

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

**CARACTERIZAÇÃO DA LIGA AMORFA $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ PROCESSADA
TERMOMECHANICAMENTE**

Bruno Bellini Medeiros

São Carlos - SP

2015

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

**CARACTERIZAÇÃO DA LIGA AMORFA $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ PROCESSADA
TERMOMECHANICAMENTE**

Bruno Bellini Medeiros

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

Orientador: Alberto Moreira Jorge Junior

Co-orientador: Alain Reza Yavari - INP-Grenoble-França

Agência financiadora: CNPq

São Carlos - SP

2015

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

M488cL Medeiros, Bruno Bellini.
 Caracterização da liga amorfa $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ processada
 termomecanicamente / Bruno Bellini Medeiros. -- São Carlos
 : UFSCar, 2015.
 141 p.

 Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
 2015.

 1. Metalurgia. 2. Metais amorfos. 3. Consolidação a
 quente. 4. Radiação sincrotrônica. I. Título.

CDD: 669 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Francisco e Maristela e a minha irmã Marília, pelo apoio incondicional que sempre me deram.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2010), Engenheiro de Materiais pela UEPG (2006).



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Bruno Bellini Medeiros, realizada em 31/03/2015:

Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Junior
UFSCar

Prof. Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
UFSCar

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini
UFSCar

Prof. Dr. Alexander Hiroshi Kasama
Petrobras

Profa. Dra. Kátia Regina Cardoso
UNIFESP

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Junior pela dedicação, incentivo e paciência. Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

Aos professores Dr. Cláudio Kiminami, Dr. Walter José Botta Filho, Dr. Claudemiro Bolfarini, Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa e Dr. Alain Reza Yavari pelos conselhos e sugestões durante toda a realização do trabalho.

Aos amigos de laboratório (Márcia, Diego, Régis, Fausto, Vanessa, Gisele, Maurício, Regina, César, Piter, Ricardo, Silvia, Ana Martha, Gabriela, Ana Karla, Zepon, Erick, Márcio, Carlão, Anibal, Armandinho, Witor, Francisco, Jonadabe, , Banzo, Rodolfo, Cláudia e Egor).

Aos amigos durante meu período de doutorado sanduíche em Grenoble (Yaofeng, Ivan, Julio, João Paulo e Cinthia).

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

“Na universidade se ensina porque se pesquisa”

Carlos Chagas Filho

RESUMO

A tendência a formação de estrutura amorfa (TFA) é um dos grandes desafios para se obter metais amorfos de grande volume, os quais são compostos por três ou mais elementos. Independente de uma crescente compreensão teórica da formação do vidro, observando o vasto espaço multicomposicional, o aumento do número de elementos é preocupante. Quantos? Quanto tempo levaremos buscando composições boas e baratas aplicáveis ao processamento via *near net shape*, predestinado aos metais amorfos de grande volume (MAGV)? Nesta tese de doutorado são apresentados os resultados da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ processada por solidificação rápida, moagem e consolidação a quente. Após os dois processamentos se verificou que a TFA das fitas foi pequena e nos pós e amostras consolidadas foi aumentada, através do aumento de 96K na temperatura de cristalização. Após análises via microscopia eletrônica de transmissão, corrosão e luz síncrotron observou-se que houve separação de fases nos 3 tipos de materiais. Separação de fase pode diminuir a TFA, o que explica o comportamento das fitas. Entretanto, após o processamento dos dados do sincrotron, inclusive aplicando simulação de Monte Carlo Reverso (MCR), constatou-se que a melhoria na TFA (que foi de aproximadamente 10 vezes maior que na fita) foi devido a um aumento na interação entre átomos pequenos e grandes. Evidentemente este comportamento foi atribuído a diferenças entre os processamentos. Esta descoberta, de fato, profere um novo ponto de vista ao estado amorfo do metal, e tem implicações na compreensão da estrutura como sendo também uma consequência do processamento. Isto abrirá um novo caminho em direção ao reaproveitamento de ligas já desenvolvidas e interessantes, que terão a mesma composição, mas com uma melhoria significativa na TFA.

**CHARACTERIZATION OF $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ AMORPHOUS ALLOY
THERMOMECHANICALLY PROCESSED**

ABSTRACT

Glass forming ability (GFA) is one of the big issues to obtain large bulk metallic glasses, which are composed of three or more elements. Regardless of an increasing theoretical understanding of glass formation, taking a look in the vast multidimensional compositional space, the increasing number of elements is concerning. How many? How long will we take searching good-*inexpensive* compositions for applying in the near-net-shape processing predestined to BMGs? Here, we present the results of $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ alloy processed either by melt cooling or milling, which was subsequently hot compacted. After the processing by two routes was verified that the GFA of ribbons was poor and for powders and bulk samples was improved by increasing of 96 K in the crystallization temperature (T_x) After analysis by transmission electron microscopy, corrosion and synchrotron light was observed phase separation in the 3 materials. Phase separation can decrease, that can explain the ribbons behavior. However, after synchrotron data processing, including Reverse Monte Carlo (RMC) simulation was observed a GFA improvement (~10 times greater than in the ribbons) due to an increased interaction between small-large atoms. Evidently this behavior was attributed to differences in the processing. This finding indeed proffers a brand-new viewpoint of the metal's amorphous state, and has implications in the understanding of the structure as being as well a consequence of the processing. This will open a new highway toward the reuse of already developed interesting alloys, which will have the same composition but with a significant improvement in the GFA.

PUBLICAÇÕES

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

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

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

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

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

MEDEIROS, B.B.; MEDEIROS, M.M.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J; BOLFARINI, C.; MOREIRA, J.J.A. HRTEM and TEM studies of amorphous/nanocrystalline composites structures. In TiNiCuZr base alloy obtained by rapidly quenched. In: 20th INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAPIDLY QUENCHED AND METASTABLE MATERIALS – RQ14, 2011. Salvador, BA. **Resumos...** 2011.

MEDEIROS, B.B.; MEDEIROS, M.M.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J; JORGE JUNIOR, A.M. Consolidation of Cu-based bulk amorphous alloy by hot extrusion of amorphous powders. In: 5th LATIN AMERICAN CONFERENCE ON METASTABLE AND NANOSTRUCTURED MATERIALS – NANOMAT 2012. São Carlos, SP. **Resumos...** 2012.

MEDEIROS, B.B.; KIMINAMI, C.S.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W.J; YAVARI, A.R.; JORGE JUNIOR, A.M. Hot extrusion of encapsulated Cu-based amorphous powders In: 20th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS – ISMANAM 2013. Turim, Itália. **Resumos...** 2013.

MEDEIROS, B.B.; KIMINAMI, C.S; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C.; JORGE JUNIOR, A.M. Hot consolidation of partially amorphous Cu-Ti-based alloy: a comparison between hot extrusion and hot compaction by sintering. Submetido para publicação na Materials Research...2014

MEDEIROS, B.B.; MEDEIROS, M.M.; FORNELL, J.; SORT, BARÓ, M.D.; JORGE JUNIOR, A.M. Nanoindentation response of Cu-Ti based metallic glasses: comparison between as-cast, relaxed and devitrified states. Submetido para publicação no Journal of Non-Crystalline Solids... 2015

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
SUMÁRIO	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURA	xix
PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Metais não cristalinos, amorfos e vítreos	7
2.2 Formação dos metais vítreos	7
2.2.1 Transição vítrea e região de líquido super-resfriado	9
2.3 Viscosidade	10
2.4 Moagem de alta energia.....	12
2.5 Amorfização por moagem de alta energia.....	13
2.6 Diferença entre formação de fase amorfa por MM e MA.....	17
2.7 Predição teórica da faixa de composição de ligas formadoras de estruturas amorfas (FFA)- modelo de Miedema	19
2.8 Comportamento de cristalização das ligas amorfas	24
2.9 Amorfização no sistema Cu-Ti-Ni-Zr por moagem e solidificação rápida.....	26
2.10 Extrusão de metais.....	27
2.10.1 O processo de extrusão	27
2.10.2 Equipamento de extrusão.....	29
2.10.3 Parâmetros do processo de extrusão.....	30
2.10.4 Projeto de matriz de extrusão.....	31

2.10.5	Extrusão a quente	32
2.10.6	Extrusão de pós metálicos	34
2.11	Comportamento dos materiais amorfos sob pressão	35
2.12	Consolidação de pós amorfos – extrusão a quente	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	Decapagem dos elementos.....	50
3.2	Fusão da liga.....	51
3.3	Produção de fitas (Melt-spinning).....	52
3.4	Coquilhamento por sucção – Discovery Plasma	53
3.5	Moagem de alta energia.....	55
3.6	Pré-compactação a frio e extrusão a quente dos pós metálicos	56
3.7	Caracterização	57
3.7.1	Microscopia eletrônica por varredura (MEV)	57
3.7.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e alta resolução (HRTEM) ..	58
3.7.3	Difração por raios-X(DRX) e radiação síncrotron	58
3.7.4	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	59
3.7.5	Dureza.....	59
3.7.6	Ensaio de Compressão	60
3.7.7	Densidade	60
3.7.8	Método de Monte Carlo Reverso.....	60
3.7.9	Caracterização eletroquímica – ensaios de corrosão.....	61
4	RESULTADOS.....	63
4.1	Análise microestrutural.....	68
4.2	Análise Térmica.....	74
4.3	Difração de raios-x	83
4.4	Comportamento Mecânico	95
4.5	Comportamento eletroquímico	98
5	DISCUSSÃO	103
6	CONCLUSÕES	113
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 117

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Comparação do dados térmicos no sistema Cu-Ti-Zr-Ni entre os processos de mechanical alloying e solidificação rápida [58].	26
Tabela 3.1 Elementos e suas respectivas soluções de decapagem.....	51
Tabela 4.1 Composições químicas de regiões claras e escuras observadas na Figura 4.4.....	70
Tabela 4.2 Dados experimentais usados para correlacionar Tg e composição (equações nas Figura 4.7 e Figura 4.8), valores calculados, diferença entre valores experimentais e calculados e referências.	78
Tabela 4.3 Comparação de propriedades entre um aço SMSS, o aço SS 316LN e Amostras Consolidadas	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Variação do volume específico com a temperatura para um material normal e um material formador de vidro [6].	8
Figura 2.2 Curva típica de DSC (figura adaptada [12]).	10
Figura 2.3 Uma comparação da viscosidade de vários líquidos formadores de vidro. Adaptada [9].	12
Figura 2.4 Representação esquemática dos princípios termodinâmicos e cinéticos básicos da amorfização por MAE[14].	15
Figura 2.5 Diagrama Entalpia x Composição para a liga binária Cu-Ti. Adaptado de [51].	22
Figura 2.6 FFA para a liga ternária do sistema Cu-Ti-Zr. Adaptado[51].	23
Figura 2.7 Diferentes caminhos para um metal vítreo cristalizar[6].	25
Figura 2.8 Esquemática do processo de extrusão direta e inversa[73].	28
Figura 2.9 Curva típica de carga versus deslocamento do pistão. (a) extrusão direta (curva 1) e inversa (curva 2). (b) Divisão do trabalho de deformação. A, trabalho de recalque; B, necessário para iniciar a deformação; C, de deformação e D, necessário para superar a fricção e cisalhamento na extrusão direta. Figura adaptada [74].	29
Figura 2.10 Semi-ângulo de entrada da matriz no processo de extrusão direta. .	32
Figura 2.11 Extrusão direta a quente (a) não lubrificada (b) lubrificada	33
Figura 3.1 Projeção liquidus para o sistema ternário Cu-Ti-Zr. A composição da liga $Cu_{36}Ti_{34}Zr_{22}Ni_8$ está indicada (quadrado azul) próxima ao ponto eutético E_3 [126].	49
Figura 3.2 Fluxograma representando as etapas do trabalho.	50
Figura 3.3 Forno a arco (a) visão externa (b) visão interna.	52
Figura 3.4 Equipamento para produção de fitas (Melt-spinning)	52
Figura 3.5 Equipamento Discovery Plasma.	54
Figura 3.6 Moinho de alta energia tipo Zoz Symoloyer.	55
Figura 3.7 Amostra encapsulada em tubo de cobre.	56
Figura 3.8 Esquema do processo de consolidação a frio e extrusão a quente.	57

Figura 4.1 a) amostra extrudadas indicando três regiões diferentes; região extrudada; parcialmente extrudada e consolidada a quente b) amostra consolidada a quente.....	65
Figura 4.2 Matriz com alterações no projeto para facilitar a extrusão.....	66
Figura 4.3 Amostra extrudada ainda dentro da matriz.	66
Figura 4.4 Microestruturas das amostras da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ (a) imagem de MET de baixa resolução do pó. (b) Imagem de MET de alta resolução do pó (c) Imagem de MET de baixa resolução da amostra consolidada (d) Imagem de MET de alta resolução das amostras consolidadas (e) Imagem de MET de baixa resolução da fita (f) Imagem de MET de baixa resolução com maior ampliação de uma região distinta da fita.....	69
Figura 4.5 As imagens de MET ilustram as duas condições das amostras consolidadas. (a) amostras consolidadas. (c) amostras consolidadas tratadas termicamente. (b), (d) e (e) aspectos similares encontrados em ambas as condições, como selecionado nas figuras.	73
Figura 4.6 Curvas típicas de DSC, a uma taxa de 40 K/min, da fita, dos pós e das amostras consolidadas em comparação com as fitas tratadas termicamente durante 30 min a 600 K e pós tratados termicamente pelo mesmo tempo a 710 K.....	75
Figura 4.7 Resultados obtidos a partir das equações empíricas Tg-composição (no gráfico) comparada com dados de Tg deste trabalho e da literatura. Adicionalmente uma projeção em quatro dimensões no espaço bidimensional como uma referência para Trg (números entre parênteses)	79
Figura 4.8 Resultados obtidos a partir das equações empíricas Tg-composição (no gráfico) comparadas aos dados de Tg deste trabalho e da literatura atual para os sistemas Cu-Ti, Ti-Cu e Cu-Zr. Adicionalmente são plotadas também dados de Trg e uma projeção em quatro dimensões das TIs no espaço bidimensional. As linhas tracejadas são simples representações para guiar o leitor. Os dados de Tg para o sistema Ti-Cu, os quais foram obtidos a 30 K/min, foram calculados considerando um aumento de 30 K para ser comparável com os outros dados.....	80

Figura 4.9 Espessura máxima amorfizável. Comparação entre dados da literatura, fitas e pós desenvolvidos nesse trabalho.....	81
Figura 4.10 Difratogramas de raios-x das superfícies das seções transversais dos lingotes e amostras cristalizadas	83
Figura 4.11 Padrões de radiação síncrotron obtidos para fitas, pós, amostras consolidadas e amostras consolidadas tratadas termicamente.....	83
Figura 4.12 Gráficos de fator de estrutura total $S(q)$ ($Q=4\sin\theta/\lambda$) para as fitas, pós e amostras consolidadas da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$	85
Figura 4.13 Gráfico da função de distribuição de pares total pela distância interatômica para as fitas, pós e amostras consolidadas.....	87
Figura 4.14 Detalhe da assimetria desenvolvida no primeiro pico dos PDFs ($g(r)$) para os pós e fitas (normalização e aumento foram realizados para melhor visualização)	88
Figura 4.15 Funções parciais de distribuição de pares para as fitas.....	90
Figura 4.16 Funções parciais de distribuição de pares para os pós	90
Figura 4.17 Funções parciais de distribuição de pares para as amostras consolidadas	91
Figura 4.18 Influência relativa das contribuições dos pares em $g(r)$ e fatores de ponderação calculados para a liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$	92
Figura 4.19 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da indentação obtida durante o ensaio de microdureza na amostra compactada para a região de menor dureza Vickers da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$	95
Figura 4.20 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da indentação obtida durante o ensaio de microdureza na amostra compactada para as região de maior dureza Vickers da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$	95
Figura 4.21 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando o aspecto geral da superfície e porosidade das amostras consolidadas da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$	96

- Figura 4.22 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida a partir de corpos de prova fraturados após ensaios mecânicos da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$. destacando regiões onde houve a presença de bandas de cisalhamento.....96
- Figura 4.23 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida a partir de corpos de prova fraturados após ensaios mecânicos da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$. destacando regiões onde houve a presença de bandas de cisalhamento com ocorrência de fusão da liga.97
- Figura 4.24 Curvas de polarização anódica das amostras consolidadas (quadrados) e fitas (círculos) em uma solução de NaCl concentração 35 g L^{-1} (símbolos vazios) em comparação com um aço inoxidável supermartensítico (SMSS)(triângulos vazios) e em H_2SO_4 com pH 4,0 (símbolos cheios) em comparação com um aço inoxidável austenítico (estrelas cheias).98
- Figura 4.25 Gráfico de Nyquist a partir de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de corrosão para amostras consolidadas (quadrados) e fitas (círculos) em solução de NaCl – 35gL^{-1} (símbolos vazios) e em H_2SO_4 com pH 4,0 (símbolos cheios). No detalhe as curvas para as amostras consolidadas estão ampliadas.....100

PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIações

%at. – Porcentagem atômica

A₀ – área de secção transversal inicial

A_f – área de secção transversal final

C_p – Capacidade calorífica

D* – Fragilidade

DRX – Difractometria de raios - X

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

EDX – Espectroscopia de dispersão de energia de raios-X

G_c - Energia livre de Gibbs do sistema em camadas

G_i – Energia livre de Gibbs da fase cristalina em equilíbrio

G_a – Energia livre de Gibbs da fase metaestável amorfa

HRTEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*

HCl – Ácido clorídrico

HF – Ácido fluorídrico

HNO₃- Ácido Nítrico

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

I – taxa de nucleação

I₀ – constante

K – Constante de extrusão

MAGV – Metais amorfos de grande volume

MPa – Mega Pascal

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MAE Moagem de alta energia

MA – *Mechanical Alloying*

MM – *Mechanical Milling*

η₀ – limite de viscosidade

η – viscosidade

P – Poise

Pe – Pressão de extrusão

R – constante universal dos gases

Rc – Taxa crítica de resfriamento

Re – Razão de extrusão

SR – Solidificação rápida

T – Temperatura absoluta (K)

T₀ – Temperatura de Vogel-Tammann-Fulcher

t_{c→a} – tempo de reação para formação da fase amorfa

t_{c→i} – tempo de reação para a formação da fase cristalina de equilíbrio

t_{a→c} – tempo para a cristalização da fase amorfa

t_{máx} – Espessura máxima da amostra

TFA – Tendência a formação de estrutura amorfa

Tg – Temperatura de transição vítrea

Ts – Temperatura solidus

TI – Temperatura liquidus

Tx – Temperatura de cristalização

ΔTx – Região de líquido super-resfriado

V_e – Velocidade de extrusão

V_{êmbolo} – Velocidade do êmbolo

ΔG* – barreira de ativação termodinâmica

ΔG_x – Energia externa

ΔG_d – energia de ativação por difusão

1 INTRODUÇÃO

A estrutura de ligas amorfas é muito diferente da dos metais convencionais, onde os átomos são "congelados" em uma estrutura desordenada e macroscopicamente aleatória quando o líquido fundido é resfriado com rapidez suficiente para frustrar a formação de uma estrutura cristalina. A primeira liga amorfa, desenvolvida em 1959 na CalTech no laboratório do Professor Pol Duwez [1], foi formada usando uma técnica de resfriamento rápido, cuja taxa de resfriamento era da ordem de 10^5 - 10^6 K/s.

