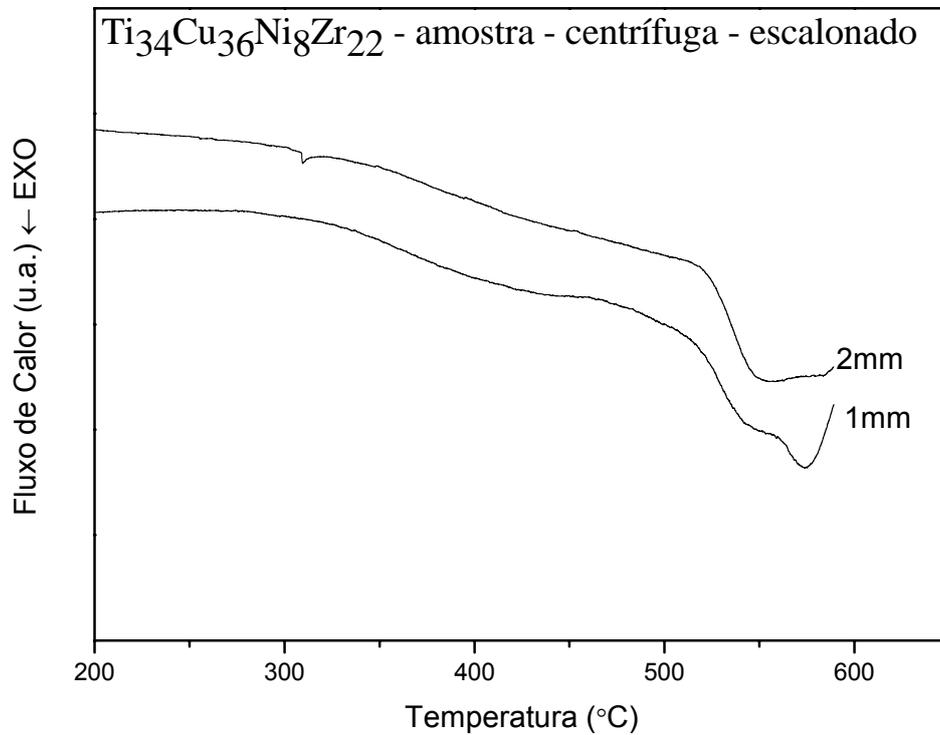


Figura 4.10 Termograma das secções da amostra-centrífuga-escalonado para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.

Na figura 4.11 podemos observar a micrografia da amostra-centrífuga-escalonado obtida por MEV para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ na secção com 1 mm de diâmetro.

Na micrografia é possível ver claramente a presença de uma fase cristalina, regiões escuras com morfologia alongada, imersas em uma matriz amorfa, ainda identifica-se a presença de segregações com alta concentração de titânio, que podem ser identificadas na micrografia como pequenos pontos pretos.

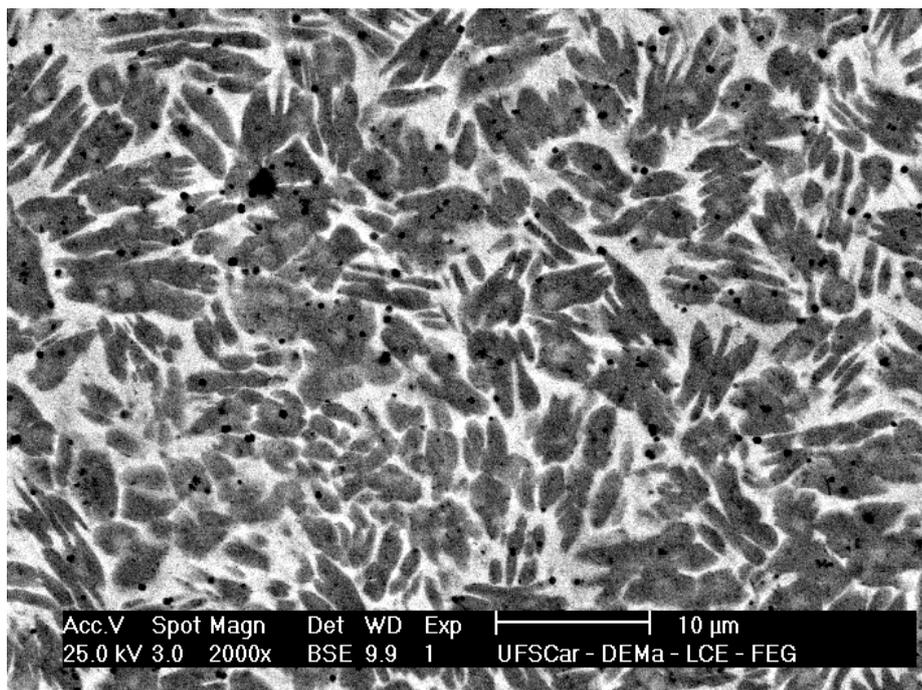


Figura 4.11 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-centrífuga-escalonado (1 mm) para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$.

De forma a melhor visualizar a presença da fase amorfa na matriz foi utilizada a análise por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para a amostra-centrífuga-escalonado no diâmetro de 1 mm (figura 4.12). Na figura observa-se na imagem de alta resolução (figura 4.12-a) que não há qualquer ordenamento nessa região, o que é consistente com a transformada rápida de Fourier (figura 4.12-b), onde se vê o halo característico de estrutura amorfa. A presença de regiões nanocristalinas para a mesma amostra pode ser evidenciada na figura 4.13, onde na imagem de alta resolução (figura 4.13-a) observam-se algumas linhas paralelas ordenadas (nanocristais) e confirmadas pela transformada rápida de Fourier (TRF) na figura 4.13-b.

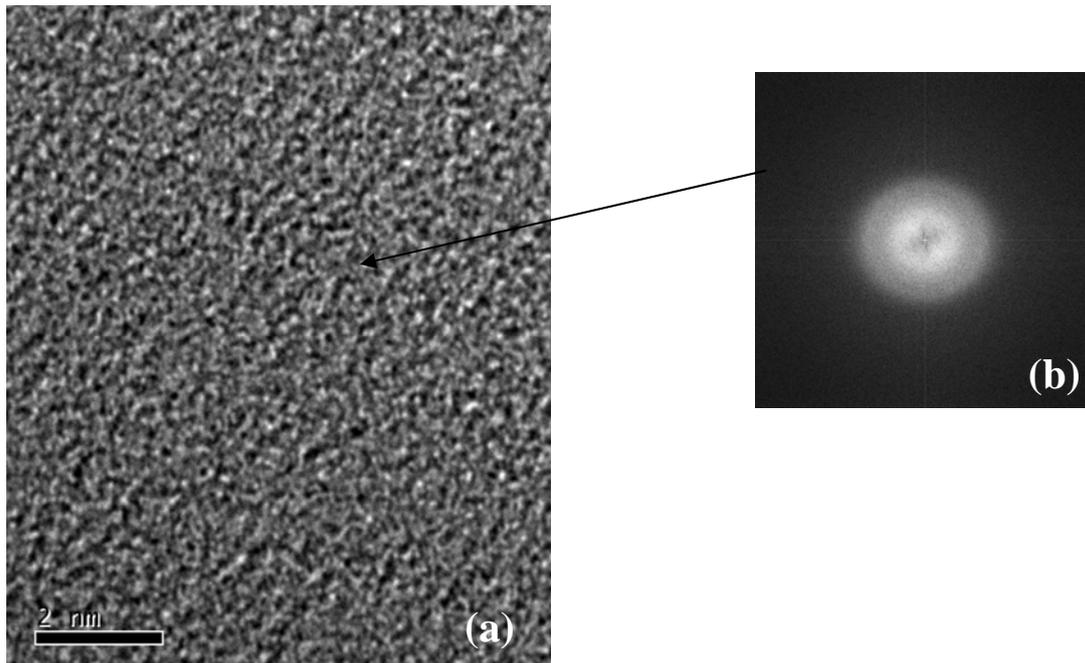


Figura 4.12 (a) Imagem de alta de resolução e (b) Transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrífuga-escalonado (1mm) para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ (região amorfa) .

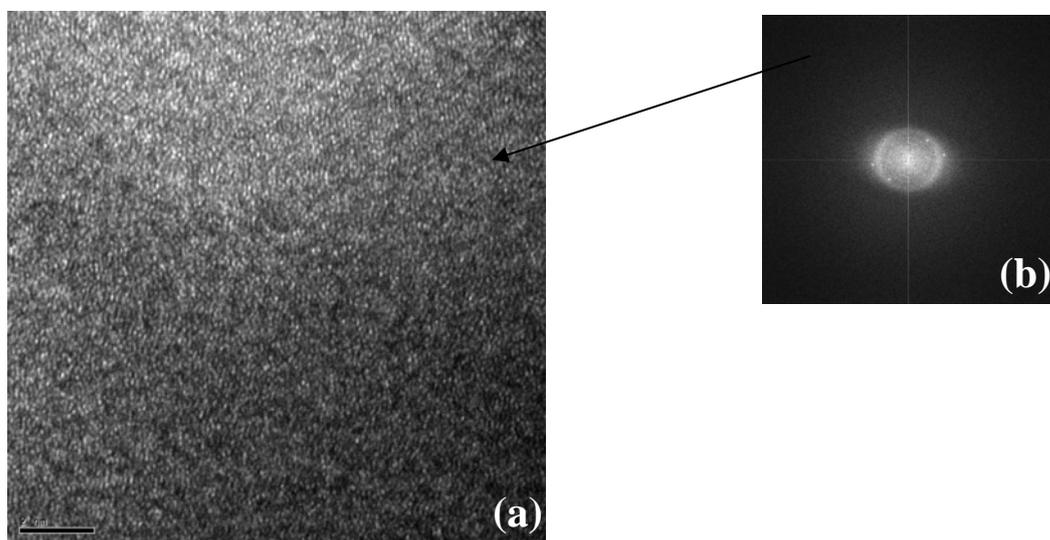


Figura 4.13 (a) Imagem de alta de resolução e (b) Transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrífuga-escalonado (1 mm) para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ (região cristalina).

Na figura 4.14 a seguir é apresentado o difratograma da amostra-centrífuga-cunha para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$, o difratograma mostra a presença de picos de fases cristalinas que começam com baixa intensidade para 540 μm e gradualmente a intensidade dos picos aumenta até 2100 μm , o que é condizente com a diminuição da taxa de resfriamento conforme é aumentada a espessura da cunha, logo há um decréscimo de fase amorfa da espessura de 540 μm até a espessura de 2100 μm .

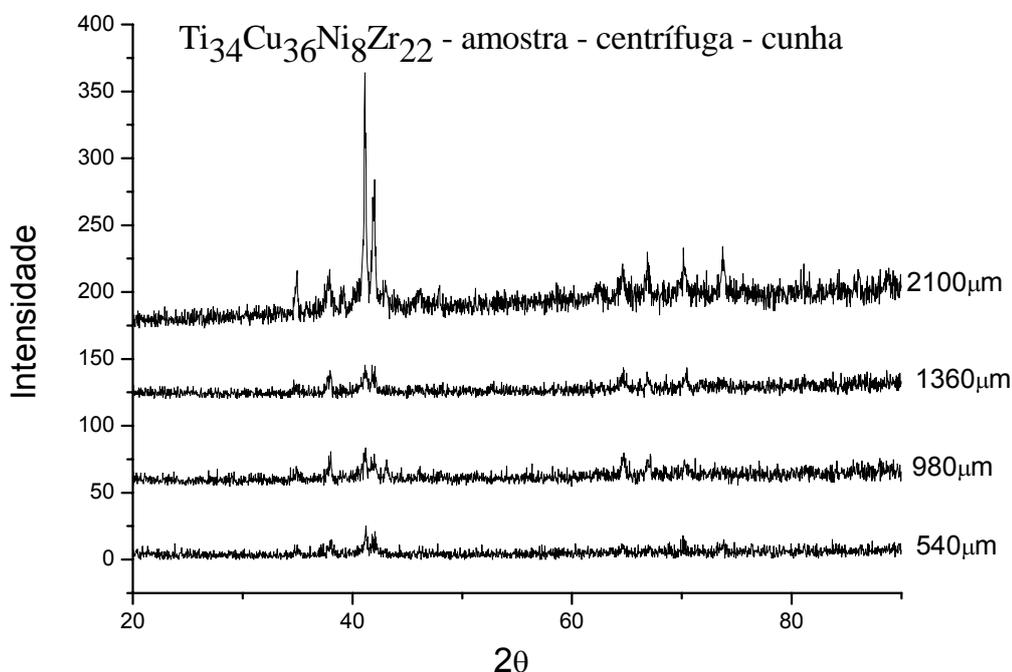


Figura 4.14 Difratograma de raios-X das secções da amostra-centrífuga-cunha para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$.

No termograma da figura 4.15, para a amostra-centrífuga-cunha da liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$, é possível identificar um pico exotérmico de cristalização em torno de $550^\circ C$, esse pico perde gradualmente a intensidade com o aumento da espessura das amostras de 540 μm para 2100 μm , o que reflete a diminuição gradual de fase amorfa da amostra com o aumento da espessura. É

possível também observar um fenômeno de relaxação estrutural em torno de 420°C.

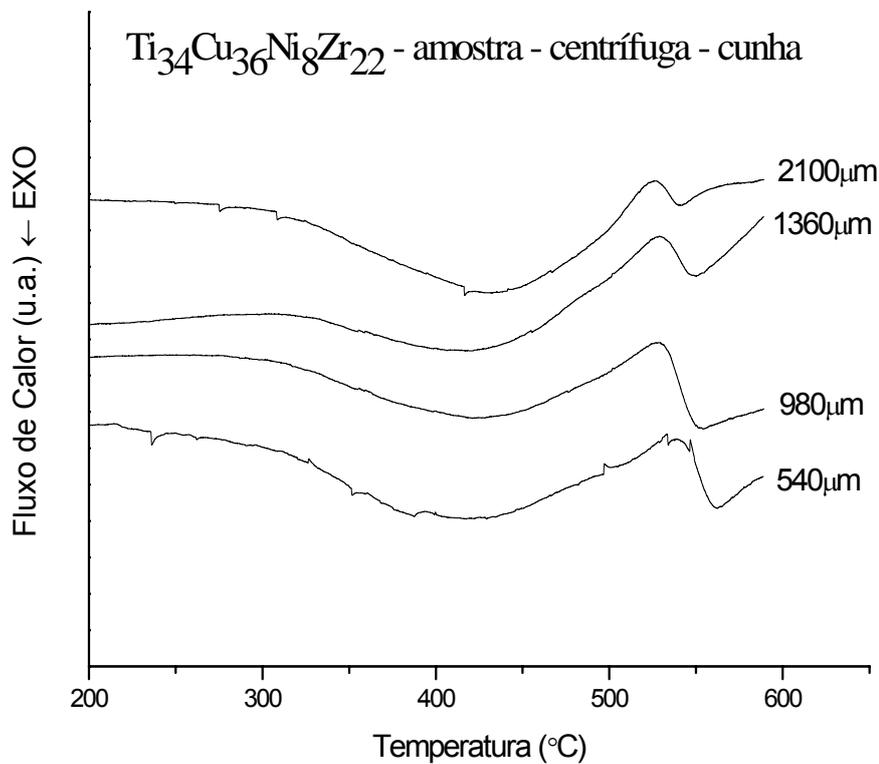


Figura 4.15 Termograma das secções da amostra-centrífuga-cunha para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.