Desde então, um esforço considerável tem sido devotado para conseguir a formação de uma estrutura amorfa por meio de diferentes tipos de técnicas de solidificação rápida. A pesquisa sobre ligas amorfas recebeu maior dinâmica de desenvolvimento nas décadas de 1970 e 1980, quando a técnica de fundição contínua foi desenvolvida para a fabricação comercial de metais amorfos na forma de fitas, fios e folhas finas. No entanto, a elevada taxa de resfriamento limitou a geometria das ligas amorfas na forma de fios e fitas. Tal tamanho físico tão pequeno (menos do que 50 μm) limitou significativamente as potenciais aplicações industriais / comerciais desta classe de materiais. Como resultado, uma variedade de técnicas de amorfização de estado sólido foram desenvolvidas em 1980, para formar ligas amorfas. Técnicas de "*spray forming*" (via solidificação rápida) e técnicas de moagem ("*mechanical milling*" e "*mechanical alloying*") são capazes de produzir pós amorfos metálicos de dimensões micrométricas. As técnicas de moagem acabaram ganhando destaque devido à premissa de uma grande eficiência energética e da possibilidade de se obter composições amorfizáveis aproximadamente na mesma faixa, ou ainda maiores que as rotas que vêm do líquido.

O primeiro metal amorfo de grande volume (MAGV), definido como sendo ligas amorfas com uma dimensão não inferior a 1 mm em todas as direções, foi descoberto em 1969 em uma liga ternária Pd-Cu-Si [2]. Estes tipos de ligas com alta tendência a formação de estrutura amorfa (TFA) têm uma taxa de

resfriamento crítica de cerca de 100 K/s e podem ser obtidas no estado amorfo com espessuras iguais ou superiores a 1 mm. Desde então, especialmente depois do desenvolvimento dos vidros metálicos volumosos formados por ligas multicomponentes ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ [3] e $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ [4]), que podem ser preparados por vazamento direto com baixas taxas de resfriamento, os MAGVs vêm chamando cada vez mais a atenção da comunidade científica. Um grande esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento e caracterização de vidros metálicos volumosos com uma espessura ou um diâmetro de poucos milímetros a alguns centímetros e uma grande variedade de vidros metálicos volumosos vêm sendo desenvolvidos em sistemas de ligas multicomponentes, tais como os baseados no Pd, Zr, Mg, Ln, Ti, Fe e Ni e, assim, vidros metálicos volumosos têm sido desenvolvidos através do método de fundição direta através de um resfriamento lento, com taxas da ordem de 1 a 100 K/s. Essas baixas taxas de resfriamento, ainda são consideradas elevadas. A partir desta exigência de altas taxas de resfriamento, contornando assim a cristalização, com o atual conhecimento científico e desenvolvimento tecnológico, fica claro que os vidros metálicos não podem ser produzidos diretamente em volumes muito grandes e o "recorde" de tamanho dos vidros metálicos volumosos ainda é de 72 mm de diâmetro, para a liga $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ [5].

Assim, nos últimos 50 anos, um número muito grande de ligas amorfas foram sintetizadas, desde sistemas binários aos ternários, quaternários e sistemas de ligas com ordem ainda maiores, seja por métodos de resfriamento rápido ou através de técnicas de amorfização no estado sólido.

A fim de obter o conhecimento fundamental da TFA em sistemas multicomponentes para produzir vidros metálicos volumosos, um grande número de parâmetros / indicadores vem sendo propostos para avaliar esta capacidade em ligas amorfas produzidas num grande número de sistemas. Embora os diferentes parâmetros para determinar a TFA tenham sido capazes de fornecer uma boa correlação para alguns sistemas formadores de ligas amorfas volumosas, um único parâmetro não poderia explicar satisfatoriamente a

capacidade de formação de vidro de todos os sistemas metálicos de grande volume. Além disso, todos eles são baseados em análises post-mortem, o que implica que o comportamento conseguido será aquele observado depois que o material tenha solidificado e nenhum deles prevê possíveis modificações no líquido ou no líquido super-resfriado, como as que vêm sendo observadas atualmente em análises in-situ em síncrotrons. Devido à ausência de teoria fundamental para prever a fácil formação de vidro, atualmente a busca de novas composições para ligas amorfas é conduzida em grande parte por tentativa e erro, sendo parcialmente guiadas por diagramas de fases experimentais e / ou calculados por computador e algumas regras empíricas.

Considerando-se as suas composições químicas, ligas amorfas são bastante complexas, geralmente contendo mais de 3 (muitas com 4 a 6) elementos constitutivos. Esta complexidade química torna muito laboriosa a busca de melhores composições em cada sistema de liga multicomponente. Mas até quantos elementos chegaremos?

Além disso, diagramas de fase não são atualmente disponíveis para os sistemas com múltiplos componentes, somente até 3 ou 4 componentes. Uma vez que a complexidade de diagramas de fase aumenta com o número de componente em um sistema de liga metálica, é difícil determinar o efeito dos elementos de liga nos diagramas de fase existentes e ainda mais composições eutéticas (e muito menos a cerca de eutéticos profundos).

É importante dizer que as composições químicas que têm a melhor TFA não necessitam sempre se encontrar em eutéticos e podem estar localizados em composições fora deste. Além disso, será um problema formidável determinar o teor mínimo de soluto em tais sistemas com tal ordem tão elevada, porque a contribuição de cada elemento constituinte à deformação volumétrica será diferente dependendo de suas dimensões atômicas. A situação se torna mais complexa quando se percebe que a magnitude e o sinal da tensão interna poderiam ser diferentes para diferentes elementos de liga.

Obviamente, ligas amorfas têm se tornado mais e mais atraentes por causa de suas excelentes propriedades: química, alta resistência mecânica, elétrica, boa resistência à corrosão, atrito reduzido e ótima resistência ao desgaste, excelentes propriedades magnéticas, e propriedades ópticas e elétricas únicas. Muito se pesquisa sobre propriedades mecânicas na tentativa de melhorar a ductilidade. Entretanto, em nosso ponto de vista, ductilidade poderia ser preocupante se pensássemos que os vidros metálicos deveriam ser processados mecanicamente para ganhar forma. É bom lembrar que as aplicações de materiais metálicos, em sua imensa maioria, não são projetadas para estar dentro do regime plástico e sim no elástico, e isto materiais amorfos têm de sobra. Entretanto, parece-nos que, devido às suas características, eles seriam especialmente plausíveis em processamentos do tipo *near net shape*. Neste caso, o volume de material é o mais importante.

O objetivo deste trabalho foi o de analisar o comportamento da TFA após processamento via estado líquido e estado sólido. Para tal foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, luz síncrotron, difração de raios-X, corrosão, ensaios de microdureza para determinação de propriedades mecânicas e simulação de Monte Carlo Reverso.

Após as análises, verificou-se um dualismo na TFA desenvolvida na liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$, quando processada ou por resfriamento rápido ou por amorfização no estado sólido seguido da consolidação dos pós. Inicialmente, a liga processada por resfriamento rápido apresentou uma TFA muito ruim. Assim, entusiasmados com as novas idéias de aplicação de pressão durante a fusão ou no líquido super-resfriado, e da aplicação de interação repulsiva entre os átomos durante o resfriamento, e mesmo com resultados aparentemente estranhos obtidos a partir de moagem (que resultaram em aumentos significativos nas temperaturas de transição vítrea e de cristalização), decidimos amorfizar a mesma composição via estado sólido.

Após o processamento, os dois materiais apresentaram separação de fases. A liga compactada mostrou excelentes propriedades mecânicas e de corrosão. A

grande diferença nas TFAs, observada entre os dois materiais, que pode ser maior que dez vezes, foi atribuída às suas diferentes estruturas atômicas, em particular, a ausência de interação entre átomos pequenos e uma maior interação entre os átomos pequenos e grandes nos pós. Isto foi revelado por análises de difração por radiação síncrotron e, posteriormente, por simulação da estrutura pelo método de Monte Carlo Reverso. No entanto, verificou-se que estas estruturas atômicas distintas foram, em sua maioria, devido a diferenças cruciais nas rotas de processamento, que, de alguma forma, poderiam ser possíveis de serem implementadas também a partir do líquido. Obviamente não com a tecnologia atual. Esta descoberta, na verdade, profere um novíssimo ponto de vista do estado amorfo do metal, e tem implicações na compreensão da estrutura como sendo também uma consequência do processamento. Isto irá abrir uma nova avenida para o reaproveitamento de ligas interessantes já desenvolvidas, que terão a mesma composição, mas com uma melhora significativa na TFA. Isso, é claro, vai oferecer a chance de usar materiais baratos em processos a partir do líquido do tipo *near net shape* e a possibilidade de produção de produtos de grande (maior) porte até agora impossíveis para a maioria das ligas amorfas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais não cristalinos, amorfos e vítreos

Materiais sólidos são considerados cristalinos quando possuem ordenamento de longo alcance translacional e não cristalinos quando não possuem qualquer ordenamento de longo alcance [6, 7].

Qualquer sólido metálico no qual o arranjo regular de átomos, isto é, a periodicidade, estiver ausente é considerado “não cristalino”, em caráter. “Metais amorfos” ou “metais vítreos” são outros termos normalmente usados para descrever tal arranjo dos átomos em sólidos metálicos. Apesar dos esforços para tentar definir e diferenciar materiais “vítreos” de “amorfos” [6-8] eles são usados alternadamente na literatura [6].

2.2 Formação dos metais vítreos

Para entender o comportamento dos metais de acordo com o resfriamento contínuo a partir do estado líquido, será utilizado o gráfico de volume específico versus temperatura (Figura 2.1). Com a diminuição da temperatura a partir do estado líquido temos uma diminuição do volume específico até a temperatura de fusão. Na temperatura de fusão o metal sofre uma queda abrupta de volume específico, enquanto a temperatura não varia até ele se tornar um metal sólido cristalino. É interessante mencionar que um líquido normalmente sofre um super-resfriamento, ou seja, o estado líquido pode permanecer sem cristalizar em uma temperatura bem abaixo da temperatura de fusão, antes da cristalização começar. Isto acontece porque é necessário superar uma barreira de energia de ativação para a formação do núcleo sólido no fundido. O grau de super-resfriamento depende de fatores como a viscosidade inicial do líquido, a taxa de aumento da viscosidade com a diminuição da temperatura, a energia interfacial entre o líquido

e o cristal, a taxa de resfriamento imposta, e da ausência ou presença de agentes de nucleação heterogênea [6].

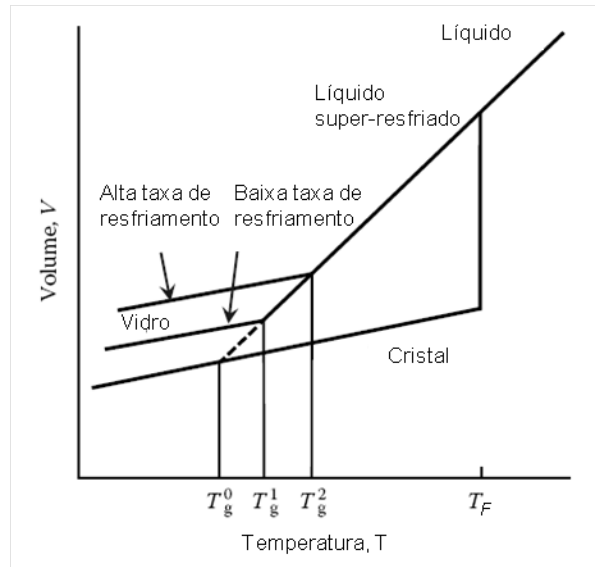


Figura 2.1 Variação do volume específico com a temperatura para um material normal e um material formador de vidro [6].

A dimensão do super-resfriamento é de aproximadamente algumas dezenas de graus, mas oscila de metal para metal. Para se aumentar o super-resfriamento, alcançando algumas centenas de graus de super-resfriamento, são utilizadas técnicas no qual se evita a nucleação heterogênea, como os métodos de fusão em fluxo ou ainda técnicas onde se aplica altas taxas de resfriamento, pois quanto maior a taxa de resfriamento maior é o super-resfriamento [6], nesse último caso se estabelece o conceito de taxa crítica de resfriamento (R_c) que é a taxa de resfriamento mínima necessária para que o metal líquido se solidifique sem que se forme fase cristalina [9].

A diferença entre um metal comum e um metal formador de estrutura amorfa é que o líquido do metal formador de estrutura amorfa pode ser significativamente super-resfriado, com uma diminuição contínua do volume e um aumento contínuo da viscosidade, até a temperatura em que a viscosidade se

torna tão alta, que o líquido congela, esse líquido congelado, um sólido para todos os efeitos práticos, é chamado de vidro [6].

2.2.1 Transição vítrea e região de líquido super-resfriado

No resfriamento, nas condições descritas acima, a temperatura onde a viscosidade se torna tão alta, aproximadamente 10^{12} Pa.s é tradicionalmente chamada de temperatura de transição vítrea (T_g) [6]. Outra definição para T_g é a temperatura de início do aumento da capacidade calorífica (C_p) de uma quantidade ΔC_p durante o aquecimento, geralmente a 10 K/min [10]. Segundo Angel [10], a definição de T_g é sempre arbitrária e não existe convenção internacional sobre o assunto. Essas definições são controversas e alguns autores defendem que não existe uma temperatura específica e sim um intervalo de temperatura onde ocorre a transição vítrea [8, 10].

A determinação das temperaturas características T_g , T_x , T_s (temperatura solidus) e T_L (temperatura liquidus) obtidas a partir da curva de DSC (Figura 2.2), são feitas usualmente pela intersecção das tangentes da curva, junto à linha base e ao lado do pico. Este método é chamado de método das tangentes, e tem suas limitações, devido à imprecisão ao se desenhar as tangentes em situações tais como: lados de picos que não são tão lineares, sobreposição de picos, picos muito largos ou ainda de baixa amplitude [11].

A diferença entre a temperatura de início do primeiro pico de cristalização (T_x) e a temperatura de transição vítrea (T_g) é chamada de região de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g$), e é usada como indicativo de tendência a formação de estrutura amorfa (TFA), quanto maior é a sua extensão, sugere-se que maior é a estabilidade térmica da fase vítrea produzida contra a cristalização [6, 9].

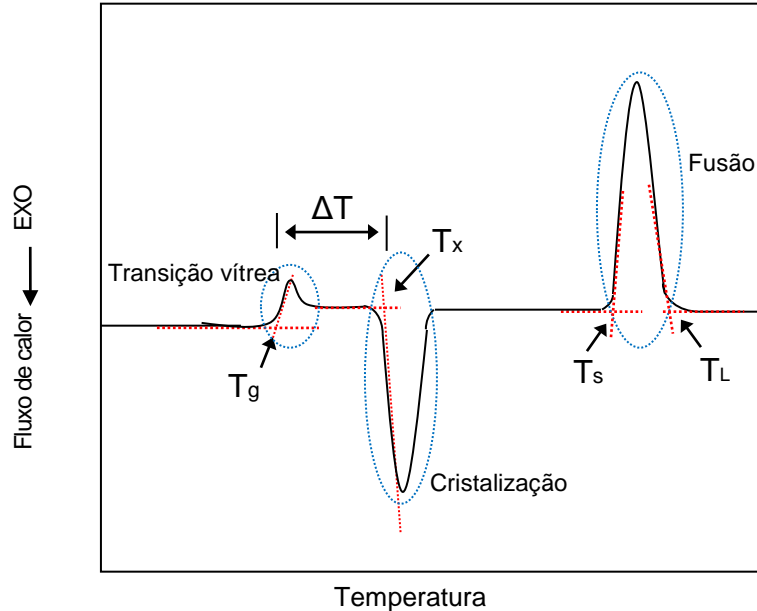


Figura 2.2 Curva típica de DSC (figura adaptada [12]).

2.3 Viscosidade

A viscosidade além de ter um papel crucial na formação do vidro, pois quando maior a viscosidade do líquido fundido maior será a sua habilidade de formar um vidro, talvez seja a mais importante propriedade física do material na região de líquido super-resfriado, e é quem indica o comportamento de escoamento em ΔT_x [6].

A viscosidade indica a resistência ao escoamento de um sistema e é a medida da sua fricção interna. A unidade de viscosidade no sistema internacional é $\text{Pa s} = \text{Kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$, mas uma unidade bastante usual é o Poise (P) na relação:

$$1\text{P} = 0.1 \text{ Pa.s} \quad (2.1)$$

O comportamento da viscosidade em função da temperatura de líquidos formadores de vidro varia com a composição química, o que levou Angel [10] a classificá-los entre dois extremos: líquidos fortes e frágeis (Figura 2.3).

Os líquidos fortes como o SiO_2 seguem um comportamento linear como a lei de Arrhenius, apresentando uma viscosidade alta desde próximo ao ponto de fusão, e com um gradual aumento até no resfriamento até T_g , a alta viscosidade retarda fortemente a formação de núcleos estáveis no fundido e o crescimento de fases termodinamicamente favoráveis é inibido pela baixa mobilidade de seus constituintes [9] o que os torna bons formadores de vidro, já os líquidos frágeis, como o o-terfenil apresentam baixa viscosidade próximo a temperatura de fusão e tem um aumento lento da viscosidade com a diminuição da temperatura, mas quando se aproximam de T_g a viscosidade aumenta abruptamente até os valores correspondentes a um sólido vítreo, líquidos com estes comportamento tem baixa estabilidade contra a cristalização e são chamados de formadores marginais de vidros . Ainda nesse contexto, para se descrever a dependência da viscosidade com a temperatura na região de líquido super-resfriado é usada a equação de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) adaptada por Angel [10]:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left[\frac{D^* T_0}{T - T_0}\right] \quad (2.2)$$

,onde T_0 é a temperatura de VTF e representa a temperatura no qual o tempo de relaxação e assim a barreira ao escoamento viscoso se tornaria infinita, η_0 é o limite da viscosidade a alta temperatura, D^* é conhecido como parâmetro de fragilidade. O valor de D^* fica em torno de 100 para os líquidos fortes como o SiO_2 e em torno de 5 para os líquidos frágeis como o-terfenil [6, 9, 10, 13]. Os dados disponíveis para metais amorfos de grande volume (MAGV) mostram que eles têm um comportamento mais próximo dos vidros fortes do que dos vidros frágeis e tem uma fragilidade de aproximadamente 20. A viscosidade dos MAGVs quando fundidos está na ordem de 2-5 Pa.s e é aproximadamente 3 ordens de magnitude mais viscosa do que os metais puros, que geralmente tem viscosidades da ordem de 10^{-3} Pa.s [9].

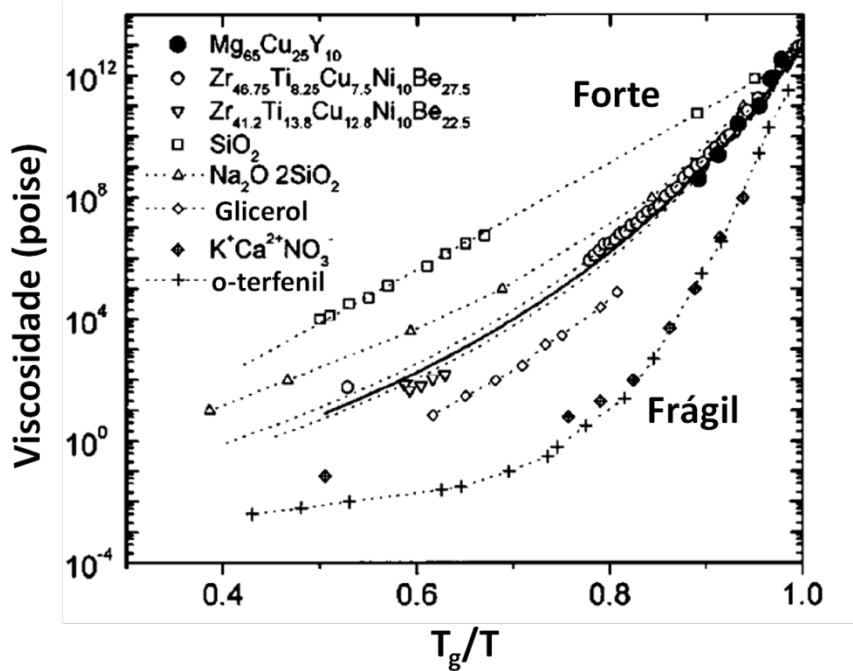


Figura 2.3 Uma comparação da viscosidade de vários líquidos formadores de vidro. Adaptada [9].