As análises por microscopia eletrônica de varredura das regiões com espessuras maiores que 2000 μm da amostra-centrífuga-cunha se mostraram predominantemente cristalinas (figura 4.16); as regiões menos espessas da amostra-centrífuga-cunha não foram passíveis de interpretação, dessa maneira optou-se pela análise por MET (figura 4.17). Pela imagem de alta resolução (figura 4.17-a) podemos reconhecer uma área com presença total de fase amorfa, sem qualquer ordenação significativa, o que entra em concordância com a respectiva transformada rápida de Fourier (figura 4.17-b), característica de estrutura amorfa, o que permite concluir que apesar das fases cristalinas acusadas nos difratogramas, tem-se a presença de fase amorfa nas regiões menos espessas da cunha. Além dos difratogramas, a presença de

nanocristais é confirmada pela imagem de alta resolução (linhas paralelas ordenadas) e respectiva TRF, realizadas em região adjacente (figura 4.18).

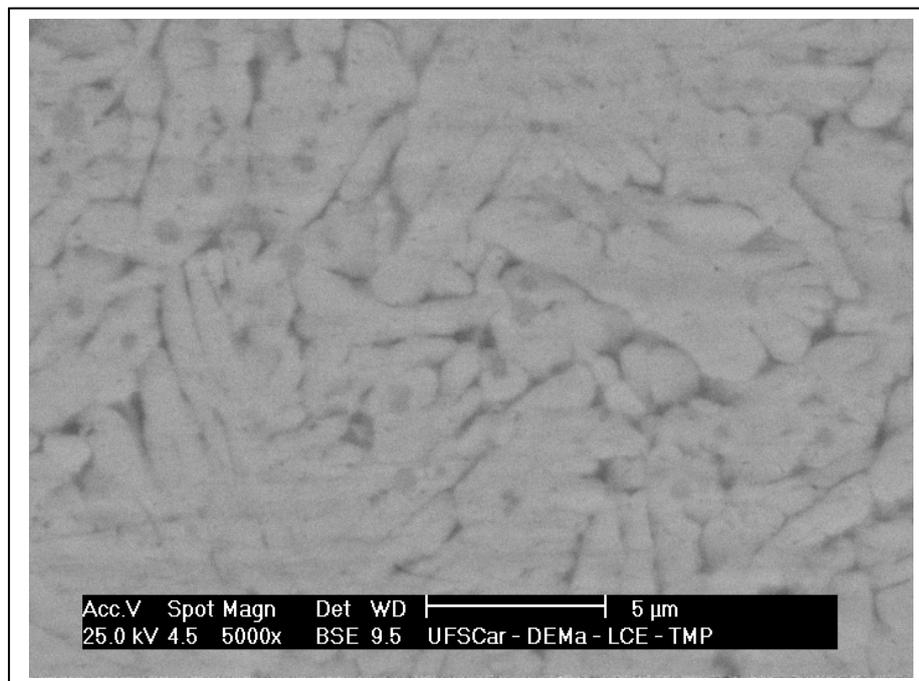


Figura 4.16 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-centrífuga-cunha (2000 μm) para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$.

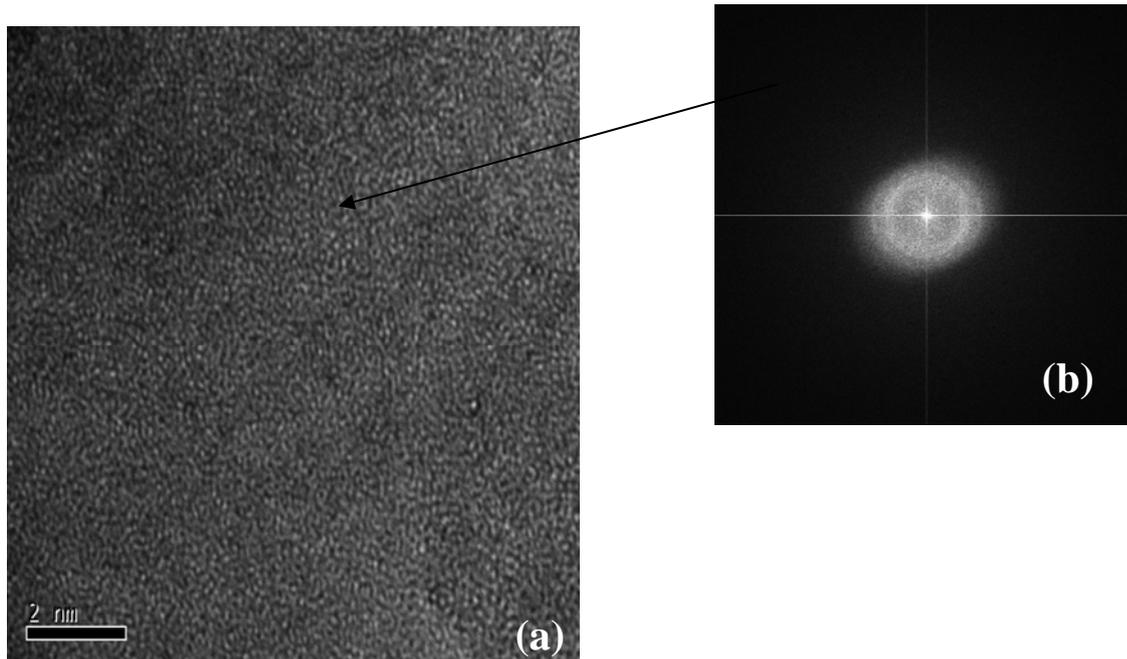


Figura 4.17 a) Imagem de alta de resolução e (b) padrão de difração de área selecionada obtidos por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrífuga-cunha (540 μm) para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ (região amorfa).

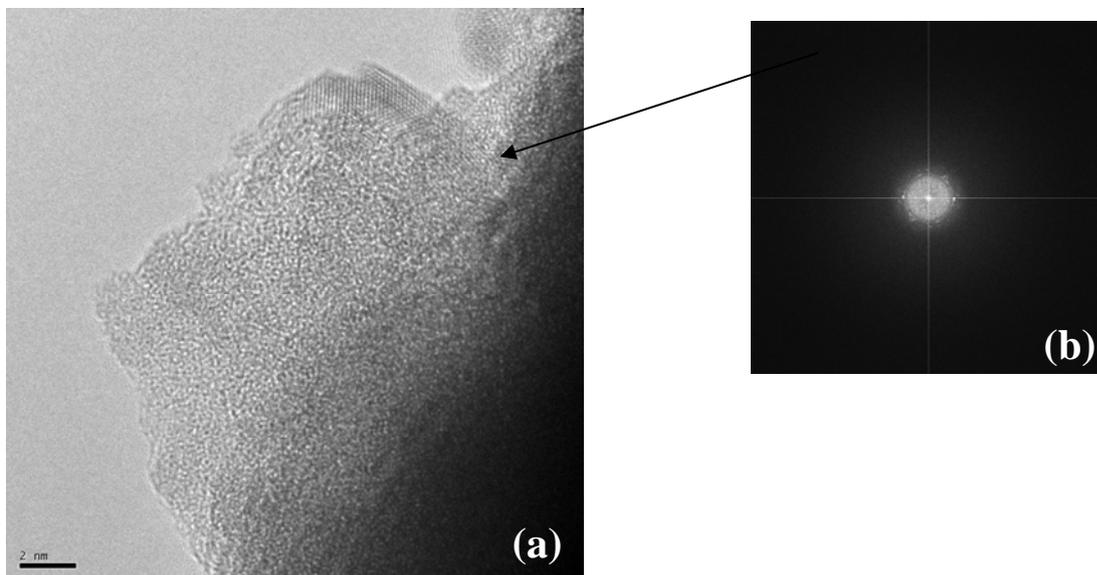


Figura 4.18 a) Imagem de alta de resolução e (b) Transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrífuga-cunha (540 μm) para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ (região cristalina).

Na figura 4.19 a seguir tem-se o difratograma da amostra-centrífuga-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ realizado para 1 e 2 mm de diâmetro. Para 1 mm de diâmetro observa-se somente a presença de um pico significativo, enquanto que para o diâmetro de 2 mm observamos 4 picos significativos. Esses resultados concordam com o esperado já que para diâmetros maiores temos uma queda na taxa de resfriamento, conseqüentemente a quantidade de fase amorfa em 1 mm de diâmetro é maior em comparação ao diâmetro de 2 mm.

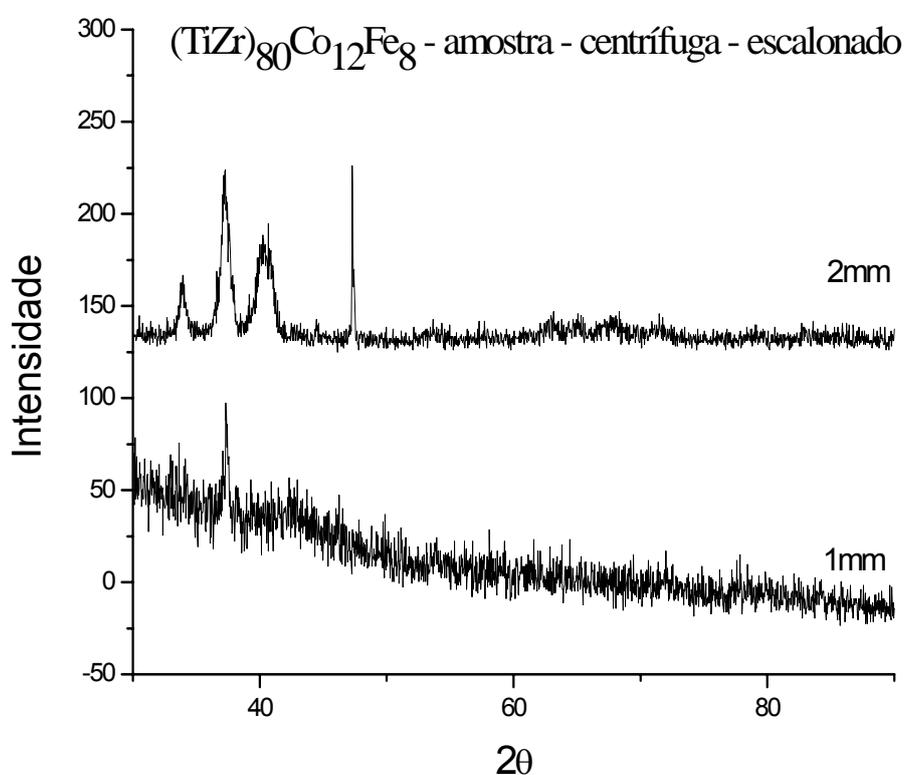


Figura 4.19 Difratograma de raios-X das secções da amostra-centrífuga-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

No termograma da figura 4.20, que corresponde a amostra-centrífuga-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$, pode-se observar na curva as reações exotérmicas de cristalização acontecendo em dois estágios para o diâmetro de 1 mm, o primeiro estágio em torno 480°C e o segundo em torno de 550°C , já para o diâmetro de 2 mm pode-se verificar a reação de cristalização exotérmica

em somente um estágio, o que novamente permite concluir que a quantidade de fase amorfa para 1 mm de diâmetro é maior quando comparado ao diâmetro de 2 mm.

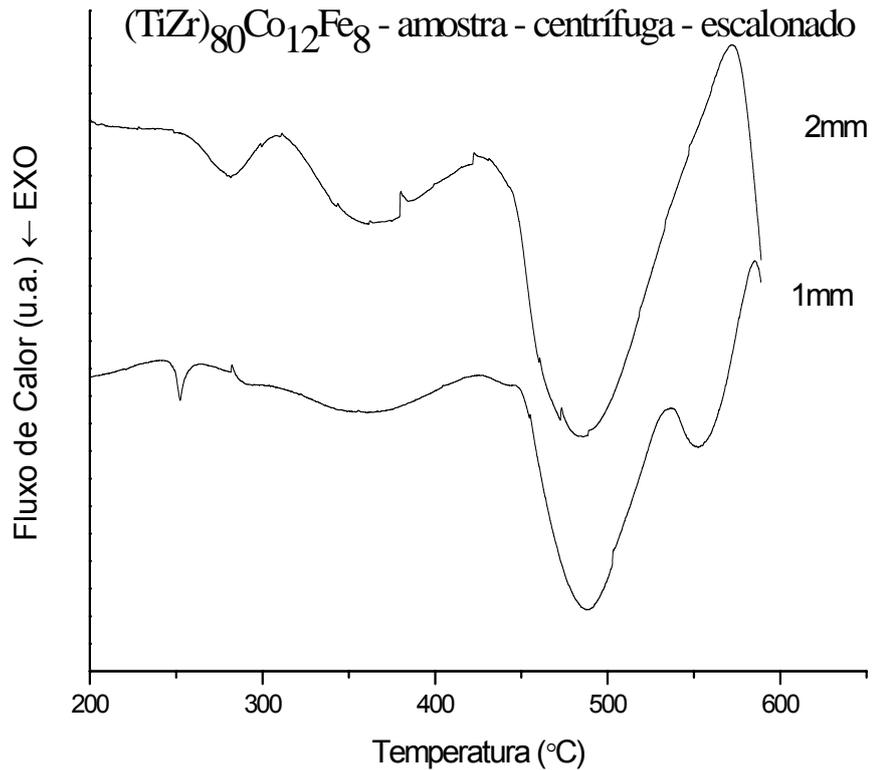


Figura 4.20 Termograma das secções da amostra-centrífuga-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

A seguir, na figura 4.21, é possível visualizar a micrografia eletrônica de varredura para a amostra-centrífuga-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$, na micrografia é possível verificar uma matriz amorfa com uma grande quantidade fase cristalina imersa na mesma.