2.4 Moagem de alta energia

A produção de pós metálicos por moagem geralmente ocorre por processos de moagem de alta energia, conhecidos por mechanical alloying e mechanical milling. Esses processos envolvem repetida soldagem, fratura e re-soldagem das partículas de pó, e são referidos como técnicas de reação no estado sólido [14].

Mechanical alloying (MA) é o termo que descreve o processo quando misturas de pós (de diferentes metais ou ligas) são moídas juntas, esse processo envolve transferência de material para se obter uma liga homogênea [14].

Mechanical milling (MM) é o termo utilizado para o processo no qual ocorre a moagem de pós de composição uniforme, tais como, metais puros, intermetálicos ou pós pré-ligados, onde transferência de material não é necessária para a homogeneização. A vantagem do MM sobre o MA, é que desde que os pós são já estão ligados, somente é necessária uma redução no tamanho da partícula

ou transformação de fase que necessitam ser induzidas mecanicamente, logo o tempo de processo é menor, o que também diminui o nível de oxidação e contaminação, no contato com material das bolas e do jarro, nos pós [14].

As principais variáveis dos processos de moagem de alta energia são, tipo do moinho, material da cuba de moagem, material das bolas, velocidade de rotação, razão de massa entre bolas e material, tempo de moagem, agentes controladores de processo, atmosfera de moagem [14].

2.5 Amorfização por moagem de alta energia

O primeiro relato da formação de fase amorfa por mechanical milling foi de um composto intermetálico Y-Co em 1981 [6], e por mechanical alloying em uma mistura de pós de níquel e nióbio em 1983 [15].

Os princípios termodinâmicos e cinéticos básicos da amorfização por reação no estado sólido são apresentados na Figura 2.4. Considerando a existência de uma barreira energética entre os estados cristalino e amorfo, uma energia externa ($\Delta G_x = (G_c - G_i)$) é necessária para que o estado cristalino supere a barreira energética em G_c e forme a fase amorfa metaestável. Para moagem de alta energia (MAE), este estado consiste de um sistema em camadas de dois metais cristalinos elementares (se a liga tem uma entalpia de mistura negativa); uma fase com alta densidade de defeitos de rede e uma fase cristalina longe do equilíbrio. A entalpia do estado inicial pode ser diminuída ou pela formação de uma fase cristalina em equilíbrio (G_i) ou pela formação de uma fase amorfa metaestável (G_a). O estado cristalino de equilíbrio é favorecido termodinamicamente uma vez que tem a menor energia livre de Gibbs. Entretanto, a escolha entre fase cristalina ou amorfa é decidida pela cinética do processo ao invés dos fatores termodinâmicos. Se a escala de tempo da reação a partir de G_c para a fase amorfa é muita mais curta que a reação para a fase cristalina e a temperatura da reação é significativamente menor que temperatura de

cristalização, a formação da fase amorfa é possível. Estas condições cinéticas podem ser resumidas como [14]:

$$t_{c \rightarrow a} \ll t_{c \rightarrow i}$$
$$t_{c \rightarrow a} \ll t_{a \rightarrow i}$$

onde $t_{c \rightarrow a}$ e $t_{c \rightarrow i}$ são tempo de reação para a formação da fase amorfa e da fase cristalina de equilíbrio respectivamente e $t_{a \rightarrow c}$ é a escala de tempo para a cristalização da fase amorfa [14].

O mecanismo de amorfização por MA e MM ainda não é claramente entendido, inicialmente pensava-se que as partículas de pó fundiam por conta da alta taxa de deformação plástica e consequente aumento na temperatura dos pós, em seguida haveria um resfriamento rápido do líquido formado, por condução de calor entre a parte fundida e a parte menos deformada, e consequentemente mais fria (regiões internas da partícula), resultando na formação de fase vítrea, como nos métodos de solidificação rápida. Entretanto, cálculos de energia fornecida e medidas de temperatura sugerem que o aumento de temperatura não é suficiente para as partículas de pó fundirem [14]. Adicionalmente, se este mecanismo estivesse correto, as faixas de composição com alta tendência a formação de fase amorfa, seriam as mesmas para MA e para métodos de solidificação rápida, o que é incorreto [14].

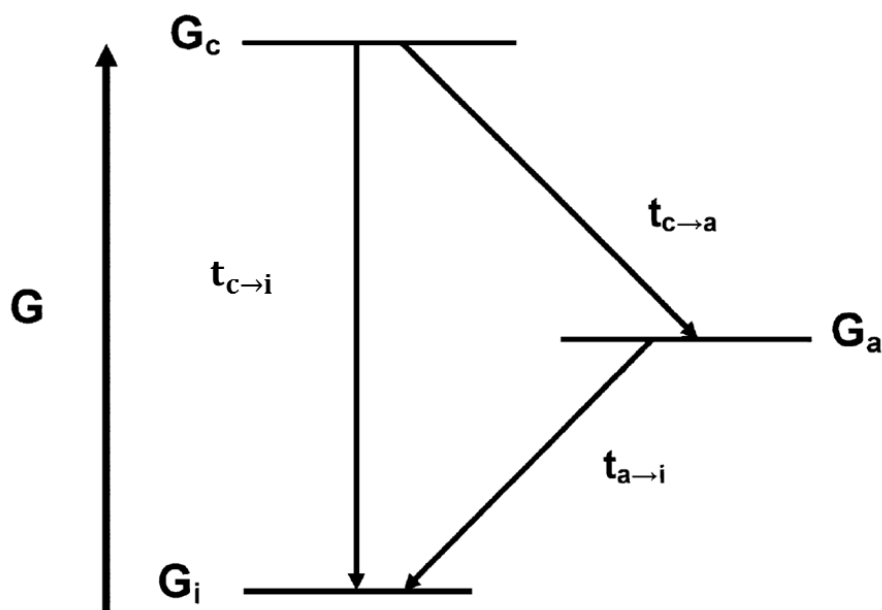


Figura 2.4 Representação esquemática dos princípios termodinâmicos e cinéticos básicos da amorfização por MAE[14].

Atualmente acredita-se que a amorfização por MA não é um processo puramente mecânico e que uma reação no estado sólido similar à observada em filmes finos ocorre durante o MA [16]. Durante, o MM, entretanto, a desestabilização das fases cristalinas ocorre através do acúmulo de defeitos estruturais como vacâncias, discordâncias, contornos de grão e contornos de anti-fase. A contínua diminuição do tamanho do grão (e conseqüente aumento na área superficial) e a expansão da rede, por inserção de defeitos, contribuem para o aumento da energia livre do sistema a um nível mais alto do que o da fase amorfa, e conseqüentemente isso torna possível a formação da fase amorfa [14].

Entre as muitas variáveis do processo de moagem de alta energia, as mais importantes de se controlar para se obter a amorfização, são a energia de moagem, a temperatura de moagem e a contaminação.

Aumentando a energia de moagem seja por aumento da razão entre massa de bola e material, seja por aumento da velocidade de rotação, é esperado conseguir um aumento na concentração de defeitos levando a uma mais fácil

amorfização, entretanto altas energias de moagem produzem mais calor (temperatura de moagem), o que pode resultar na cristalização da fase amorfa, conseqüentemente será um balanço desses dois efeitos que determinará a natureza do produto final. Esse tipo de comportamento foi reportado para moagem de alta energia no sistema Ni-Zr, nesse caso a moagem realizada com uma intensidade de fator 3 não foi capaz de amorfizar o pó, aumentando para um fator de 5, a amorfização foi alcançada, mas quando se aumentou para um fator de 7, a amostra voltou a cristalizar por conta da alta temperatura [17], outros pesquisadores tiveram relatado casos similares [18, 19].

Os processos de MA e MM podem introduzir impurezas que contaminam os pós moídos alterando substancialmente sua constituição e estabilidade. Geralmente, a presença de elementos adicionais favorece a amorfização (como no “princípio da confusão” obedecido como guia para amorfização em métodos por solidificação rápida [20]). Por exemplo, foi reportado que durante moagem de pó do sistema Fe-Cr somente ocorreu amorfização na presença de atmosfera de nitrogênio, enquanto que uma fase intermetálica se formou na ausência do mesmo [21]. Em outro caso, no sistema Ni-Nb, atribuiu-se ao oxigênio o aumento da cinética de amorfização durante moagem ao ar, quando comparada a uma amorfização mais lenta durante moagem sob atmosfera de argônio [22].

O equipamento de moagem é o sistema onde todas essas variáveis que controlam a obtenção ou não de estrutura amorfa interagem, conseqüentemente a capacidade de se obter estrutura amorfa em um determinado tipo de equipamento vai depender de suas características. Exemplificando, uma série de estudos [23-25] comparando diferentes equipamentos de moagem (planetários, vibratórios, attritors e moinho horizontal modificado) concluiu que a microestrutura formada é dependente da energia de choque injetada, ou seja, o produto da energia cinética do meio de moagem com a frequência de colisões, e que uma estrutura amorfa singular para uma liga Ni-Zr é formada quando essa energia de choque injetada se situa na faixa de 0,4 a 0,8 W/g por bola [23-25]. Supostamente, para se obter a fase amorfa cada tipo de equipamento deveria ser configurado para trabalhar

nessa faixa de energia, considerando suas particularidades construtiva. A energia de choque injetada nos pós é proporcional a parâmetros construtivos dos moinhos como os diâmetros do recipiente e do disco giratório como por exemplo no caso dos moinhos planetários [26]

Adicionalmente, pesquisadores [27, 28] estudaram a diferença na reação de amorfização para ligas no sistema Ni-Zr como resultado de utilizar diferentes equipamentos de moagem, (moinho planetário ou moinho de bolas sobre uma estrutura vibratória), sendo que no moinho planetário a amorfização ocorreu tendo antes como produtos intermediários compostos intermetálicos, já no moinho vibratório a amorfização ocorreu diretamente a partir dos elementos. Ainda a faixa de composição dos produtos amorfos foi estendida no caso dos produtos obtidos por moagem vibratória. Essas diferenças foram atribuídas a variações na temperatura local (logo após a colisão) nos diferentes equipamentos [27, 28].

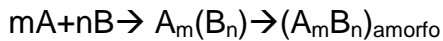
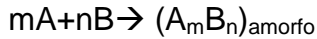
A principal diferença entre as técnicas de solidificação rápida para as técnicas de MA e MM, é que as primeiras frequentemente obtêm amostras volumosas em um único passo, já as técnicas de MA e MM produzem pós amorfos que necessitam ser consolidados seja por métodos convencionais ou inovadores através da aplicação de pressão e temperatura. Uma das grandes vantagens das técnicas de MA e MM é que esses métodos podem produzir facilmente fase amorfa nos sistemas onde é difícil ou às vezes impossível obter por métodos de solidificação rápida [29-31].

2.6 Diferença entre formação de fase amorfa por MM e MA

Um ponto a ser considerado é se existem diferenças como a fase amorfa se forma por MA a partir de uma mistura de pós (A e B) e por MM a partir de um composto intermetálico (A_mB_n) [14].

Partindo dos pós elementares dos metais A e B, uma fase amorfa poderia se formar por MA através de diferentes rotas. Essa reação pode acontecer

diretamente ou através da formação de um intermetálico ou uma solução sólida, essas diferentes possibilidades podem ser representadas como [14]:



, onde $A_m(B_n)$ representa uma solução sólida de B em A, $(A_mB_n)_{\text{cristalino}}$ representa uma fase cristalina intermetálica e $(A_mB_n)_{\text{amorfo}}$ representa a fase amorfa com composição A_mB_n . Embora a fase amorfa foi eventualmente formada em todos os casos, em cada caso, exceto pelo primeiro, ela foi precedida pela formação de uma solução sólida e ou um intermetálico [14].

A diferença básica entre MA e MM é que não é necessária a formação da liga no MM. Entretanto durante o MA a formação da liga é um pré-requisito antes da amorfização poder ocorrer e conseqüentemente tempo adicional é necessário para a formação da liga ocorrer. Assim, intuitivamente se espera que os tempos necessários para a amorfização durante MM são menores que durante o MA, desde que as condições de moagem sejam as mesmas [14]. Weeber et al. [32] relataram que pós pré-ligados da liga Ni-Zr amorfizaram muito mais rápido que a moagem a partir dos pós elementares [33]. Isto foi explicado como sendo devido a redução na energia necessária para a amorfização de uma quantidade igual a necessária para a formação da liga. Considerando que pós pré-ligados são menos propensos a oxidação, a temperatura de cristalização dos pós amorfos produzidos por MM foi mais alta. Entretanto em alguns casos foi reportado que os tempos necessários para a formação de uma fase amorfa foram aproximadamente os mesmos para ambos MM e MA [34].

A formação de uma fase cristalina intermetálica antes da amorfização foi relatada nos sistemas Cu-Ti [35], Fe-Sn [36], Nb-Ge [37], Nb-Si [38], Nb-Sn [39], Ni-Zr [27] e Ti-Ni-Fe-Si [40], entre outros. Em alguns casos foi relatado que uma solução sólida se forma primeiro e com a continuação da moagem a mesma se torna uma fase amorfa, isso foi relatado ser verdade para os sistemas Ta-Al [41],

Ti-Al [42], Zr-Al [43, 44] e vários outros sistemas. Em alguns sistemas, foi relatado que com o aumento do tempo na moagem MA teve na sequência de formação primeiro fases em solução sólida, seguidas por um intermetálico e finalmente fase amorfa [45, 46]. Se uma fase intermetálica ou uma solução sólida irá formar antes da amorfização depende das energias livres relativas da solução sólida e da fase intermetálica, a fase com menor energia livre se forma primeiro. Entretanto, se a fase amorfa tem a menor energia livre entre todas as fases que estão competindo, ela se forma diretamente, sem que qualquer outra fase se forme primeiro [14].

No geral, o produto final é o mesmo independente se o material de partida é uma mistura de pós elementares, uma única fase intermetálica, ou uma mistura de duas ou mais fases. Tal fato foi mostrado ser verdadeiro para o sistema Ti-Cu-Ni-Al [47], onde uma fase amorfa foi obtida tanto se o material de partida foi um intermetálico ou se foi uma mistura de pós elementares. Entretanto, no sistema Mg-Zn, foi reportado que uma fase amorfa poderia ser obtida somente por MM partindo da fase intermetálica $Mg_{70}Zn_{30}$ [19]. Por outro lado, para a composição $Fe_{67}Ti_{33}$ foi relatado somente ser possível a amorfização por MA já que o intermetálico Fe_2Ti não pode ser amorfizado por MM [48].

Amorfização em ligas ordenadas parecem seguir a seguinte sequência:

Fase ordenada → fase desordenada (perda de ordem de longo alcance) → fase de grão refinado (nanocristalina) → fase amorfa [49].

2.7 Predição teórica da faixa de composição de ligas formadoras de estruturas amorfas (FFA)- modelo de Miedema

Seria útil se fosse possível prever se uma liga de uma dada composição formará ou não uma fase amorfa por MM/MA. A capacidade preditiva ajudaria na concepção de novas composições para se alcançar as propriedades desejadas. Tentativas foram feitas para prever se o vidro metálico se forma (tendência a formação de estrutura amorfa) e para determinar a faixa de composições de ligas formadoras de estrutura amorfa (FFA) para vidros metálicos formados por

solidificação rápida a partir do estado líquido. Considerando que não há transformações do líquido em direção ao sólido nos processos MA/MM, alguns autores defendem que esses modelos não deveriam ser diretamente usados para prever a FFA para pós obtidos por moagem. Conseqüentemente tentativas foram feitas para prever teoricamente e empiricamente as faixas de composição na qual as ligas amorfas são formadas usando os calores de formação das ligas [14].

Miedema e co-autores [50] desenvolveram métodos para calcular a entalpia de formação das ligas. Pela comparação das entalpias de formação de diferentes fases competindo em um sistema, por exemplo, uma solução sólida e uma fase amorfa, poderia se calcular a faixa de composição sobre a qual uma fase amorfa é mais estável. Estes métodos foram sintetizados por Bakker.

Miedema et al. [50] propuseram que para uma solução sólida a entalpia de formação consiste em três termos:

$$\Delta H (\text{solução sólida}) = \Delta H^c + \Delta H^e + \Delta H^s \quad (2.3)$$

onde os expoentes c, e e s representam as contribuições química, elástica e estrutural na entalpia da solução sólida. A contribuição da interação química para a entalpia de mistura da solução sólida consiste em uma contribuição negativa a partir da diferença de eletronegatividade entre dois elementos e uma contribuição positiva a partir da diferença da densidade eletrônica de dois elementos. ΔH^c pode ser calculada a partir da equação:

$$\Delta H_{AB}^c = c_A c_B (c_A \Delta H_{B em A}^0 + c_B \Delta H_{A em B}^0) \quad (2.4)$$

onde c_A e c_B são frações atômicas dos componentes A e B na liga. $\Delta H_{A em B}^0$ é a entalpia de solução do elemento A no outro elemento B em uma diluição para uma liga de um sistema binário.

A contribuição elástica para a entalpia é devido a diferença nos volumes atômicos entre solvente e soluto e pode ser calculado pela equação:

$$\Delta H_{AB}^e = c_A c_B (c_A \Delta H_{B em A}^e + c_B \Delta H_{A em B}^e) \quad (2.5)$$

Os valores de $\Delta H_{A em B}^e$, as contribuições devido à diferença no volume atômico, podem ser calculadas a partir do raio atômico e dos valores de módulo volumétrico e de cisalhamento dos componentes metálicos.

A contribuição estrutural surge devido a diferenças de valência e estrutura cristalina entre o solvente e o soluto, mas é geralmente ignorada, pois se espera que sua contribuição para a entalpia de formação seja pequena. Este termo somente estará presente quando ocorrer uma ligação entre dois metais de transição.

Em uma liga amorfa, os átomos se arranjam de tal maneira que a contribuição elástica é evitada, mas além do termo químico, existe um termo um termo topológico devido a natureza da estrutura amorfa. A entalpia total de formação para uma liga amorfa é estimada ser:

$$\Delta H(amorfo) = \Delta H^c + 3,5(c_A T_{m,A} + c_B T_{m,B}) \quad (2.6)$$

onde $T_{m,A}$ e $T_{m,B}$ são os pontos de fusão, e c_A e c_B são frações atômicas, dos elementos A e B, respectivamente. Usando as relações acima, poderia se calcular as entalpias de formação para uma solução sólida e uma fase amorfa. Quando essas entalpias de formação são plotadas em função da composição, pode se obter a estabilidade relativa das fases que estão competindo pela construção de uma tangente comum. A Figura 2.5 mostra o diagrama de entalpia em função da composição para o sistema binário Cu-Ti. A construção da tangente comum neste diagrama sugere que uma fase totalmente amorfa deve se formar na faixa de composição de 32-81 %at.Cu [51].