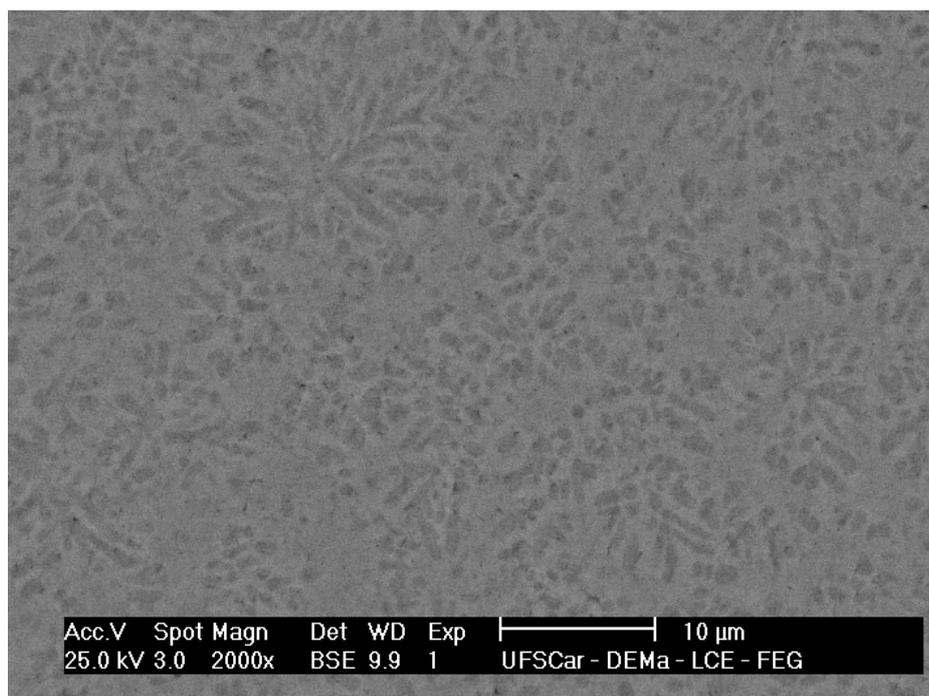


Figura 4.21 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-centrífuga-escalonado (1mm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

O difratograma de raios-X da amostra-centrífuga-cunha para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ é apresentado na figura 4.22. Nele pode-se observar a presença de picos de fases cristalinas, que gradualmente a partir da espessura de 620 µm aumentam de intensidade até a espessura máxima medida de 1740 µm. Tais resultados indicam que a quantidade de fase amorfa diminui com o aumento da espessura da amostra.

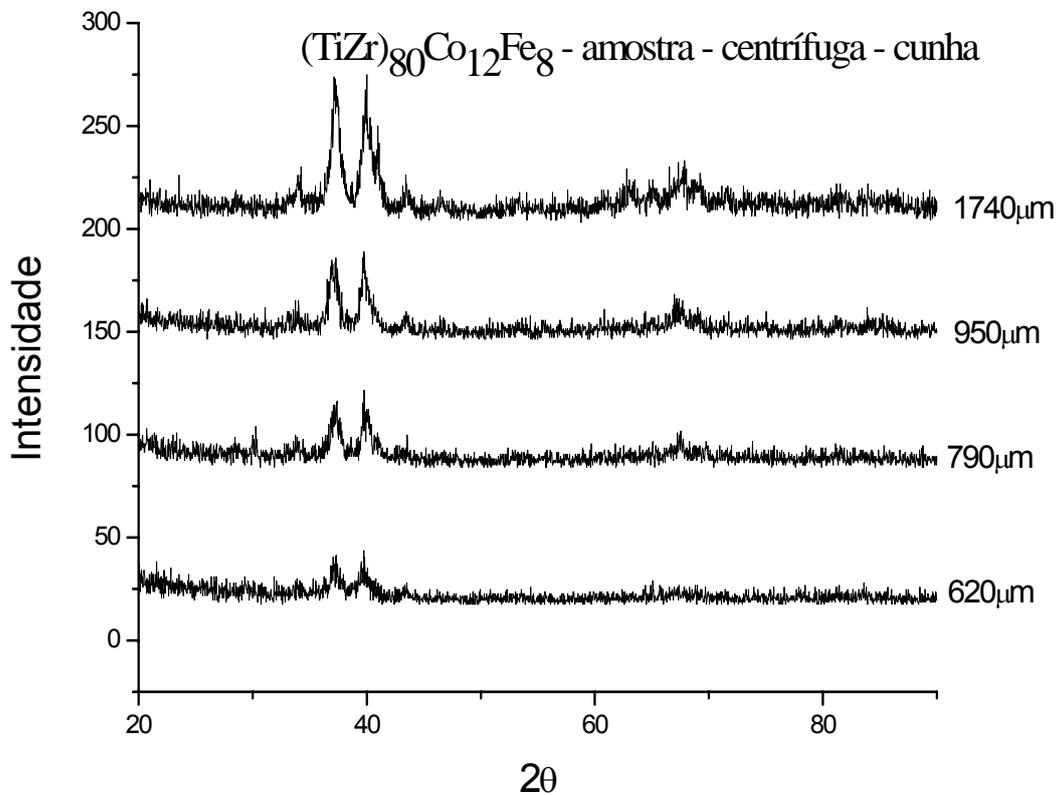


Figura 4.22 Difratoograma de raios-X das secções da amostra-centrífuga-cunha para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

O termograma da amostra-centrífuga-cunha para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ é apresentado na figura 4.23. Nele pode-se visualizar nas curvas reações exotérmicas de cristalização em dois estágios. Um em aproximadamente 270°C e outro em torno de 570°C . É possível observar nas curvas que conforme a espessura aumenta, o primeiro estágio de cristalização decresce com o aumento da espessura, onde ele é muito mais pronunciado para as espessuras de 440 μm e 620 μm e praticamente desaparece para as espessuras de 790, 950 e 1740 μm . Esses resultados refletem a diminuição da quantidade de fase amorfa com o aumento da espessura da amostra. É possível também identificar fenômenos associados à relaxação estrutural numa faixa de temperatura entre 400°C e 550°C .

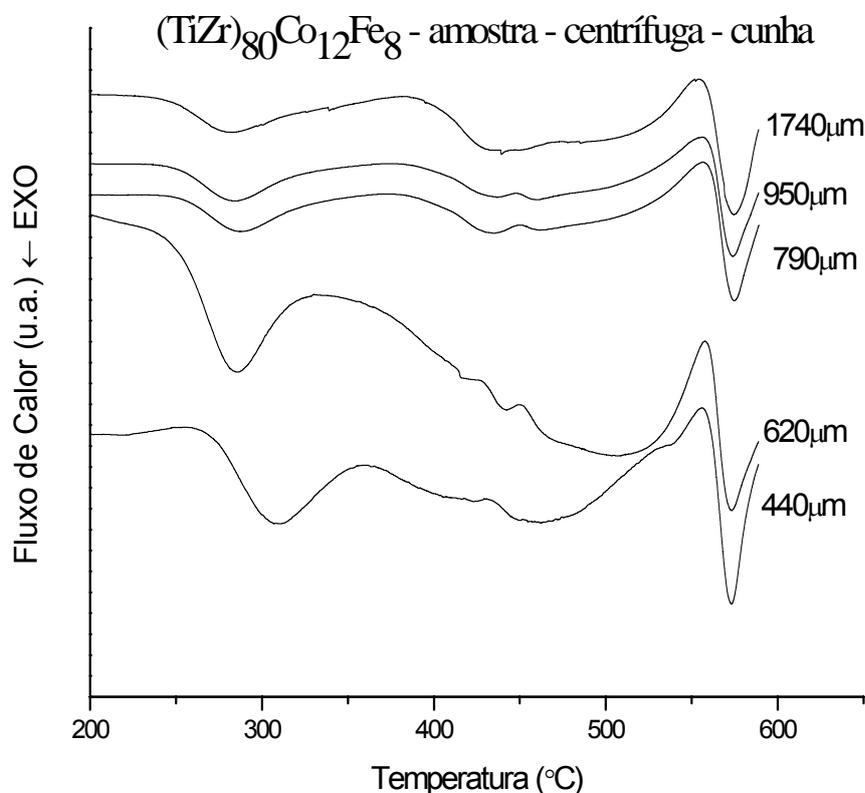


Figura 4.23 Termograma das secções da amostra-centrífuga-cunha para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

Na figura 4.24 é apresentada a micrografia eletrônica de varredura para a amostra-centrífuga-cunha da liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$, onde é possível observar a microestrutura predominantemente cristalina de uma região da cunha com 2700 μm de espessura. Para espessuras menores as imagens não foram passíveis de interpretação; para auxiliar nesse contexto foi realizada a análise por MET de alta resolução.

Na análise via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da região com aproximadamente 440 μm de espessura para amostra-centrífuga-cunha da liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ foi possível encontrar regiões amorfas como é possível visualizar na figura 4.25–a onde na imagem de alta resolução não é possível encontrar qualquer indício de ordenamento, fato confirmado pela TRF na figura 4.25–b, características de estruturas amorfa. Para a mesma

espessura, foi possível encontrar regiões onde estão presentes nanocristais, conforme apresentado na imagem de alta resolução, onde se podem ver linhas paralelas ordenadas e confirmadas pela TRF.

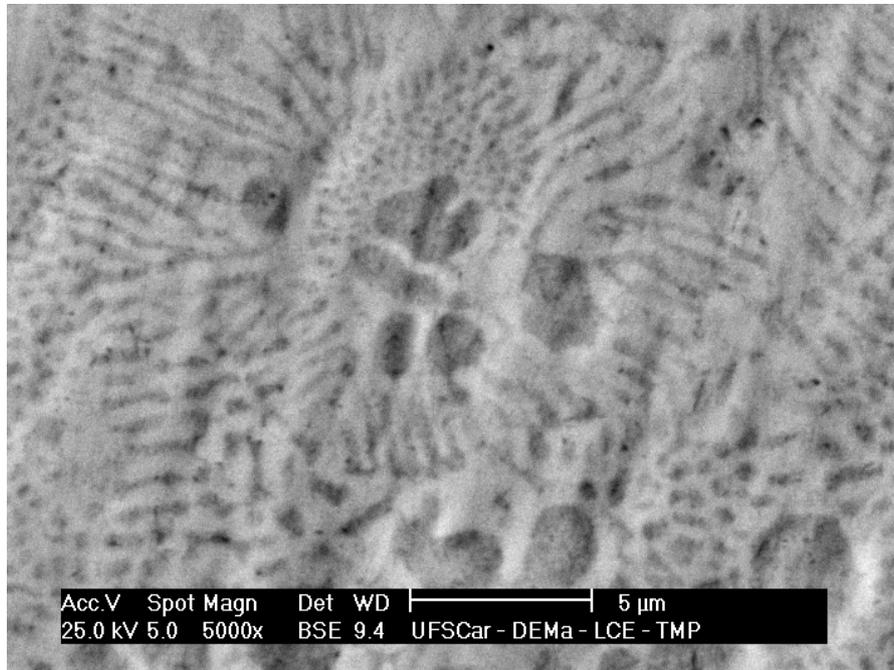


Figura 4.24 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-centrifuga-cunha (2700µm-espessura) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

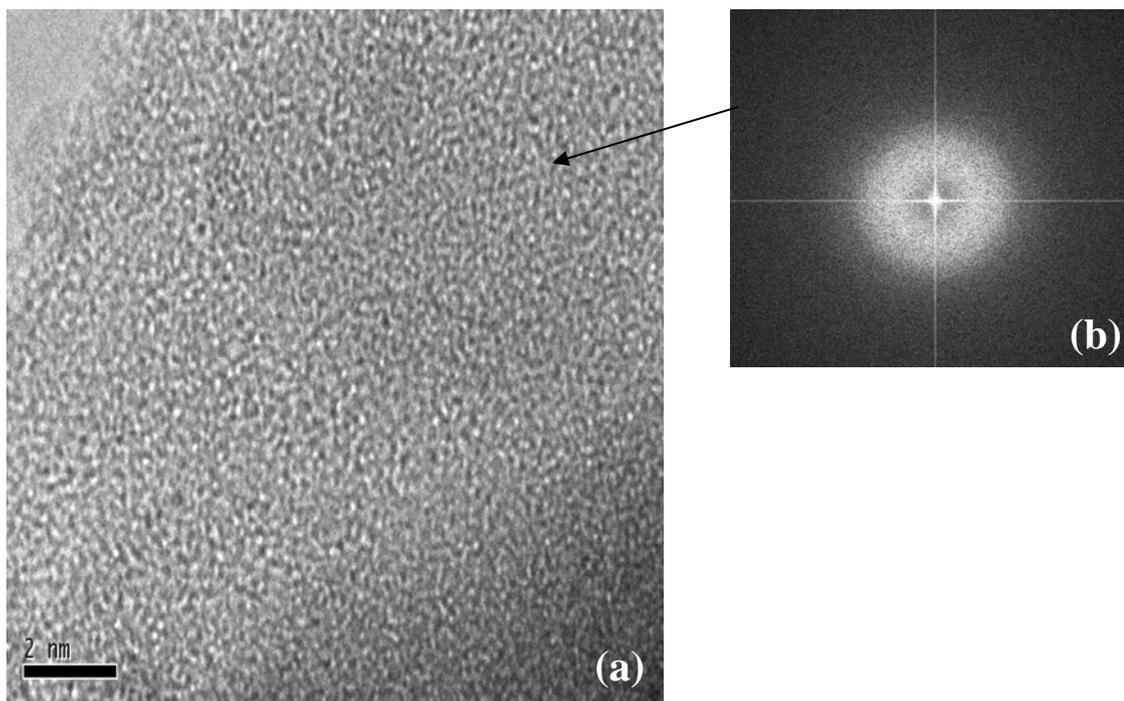


Figura 4.25 (a) Imagem de alta de resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrifuga-cunha (440 μm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (região amorfa).

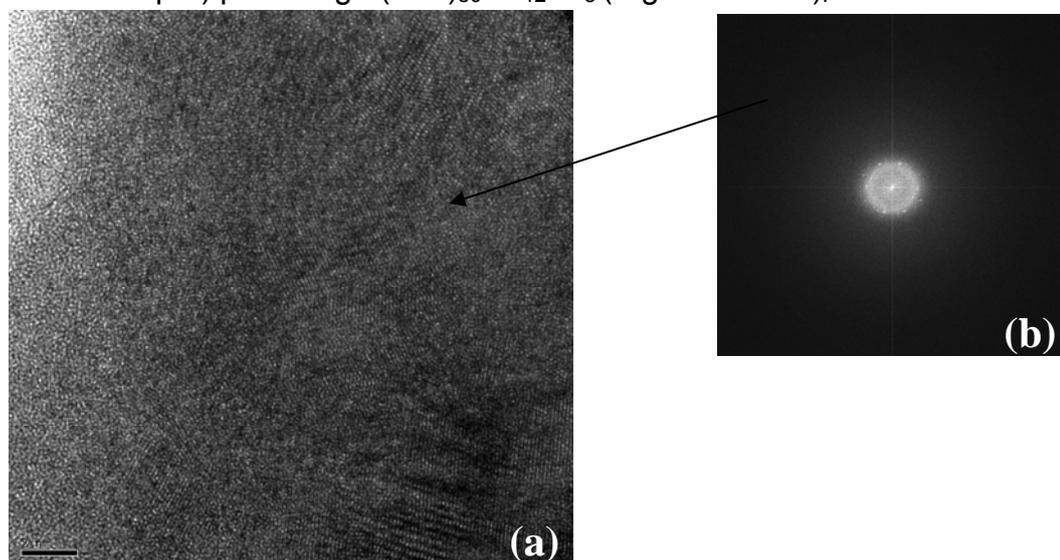


Figura 4.26 (a) Imagem de alta resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-centrifuga-cunha (440 μm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (região cristalina).

4.2.2 Fundição por sucção

No texto a seguir serão apresentados os resultados obtidos para o processo de fundição por sucção, onde as amostras em cilindro escalonado e em cunha serão designadas por amostra-sucção-escalonado e amostra-sucção-cunha respectivamente.

Na figura 4.27 a seguir é apresentado o difratograma de raios-X para a amostra-sucção-escalonado da liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$. No difratograma é possível visualizar picos de fases cristalinas tanto para 1 mm quanto para 2 mm de diâmetro, entretanto para 2 mm os picos possuem maior intensidade, devido a menor taxa de resfriamento para diâmetros maiores.

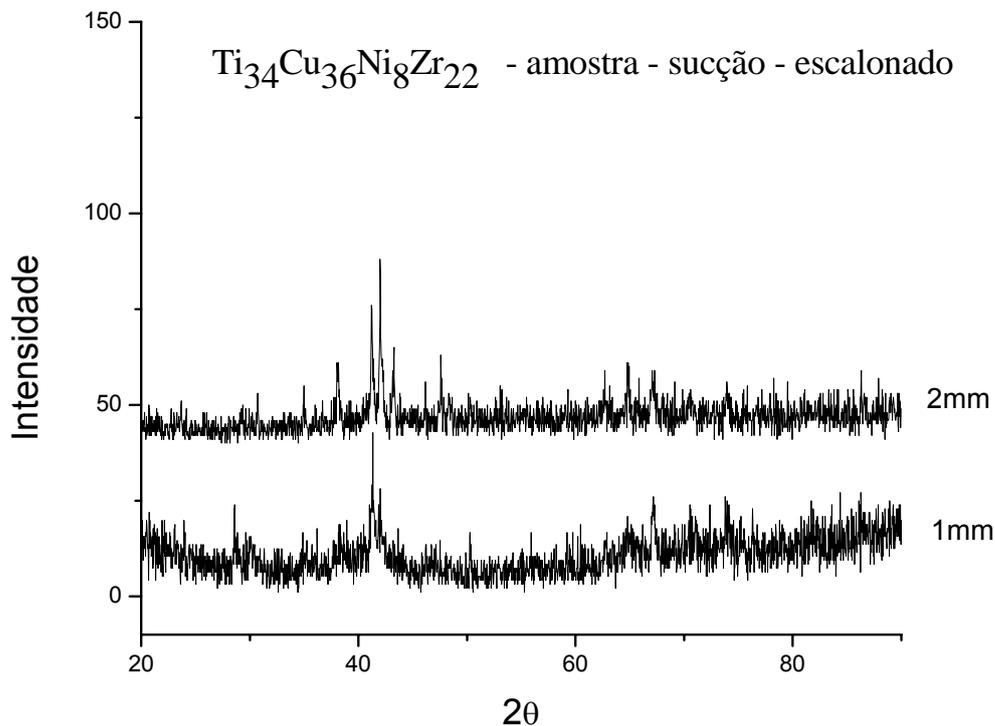


Figura 4.27 Difratograma de raios-X das secções da amostra-sucção-escalonado para a liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$.

O termograma da amostra-sucção-escalonado para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ é apresentado na figura 4.28, onde se podem visualizar as curvas com reações exotérmicas de cristalização em dois estágios, o primeiro em 410°C , coincidente com o T_x observado na fita totalmente amorfa, e o segundo em torno de 550°C . Apesar de os estágios estarem presentes nos dois diâmetros, o segundo estágio para o diâmetro de 2 mm é de intensidade mínima, sugerindo a menor quantidade de fase amorfa.

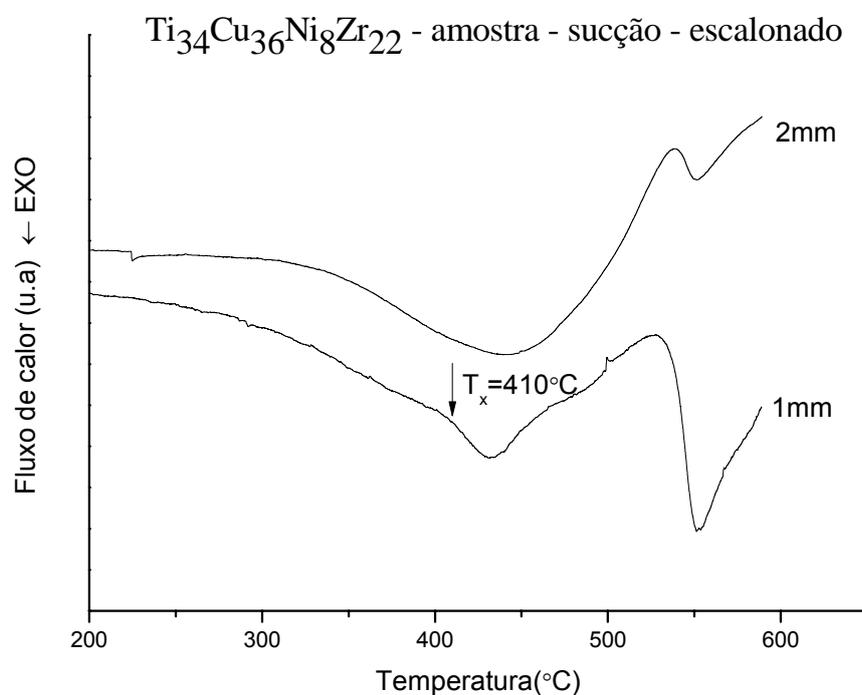


Figura 4.28 Termograma das secções da amostra-sucção-escalonado para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.

Para o diâmetro de 1 mm da amostra-sucção-escalonado da liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ a análise por MEV não se mostrou passível de interpretação, logo foi necessário a análise por MET de alta resolução, conforme pode-se observar na figura 4.29. Na análise foi possível achar regiões totalmente amorfas como pode-se visualizar na imagem de alta resolução (figura 4.29-a),

confirmando a afirmação tem-se a TRF (figura 4.29-b) que apresenta aspecto característico das estruturas amorfas.

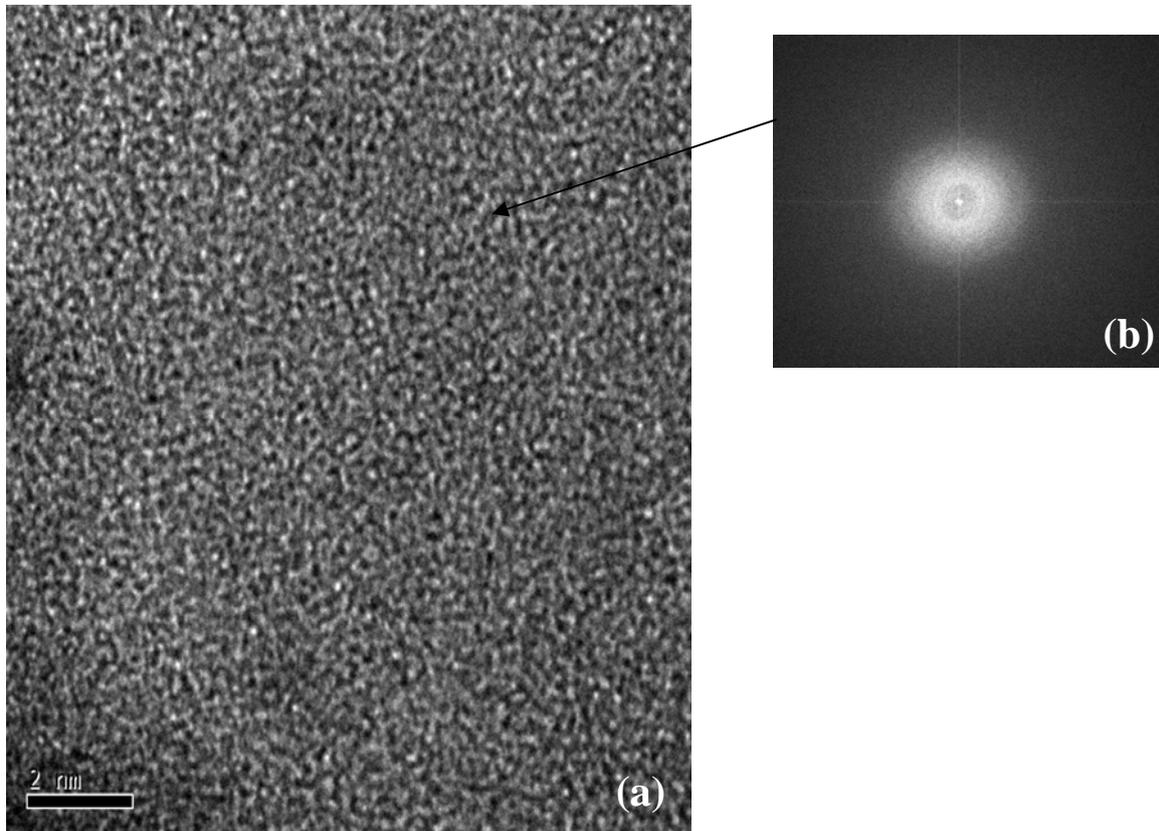


Figura 4.29 (a) Imagem de alta de resolução e (b) Transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-escalonado (1 mm) para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ (região amorfa).

De maneira, a demonstrar a presença de nanocristais e não somente a presença de matriz amorfa, configurando-se então o nanocompósito, conforme pode-se ver na figura 4.30, através da imagem de alta resolução (linhas paralelas ordenadas) e respectiva TRF, realizadas por microscopia eletrônica de transmissão, em região adjacente no mesmo diâmetro da amostra acima.

Na figura 4.31 está o difratograma de raios-X da amostra-sucção-cunha para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Ni}_8\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{22}$. No difratograma é possível visualizar que para

espessura de 550 μm não há picos cristalinos, e no lugar existe uma banda de difração características dos materiais amorfos. Para as outras espessuras já é possível identificar alguns picos de fase cristalina que vão aumentando de intensidade até a espessura máxima medida de 2 mm.

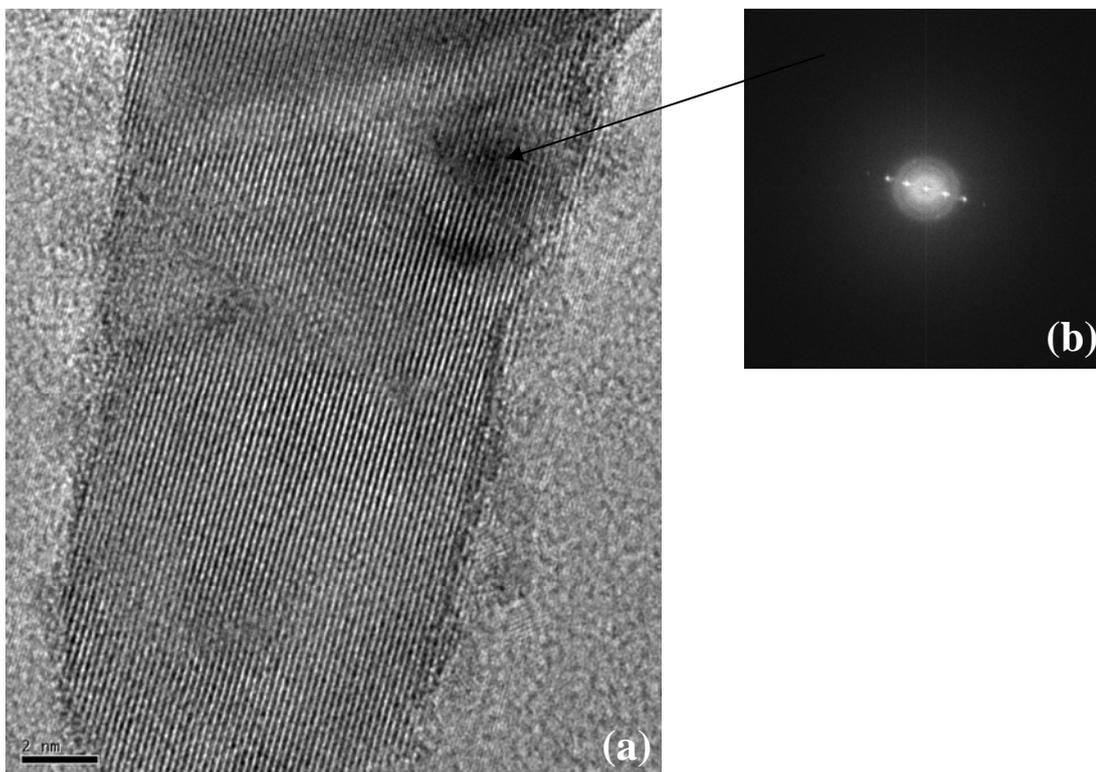


Figura 4.30 (a) Imagem de alta de resolução e (b) Transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-escalonado (1 mm) para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ (região cristalina).

O termograma da amostra-sucção-cunha para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Ni}_8\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{22}$ está plotado na figura 4.32. Neste termograma é possível identificar nas curvas as reações exotérmicas de cristalização em dois estágios, um em 410°C e outro em torno de 520°C . Para a espessura de $550\mu\text{m}$ temos uma curva similar à curva obtida na fita processada para a mesma liga, sendo então possível obter os mesmos valores de T_g , T_x e conseqüentemente ΔT_x conforme indicado na figura. Para as outras espessuras medidas variando de $760\mu\text{m}$ até $1430\mu\text{m}$, o primeiro pico de cristalização é praticamente inexistente, e o segundo pico de cristalização perde a sua intensidade com o aumento da espessura.