Gallego e co-autores [52] estenderam o modelo de Miedema para ligas a base de Co em sistemas ternários. Para tal os autores negligenciaram o parâmetro de interação ternário, sendo que cada contribuição de entalpia foi dividida em três binários conforme as equações:

$\Delta H (\text{solução sólida}) = \Delta H_{ABC}^c + \Delta H_{ABC}^e + \Delta H_{ABC}^s$ (2.7) e então dividindo em três binários;

$$\Delta H_{ABC}^c = \Delta H_{AB}^c + \Delta H_{BC}^c + \Delta H_{AC}^c \quad (2.8)$$

$$\Delta H_{ABC}^e = \Delta H_{AB}^e + \Delta H_{BC}^e + \Delta H_{AC}^e \quad (2.9)$$

E a entalpia de formação da fase amorfa:

$$\Delta H (\text{amorfo}) = \Delta H_{AB}^c + \Delta H_{BC}^c + \Delta H_{AC}^c + 3,5(c_A T_{m,A} + c_B T_{m,B} + c_C T_{m,c}) \quad (2.10)$$

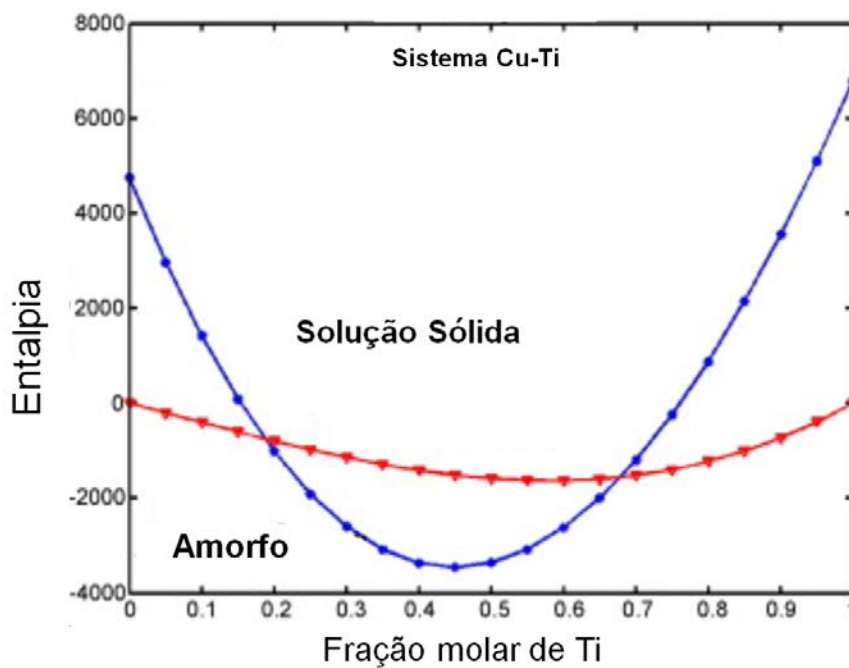


Figura 2.5 Diagrama Entalpia x Composição para a liga binária Cu-Ti. Adaptado de [51].

Basu et al [51] calcularam a FFA para ligas ternárias do sistema Cu-Ti-Zr, utilizando o modelo de Miedema estendido conforme explicado anteriormente. O resultado foi plotado em diagrama ternário conforme apresentado na Figura 2.6. Conforme é possível observar a FFA é 15-95%at.Cu e 0-85%at.Ti

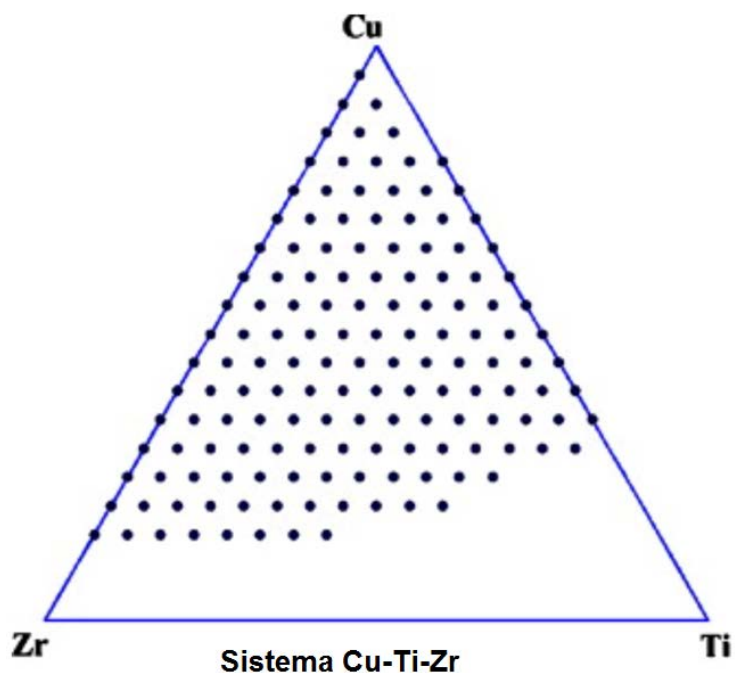


Figura 2.6 FFA para a liga ternária do sistema Cu-Ti-Zr. Adaptado[51]

Zhang et al [53] estenderam o modelo de Miedema para ligas com 4 ou mais elementos. Eles obtiveram sucesso interpretando o sistema com 6 elementos, Ti-Zr-Nb-Cu-Ni-Al, como um pseudo-ternário baseado na afinidade química dos componentes, sendo (Ti-Zr-Nb) como A (Cu-Ni) como B e Al como C.

Todos os trabalhos aqui discutidos relataram boa concordância entre FFA teórica pelo modelo de Miedema e os dados experimentais.

2.8 Comportamento de cristalização das ligas amorfas

A cristalização de vidros metálicos pode ocorrer em três diferentes caminhos: polimórfica, eutética e primária. No tipo de cristalização polimórfica, as ligas amorfas se transformam em uma fase cristalina sem mudança na composição química. No modo eutético, a fase amorfa se transforma simultaneamente em duas fases cristalinas (embora pareça que uma fase sólida está se transformando em uma mistura de outras duas fases sólidas e então deveria se chamar reação eutetóide, ela é chamada de eutética, pois a fase amorfa é considerada um líquido super-resfriado). No caso da cristalização primária, que é considerada a variedade mais comum de transformação em vidros metálicos, a fase amorfa, primeiro se transforma em uma solução sólida supersaturada, desde que a quantidade de soluto na fase vítrea é maior que na solução sólida, os átomos de soluto são rejeitados para a fase vítrea e conseqüentemente a fase vítrea se torna rica em soluto até a cristalização tenha parado. A fase amorfa rica em soluto remanescente pode então se cristalizar mais tarde ou a uma temperatura mais elevada em uma fase cristalina pelo modo polimórfico ou em uma mistura de fases cristalinas pelo modo eutético. Para definir o número de possíveis caminhos de cristalização deve-se levar em consideração a separação de fases amorfas, que acontece antes da cristalização e após a transição vítrea. A separação de fases em materiais amorfos não ocorre em todos os vidros metálicos e é considerada rara. O fenômeno de separação de fases pode ser reconhecido de diversas formas como a presença de duas Tg's na curva de DSC [54, 55], a presença de uma estrutura interconectada [56] ou na forma de gotículas [57] em imagens de microscopia eletrônica, onde geralmente uma das fases aparece mais clara contrastando com a outra mais escura e estas duas fases geralmente diferem largamente na composição. Com a inclusão da separação de fases temos agora dois pontos de partida para a subsequente cristalização, a própria separação de fases e o líquido super-resfriado. Na Figura

2.7 são sintetizados os diferentes caminhos possíveis a partir da combinação com todos os eventos descritos até agora [6].

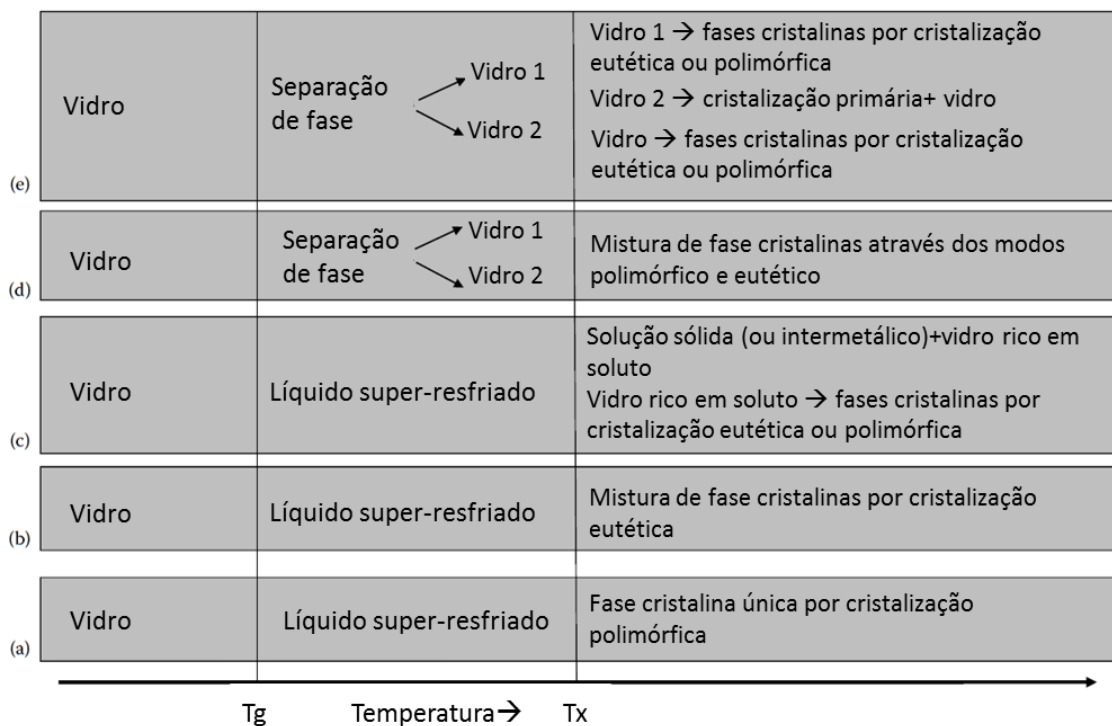


Figura 2.7 Diferentes caminhos para um metal vítreo cristalizar [6]

O comportamento de cristalização de ligas amorfas processadas por MA/MM têm sido relatado na literatura como diferente para as mesmas ligas produzidas por métodos de solidificação rápida. Comparativamente as principais diferenças observadas são: a) o aumento na T_x em vários casos para ligas amorfas produzidas por MA/MM [58, 59], b) o número de estágios em que a fase amorfa se transforma em fase cristalina varia aleatoriamente em ambos os processos [59-63] c) a cristalização resulta em diferentes fases, às vezes metaestáveis, durante o caminho de cristalização até as fases de equilíbrio [59] d) aparecimento de eventos de relaxação a baixas temperaturas em liga produzida por MA/MM o que não foi observado em liga produzida por solidificação rápida [64].

Os autores desses trabalhos não se aprofundaram na direção explicar a origem dessas diferenças em ambos os processos e se limitam a sugerir hipóteses baseadas na presença de contaminantes, como o oxigênio no processo de moagem.

2.9 Amorfização no sistema Cu-Ti-Zr-Ni por moagem e solidificação rápida.

Na literatura, existem inúmeros relatos de amorfização via moagem, por questões de conveniência, discutiremos, as características dos pós amorfos do sistema Cu-Ti-Zr-Ni.

Formação de fase amorfa no sistema Cu-Ti-Ni-Zr tem sido relatada em pós obtidos por moagem de alta energia [65-68]. Um estudo comparando os parâmetros térmicos de ligas no sistema Cu-Ti-Ni-Zr produzidas por MA [58] e por solidificação rápida (SR) [69] é apresentado na Tabela 2.1. Os valores de T_g e T_x dos pós obtidos por MA estão deslocados para temperaturas maiores do que as amostras obtidas por SR e apresentaram maior ΔT_x .

Tabela 2.1 Comparação do dados térmicos no sistema Cu-Ti-Zr-Ni entre os processos de mechanical alloying e solidificação rápida [58].

Liga	T_g (K)		T_x (K)		ΔT_x (K)	
	MA	SR	MA	SR	MA	SR
$\text{Cu}_{42.7}\text{Ti}_{33.4}\text{Zr}_{11.9}\text{Ni}_{10}$	694	671	751	724	57	53
$\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$	689	671	751	717	62	46
$\text{Cu}_{29.2}\text{Ti}_{9.5}\text{Zr}_{48.9}\text{Ni}_{12}$	633	637	708	678	75	41

A obtenção de pós amorfos a partir MA na liga binária Zr-Ni e Cu-Ti separadamente e a subsequente mistura dos pós das respectivas ligas e a realização de nova moagem foi o método encontrado por pesquisadores em estudo recente [70], para se obter pós amorfos no sistema quaternário Cu-Ti-Ni-Zr com maior estabilidade mecânica durante moagem da fase amorfa.

A liga a ser utilizada neste trabalho, $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$, foi desenvolvida no contexto da solidificação rápida, e obteve parâmetros térmicos que a qualificam com baixa TFA e não se obteve sucesso na obtenção de amostras volumosas totalmente amorfas [71].

2.10 Extrusão de metais

2.10.1 O processo de extrusão

Extrusão é um processo pelo qual um bloco de metal tem sua seção transversal reduzida pela passagem forçada através de um orifício de uma matriz sob alta pressão. Em geral, a extrusão é usada na produção de barras e tubos cilíndricos, mas formas de seção transversal irregular também podem ser produzidas a partir de materiais de processamento mais fácil, como o alumínio [72]. Nestes materiais obtêm-se formas finais com excelentes tolerâncias dimensionais e qualidade superficial [73]. Devido às grandes forças requeridas na extrusão, muitos metais são extrudados a quente, onde a resistência a deformação do metal é relativamente baixa. Entretanto a extrusão a frio é possível para muitos metais e se tornou um importante processo comercial [72].

Existem dois tipos básicos de extrusão: a extrusão direta e a extrusão inversa (também chamada de indireta), cujos processos são esquematizados na Figura 2.8.

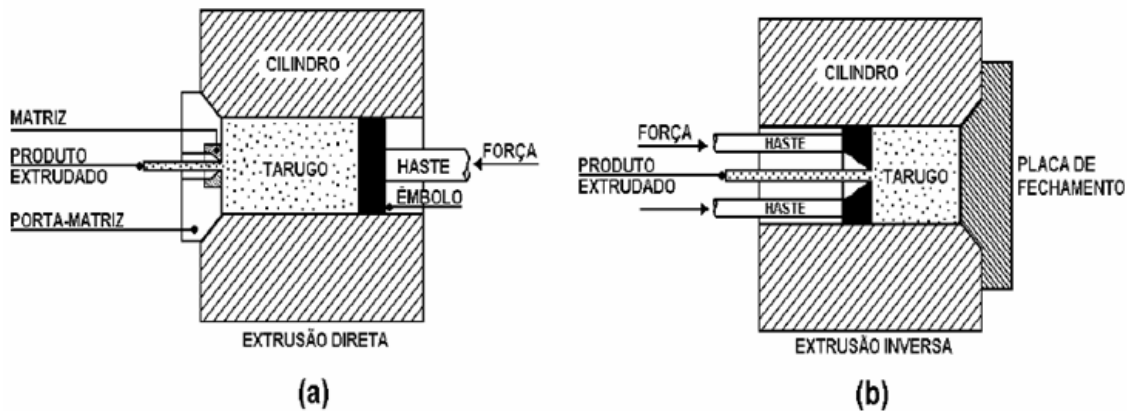


Figura 2.8 Esquemática do processo de extrusão direta e inversa [73].

Na extrusão direta, o tarugo de metal a ser extrudado é colocado dentro de um cilindro e pressionado contra a matriz através de um pistão acionado por uma haste. Na extrusão inversa, utiliza-se uma haste oca que pressiona a matriz contra o metal a ser extrudado, que dessa forma é extrudado no sentido contrário ao movimento da haste. Na extrusão inversa as forças de atrito são consideravelmente menores que a extrusão direta devido a não existência de movimento relativo entre o cilindro e o tarugo de metal a extrudar, solicitando assim menores pressões de trabalho [73], entretanto existem limitações a aplicação prática da extrusão inversa, devido à necessidade do uso da haste oca, o que limita a carga que pode ser aplicada.

Para comparar os processos de extrusão direta e inversa são apresentadas na Figura 2.9 as respectivas curvas típicas de carga de extrusão versus deslocamento do pistão. Na extrusão direta (Figura 2.9–a, curva 1) a carga aumenta muito rapidamente no início conforme o tarugo é comprimido para preencher o cilindro, na sequência a um aumento adicional na pressão e a extrusão começa. Uma pequena zona deformada em forma de cone é formada junto a abertura da matriz. Após a carga máxima ter sido atingida, a pressão de extrusão continua a cair assim como o tarugo diminui de tamanho até que um comprimento mínimo é alcançado, então outra vez, a carga aumenta rapidamente. Este último aumento de pressão acontece porque sobra somente um disco do

tarugo no cilindro e o metal então deve escoar radialmente na direção da matriz, logo a resistência a deformação aumenta rapidamente com a diminuição da espessura do disco. Na extrusão inversa (Figura 2.9, curva 2), tem-se uma curva com comportamento similar a da extrusão direta, entretanto as cargas utilizadas são menores, por razões explicadas anteriormente [74].

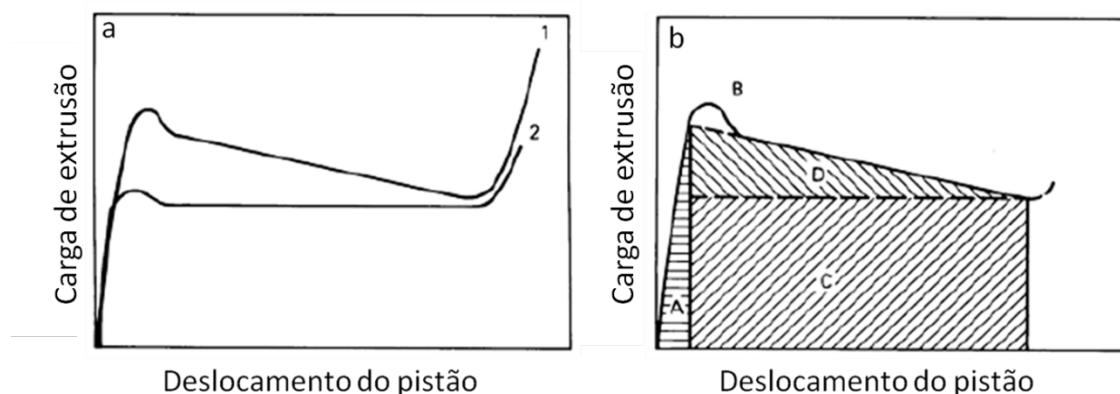


Figura 2.9 Curva típica de carga versus deslocamento do pistão. (a) extrusão direta (curva 1) e inversa (curva 2). (b) Divisão do trabalho de deformação. A, trabalho de recalque; B, necessário para iniciar a deformação; C, de deformação e D, necessário para superar a fricção e cisalhamento na extrusão direta. Figura adaptada [74].

2.10.2 Equipamento de extrusão

Prensas de extrusão podem ser hidráulicas ou mecânicas, e de forma resumida, as prensas mecânicas são preferidas na extrusão a frio, pois apresentam fácil adaptação para ser utilizada em outros tipos de processo e apresentam altas velocidades, apesar de serem mais caras e ter o curso limitado [74].

Na extrusão a quente as prensas hidráulicas são preferidas, e consistem em equipamentos modernos de alta produtividade e minimização de defeitos,

enquanto que as prensas mecânicas são utilizadas somente em algumas aplicações, como a produção de tubos pequenos [74].