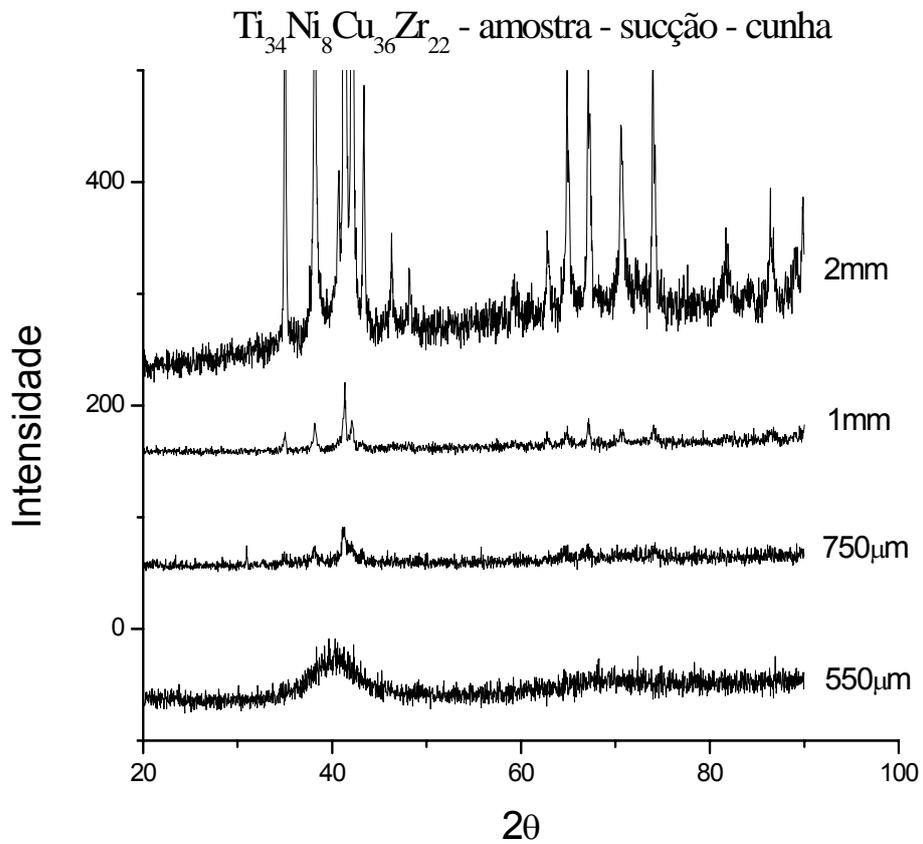


Figura 4.31 Difratoograma de raios-X das secções da amostra-sucção-cunha para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.

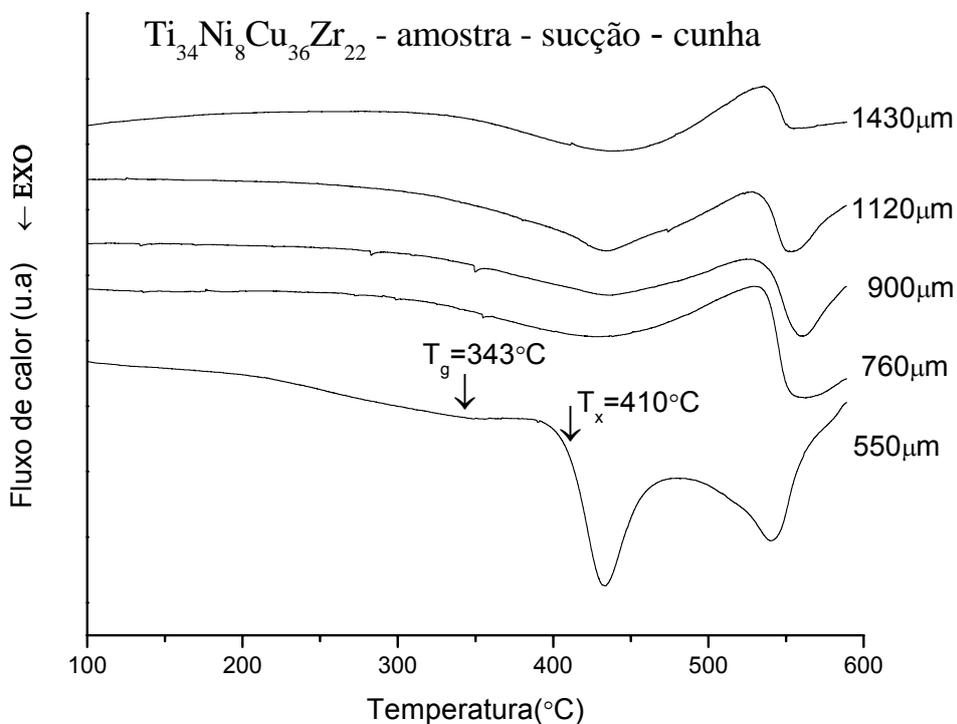


Figura 4.32 Termograma das secções da amostra-sucção-cunha para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.

Para essa amostra a técnica de microscopia eletrônica de varredura não se mostrou eficiente, logo se viu necessário a utilização da técnica de MET de alta resolução. A imagem de alta resolução (figura 4.33-a) e TRF (figura 4.33-b) indicam ausência de ordenação e aspecto característico de estrutura amorfa respectivamente, a espessura em que as imagens foram obtidas corresponde a 550 μm .

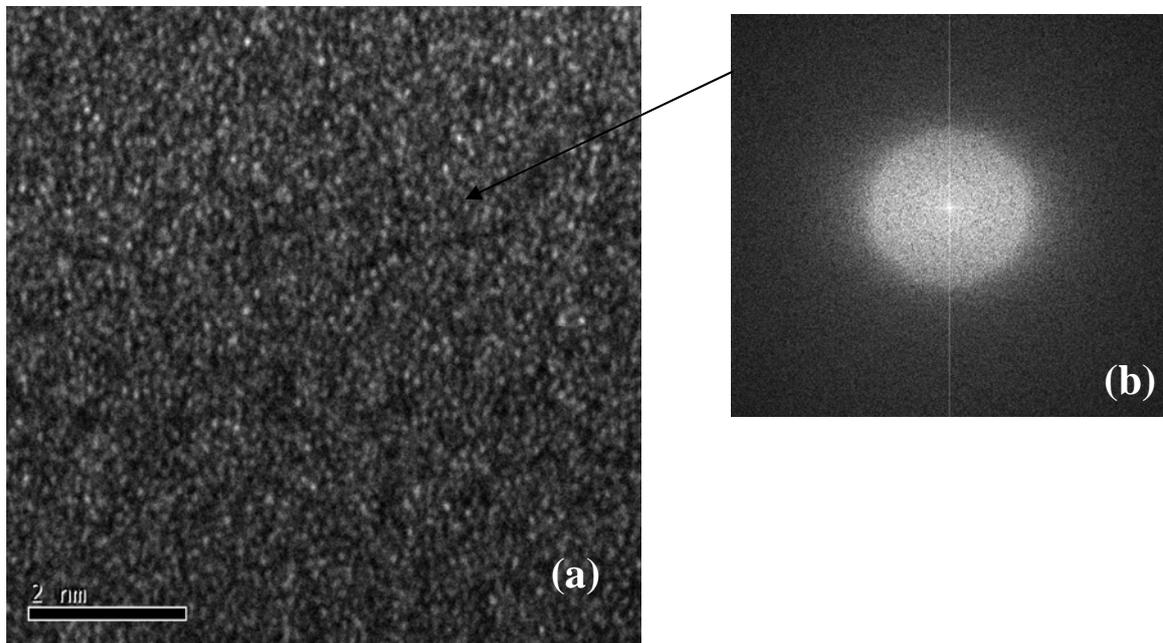


Figura 4.33 (a) Imagem de alta de resolução e (b) transformada rápida de Fourier obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-cunha (550 μm) para a liga $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$.

Na figura 4.34 é mostrado o difratograma da amostra-sucção-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$, onde é possível visualizar picos de fases cristalinas, também é possível afirmar que a intensidade dos picos aumenta do diâmetro de 1 mm para o diâmetro de 2 mm, fato esse condizente com a menor taxa de resfriamento e conseqüente formação de fase amorfa em quantidade menores para espessuras maiores.

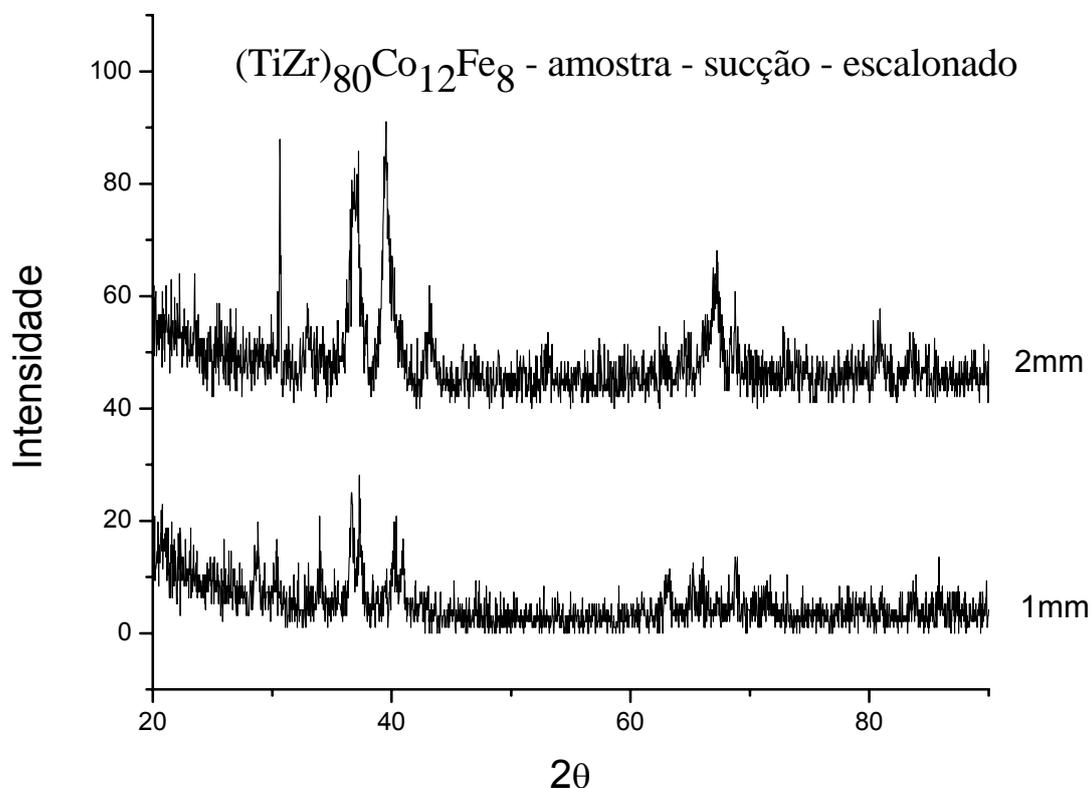


Figura 4.34 Difratoograma de raios-X das secções da amostra-sucção-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

Na figura 4.35, é mostrado o termograma da amostra-sucção-escalonado para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$, no termograma fica claro que a amostra é predominantemente cristalina. Para o diâmetro de 1 mm não é possível visualizar qualquer pico exotérmico de cristalização, no diâmetro de 2 mm é possível ver um pequeno pico de cristalização em torno de 570°C . Esse fato pode ter acontecido devido a uma concentração maior de compostos de nucleação heterogênea como o oxigênio no diâmetro de 1mm.

Na figura 4.36, pode-se ver a imagem feita em MEV para a amostra-sucção-escalonado com diâmetro de 1 mm. Na imagem podemos observar a presença de inúmeros cristais, porém podemos visualizar regiões onde não é possível ver cristais, o que justificou o uso da análise em MET de alta resolução.

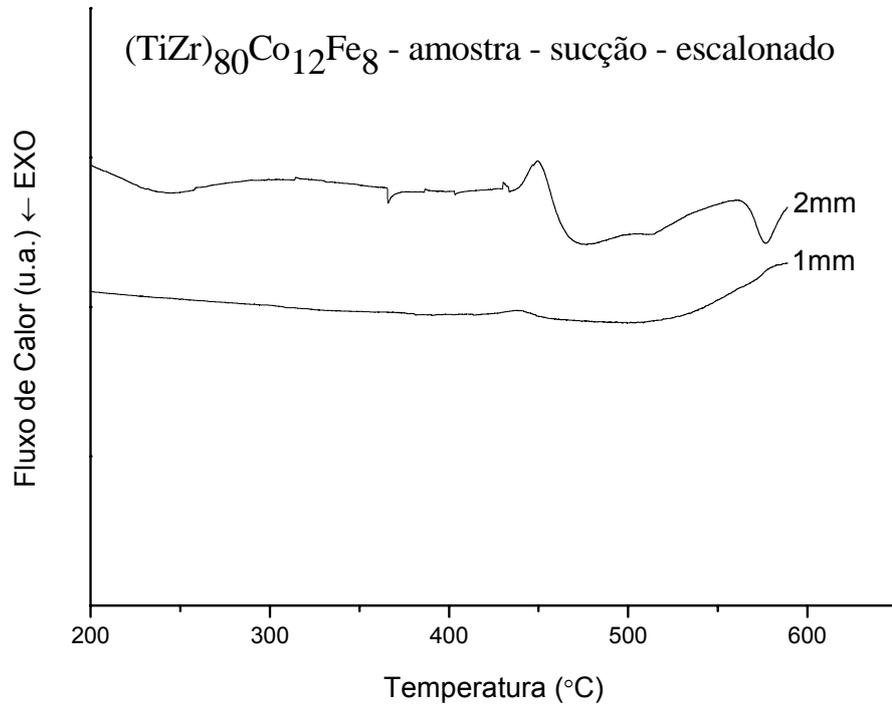


Figura 4.35 Termograma das secções da amostra-sucção-escalonado para a liga (TiZr)₈₀Co₁₂Fe₈.

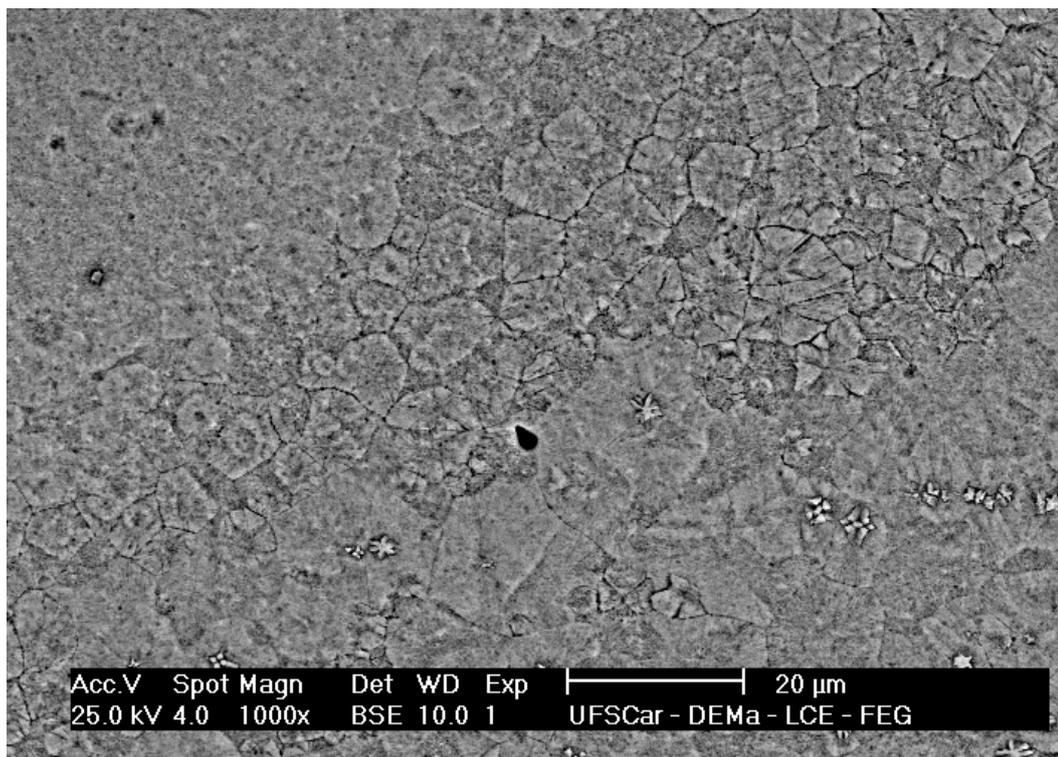


Figura 4.36 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-sucção-escalonado (1 mm-diâmetro) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

Na análise em MET de alta resolução, foi possível achar áreas com estrutura amorfa conforme é visto na figura 4.37-a, a sua correspondente transformada rápida de Fourier se apresenta como característica de estruturas amorfas (figura 4.37-b). O mesmo recurso foi utilizado para encontrar regiões nanocristalinas, representadas por linhas paralelas ordenadas, como se pode ver na imagem de alta resolução (figura 4.38-a), e na sua correspondente transformada rápida de Fourier (figura 4.38-b) que apresenta característica de estruturas cristalinas.

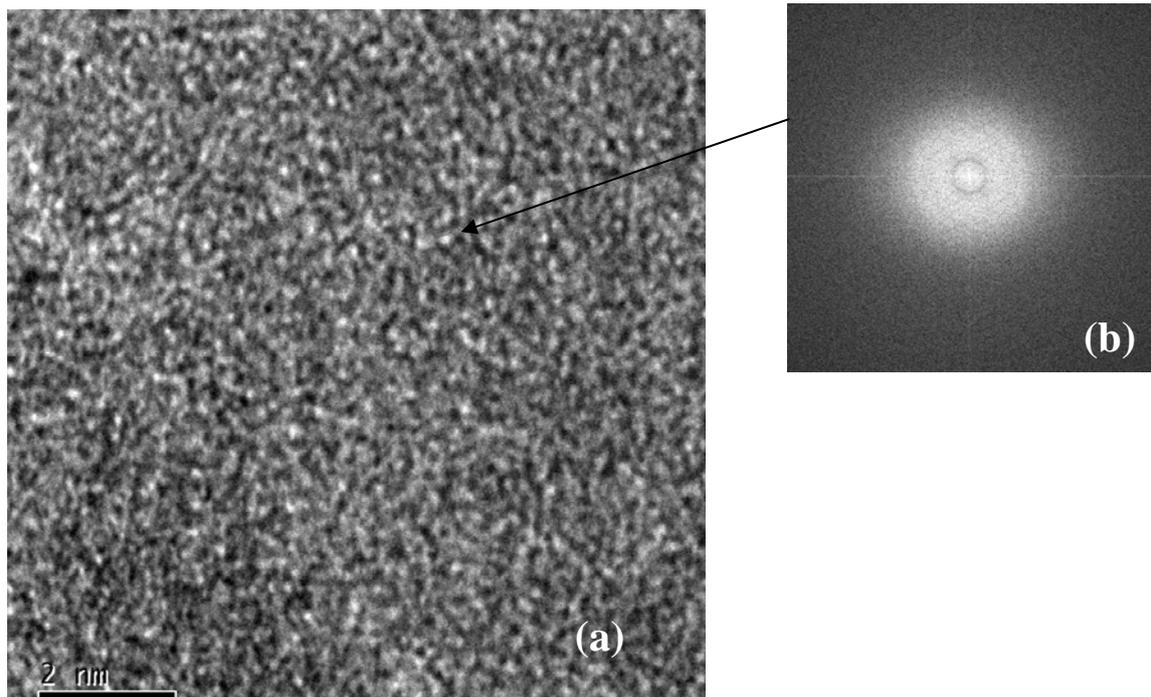


Figura 4.37 (a) Imagem de alta de resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-escalonado (1 mm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (região amorfa).

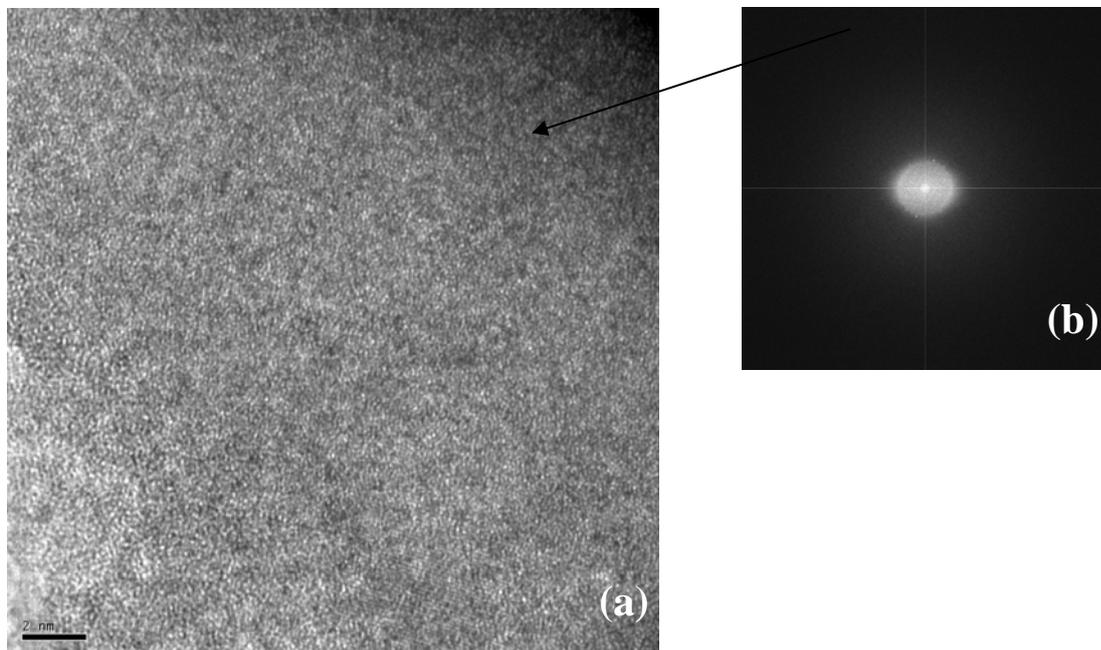


Figura 4.38 (a) Imagem de alta de resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-escalonado (1 mm) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ (região cristalina).

O difratograma da amostra-sucção-cunha para liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ é apresentado na figura 4.39. É possível observar picos de fase cristalina de baixa intensidade para a espessura de 330 μm ; na sequência, para a espessura de 530 μm é possível observar picos de mais alta intensidade entre todas as espessuras apresentadas para essa amostra, uma provável razão para tal fato seria uma concentração excessiva de oxigênio naquela região, ocasionando a nucleação heterogênea. Para as espessuras de 970 μm até 2260 μm a intensidade dos picos aumenta gradualmente como era de se esperar devido a menor taxa resfriamento.

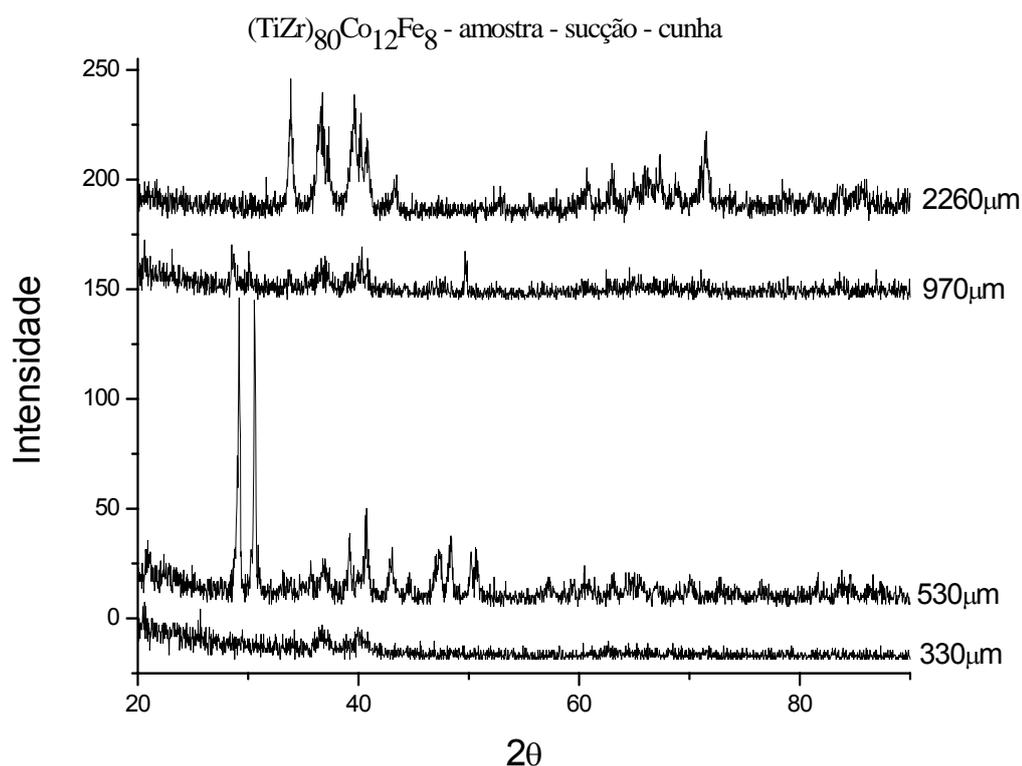


Figura 4.39 Difratograma de raios-X das secções da amostra-sucção-cunha para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

O termograma da amostra-sucção-cunha para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ é apresentado na figura 4.40, nele é possível observar que para a espessura de $330\ \mu\text{m}$ a reação de cristalização exotérmica acontece em apenas um estágio com um pico de maior intensidade entre todas as espessuras medidas para essa liga. Esse pico aparece em torno de 502°C , o que é exatamente a mesma temperatura da primeira cristalização para a fita desta liga, a T_g dessa espessura também foi identificada em 455°C , o mesmo valor encontrado para a fita amorfa. Para as espessuras de $530\ \mu\text{m}$ passando por 970 até chegar a $2260\ \mu\text{m}$ a reações de cristalização acontecem em três estágios que diminuem de intensidade com o aumento da espessura, o que condiz com o esperado.

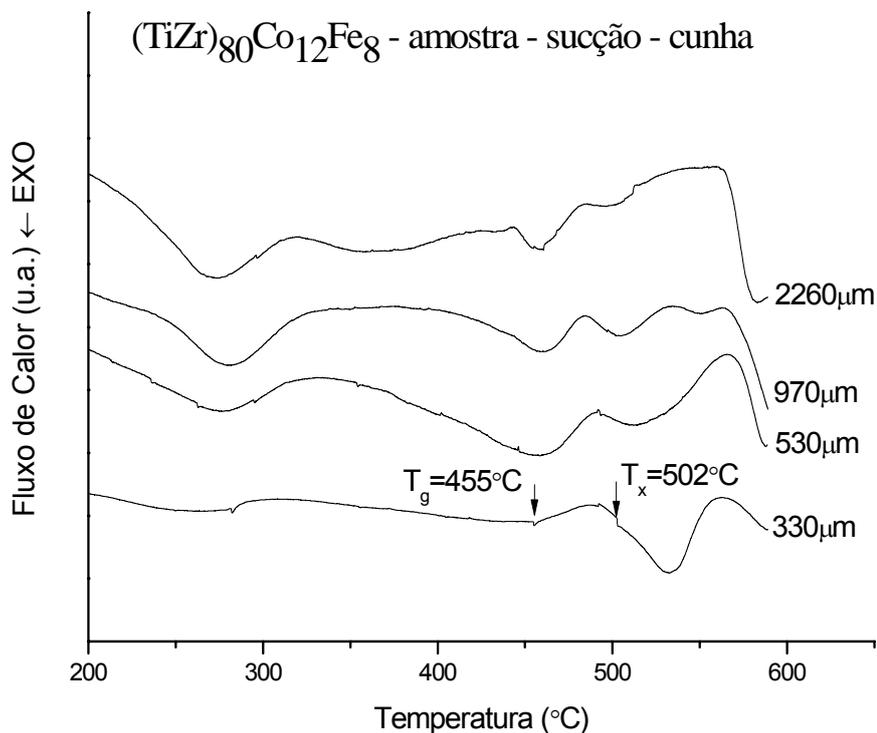


Figura 4.40 Termograma das secções da amostra-sucção-cunha para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

Na figura 4.41 é apresentada a micrografia eletrônica de varredura para a amostra-sucção-cunha da liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$ em uma espessura de aproximadamente 3 mm, onde se pode visualizar dendritas imersas em uma matriz amorfa; para espessuras menores a visualização das estruturas cristalinas não se realizou de maneira satisfatória, o que levou ao emprego da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. A imagem de alta resolução obtida pode ser visualizada na figura 4.42-a, onde é possível verificar que não existe ordenamento significativo em determinada área da região estudada (330 μm), em concordância está à transformada rápida de Fourier (figura 4.42-b) que é característico das estruturas amorfas. O recurso também foi utilizado para evidenciar a presença de regiões nanocristalinas na mesma espessura da amostra, como se pode ver na imagem de alta resolução (figura 4.43-a) com a presença de linhas paralelas ordenadas, confirmadas pela transformada rápida de Fourier (figura 4.43-b).

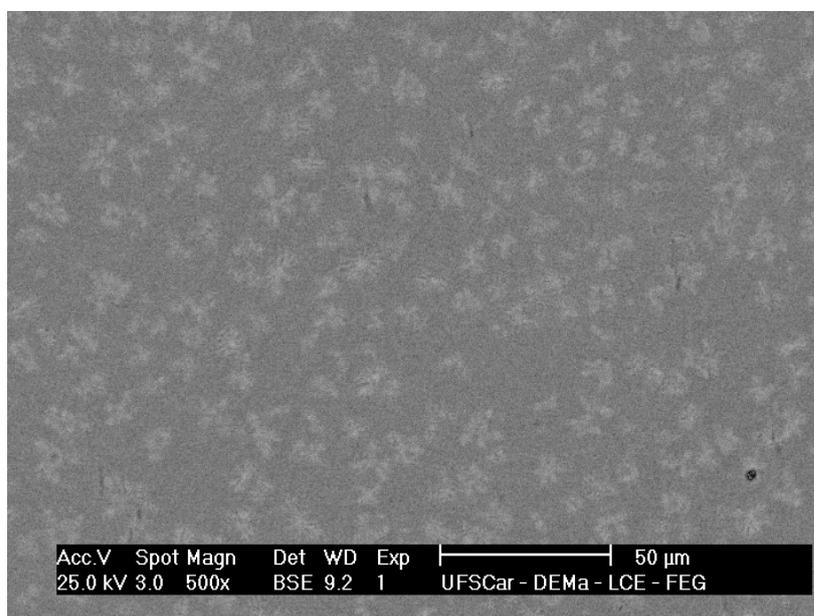


Figura 4.41 Micrografia eletrônica de varredura da amostra-sucção-cunha (3 mm-espessura) para a liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$.