As prensas hidráulicas podem ser classificadas em horizontais e verticais. As prensas verticais têm como vantagens; o fácil alinhamento entre o pistão hidráulico e a ferramenta, alta taxa de produção e ocupação de pouco espaço quando comparada as prensas horizontais, entretanto necessita de disponibilidade na altura e em certos casos de fosso na parte inferior. Outra vantagem da prensa vertical é a uniformidade da temperatura ao longo do tarugo, resultando em uma deformação simétrica, já as prensas horizontais possuem um resfriamento maior na parte inferior, em contato com o cilindro, resultando em uma deformação não uniforme, ao menos que a extrusora contenha cilindro com aquecimento interno [72].

2.10.3 Parâmetros do processo de extrusão

Os principais parâmetros do processo de extrusão são a pressão de extrusão, a razão de extrusão, a velocidade de extrusão, lubrificação (ver seção 2.10.5) e ângulo da matriz (ver seção 2.10.4)

A razão de extrusão é a proporção entre área de secção transversal inicial do tarugo e a área de secção transversal final após a extrusão [74]:

$$R_e = \frac{A_0}{A_f} \quad (2.11)$$

Devido ao volume permanecer constante durante a extrusão, a razão de extrusão pode ser estimada pelo aumento no comprimento, por exemplo, uma razão de extrusão de 4:1 indica que o comprimento será aumentado em um fator de quatro. O tipo de metal a ser extrudado tem um grande influência na máxima redução que pode ser praticada, metais que tem maior capacidade de deformação podem utilizar maiores reduções [74].

A velocidade de extrusão, considerando uma taxa de escoamento de massa constante através da matriz, se relaciona com a razão de extrusão da seguinte forma [72]:

$$V_e = V_{\text{embolo}} * R_e \quad (2.12)$$

Dessa forma, quando maior a razão de extrusão, maior a velocidade de extrusão.

A pressão de extrusão está diretamente relacionada ao logaritmo natural da razão de extrusão e pode ser expressa pela seguinte equação [72]:

$$P_e = K * A_0 * \ln\left(\frac{A_0}{A_f}\right) \quad (2.13)$$

Onde, K é a constante de extrusão, um fator global que leva em consideração a tensão de escoamento, atrito e deformação heterogênea [72].

2.10.4 Projeto de matriz de extrusão

O projeto da matriz é um aspecto crucial do processo de extrusão que incorpora arte e ciência. A otimização do projeto depende das características geométricas da peça a ser produzida e do conhecimento das propriedades do metal a ser extrudado [74]. O auxílio da simulação computacional é muito empregada para se desenvolver matrizes otimizadas e se prever os possíveis defeitos e pressões a serem utilizadas.

Na extrusão direta de barras cilíndricas geralmente são empregadas matrizes cônicas, cujo parâmetro principal é o semi-ângulo de entrada (Figura 2.10), as extrusões que utilizam semi-ângulos entre 45 e 60° são as que

apresentam picos de pressão menos intensos e melhores produtos consolidados [72, 75].

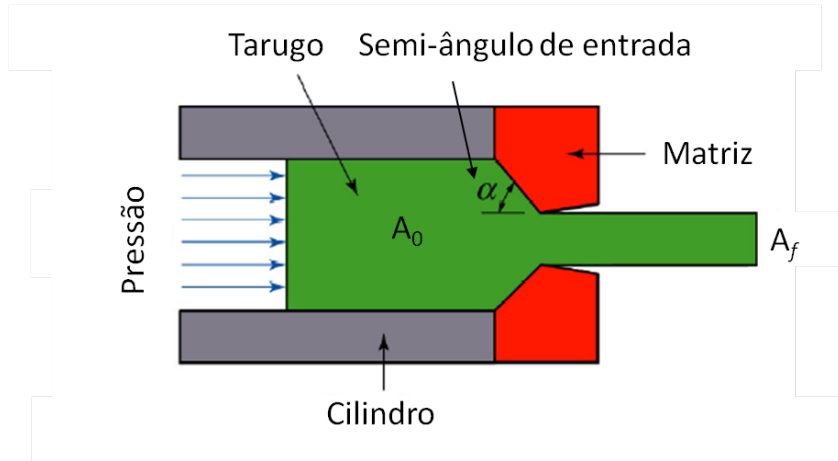


Figura 2.10 Semi-ângulo de entrada da matriz no processo de extrusão direta.

Os materiais mais utilizados para confeccionar as ferramentas de extrusão são os aços ferramentas H13, preferido na extrusão a quente, e D2 preferido na extrusão a frio [74].

2.10.5 Extrusão a quente

A extrusão a quente, como mencionado anteriormente, é uma alternativa encontrada para facilitar a conformação de materiais que exigem elevadas pressões de trabalho à temperatura ambiente. Existem três tipos básicos de extrusão a quente: a não-lubrificada, a lubrificada e a hidrostática. No presente trabalhos serão discutidas somente a extrusão não lubrificada e a lubrificada (Figura 2.11) [74].

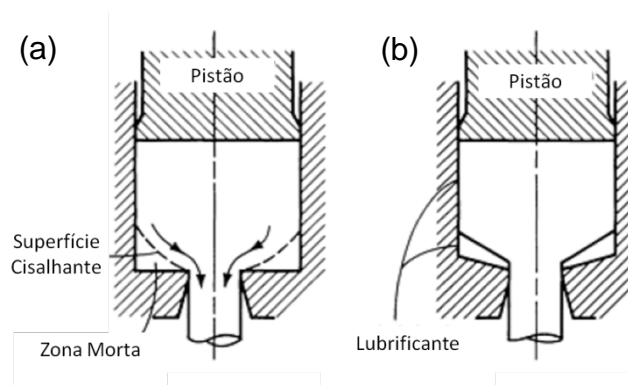


Figura 2.11 Extrusão direta a quente (a) não lubrificada (b) lubrificada

A extrusão a quente não lubrificada geralmente utiliza uma matriz de face plana, ou seja, semi-ângulo de 90° , onde não há lubrificantes, seja no cilindro, no tarugo ou na matriz. Nesse tipo de extrusão o material escoá por cisalhamento interno e uma zona de morta de metal é formada na borda inferior da matriz. Geralmente, ligas de alumínio são produzidas por esse tipo processo, adicionalmente, esse processo é capaz de reproduzir peças de seção muito complexa com bom acabamento superficial e tolerância dimensional [74].

A extrusão a quente lubrificada utiliza geralmente de matrizes cônicas, para processar uma série de ligas, sejam elas, ligas de cobre, titânio, aço, aço ferramenta e aço inoxidável. Como o próprio nome do processo diz, utiliza-se de lubrificante adequados (geralmente vidro ou graxa) entre o tarugo e a matriz.[74]

A escolha entre vidro e graxa como lubrificante é baseada principalmente na temperatura de extrusão. Em baixas temperaturas, a lubrificação é usada somente para reduzir o atrito. A temperatura moderadas, existe também algum isolamento entre o tarugo quente e o ferramental, a partir do uso de lubrificantes parcialmente fundidos e a formação de vapor em adição ao efeito de lubrificação. Nas temperaturas acima de 1000°C , o isolamento térmico para a proteção do ferramental, se torna igualmente importante ao efeito de lubrificação, particularmente com ligas difíceis de extrudar. O filme de lubrificante pode também impedir a oxidação, e contribui para diminuir o desgaste do ferramental. Os

lubrificantes podem ser classificados em dois grupos, de acordo com a temperatura [74]:

- Abaixo de 1000°C: graxas lubrificantes, como grafite, disulfeto de molibdênio, mica, talco, sabão, asfalto, e plásticos (poliamidas de alta-temperatura).
- Acima de 1000°C: lubrificantes vítreos, como o basalto.

2.10.6 Extrusão de pós metálicos

O processo de extrusão de pós metálicos foi concebido como alternativa, para materiais que não podem ser processados por fundição e para a obtenção de microestruturas com tamanho de grão extremamente fino e distribuição fina e uniforme de precipitados e inclusões [76].

O processo mais utilizado para obtenção de pó metálico é a atomização, seguido pela moagem de alta energia. Durante a extrusão as partículas individuais de pó são plasticamente deformadas e óxidos e filmes na superfície das partículas são quebrados e surgem novas superfícies reativas. Se houver cisalhamento suficiente as amostras são obtidas completamente compactadas e livres de porosidade [76].

Existem basicamente 3 processos de extrusão de pós: (a) vibração do pó solto no cilindro vertical antes da extrusão (b) pré-compactação para facilitar manuseio antes de se colocas na prensa de extrusão e (c) encapsulamento do pó antes da extrusão. Durante o encapsulamento, o pó é compactado e a capsula é frequentemente evacuada, podendo ser evacuada também em altas temperaturas, e por fim é selada. As razões para o encapsulamento incluem: evitar a reação do pó com o ar e o lubrificante, proteção no manuseio de materiais tóxicos como o Be e o U e melhorar a lubrificação. Se a resistência do material do pó e do material da capsula diferirem muito, ou se a cápsula é muito fina, corre-se o risco de se formarem “dobras” durante a extrusão. A difusão entre os materiais do pó e da cápsula deve ser prevenida, uma vez que

se pode formar um composto eutético entre eles. A grande desvantagem do encapsulamento é que o material pode se tornar difícil de ser retirado e dessa forma permanecer na superfície do extrudado [76].

2.11 Comportamento dos materiais amorfo sob pressão

Vidros metálicos foram durante muitos tempos produzidos na forma de fitas, arames ou pós, devido à necessidade de altas taxas de resfriamento crítico. Embora a situação tivesse agora mudado com a produção de metais amorfo de grande volume, foi notado que existe uma limitação na espessura dos MAGV's em alguns casos. Se existe o interesse em obter amostras volumosas para aplicações reais, torna-se necessário consolidar estas fitas, arames e pós em amostras totalmente densificadas pela aplicação de altas pressões e temperaturas. Alguns dos métodos comumente usados para tais propósitos são a consolidação a quente, extrusão a quente, *hot isostatic pressing* e outros métodos desenvolvidos recentemente tal como *spark plasma sintering*. É importante lembrar também que as propriedades dos vidros somente puderam ser mantidas quando a cristalização não ocorreu neles como um resultado da aplicação de pressão. Assim, se torna útil avaliar a estabilidade térmica dos vidros quando expostos a elevadas pressões. Isto passa a ser crítico para a otimização dos parâmetros do processo de consolidação para obter amostras volumosas e totalmente densas com as propriedades e estruturas desejadas. O estudo do efeito da pressão na cristalização de vidros metálicos não é somente de interesse científico a partir de um ponto de vista fundamental, mas também será comercialmente útil para entender a deformação destes vidros na região de líquido super-resfriado [6].

A aplicação de pressão durante a cristalização afeta a cinética de cristalização e também a natureza do produto de cristalização. Aplicação de pressão durante a cristalização de vidros metálicos pode levar a quatro diferentes efeitos [6]:

1. Assumindo que existe um aumento na densidade do produto na cristalização (as ligas vítreas são de aproximadamente 1% a 2% menos densas do que suas contrapartidas cristalinas), é natural esperar que a aplicação de pressão reduziria o volume livre na fase vítrea e conseqüentemente é esperado que a cristalização seja acelerada. Tal processo poderia facilmente acontecer quando o vidro cristaliza pelo modo polimórfico.
2. Devido ao retardo na mobilidade atômica (difusividade) sob alta pressão, a difusividade atômica é reduzida e conseqüentemente a cristalização é retardada como evidenciado pelo aumento nas temperaturas de cristalização. Desde que difusão atômica é necessária nos modos de cristalização eutético e primário, a aplicação de pressão é esperada retardar a cristalização de vidros metálicos quando a transformação acontece por qualquer desses modos.
3. A energia livre relativa de Gibbs do vidro e de outras fases cristalinas competindo e também as barreiras de ativação poderiam ser alteradas pela aplicação de pressão. Conseqüentemente, fases metaestáveis poderiam se formar, as quantidades relativas das diferentes fases poderiam ser diferentes ou alternativamente, diferentes caminhos de cristalização poderiam ser seguidos. A situação será decidida pelo sinal e magnitude da variação da temperatura de cristalização com a pressão, que é dT_x/dP . Como exemplo, ao invés da fase de equilíbrio tetragonal Nb_3Si , a fase cúbica A15 Nb_3Si é formada no sistema Nb-Si durante a cristalização em altas pressões nas ligas vítreas Nb-Si [77]. Novamente, no caso da cristalização da liga vítrea $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, Yang et al. reportaram que a fase primariamente cristalizada foi a mesma em todas as pressões estudadas, mas a seqüência subsequente de formação de fases foi diferente em diferentes temperaturas [78].
4. O último efeito da aplicação de pressão às ligas metálicas é que a amorfização poderia ocorrer [79-81]. Por exemplo, Wang et al [79] reportaram que pelo resfriamento da liga líquida $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ a uma alta pressão de 6GPa, eles foram capazes de obter uma liga vítrea de alta

densidade que tinha propriedades e estrutura diferentes da liga vítrea de baixa densidade obtida por resfriamento rápido em água.

Algumas investigações têm sido realizadas nos efeitos da alta pressão e uma importante observação que pode ser feita é que geralmente a temperatura de cristalização de ligas vítreas aumenta com o aumento da pressão, notando que a taxa de aumento é diferente para diferentes sistemas de ligas, e compreendendo uma faixa desde tão baixo quanto 9K/GPa na liga vítrea $Zr_{48}Nb_8Cu_{14}Ni_{12}Be_{18}$ [82] até tão alto quanto 30K/GPa em uma liga vítrea $Fe_{72}P_{11}C_6Al_5B_4Ga_2$ [83]. Tem havido também situações onde a Tx diminui com o aumento da pressão de 0 a 1GPa e então aumenta com a pressão adicional até 4GPa a uma taxa de 25K/GPa [84].

O efeito da pressão na mudança da temperatura de cristalização pode ser racionalizado da seguinte maneira. A cristalização pode ser considerada como um processo envolvendo a nucleação de um cristal com um tamanho maior do que o embrião e seu subsequente crescimento. A taxa de nucleação pode ser representada pela equação [6]:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_d}{RT}\right) \quad (2.14)$$

onde I_0 é uma constante, ΔG^* é a barreira de ativação termodinâmica, isto é, energia livre requerida para formar o núcleo crítico, ΔG_d é a energia de ativação por difusão (transportar átomos através da interface), R é constante universal dos gases, T é a temperatura.

A soma de $\Delta G^* + \Delta G_d = \Delta G$ é a energia total requerida para o processo de nucleação e este valor é responsável pela mudança da temperatura de cristalização. ΔG^* pode ser expresso como:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(G_c - G_d)^2} \quad (2.15)$$

Onde :

σ é a energia interfacial entre as fases amorfa e cristalina.

G_c e G_a são energias livres de Gibbs da fase cristalina e amorfa respectivamente.

A uma dada temperatura e pressão, ΔG^* pode ser expresso como:

$$(\Delta G^*)_{P,T} = \frac{16\pi\sigma^3(V_c)^2}{3[P(V_a - V_c) - \Delta G^{a \rightarrow c} + E]^2} \quad (2.16)$$

Onde:

V_c e V_a são os volumes molares das fases cristalinas e amorfas respectivamente e $\Delta G^{a \rightarrow c} = G_c - G_a$

E é a energia elástica induzida pela mudança de volume quando a fase é transformada a partir do estado amorfo para o cristalino [6].

Assumindo uma negligenciável dependência da pressão de $\Delta G^{a \rightarrow c}$, E , e σ , é possível ver que ΔG^* diminui com o aumento da pressão e conseqüentemente a cristalização é favorecida. Pela combinação das equações acima, e assumindo que σ é uma constante, a variação de G com a pressão, P , a uma temperatura constante, T pode ser expressa como [6]:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = -\frac{32\pi\sigma^3}{3(\Delta G^{a \rightarrow c})^3}(V_c - V_a) + \left(\frac{\partial \Delta G^d}{\partial P}\right)_T \quad (2.17)$$

Desde que a fase cristalina é mais densa que sua correspondente fase amorfa, $V_c < V_a$, e desde que ela é mais estável do que a fase amorfa, $\Delta G^{a \rightarrow c}$ é negativo. Conseqüentemente, o primeiro termo da equação da acima é sempre negativo e conseqüentemente a cristalização será promovida. Por outro lado, a variação da energia de ativação aumenta com a pressão (a mobilidade atômica é reduzida com a pressão e assim a difusividade é reduzida), e conseqüentemente,

o segundo termo da equação acima é sempre positivo e, conseqüentemente, a cristalização é retardada. Assim, se o aumento da pressão promove ou retarda a cristalização é determinado pelas magnitudes dos dois termos da equação acima [6].

Quando a liga vítrea cristaliza no modo polimórfico, a redistribuição atômica não está envolvida e, conseqüentemente, o segundo termo torna-se negligenciável. Conseqüentemente, aumentando a pressão sempre se promove a cristalização. Para as cristalizações eutéticas e primária, rearranjo atômico é necessário e conseqüentemente, o aumento de ΔG_d com a pressão retarda o processo de cristalização [6].

2.12 Consolidação de pós amorfos – extrusão a quente

Métodos de consolidação de pós amorfos vem sendo estudados ao longo das últimas quatro décadas, e consistem em variados processos, incluindo, compactação por explosão [85, 86], compactação dinâmica [87], prensagem uniaxial a quente [58, 88, 89], prensagem isostática a quente (high isostatic pressure – HIP) [90-92], compactação por ultra alta pressão (ultra high-pressure – UHP) [93], sinterização por plasma (sintering-spark plasma-SPS) [94, 95], extrusão em canal angular (equal channel angular extrusion - ECAE) [96] e finalmente extrusão a quente.

A extrusão a quente com o objetivo de consolidar um material amorfo para se obter amostras volumosas foi sugerida pela primeira vez em 1980 [97], neste trabalho pioneiro, fitas amorfas foram comprimidas em uma cápsula de aço carbono que foi posteriormente extrudada resultando em amostras de 6 cm de comprimento. No entanto, micrografias das amostras volumosas revelaram interfaces nítidas entre porções de fitas, significando a obtenção de um baixo nível de consolidação.

O primeiro relato encontrado de consolidação por extrusão a quente de pós amorfos obtidos por moagem ocorreu em 1987 [98] para uma liga do sistema Ni-

Ti-Sm-Co, onde o autor relata que a consolidação só foi possível pelo processo de extrusão a quente, enquanto que por prensagem uniaxial a quente não se obteve sucesso, adicionalmente, o processo de consolidação foi realizado com pós, em uma etapa intermediária da moagem, caracterizada pela alta difusão, o que teria contribuído para a consolidação, esse relato carece de informações sobre os parâmetros do processo de extrusão.

Somente em 1988 [99], é encontrado um trabalho com uma descrição mais completa sobre a extrusão a quente em materiais amorfos, nesse trabalho, pós amorfos são encapsulados em cilindros de aço carbono que são posteriormente evacuados e preenchidos com argônio. No mesmo trabalho, são produzidos tubos por extrusão dos pós, através da inserção de macho no interior do cilindro.

É interessante esclarecer que em dois desses relatos iniciais [97, 99], utilizava-se do conceito de extrusão a morno, que seria realizado numa temperatura (T), acima de uma suposta transição de deformação heterogênea para uma deformação homogênea, que ocorreria de forma plástica, a uma temperatura (T_p) próxima, mas abaixo de T_g , ou seja, $T_p < T < T_g$.