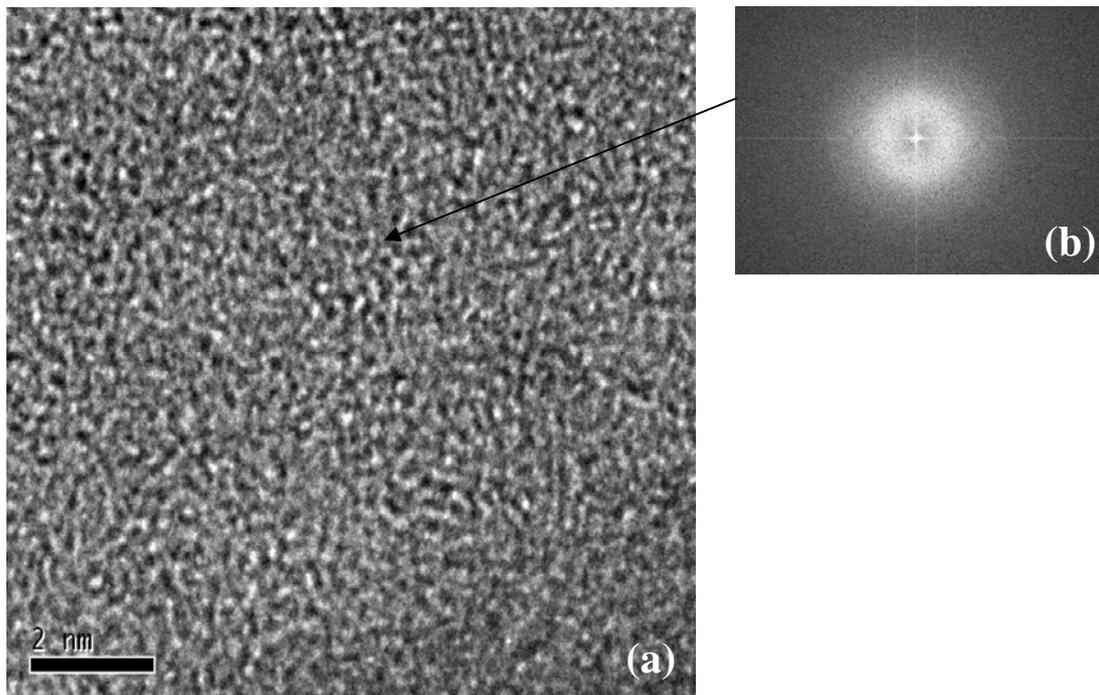


Figura 4.42 (a) Imagem de alta de resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-cunha (330 μ m) para a liga (TiZr)₈₀Co₁₂Fe₈ (região amorfa).

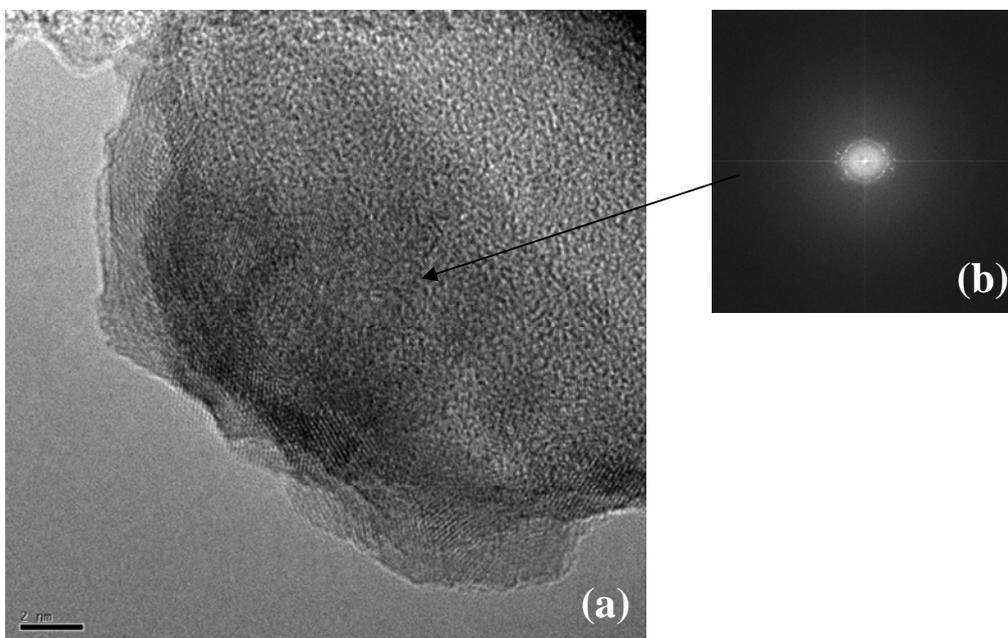


Figura 4.43 (a) Imagem de alta de resolução e (b) TRF obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para a amostra-sucção-cunha (330 μ m) para a liga (TiZr)₈₀Co₁₂Fe₈ (região cristalina).

4.3 Análises químicas

Considerando as possíveis influências do oxigênio na TFA das ligas amorfas como supracitado no texto de revisão bibliográfica, foram obtidas a quantidades de oxigênio presente em todas as etapas dos processos, objetivando entender a evolução da absorção de oxigênio nas ligas ou se o mesmo não aconteceu, podendo se tirar então conclusões a respeito da capacidade dos processos em evitar ou não a contaminação por oxigênio.

Na tabela 4.2 estão apresentados os valores obtidos tanto para os lingotes como para as amostras obtidas a partir deles, desde fitas até amostras volumosas em cunha e cilindro escalonado, para ambos os processos utilizados.

Tabela 4.2 Quantidade de oxigênio em lingotes, fitas e amostras volumosas coquilhadas.

Amostra \ liga	Quantidade de O (PPM)
Fita \ $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	1380
Fita \ $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	870
Lingote-centrifuga-escalonado \ $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	930
Centrifuga-escalonado \ $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	1150
Lingote-centrifuga-cunha \ $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	870
Centrifuga-cunha \ $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	960
Lingote-centrifuga-escalonado \ $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	860
Centrifuga-escalonado \ $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	980
Lingote-centrifuga-cunha \ $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	570
Centrifuga-cunha \ $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	600
Lingote-sucção \ $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	780
Sucção-escalonado \ $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	740
Sucção-cunha \ $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$	780
Lingote-sucção \ $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	970
Sucção-escalonado \ $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	920
Sucção-cunha \ $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$	990

Analisando a tabela 4.2, é possível verificar que nas ligas que utilizaram o processo de fundição por centrifugação o nível de oxigênio foi maior quando comparado as ligas processadas em fundição por sucção; isso se deve provavelmente ao fato da presença de cadinho cerâmico inerente do processo de centrifugação, por que apesar da fusão acontecer em cadinho de titânio, durante o trajeto do metal líquido a caminho do molde de cobre, o metal líquido entra brevemente em contato com o cadinho de ZAS. Fato verificado, pois no processo de fundição em centrifugação percebe-se claramente a adição de oxigênio do lingote para a amostra volumosa processada. Por outro lado, no

processo de fundição por sucção, as amostras volumosas praticamente mantêm a mesma quantidade de oxigênio que já existia no lingote, ou até mesmo diminuem essa quantidade; isso deve ao fato da fusão através de eletrodo de tungstênio ser rápida e por conta dos cuidados tomados durante a decação dos elementos de fusão como o cadinho de cobre e o próprio molde de cobre, não havendo contato com óxidos cerâmicos em nenhuma etapa do processo.

Na tabela 4.3 estão apresentados os dados obtidos através da análise química por EDS. Na liga $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$, independente do tipo de processamento utilizado observou-se um desvio composicional para o elemento Co, é desconhecido o motivo de tal desvio, já que foram tomados cuidados excessivos durante a pesagem dos elementos e por se tratar do elemento com menor temperatura de fusão dentre os presentes nesta liga, durante a fusão a arco ele foi colocado logo abaixo dos outros elementos.

As ligas processadas em fundição por centrifugação, $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ ou $(\text{TiZr})_{80}\text{Co}_{12}\text{Fe}_8$, sofreram ambas enriquecimento de titânio proveniente do cadinho de titânio usado para a fusão.

As ligas processadas em fundição por sucção não tiveram desvio significativo na composição. Neste contexto fica somente possível fazer uma comparação fiel das geometrias das ligas $\text{Ti}_{34}\text{Cu}_{36}\text{Ni}_8\text{Zr}_{22}$ processadas pelo processo de fundição por sucção. As demais ligas devem ser julgadas independentemente das composições chegando a conclusões gerais sobre os aspectos de geometria e processamento e TFA da liga.

Tabela 4.3 Análise química feita por EDS.

Liga	Ti	Ni	Cu	Zr
Fita	34.66	7.46	35.09	22.78
Liga	Ti	Fe	Co	Zr
Fita	40.32	7.97	16.24	35.47
Liga	Ti	Ni	Cu	Zr
Centrífuga-escalonado	49.50	6.10	27.75	16.65
Centrífuga-cunha	38.82	7.45	33.18	20.55
Liga	Ti	Fe	Co	Zr
Centrífuga-escalonado	49.17	7.34	10.45	33.04
Centrífuga-cunha	45.65	8.23	10.36	35.76
Liga	Ti	Ni	Cu	Zr
Sucção-escalonado	33.94	7.99	36.04	22.03
Sucção-cunha	34.57	7.79	34.56	23.08
Liga	Ti	Fe	Co	Zr
Sucção-escalonado	40.20	8.06	13.49	38.25
Sucção-cunha	40.59	8.05	10.76	40.60

4.4 Sínteses dos resultados e discussões

As fitas obtidas de ambas as ligas, revelaram-se amorfas, apesar da alta quantidade de oxigênio, que foi suplantada pela alta taxa de resfriamento do processo. As duas ligas processadas por melt-spinning apresentaram relativa alta TFA. A liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ apresentou maior TFA do que a liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$.

As amostras volumosas obtidas pelo processamento por centrifugação tiveram desvio composicional devido ao enriquecimento pelo titânio do cadinho, impossibilitando a comparação entre as TFA's das ligas e entre as geometrias utilizadas neste processo. Entretanto as amostras volumosas obtidas

apresentaram quantidades de fase amorfa significativas, confirmadas por análise em DSC e MET, embora as análises de MEV e DRX tenham revelado predominância de fase cristalina.

As amostras volumosas obtidas pelo processamento por sucção permitiram a comparação da geometria e da TFA das ligas, sendo que a geometria de cunha se mostrou mais eficiente na obtenção de fase amorfa com relação à geometria de cilindro escalonado. A liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ confirmou o que estava previsto nos resultados obtidos em fita e alcançou maior TFA que a liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$. Os melhores resultados foram para 330 μm e para 550 μm de espessura para a geometria em cunha nas ligas $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$ e $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ respectivamente, onde as análises de DRX, DSC e MET comprovaram a estrutura totalmente amorfa, sendo que foi possível identificar T_g com o mesmo valor obtido nas fitas amorfas.

O processo de sucção mostrou ser mais eficiente em evitar a contaminação por oxigênio, sendo que a quantidade de oxigênio em média diminuiu em relação à quantidade que já existia no lingote, isso se deve ao processo de fusão a arco que funde a liga rapidamente e ao fato do cadinho ser de cobre.

No processo por centrifugação as amostras volumosas, sem exceção, se apresentaram com quantidades maiores de oxigênio do que em relação ao lingote, tendo enriquecido em 115 ppm em média; isso se deve ao fato do uso de cadinho cerâmico inerente ao processo, sendo que o mesmo entra brevemente em contato com o metal líquido, e da fusão ser realizada por indução, o que exige muito mais tempo para fundir a amostra do que em relação a fusão a arco, o que aumenta o tempo de exposição à atmosfera, em temperaturas em que a reatividade é maior. Entretanto no sistema de fusão por centrifugação, foi um fator positivo o uso do cadinho de titânio, que serviu como “getter” absorvendo para si parte do oxigênio contido no sistema e impediu a elevação significativa do teor de oxigênio. Outro fator que deve ser levado em consideração é o fato de que partículas cerâmicas do cadinho de ZAS podem ser eventualmente carregadas para dentro do molde, se tornando mais um fator de nucleação heterogênea.

Ambos os processos apresentaram alta taxa de resfriamento, entretanto o processo de sucção por ter a pressão negativa aplicada na parte inferior do sistema permite o preenchimento do molde com menos turbulência em relação ao processo por centrifugação. A turbulência pode carregar cristais para regiões onde previamente eles não deveriam existir.

É difícil comparar os resultados dessas ligas com outras da literatura, já que são poucos os trabalhos que trazem informações a respeito da quantidade de oxigênio, e são poucos os que fazem análises tão detalhadas quanto à microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, o que eventualmente poderia revelar a existência de cristais, baseando-se muitas vezes os resultados somente em análises de DRX e DSC.

A maior dimensão onde se confirmou a presença estrutura amorfa foi para o diâmetro de 1 mm através da análise por MET de alta resolução. No geral podemos considerar que a ligas estudadas tem baixa TFA considerando que foram encontradas regiões totalmente amorfas somente em pequenas espessuras. Apesar de apresentados dados em microscopia de transmissão confirmando uma matriz amorfa, a presença de nanocristais foi evidente, sendo que se pode afirmar que a estrutura das ligas processadas em espessuras acima de 550 μm até aproximadamente 2 mm podem ser classificadas como um nanocompósito, ou seja, nanocristais imersos em uma matriz amorfa. Apesar do processo de centrifugação ter apresentado valores ligeiramente superiores para o teor de oxigênio, as diferenças foram muito pequenas para serem consideradas como fator primordial e determinante para as diferenças encontradas. Neste sentido o fluxo turbulento do processo de centrifugação parece ser uma explicação melhor para a menor tendência à formação de fase amorfa apresentada por esse processo, para ambas as ligas. Importante ressaltar também que ambos os processos foram capazes de praticamente manter o teor original de oxigênio oriundo do processo de fusão a arco e dos próprios elementos de liga, talvez a principal fonte de oxigênio encontrada e que requer uma ação para continuidade dos estudos, pois seria desejável teores de oxigênio abaixo de 200 ppm para uma maior amorfização das ligas.

5 CONCLUSÕES

O processo de fundição por sucção mostrou combinar alta taxa de resfriamento, com preenchimento adequado do molde e eficiência em evitar contaminação por oxigênio.

O processo de fundição por centrifugação se mostrou com alta taxa de resfriamento, entretanto apresentou preenchimento turbulento, ineficiência em evitar heterogeneidades como oxigênio e partículas de óxidos provenientes do cadinho de ZAS e incapacidade de manter a composição química devido a contaminação pelo cadinho de titânio.

Ambos os processos apresentaram níveis de oxigênio satisfatórios quando comparados a dados reportados na literatura e ao material de partida.

A geometria em cunha se mostrou mais eficaz no quesito extração de calor com em relação a geometria de cilindro escalonado.

As amostras obtidas em fitas qualificaram precocemente as ligas estudadas como com alta tendência à formação de estrutura amorfa, porém, o resultado não se estendeu para amostras volumosas. A liga $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ apresentou melhor TFA que a liga $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$, entretanto, ambas se mostraram com baixa TFA, obtendo espessuras totalmente amorfas somente em regiões de no máximo 550 μm .

A análise via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrou a presença de uma matriz amorfa em diâmetros de até 1 mm.

Os resultados permitiram concluir que a microestrutura para amostras volumosas obtidas por esses processos é formada por nanocristais imersos em uma matriz amorfa e considerando as limitações de taxa de resfriamento dos processos e TFA das ligas, os estudos devem seguir no sentido de caracterizar as propriedades mecânicas desses nanocompósitos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Utilizar moldes de cobre refrigerados, no sentido de aumentar a taxa de resfriamento dos processos atuais e aumentar a espessura de camada amorfa.
2. Desenvolver cadinhos cerâmicos capazes de resistir a fusão de titânio de maneira satisfatória em relação a contaminação de oxigênio de maneira a permitir o uso do processo de fundição por centrifugação para a fabricação de nanocompósitos em grandes volumes, já que o processo de fusão por indução permite fusões em maiores quantidades e com melhor homogeneidade de composição.
3. Estudar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos em ambos os processos para as ligas $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$.
4. Estudar outras composições para os sistemas TiCuNiZr e TiZrCoFe, que acusam alta TFA nos diagramas Lambda mínimo e eletronegatividade média.
5. Utilizar nos estudos matérias-primas de maior pureza.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] WANG, W.H. DONG, C. SHEK, C.H. **Materials Science and Engineering R** 44 (2004) 45-89.
- [2] FRANCO, I. P. Processamento e caracterização de ligas Ti-Ni-Cu amorfas de grande volume. **Dissertação de mestrado UFSCAR**. São Carlos. 2008.
- [3] HE, G. ECKERT, J. LOSER, W. Stability, phase transformation and deformation behavior of Ti-base metallic glass and composites. **Acta Materialia**, 51:1621-1631,2003.
- [4] LOUZGUINE-LUZGIN, D. V. LOUZGUINA-LUZGINA, L. V. KATO, H. INOUE, A. Investigation of Ti-Fe-Co bulk alloys with high strength and enhanced ductility. **Acta Materialia**, 53:2009-2017, 2005.
- [5] BOLFARINI, C. RAMASCO, B.T. MARIANO, W. A. OLIVEIRA, M. F. RIOS, C.T. BOTTA, W.J., KIMINAMI, C.S. "Tendência à formação de vidros das ligas Ti-Fe-Co-Zr e Ti-Fe-Co-B". In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – CBECiMat 2008, Porto de Galinhas-CE. Anais 2008.
- [6] KLEMENT, W. WILLEMS, R.H. DUWEZ, P. Noncrystalline structure in solidified gold-silicon alloys, Londres, **Nature**, 187, 869-870, 1960.
- [7] TURNBULL D., Under what conditions can a glass be formed? **Contemporary Physics**, 10, 473-488, 1969.
- [8] GREER, A.L. Metallic glasses. **Science**, 267, 1947-1953, 1995.
- [9] CHEN, H.S. Glassy metals. **Reports on Progress in Physics**, 43, 354-432, 1980
- [10] INOUE, A., High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates(overview). **Materials Transactions JIM**, 36, 866-875, 1995.

- [11] INOUE, A. NISHIYAMA, N. MATSUDA, T. Preparation of bulk glassy Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ alloy of 40mm in diameter by water quenching, **Materials Transactions JIM**, 37(2), 181-184, 1996.
- [12] INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, 48, 279-306, 2000.
- [13] INOUE, A. Recent progress of Zr-based bulk amorphous alloys. **Sci. Rep. RITU**, A42(1), 1-11, 1996.
- [14] OLIVEIRA, M.; BOTTA, W. J.; YAVARI, A.R. Connecting, assemblage and electromechanical shaping of bulk metallic glasses. **Materials Transactions JIM**, 41, 1501-1504, 2000.
- [15] OLIVEIRA, M.; BOTTA, W. J.; YAVARI, A.R. Shaping, joining and engraving of bulk metallic glasses using an electromechanical process. **Materials Science Forum**, 360-362, 1-6, 2001.
- [16] EGAMI, T. WASEDA, Y. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids** 64, 113-134, 1984.
- [17] LISBOA, R.D.S. BOLFARINI, C. BOTTA W.J. KIMINAMI, C.S. Topological instability as a criterion for design and selection of aluminium-based glass-former alloys, **Applied Physics Letter**, 86, 211904, 2005.
- [18] 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, 183-185, 2009.
- [19] 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, 1932-1935, 2008.

- [20] 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, 1-8, 2008.
- [21] 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**, in press, 2009.
- [22] Phase diagrams and physical properties of nonequilibrium alloys. **Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology**, iii/37A, 9:30, 1997.
- [23] PAWLIK, P.; PAWLIK, K.; PRZYBYL, A.; Investigation of the cooling rate in the suction casting process. **Reviews on Advanced Materials Science**, 18, 81-84, 2008.
- [24] PAWLIK, P.; DAVIES, H. A.; The bulk glass forming abilities and mechanical and magnetic properties of Fe-Co-Zr-Mo-W-B alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 329, 17-21, 2003.
- [25] PAWLIK, P.; DAVIES, H. A.; GIBBS, M. R. J. Magnetic properties and glass formability of $\text{Fe}_{61}\text{Co}_{10}\text{Zr}_5\text{W}_4\text{B}_{20}$ bulk metallic glassy alloy, **Applied Physics Letters**, 83(14), 2775-2777, 2003.
- [26] PAWLIK, P.; DAVIES, H. A.; GIBBS, M. R. J. The glass forming abilities and magnetic properties of Fe-Al-Ga-P-B-Si and Fe-Al-Ga-P-B-C alloys, **Materials Science and Engineering A**, 375-377, 372-376, 2004.
- [27] CARROLL, P. A.; DAVIES, H. A.; JONES, H. The effect of Hf substitution for Zr on glass formability in the $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ and $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ systems, **Materials Science and Engineering A**, 375-377, 244-249, 2004.
- [28] INOUE, A.; ZHANG, T. Fabrication of bulk glassy $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method. **Materials Transactions JIM**, 37, 185-187, 1996.

- [29] SUN, L.; et al. Study on solidification behavior of Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ alloy by fluxing method. **Physica B**, 240, 205-210, 1997.
- [30] OLIVEIRA, M.F. Efeito do La₂O₃ e do processo de solidificação na amorfização e cristalização da liga Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅. **Tese de Doutorado**. 2001.
- [31] DAMONTE, L. C.; MENDOZA-ZELIS, L.; ECKERT, J. Short-range order in bulk Zr- and Hf-based amorphous alloys. **Materials Science Engineering A**. 278,16-21, 2000.
- [32] KOSTER, U.; RUDIGER, A.; MEINHARDT, J. Influence of oxygen on nanocrystallization of Zr-based metallic glasses. **Materials Science Forum**, 307, 9-16, 1999.
- [33] MURTY, B. S.; et al. Influence of oxygen on the crystallization behavior of Zr₆₅Cu_{27.5}Al_{7.5} and Zr_{66.7}Cu_{33.3} metallic glasses. **Acta Materialia**, 48, 3985-3996, 2000.
- [34] GEBERT, A.; ECKERT, J.; SCHULTZ, L. Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled Zr₆₅Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni₁₀ metallic glass. **Acta Materialia**, 46(15), 5475-5482, 1998.
- [35] ZANDER, D.; et al. Nucleation of quasicrystals in bulk glass forming Zr-Cu-Ni-Al alloys. **Materials Science Forum**, 307, 25-30, 1999.
- [36] SAIDA, J.; MATSUSHITA, M.; INOUE, A. Transformations in the initial crystallization stage of Zr-Al-Ni-Cu glassy alloys made with low oxygen concentrations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 312, 617-621, 2002.
- [37] SCUDINO, S.; VENKATARAMAN S.; ECKERT, J. Thermal stability, microstructure and crystallization kinetics of melt-spun Zr-Ti-Cu-Ni metallic glass. **Journal of Alloys and Compounds**, 460, 263-267, 2008.

- [38] SCUDINO, S.; et al. Influence of oxygen on the devitrification of Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Al metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, 449-451, 493-496, 2007.
- [39] KUHN, U.; et al. Limited quasicrystal formation in Zr-Ti-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses. **Acta Materialia**, 54, 4685-4692, 2006.
- [40] KÜNDIG A. A.; et al. Early crystallization stages in a Zr-Cu-Ni-Al-Ti metallic glass. **Acta Materialia**, 53, 2091-2099, 2005.
- [41] CHOI-YIM, H.; et al. Synthesis and characterization of particulate reinforced $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ bulk metallic glass composites. **Acta Materialia**, 47, 2455-2462, 1999.
- [42] WANG, W. H.; BAI, H. Y. Carbon-addition-induced bulk ZrTiCuNiBe amorphous matrix composite containing ZrC particles. **Materials Letters**, 44, 59-63, 2000.
- [43] VENKATARAMAN, S.; et al. Revisiting the $Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_8Si_1$ glass-forming alloy. **Scripta Materialia**, 54, 835-840, 2006.
- [44] YAVARI, A. R.; et al. In situ crystallization of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk glass forming from the glassy and undercooled liquid states using synchrotron radiation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 247, 31-34, 1999.
- [45] HAYS, C. C.; JOHNSON, W. L. Undercooling of bulk metallic glasses processed by electrostatic levitation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 250-252, 596-600, 1999.
- [46] PARK, E. S.; et al. The effect of Sn addition on the glass-forming ability of Cu-Ti-Zr-Ni-Si metallic glass alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 298, 15-22, 2002.

- [47] KIM, Y. C.; et al. Glass forming ability and crystallization behavior of Ti-based amorphous alloys with high specific strength. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 325, 242-250, 2003.
- [48] KIM, Y. C.; KIM, W. T.; KIM, D. H.; A development of Ti-based bulk metallic glass. **Materials Science and Engineering A**, 375 - 377 2001, 127-135, 2004.
- [49] HE, G.; ECKERT, J.; LÖSER, W. Stability, phase transformation and deformation behavior of Ti-base metallic glass and composites. **Acta Materialia**, 51, 1621-1631, 2003.
- [50] RAY, R. GIESSEN, B. C. GRANT, N. J. New non-crystalline phases in splat cooled transition metal alloys, **Scripta Metallurgica**, 2, 357-359, 1968.
- [51] POLK, D.E. CALKA, A. GIESSEN, B. C. The preparation and thermal and mechanical properties of new titanium rich metallic glasses, **Acta Metallurgica**, 26, 1097-1103,1978.
- [52] SURYANARAYANA, C. INOUE, A. MATSUMOTO, T. Transformation studies and mechanical properties of melt-quenched amorphous titanium-silicon alloys, **Journal of Material Science**, 15, 1980.
- [53] TANNER, L.E. RAY, R. Metallic glass formation and properties in Zr and Ti alloyed with Be-I The binary Zr-Be and Ti-Be systems, **Acta Metallurgica.**, 27,1727-1747, 1979.
- [54] TANNER, L.E., Physical Properties of Ti-Be-Si Glass Ribbons, **Scripta Metallurgica**, 12, 703-708,1978.
- [55] TANNER, L. E. RAY, R. Physical Properties of $Ti_{50} Be_{40} Zr_{10}$ Glass, **Scripta Metallurgica**, 11, 783-789, 1977.

- [56] SURYANARAYANA, C. INOUE, A. MATSUMOTO, An Electron Microscopic Study on the Crystallization of Amorphous Ti-(Fe, Co or Ni)-B Alloys. **Sci. Rep. Res. Isnt. Tohoku Univ**, 28(2), 195-207, 1980.
- [57] FURUYA, Y. KIMURA, H. MASUMOTO, T. Mechanical damping of rapidly quenched Ti-Ni-Cu alloys, **Material Science Engineering A**, ,181-182, 1072-1075, 1994.
- [58] INOUE, A. NISHIYAMA, N. AMIYAM, K. ZHANG, T. MASUMOTO, T. Ti-based amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. **Material Letters**, 19, 131-135, 1994.
- [59] AMIYA, K.; et al. Mechanical strength and thermal stability of Ti-based amorphous alloys with large glass-forming ability. **Material Science and Engineering A**, 178-179, 692-696, 1994.
- [60] PEKER, A. JOHNSON, W. L. **U.S Patent**, 5, 288, 344, 1994.
- [61] 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, 100, 1998.
- [62] ZHANG, T. INOUE, A. Ti-based amorphous alloys with a large supercooled liquid region. **Materials Science and Engineering**, A304-306, 771-774, 2001.
- [63] KIM, Y. C.; et al. Glass forming ability and crystallization behaviors of Ti-Cu-Ni-(Sn) alloys with large supercooled liquid region. **Materials Science Forum**, 360-362, 67-72, 2000.
- [64] LIU, X. H.; JOHNSON, W.L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses, **Journal of Applied Physics**, 78, 6514, 1995.
- [65] CHOI-YIM, H.; BUSCH, R.; JOHNSON, W. L. The effect of silicon on the glass forming ability of the $\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$ bulk metallic glass

forming alloy during processing of composites. **Journal of Applied Physics**, 83, 7993-7997, 1998.

- [66] 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, 653-658, 2003.
- [67] LOUZGUINE, D. V.; KATO, H.; INOUE, A. Non-equilibrium arc-melted binary Ti-Fe bulk alloys with ultra-high strength and enhanced ductility. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, 24-25, 49-52, 2005.
- [68] LOUZGUINA, L. V.; LOUZGUINE, D. V.; INOUE, A. Ultra-strong and ductile hypereutectic Ti-based bulk alloys. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, 24-25, 265-268, 2005.
- [69] LOUZGUINA, L. V.; LOUZGUINE, D. V.; INOUE, A. Deformation behavior of high strength metastable hypereutectic Ti-Fe-Co alloys. **Intermetallics**, 15, 181-186, 2007.
- [70] LOUZGUINE, D. V.; et al. Investigation of high strength metastable hypereutectic ternary Ti-Fe-Co and quaternary Ti-Fe-Co-(V,Sn) alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 434-435, 32-35, 2007.
- [71] RAMASCO, B.T. LIGAS avançadas de titânio para aplicação em próteses ortopédicas. **Dissertação de Mestrado UFSCAR**, São Carlos, 2008.
- [72] OLIVEIRA, D. P. Reatividade de materiais de moldagem na fundição de precisão de titânio. **Dissertação de Mestrado UFSCAR**, São Carlos, 2009.