No início da década de 1990, Kawamura et. al [100, 101], realizaram trabalhos comparativos onde avaliaram a resistência mecânica de produtos consolidados por 3 técnicas diferentes, sendo elas, compactação por explosão, prensagem isostática a quente e extrusão a morno a partir de pós amorfos metálicos obtidos por atomização e moagem, conseqüentemente gerando respectivos pós esféricos e irregulares. Estes trabalhos relatam o uso preferencial de pós irregulares em prensagem isostática a quente e extrusão a morno, após em ensaio preliminar de consolidação por explosão, se verificar que os pós irregulares permitem melhores produtos consolidados do que aqueles obtidos usando partículas esféricas. A justificativa é quando comparados, os pós irregulares com os esféricos, os irregulares permitem um maior movimento entre as partículas durante a consolidação, já as partículas esféricas apresentam um melhor empacotamento inicial, diminuindo a possibilidade desse movimento. Esse movimento gera um aquecimento que seria responsável pela fusão da superfície

entre as partículas, que além de promover ligação entre elas, permitiria a difusão do oxigênio, presente na superfície das partículas, para o interior das partículas. Essa fusão foi relatada ocorrer somente no processo de consolidação por explosão, logo nos outros dois processos a superfície permaneceu oxidada, o que causaria a diminuição da resistência mecânica na região entre partículas. De fato, as fraturas nas amostras de consolidação por explosão foram “transgranulares” e aconteceram em níveis mais altos de tensão (compressão – 1,9 GPa), enquanto que nos outros processos as amostras fraturaram entre as partículas e em níveis mais baixos de tensão (compressão – 1,17 GPa). Outra colaboração importante advinda desses trabalhos, é que os consolidados obtidos por extrusão que foram ensaiados por compressão com o eixo do equipamento paralelo ao eixo de extrusão fraturaram como anteriormente, a baixo nível de tensão e entre as partículas, e aquelas amostras testadas com o eixo do equipamento perpendicular ao eixo de extrusão fraturaram em níveis mais altos de tensão (2,74 GPa) com fraturas “transgranulares”, a justificativa para esse comportamento anisotrópico é que as partículas foram alinhadas (e conseqüentemente suas superfícies) na direção do eixo de extrusão durante o escoamento plástico [100, 101].

Pesquisadores do mesmo grupo [102] desenvolveram na sequência um sistema para produção e compactação de pós amorfos, completamente fechado, para evitar a contaminação atmosférica, o sistema mantém conectados com auxílio de uma “Glove Box”, atomização, separação granulométrica, encapsulamento e prensagem a quente, soldagem e sistema de vácuo interno. A finalidade desse sistema foi manter o mais baixo possível os níveis de oxigênio para produzir amostras consolidadas com maior resistência do que aquelas produzidas em sistema aberto, nesse caso comprovaram o feito utilizando a liga $Al_{85}Ni_{10}Mm_5$ que obteve resistência em compressão de 1060 MPa em sistema fechado e 900 MPa no sistema aberto, outra finalidade do sistema fechado é a de evitar possíveis explosões no manuseio de pós reativos [102].

Os detalhes da obtenção das amostras amorfas consolidadas da liga $Al_{85}Ni_{10}Mm_5$ em sistema de extrusão aberto com 900 MPa de resistência a compressão foram

relatados em trabalho posterior [103]. Esse relato correlaciona velocidade de extrusão (V_e), pressão de extrusão (P_e), razão de extrusão (R_e) e temperatura de extrusão (T_e), onde são utilizadas com 3 velocidades de extrusão (1; 2,5 e 5 mm/s) e razões de extrusão variando entre 50 e 60%. Deu-se preferência a velocidades de extrusão menores (1 e 2,5 mm/s) à medida que em velocidades maiores não se pode obter produtos amorfos e densos. De forma resumida, observou-se a tendência de que a menores velocidades de extrusão, quanto mais alta a R_e maior foi a P_e , que obviamente diminuiu quanto maior foi a T_e . Conclui-se que uma maior ligação entre as partículas de pó é obtida com uma maior R_e , devido ao uma maior deformação por cisalhamento e quebra da camada superficial de óxido nas partículas, e a uma maior T_e , devido a uma maior difusão. Entretanto, a T_e estava condicionada a não ultrapassar T_x (523K), sendo que o processo de extrusão incrementou um valor de ΔT_e na temperatura total obedecendo a seguinte relação:

$$\Delta T_e = 110 \cdot V_e^{0.64} \cdot P_e \quad (2.18)$$

Sendo que a temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$) = $\Delta T_e + T_e$ não poderia ultrapassar de T_x , a fim de evitar a cristalização, ou seja:

$$T_x \geq T_{m\acute{a}x} = \Delta T_e + T_e \quad (2.19)$$

O incremento de temperatura (ΔT_e) por GPa foi estimada em 300, 195 e 110 $K \cdot GPa^{-1}$ para as velocidades de extrusão de 5, 2,5 e 1 mm/s respectivamente.

Os parâmetros de extrusão mais apropriados foram R_e entre 55-60%, T_e entre 383 e 443 K e V_e de 1 a 2,5 mm/s.

É importante relatar que para o trabalho em questão foi levantada uma curva T-T-T, a partir da qual se chegou a conclusão que a fase amorfa pode permanecer por 60 segundos em T_g (o valor apontado graficamente indica a mesma temperatura que T_x , ou seja, 523K) sem cristalizar a liga $Al_{85}Ni_{10}Mm_5$.

Adicionalmente, observou-se neste trabalho que as regiões periféricas das amostras estavam melhor consolidadas que o centro, pois a deformação por cisalhamento na periferia é maior que no centro da amostra [103].

O uso deliberado da região de líquido super-resfriado como janela de processo na extrusão, foi relatado pela primeira vez [104] para pós amorfos da liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$, com $T_g = 652$ K, $T_x = 735$ K e ΔT_x de 83K em taxa de aquecimento no DSC de 0,33 K/s, obtida por atomização, em processo fechado como descrito anteriormente. Novos parâmetros são descritos nesse trabalho, como a temperatura de viscosidade mínima ($T_{v\ min}$), no caso; $1,8 \times 10^9$ Pa s a 696 K e a temperatura máxima para a manutenção da ductilidade (T_D), obtida por dobramento em 180° da fita por 60s, no caso a temperatura foi de $T_D = 728$ K. Adicionalmente o tempo que a amostra pode permanecer em 696K sem cristalizar foi de 1700 s. Para se chegar a temperatura ótima de extrusão uma nova fórmula de incremento de temperatura foi utilizada, onde são acrescidos os termos de calor específico (C_p) e densidade (ρ):

$$\Delta T_e = 1.1 \times 10^4 \cdot V_e^{0,64} \cdot P_e / (\rho C_p) \quad (2.20)$$

Para uma densidade de $6,70$ g/cm³, C_p de 30 Jmol⁻¹K⁻¹, $P_e = 1.0$ GPa e V_e de 1 mm/s, ΔT_e foi estimado em 55 K, ou seja, a temperatura ótima de extrusão foi de 673 K, que é o valor de T_D subtraído de ΔT_e . As razões de extrusão neste trabalho foram acima de $2,5$, pois somente valores acima deste possibilitam consolidados com densidade acima de 99% . Esse trabalho é pioneiro em realizar ensaio de tração em amostras consolidadas de pós amorfos. O melhor resultado desse trabalho foi um consolidado obtido com $R_e = 5$ com limite de resistência a tração de 1520 MPa e módulo de Young de 80 GPa, apresentando fratura com padrão de veios, característico de fraturas dúcteis em ligas amorfas.

Paralelamente, o mesmo sistema fechado foi utilizado para produzir consolidados de pós amorfos com 6 mm de diâmetro da liga $Mg_{85}Cu_5Y_{10}$, com resistência a compressão de 750 MPa e módulo de Young de 46 GPa [105].

Um estudo [106] realizado ainda com pós amorfos da liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$, compara os resultados obtidos em sistema extrusão aberto e fechado, onde a resistência a tração dos consolidados se iguala independentemente do processo utilizado, quando a R_e é igual a 4, sendo que para R_e menores o processo fechado obtêm consolidados com maiores resistência. Todavia, justifica-se que o processo fechado continua sendo o mais apropriado, pois obtêm produtos consolidados com maior área de seção transversal, com aproximadamente a mesma resistência a tração, em razões de extrusão menores que 4 [106].

Em 1998 [107], o mesmo grupo, desenvolveu um novo sistema de extrusão, dessa vez para extrudar tarugos pré-concebidos por solidificação rápida em moldes de cobre da liga $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$, o novo sistema encontrasse em uma câmara que permite fazer vácuo, e o aquecimento é realizado por bobinas de indução, não é feito o uso de encapsulamento dos tarugos e a matriz é feita de aço ferramenta AISI H13 com semi-ângulo de extrusão de 45° , com resistência de 1000 MPa em torno de 700 K. Os parâmetros térmicos da liga foram obtidos da mesma maneira que no trabalho anterior, entretanto foi utilizada uma taxa de aquecimento de 0,67 K/s, dessa forma os parâmetros mudaram e são estabelecidos em 652 K, 686 K e 105 K para T_g , T_x e ΔT_x respectivamente. A $T_D = 1.2 T_g$ e o tempo que o material permanece em T_g sem cristalizar é 33 Ks.

No mesmo trabalho [107] os autores construíram “mapas de extrusão” baseados em equacionamento realizado originalmente para extrusão de materiais não endurecíveis em regime de deformação homogênea, partindo do princípio que metais amorfos são materiais não endurecíveis (equação 8). [108] e para extrusão em matriz cônica de forma cilíndrica (equação 9) [107] onde, σ_y é tensão de escoamento, A e B são fatores que dependem do formato da matriz e do atrito, θ é

o semi-ângulo da matriz, D é o diâmetro da inicial da amostra e $\dot{\varepsilon}$ é a taxa de deformação:

$$P_e = \sigma_y \cdot (A + B \cdot \ln R_e) \quad (2.21)$$

$$\dot{\varepsilon} = (6V_e / D) \cdot \ln R_e \tan \theta \quad (2.22)$$

Correlacionando esses os dados empíricos com o equacionamento acima levantado, os autores concluem que o comprimento máximo do extrudado que se pode obter é na ordem de 1 metro.

Dois importantes fenômenos são ainda relatados acontecer durante a extrusão nesse trabalho, o primeiro deles é o chamado “efeito Barus”, muito comum na extrusão de polímeros, que se trata do inchamento do extrudado na saída da matriz, que seria causado pela recuperação elástica durante a relaxação de tensões, o que fatalmente prejudicaria a precisão dimensional do extrudado. Os autores sugerem 3 maneiras de suprimir esse fenômeno: a) aumentar a temperatura de trabalho, permitindo a relaxação ocorrer durante a própria extrusão, b) aumentar o tempo que a amostra fica comprimida seja pelo aumento do comprimento da região de constricção ou pelo diminuição da taxa de deformação e c) diminuir a ângulo da matriz ou a razão de extrusão para diminuir o gradiente radial na taxa de deformação. Cabe aqui esclarecer que Chiu et al [109] em trabalho posterior de extrusão com a liga $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$, excluem o efeito Barus como responsável pelo inchamento do extrudado, considerando que a recuperação elástica nesse tipo de processo é negligenciável e atribuem o inchamento, que varia de 14 a 17%, a componente radial de fluxo na superfície livre do extrudado na saída da matriz.

O segundo deles é o “stress overshoot”, relatado também em trabalhos anteriores [110, 111], o qual se trata da diferença entre a tensão de escoamento e a tensão de fluxo estável que é mais baixa e que se estabelece logo depois de ultrapassada a tensão de escoamento, ele deve ser considerado, pois dele é

dependente o limite superior da pressão de trabalho. O “stress overshoot” diminui com o aumento da T_e e com a diminuição da taxa de deformação. Os autores também relatam que o aumento gradual da taxa de deformação a partir de uma menor que a taxa de deformação pretendida diminui o patamar do “stress overshoot” da mesma, e pode se usada como artifício para se utilizar uma menor pressão de trabalho inicial, para altas taxas de deformação.

O resultado mais bem sucedido desse trabalho, foi a amostra extrudada que apresentou resistência de 1560 MPa de resistência a tração ($R_e = 5$), o que é similar ao resultados obtidos em amostras volumosas obtidas por solidificação rápida (1570 MPa). Por fim, os autores conseguiram produzir uma amostra extrudada de boa qualidade em formato de engrenagem, utilizando P_e de apenas 760 MPa ($R_e=4$) [107].

Outro resultado interessante foi obtido a partir de extrusão lateral em matriz de saída cônica com comprimento de zona de compressão final tendendo a zero, resultando em um extrudado de 500 mm com diâmetro de 2 mm utilizando uma P_e de 377 MPa para tarugo obtido por solidificação rápida da liga $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{10}Ni_{10}Be_{25}$ [109].

Ao longo dos últimos anos um grande número de composições de ligas formadoras de fase amorfa vem sendo processada por extrusão, tendo como material inicial principalmente; pós amorfos obtidos por atomização: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ [112], $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ [113], $Al_{89}Gd_7Ni_3Fe_1$ [114], $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ [115]; e tarugos previamente obtidos por solidificação rápida: $Zr_{44}Ti_{11}Cu_{9.8}Ni_{10.2}Be_{25}$ [116], $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ [117].

Atualmente, uma variação do processo de extrusão, a co-extrusão, vem sendo utilizada, para processar compósitos de metais amorfos com metais convencionais, com o objetivo de compartilhar a resistência dos metais amorfos com a ductilidade dos convencionais, mais precisamente, os compósitos são formados por núcleos de metais amorfos e revestimento externo de metais convencionais, que são conjuntamente extrudados para se obter a adesão entre

as interfaces [118-120] ou ainda inversamente com o metal amorfo como revestimento [121].

Outro tópico atual no qual a extrusão de amorfos está inserida é na fabricação de microcomponentes, seja por extrusão direta, com para obtenção uma amostra cilíndrica de diâmetro inicial de 1,9 mm da liga $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$, utilizando $R_e = 8$ e $P_e = 67$ MPa [122], seja por extrusão inversa, para obtenção de engrenagem com diâmetro de aproximadamente 500 μm da liga $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ com $P_e = 130$ MPa [123] ou amostra em formato de copo com espessura de parede de 0,05 mm da liga $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ [124].

Os procedimentos para realização desse trabalho seguiram a ordem apresentada na Figura 3.2.

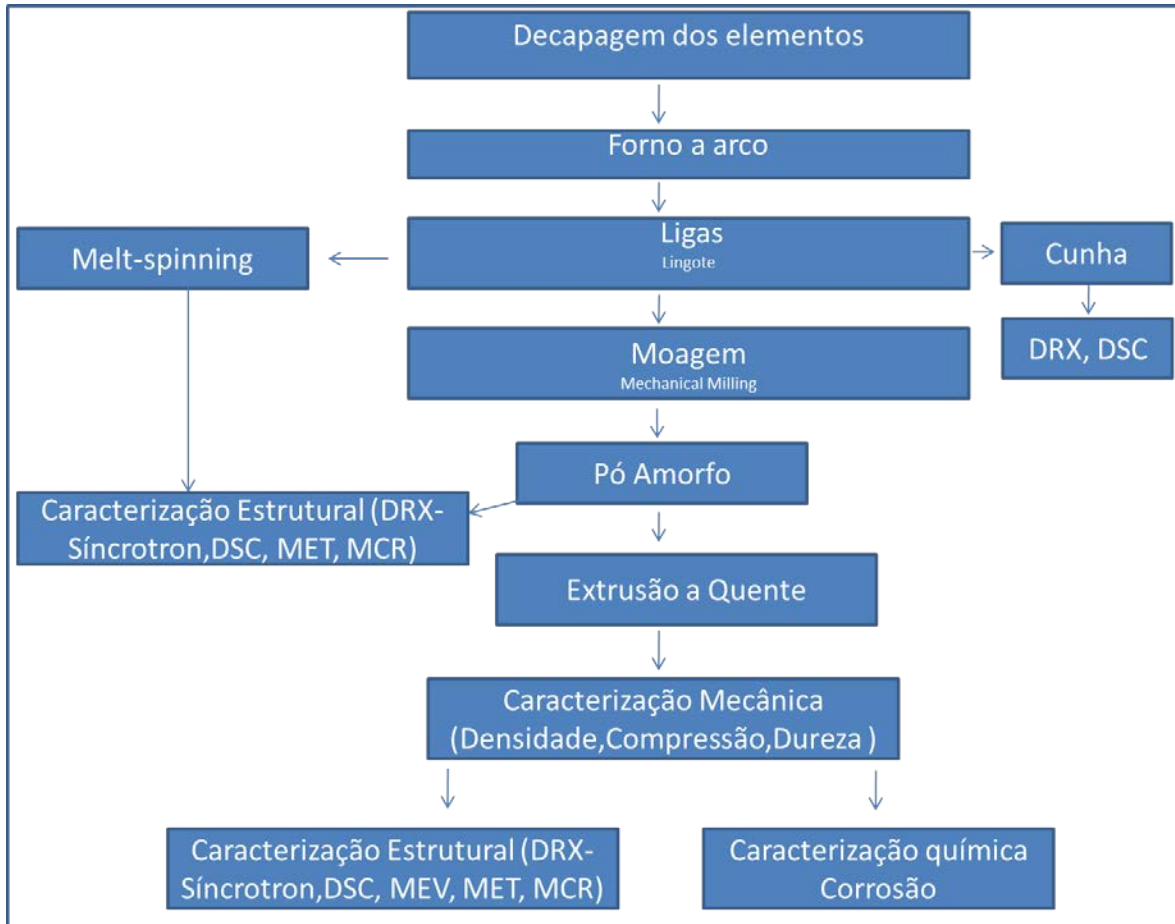


Figura 3.2 Fluxograma representando as etapas do trabalho

3.1 Decapagem dos elementos

A decapagem foi utilizada para a eliminação de óxidos e outras impurezas presentes na superfície dos elementos. Na Tabela 3.1 são apresentados os elementos e soluções utilizados na decapagem.

Tabela 3.1 Elementos e suas respectivas soluções de decapagem.

Elemento	Solução (ml)
Titânio	4 HNO ₃ + 1HF
Cobre	4 HNO ₃ +1H ₂ O
Níquel	0,5 H ₂ O+1H ₂ SO ₄ +1HNO ₃ + 1HF
Zircônio	5 HNO ₃ +0,5 HF+5H ₂ O

Após a decapagem, os elementos sofreram um banho de acetona em um equipamento de ultrassom por 5 minutos, com o objetivo de eliminar os resquícios das soluções decapantes. Os *getters* de titânio também foram submetidos ao banho de acetona em ultrassom. Os elementos não foram manipulados diretamente com as mãos para evitar a contaminação dos mesmos com gordura inerente da pele humana. Dentre os elementos utilizados o Ti tem 99,99% de pureza, Cu com pureza de 99,999% e Ni com 99,95% de pureza e Zr com pureza de 99,5%.

3.2 Fusão da liga

As ligas foram obtidas por fusão dos elementos no forno a arco voltaico (Arc Melter, Hechingen D72329), como esquematizado na Figura 3.3. A fusão ocorreu sob atmosfera de argônio de alta pureza (99,999% - peso), utilizando cadinho de cobre eletrolítico refrigerado a água, eletrodo não consumível de tungstênio e dois getters de titânio. Todos os lingotes foram refundidos no mínimo 5 vezes com o objetivo de produzir ligas homogêneas.

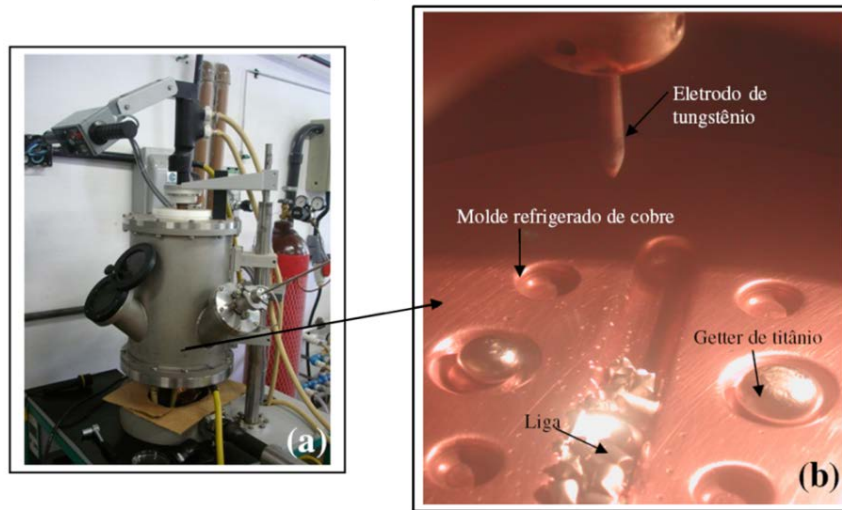


Figura 3.3 Forno a arco (a) visão externa (b) visão interna.

3.3 Produção de fitas (Melt-spinning)

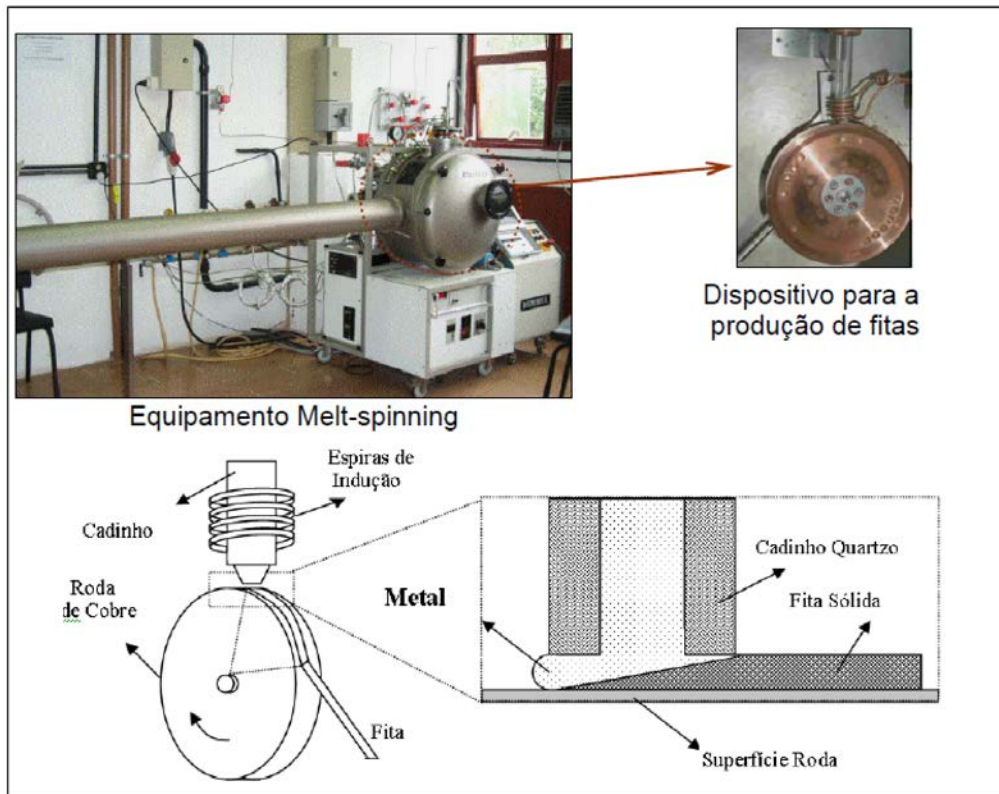


Figura 3.4 Equipamento para produção de fitas (Melt-spinning)

A produção de fitas foi realizada com o objetivo de reproduzir as características microestruturais e térmicas da estrutura amorfa da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ solidificada rapidamente para efeitos de comparação. As fitas foram produzidas em equipamento conforme apresentado na Figura 3.4. O equipamento possui sistema de vácuo mecânico e turbo molecular, atmosfera controlada, aquecimento indutivo e controle de temperatura através de pirômetro ótico. Foram utilizados 10 g de amostra na forma de lingote, que posicionado em um tubo de quartzo com um furo milimétrico em sua extremidade, foi fundido e vazado em uma roda de cobre com rotação de 6000 rpm produzindo uma fita contínua de aproximadamente 15 μm de espessura e 3 mm de largura.

3.4 Coquilhamento por sucção – Discovery Plasma

De maneira a se obter a espessura máxima de camada amorfa por solidificação rápida, foi produzido um corpo de prova em forma de cunha por sucção no equipamento Discovery Plasma All Metal da EDG Equipamentos (Figura 3.5). A fusão nesse equipamento é por arco-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.

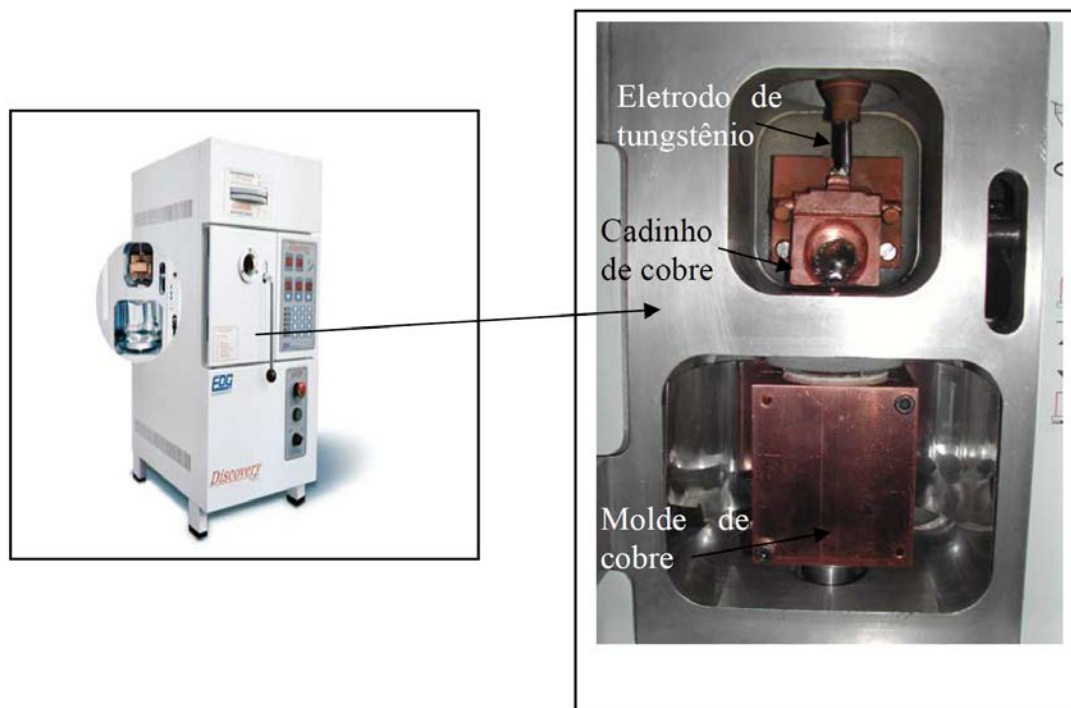


Figura 3.5 Equipamento Discovery Plasma.

Após caracterização térmica das fitas e da amostra em cunha, observou-se que a capacidade de formação de estrutura amorfa foi baixa, assim, a partir de idéias da literatura de aplicação de pressão no fundido [128] e no estado sólido [129-132], aplicando interação repulsiva entre átomos durante o resfriamento [133, 134], e mesmo a partir de resultados de moagem aparentemente diferentes e sem muita explicação no tocante a um aumento em T_g e T_x [58, 135-141], decidimos processar a mesma liga a partir dos mesmos lingotes seguindo a rota de metalurgia do pó, como será descrito a seguir, e analisar os efeitos da moagem na estabilidade térmica da liga, além de realizar outras caracterizações pertinentes.

3.5 Moagem de alta energia

O processo de moagem de alta energia sob atmosfera de argônio foi utilizado com o intuito de produzir pós amorfos. O equipamento escolhido para essa finalidade foi o moinho tipo Zoz Symoloyer, que possui sistema de refrigeração a água, entradas para inserção dos gases, no caso, hidrogênio e argônio e bomba a vácuo acoplada (Figura 3.6). A moagem foi realizada utilizando razão entre massas de bolas e material de 30:1, com velocidade de aproximadamente 900 rotações por minuto (rpm). Esse tipo de moinho é aconselhado quando se deseja produzir uma quantidade relativamente grande de pós, sendo que é recomendado utilizar uma quantidade mínima de aproximadamente 250 gramas de material de entrada (os lingotes foram pré-cominuídos em matriz de forjamento para um tamanho de partículas de aproximadamente 1mm de diâmetro antes de serem inseridos no equipamentos).

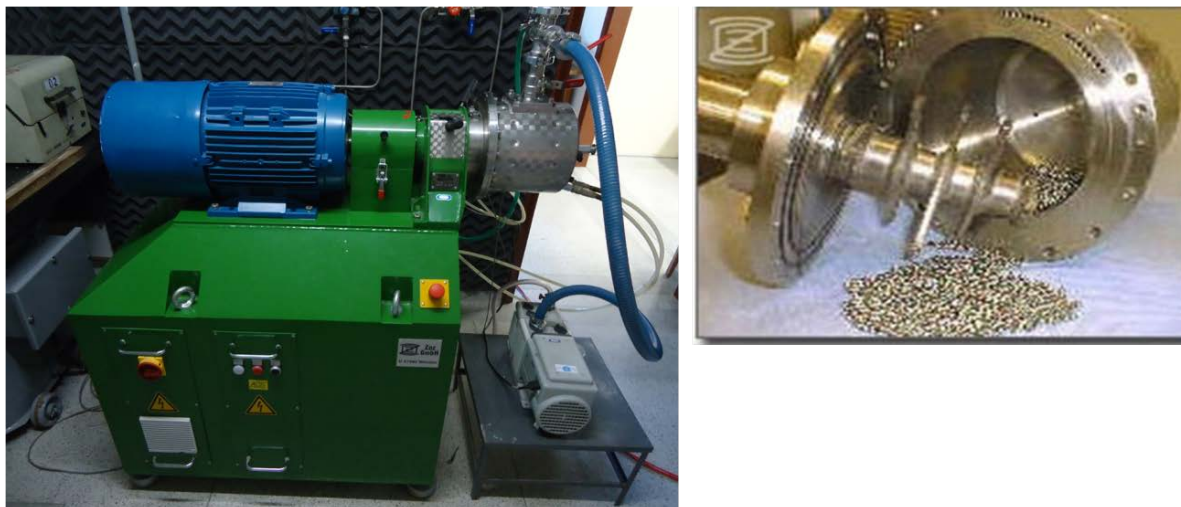


Figura 3.6 Moinho de alta energia tipo Zoz Symoloyer.

Os pós obtidos na moagem foram transportados em recipiente fechado para a “Glove Box”, onde foram manuseados em segurança.

A moagem foi acompanhada paulatinamente por difração de raios-X e o tempo de moagem para completa amorfização foi de 16 horas.

3.6 Pré-compactação a frio e extrusão a quente dos pós metálicos

Os pós obtidos por moagem de alta energia foram pré-compactados a frio (540 MPa) ou encapsulados em tubo de cobre (Figura 3.7) , para que fosse possível manusear a amostra e para que ela mantivesse sua forma, sem esfarelar, até o processo de extrusão iniciar (extrusão direta vertical). Para ambos os processos foi utilizada uma prensa EMIC DL 60000, com capacidade de 60 toneladas e software próprio de controle e análise para aplicação de carga e taxa de deformação. Para aquecer o sistema para o processo de extrusão a quente, foi utilizado um forno de resistência com 3kW de potência. Toda a sequência do processo está esquematizada na Figura 3.8. A razão de extrusão utilizada foi de 3:1, a pressão de extrusão foi de aproximadamente 1 GPa e a velocidade de extrusão foi de 1mm/min.



Figura 3.7 Amostra encapsulada em tubo de cobre.

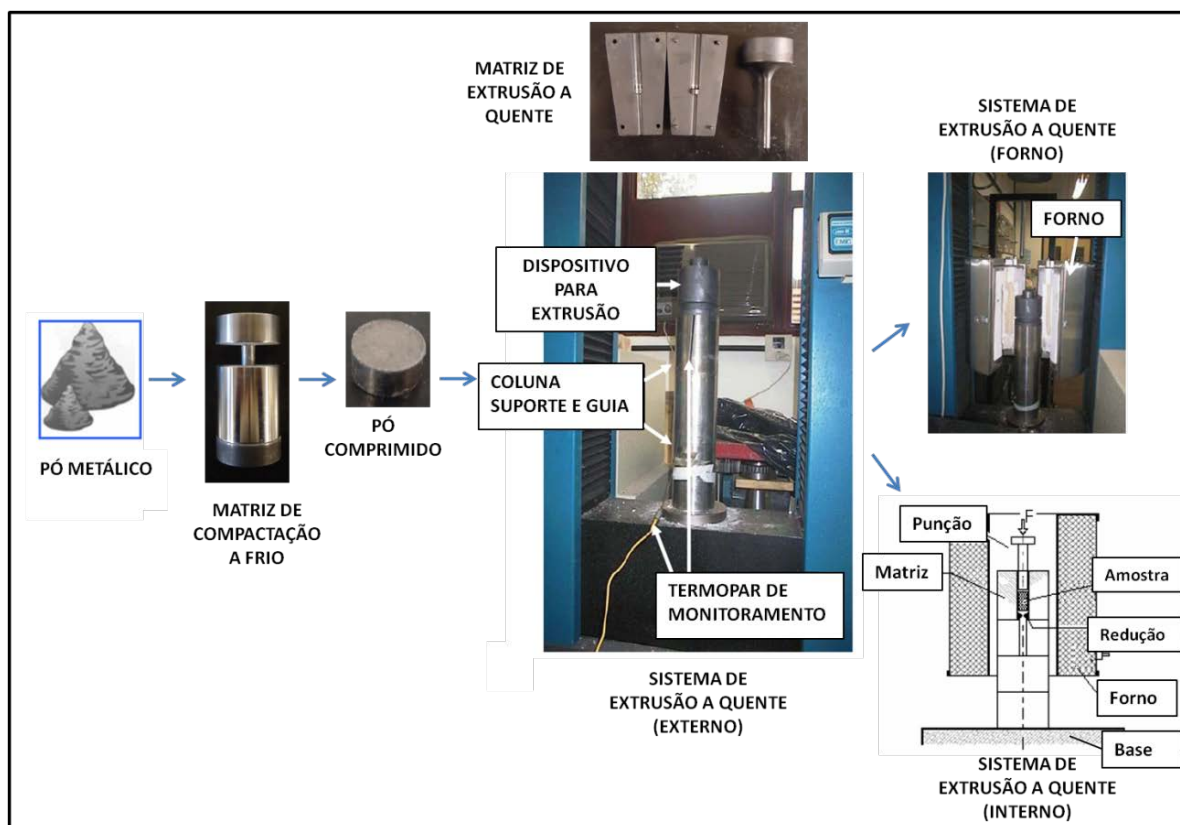


Figura 3.8 Esquema do processo de consolidação a frio e extrusão a quente.

3.7 Caracterização

3.7.1 Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

No presente trabalho foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, modelo XL30-FEG da marca PHILIPS (LCE-UFSCar), esse tipo de microscópio apresenta excelente profundidade de foco, o que permite a análise de superfícies regulares e irregulares. No presente trabalho a técnica permitiu a distinção visual da qualidade dos produtos consolidados antes dos ensaios mecânicos e a análise de fratura após os ensaios mecânicos.

3.7.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e alta resolução (HRTEM)

O equipamento utilizado para a análise por microscopia eletrônica de transmissão foi um microscópio eletrônico FEI-TECNAI G2F20. Adicionalmente, a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (high resolution transmission electron microscopy – HRTEM) permite obter imagens com boa resolução em escala nanométrica, o que promove essa técnica a capacidade de diferenciar estruturas nanocristalinas de estruturas amorfas, e essa será sua finalidade no presente trabalho. A ausência ou presença de fases cristalinas foram também identificadas por meio da técnica de difração de elétrons.

As composições químicas foram estimadas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX) utilizando um feixe nanométrico de aproximadamente 2nm (feixe no modo STEM, transmissão varredura)

3.7.3 Difração por raios-X(DRX) e radiação síncrotron

Essas técnicas foram utilizadas para permitir a identificação de fases cristalinas, se presentes, e como caracterização complementar da amorfização de pós e produtos consolidados. Os ensaios foram realizados através de um difratômetro de raios-X da marca Rigaku DMAX equipado com monocromador-sob radiação $Cu\alpha$ com um passo angular de $0,032^\circ$

Para analisar a evolução estrutural das amostras mais precisamente foram realizados experimentos em raios-X de alta energia focado em modo transmissão no feixe monocromático na linha ID11 das instalações do ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) equipado com um monocromador de duplo cristal de silício refrigerado por nitrogênio, permitindo padrões de difração confiáveis para ser levado a um vetor de espalhamento de $q \sim 20 \text{ \AA}^{-1}$.

A intensidade difratada em transmissão foi registrada por uma câmera 2D CCD localizada perpendicularmente ao feixe incidente e a uma distância de aproximadamente 156,3725 mm da amostra. Os dados foram integrados através

do programa FIT2D [142]. A reprodutibilidade foi confirmada através de múltiplas execuções/amostras.

A partir da intensidade (I) do vetor de espalhamento (q) ($I(q)$), o fatores de estruturas $S(q)$ e funções distribuição de pares (PDF) $g(r)$ puderam ser obtidos usando o programa PDFgetX3 [143].

3.7.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC foram obtidas por um equipamento do fabricante Netzsch modelo DSC 404, com taxa de aquecimento e resfriamento igual a 40K/min sob atmosfera de argônio puro com fluxo contínuo, a fim de estabelecer os parâmetros térmicos T_g e T_x das amostras em pó e consolidadas. As amostras foram sujeitas a três ciclos térmicos, sendo o primeiro ciclo responsável por eliminar o forte fenômeno de relaxação (tratamento térmico por 30 min a 600K , para as fitas e a 710K, para os pós) que permitiu a determinação dos dados térmicos de maneira mais precisa no segundo ciclo e por fim o terceiro ciclo forneceu a linha base para a subtração da curva de interesse eliminando eventuais desvios térmicos. Para estudar o desenvolvimento microestrutural a partir das amostras consolidadas foi realizado um tratamento térmico nas amostras consolidadas durante 30 min a 748 K.

3.7.5 Dureza

As propriedades mecânicas das amostras consolidadas foram analisadas utilizando um equipamento Omnimet MHT Buehler – sistema Wilson Hardness Tukon 1102 com indentador Vickers utilizando carregamento de 500 g. O sistema é automático e aplica a carga durante períodos de tempo seguindo as normas ASTM E384, ASTM E92, ISO 6507.

3.7.6 Ensaio de Compressão

As propriedades mecânicas das amostras consolidadas foram avaliadas através de ensaio de compressão. Foi utilizado um equipamento de tração/compressão INSTRON 5500R, com velocidade de descida do punção de 1mm/min. A intenção inicial era seguir a norma ASTM E09-09, entretanto não foi possível devido a dificuldade para se seguir os padrões de dimensão estabelecidos na norma.

3.7.7 Densidade

A densidade das amostras foi medida usando o picnômetro a hélio – Micromeritics - AccuPyc 1330.

3.7.8 Método de Monte Carlo Reverso

De maneira a se conseguir a uma configuração estrutural mais confiável, foram realizadas simulações pelo método de Monte Carlo Reverso (MCR) [144-146] utilizando o conjunto de dados de fator de estrutura $S(q)$ somente para as fitas e pós (mesmo com uma pequena quantidade de cristalização as amostras consolidadas pareceram ser inúteis para essa análise). A caixa de simulação continha 25.000 átomos. As seguintes distâncias interatômicas mínimas (cortes) foram aplicadas: 0,221 nm para Ni-Ni, 0,223 nm para Cu-Ni, 0,225nm para Cu-Cu, 0,234 nm para Ti-Ni, 0,275 para Cu-Ti, 0,24 nm para Zr-Ni, 0,24 nm para Cu-Zr, 0,245 nm para Ti-Ti, 0,252 para Ti-Zr and 0,27 nm para Zr-Zr.

3.7.9 Caracterização eletroquímica – ensaios de corrosão

Para entender o comportamento sob corrosão as amostras da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ foram submetidas a duas diferentes técnicas: polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos em duas soluções a uma temperatura de 25°C sob aeração natural. As duas soluções foram feitas para avaliar o comportamento sob corrosão das amostras consolidadas e das amostras em fitas na água do mar com a solução rica em cloreto (35g/L-1 NaCl) e em ambientes levemente ácidos (Solução de H_2SO_4 com pH 4) condições frequentemente encontradas em aplicações industriais.

Uma célula com 3 eletrodos foi usada para as medidas eletroquímicas onde o eletrodo de referência foi um eletrodo saturado de calomelano (ESC), o eletrodo indicador foi de platina, e a amostra foi o eletrodo de trabalho. Todos os potenciais registrados neste trabalho de tese são referenciados pelo ESC.

As curvas de polarização anódicas foram desenvolvidas após 1 hora de imersão no eletrólito a uma velocidade de varredura de 1 mV/s a partir de -30mV abaixo do potencial de circuito aberto até 300mV. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas na faixa de frequência de 10 kHz – 10 mHz usando um Gamry. A amplitude do sinal senoidal de entrada foi 10 mV.

4 RESULTADOS

Conforme já mencionado anteriormente (Introdução e Metodologia), a amorfização a partir do líquido foi bem sucedida. Os resultados de caracterização térmica serão apresentados na ordem esperada para uma tese, entretanto, vale comentar novamente que os resultados obtidos relacionados à tendência a formação de estrutura amorfa foram aquém do esperado e, assim, devido aos motivos já expostos na metodologia, seguindo idéias da literatura: aplicação de pressão no fundido [128] e no estado sólido [129-132], aplicando interação repulsiva entre os átomos durante o resfriamento [133, 134], e mesmo a partir de resultados de moagem aparentemente diferentes e sem muita explicação no tocante a um aumento em T_g e T_x [58, 135-141], decidimos processar a mesma liga a partir dos mesmos lingotes seguindo a rota de metalurgia do pó, cujos resultados também serão apresentados seguindo a sequência lógica da tese.

Após a amorfização bem sucedida da liga via moagem de alta energia, que foi realizada em 16 horas, o processamento por extrusão não foi uma tarefa fácil e merece que toda a evolução realizada no decorrer dos trabalhos seja descrita aqui.

Primeiramente o processo foi realizado de forma tradicional, seguindo o procedimento comumente realizado no grupo de pesquisa [147-149] para extrusão de pós de alumínio. Este consiste na pré-compactação a frio dos pós, permitindo o fácil manuseio da amostra para, na sequência, extrudar a amostra cilíndrica pré-compactada, utilizando arbitrariamente como temperatura de extrusão a temperatura central da região de líquido super-resfriado (ΔT_x) dos pós. Entretanto, apesar das altas tensões utilizadas, em torno 1 GPa, não foi possível a extrusão, sendo que a força não foi suficiente para fazer o material escoar pelo canal de extrusão. Diante desse fato decidiu-se, avaliar e eliminar os possíveis entraves tecnológicos que poderiam impedir as extrusões. Podem-se enumerar as principais variáveis tecnológicas que poderiam influenciar na realização da extrusão: razão de extrusão, velocidade de extrusão, temperatura de

processamento, lubrificação e geometria da matriz. Na sequência são analisadas cada uma dessas variáveis.

A razão de extrusão utilizada foi 3:1, ou seja, uma razão de extrusão relativamente pequena, a menor disponível no equipamento. É de conhecimento geral que quanto maior é a redução, maior é a força necessária para se realizar a extrusão, logo podemos excluir a razão de extrusão como variável responsável. A velocidade de extrusão assim como a razão de extrusão foi a menor dentre as utilizadas no equipamento de extrusão (1mm/min) e foi excluída como variável responsável pelas mesmas razões.

A temperatura de extrusão não foi a princípio satisfatória, então decidiu-se varrer ΔT_x , aumentando-se a temperatura de 5 em 5 °C, entretanto ainda assim não foi possível realizar a extrusão.

A lubrificação inicial foi realizada com uma graxa a base de MoS_2 , comumente utilizada para extrusão de ligas de alumínio, entretanto observou-se que somente a graxa não era o suficiente para diminuir o atrito gerado entre as partículas de pós e a parede interna do cilindro de extrusão, resolveu-se então, posicionar um disco extraído de uma chapa fina de cobre logo a frente da amostra pré-compactada e exatamente anterior a entrada da matriz de redução. Nesse último teste obteve-se sucesso e ocorreu a extrusão de uma parcela da amostra (Figura 4.1-a), ou seja, até a extensão onde o material do disco de cobre foi o suficiente para proteger a superfície do atrito. A partir desse teste percebeu-se que o encapsulamento da amostra pré-compactada com cobre era um requisito essencial, similarmente a alguns trabalhos realizados anteriormente nesse grupo de pesquisa que utilizaram cápsulas de alumínio na extrusão de ligas a base de alumínio [150-153] com até 42% de fase amorfa [150].

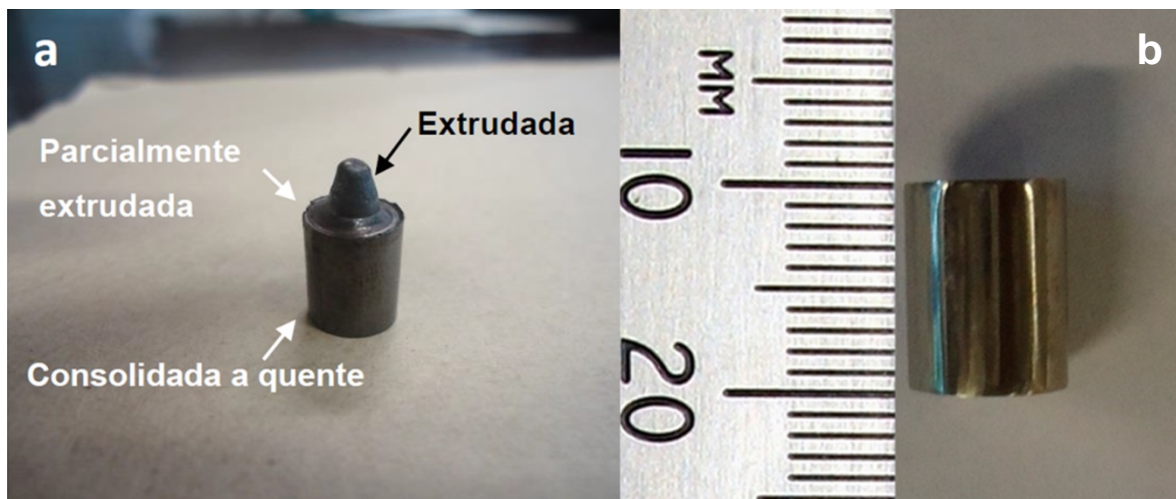


Figura 4.1 a) amostra extrudadas indicando três regiões diferentes; região extrudada; parcialmente extrudada e consolidada a quente b) amostra consolidada a quente.

Paralelamente, aos testes de lubrificação, foram realizados estudos nas características geométricas da matriz. Foi identificado que as matrizes de redução utilizadas estavam desgastadas e comparando com recomendações feitas em trabalhos anteriores [147] concluiu-se que os ângulos de entrada estavam incompatíveis com as necessidades do trabalho, e que ocasionavam a necessidade de uma maior força de extrusão. Além disso, no projeto da nova matriz, foi considerada a retirada do sistema de matrizes de redução, que apesar da flexibilidade (de se poder mudar a razão de extrusão, sem necessitar de uma nova matriz), possui linhas de divisão que poderiam ser locais de restrição de fluxo do material. A nova matriz que foi confeccionada a partir dessas análises é apresentada na Figura 4.2.



Figura 4.2 Matriz com alterações no projeto para facilitar a extrusão

Após as melhorias realizadas no processo de extrusão, como comentado anteriormente, foi possível realizar a extrusão conforme é possível visualizar na figura 4.3.



Figura 4.3 Amostra extrudada ainda dentro da matriz.

Apesar da amostra (Figura 4.3) aparentemente apresentar boa condição externa, isso não foi reproduzível na parte interna da cápsula. Ao se retirar a cápsula de cobre, foi possível verificar que o material apresentou-se frágil e todo fissurado. O material não apresentou resistência o suficiente para o manuseio.

Os resultados apresentados acima permitem elaborar algumas hipóteses:

a) o material ao passar pela zona de redução teve um grande acréscimo de temperatura devido ao cisalhamento e cristalizou. A fase intermetálica cristalizada na extremidade da amostra atuou como uma matriz de fechamento devido sua natureza frágil e resistente. Isso possibilitou a parte anterior da amostra, que ainda permanecia no cilindro de extrusão, fosse consolidada a quente, similarmente a um processo de consolidação.

b) o acréscimo da temperatura acima de T_g para a realização do processo realiza um tratamento térmico na amostra, que elimina parte do seu volume livre, aumentando sua viscosidade e fragilizando a amostra [154, 155]. A cápsula de cobre devido a sua inerente deformação plástica facilitou a passagem do material mesmo fragilizado.

A porção anterior à amostra extrudada, identificada na Figura 4.1a como amostra consolidada a quente, apresentou boas características (Figura 4.1b), permitindo sua completa caracterização, as dimensões da amostra consolidada são 8 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento. A amostra consolidada foi capaz de permanecer amorfa com pequena quantidade (~3%) de cristalização, caracterizando-a como um MAGV, uma análise aprofundada dos acontecimentos estruturais, térmicos, mecânicos e corrosivos nessa amostra é apresentada na sequência.

4.1 Análise microestrutural

As análises microestruturais dos pós, amostras consolidadas e fitas, foram desenvolvidas para verificar se essas amostras são de natureza amorfa. A Figura 4.4a mostra uma imagem de MET de baixa resolução dos pós. O detalhe na figura mostra o correspondente padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAEDP) consistindo em um amplo halo de difração, que é típico de materiais amorfos. Como pode ser observado, regiões claras estão rodeadas por regiões escuras. A quantidade destas regiões escuras foi estimada por análise de imagem e os resultados mostraram um valor de aproximadamente 54%, ou seja, as regiões escuras podem ser consideradas como uma matriz nessa condição. Com certeza, poder-se-ia argumentar que as amostras são pós e especular que isto poderia ser somente um efeito do contraste de espessura. Entretanto, é importante ressaltar que as regiões escuras também são observadas em maiores aumentos na direção das bordas da amostra, onde a espessura é mais homogênea.

Uma imagem de MET de alta resolução (HRTEM) da amostra nesta condição é mostrada na Figura 4.4b, onde a microestrutura consiste de uma matriz escura e regiões claras. Adicionalmente, foi possível observar uma estrutura irregular de regiões escuras. As composições químicas das regiões claras e escuras foram estimadas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX) utilizando um feixe nanométrico de aproximadamente 2nm (feixe no modo STEM, transmissão varredura) e os resultados estão resumidos na Tabela 4.1. A composição média (% at.) nas estruturas escuras é 38.24Cu, 15Ni, 28.28Ti e 18.48Zr, enquanto que as regiões claras são compostas por 33.47Cu, 0.72Ni, 40.15Ti e 25.66Zr. O detalhe na Figura 4.4b é a difração de elétrons da região, obtida com a ajuda da transformada rápida de Fourier (FFT); e consiste de um amplo halo de difração, indicando a natureza amorfa da estrutura. Também, não é observada a presença de franjas de rede nas estruturas claras ou escuras. Consequentemente, uma clara distinção no contraste entre estas duas diferentes

regiões é uma consequência da flutuação de composição e de uma clara separação de fases mecanicamente induzida, ao invés de cristalização.

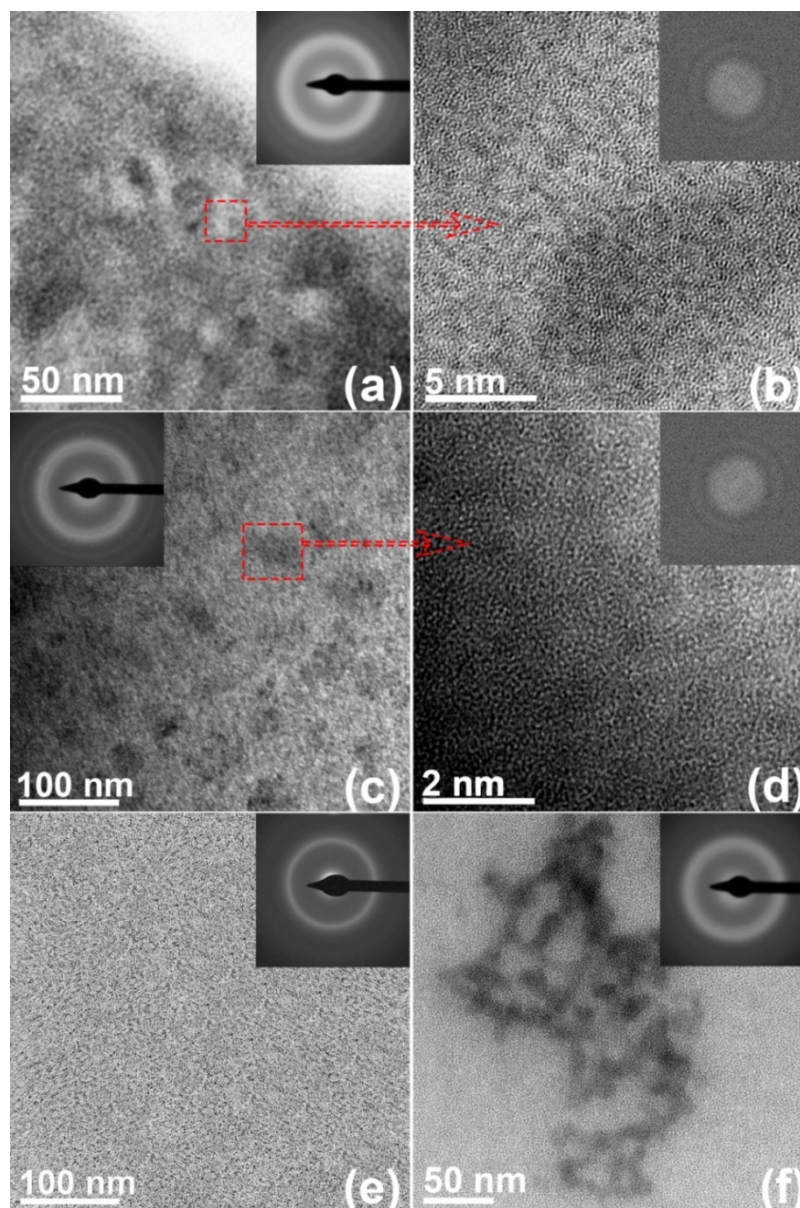


Figura 4.4 Microestruturas das amostras da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ (a) imagem de MET de baixa resolução do pó. (b) Imagem de MET de alta resolução do pó (c) Imagem de MET de baixa resolução da amostra consolidada (d) Imagem de MET de alta resolução das amostras consolidadas (e) Imagem de MET de baixa resolução da fita (f) Imagem de MET de baixa resolução com maior ampliação de uma região distinta da fita.

Tabela 4.1 Composições químicas de regiões claras e escuras observadas na Figura 4.4.

Amostra	Região	Cu (at.%)	Ni (at%)	Ti (at.%)	Zr (at.%)	Area1 ² (%)	Area2 ³ (%)
Pós							
	Média ¹	35.90±0.34	8.00 ± 0.07	34.10±0.16	22.00±0.14	-	-
	Clara	33.47±0.87	0.72 ±0.03	40.15±0.46	25.66±0.53	49	46
	Escura	38.24±1,23	15.00±0.21	28.28±0.35	18.48±0.41	51	54
Amostra Cons.							
	Média ¹	35.93±0.58	8.01 ±0.09	34.02±0.28	22.04±0.16	-	-
	Clara	35.13±0.83	0.77 ±0.04	39.28±0,67	24.82±0.56	48	53
	Escura	36.77±1.12	16.18±0.23	28.14±0.54	18.91±0.45	52	47
Fitas							
	Média ¹	36.09±0.14	7.97±0.03	33.92±0.13	22.02±0.09	-	-
	Clara	38.32±0.16	6.33±0.05	33.41±0.19	21.94±0.11	81	80
	Escura	27.03±0.89	14.63±0.31	35.99±0.73	22.35±0.68	19	20

As composições químicas das regiões clara e escura foram estimadas por EDX com um nanofeixe de aproximadamente 2 nm.

¹Os valores médios representam uma área arbitraria com um de tamanho de 1 μm^2 nas amostras medidas.

²Area1 é a fração de cada fase calculada a partir das composições químicas.

³Area2 é a fração de fase estimada pelo uso de análise de imagens.

A Figura 4.4c mostra, similarmente à Figura 4.4a, que algumas regiões escuras aparecem na microestrutura das amostras consolidadas, mas com quantidade reduzida quando comparadas com os pós. Análise de imagens revelaram que a quantidade aproximada de fase escura é de aproximadamente 45%, ou seja, as regiões claras podem ser consideradas a matriz nessa condição, entretanto o nível de separação de fase permanece similar ao dos pós (~50%). O padrão de SAED é mostrado no detalhe da figura. Como pode ser observado, além do halo de difração, também é observada uma quantidade muito pequena de pontos, indicando que a amostra é predominantemente amorfa, embora a primeira cristalização já tenha se iniciado. Claramente observável é também a largura do halo de difração no detalhe da Figura 4.4c.

As composições químicas das regiões claras e escuras foram estimadas por EDX, nas mesmas condições que os pós (Tabela 4.1). A composição média (% at.) nas estruturas escuras é 36,77Cu, 16,18Ni, 28,14Ti e 18,91Zr, enquanto que as regiões claras são compostas por 35,13Cu, 0,77Ni, 39,28Ti e 24,82Zr. Isto sugere a presença de duas fases na amostra consolidada.

A Figura 4.4d apresenta uma imagem de HRTEM da amostra consolidada, em uma região sem cristalização, onde nenhuma franja de rede é encontrada. Também, como pode ser visto, houve uma evolução da microestrutura quando se compara regiões escuras dos pós para as amostras consolidadas. As regiões escuras observadas na Figura 4.4c após a consolidação dos pós são agora compostas por uma matriz clara e subestruturas escuras com um tamanho médio de aproximadamente 3nm. O detalhe na figura é a difração eletrônica da região, o qual foi obtida por FFT, mostrando um amplo halo de difração e indicando a natureza amorfa da estrutura mista.

A Figura 4.4e mostra uma imagem de MET de baixa resolução das fitas onde um contraste uniforme é observado. O detalhe na figura mostra o correspondente SAEDP consistindo em um amplo halo de difração, que é típico de materiais amorfos. Conseqüentemente, é possível confirmar que as fitas da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ são completamente amorfas nesta região. A Figura 4.4f apresenta uma região em particular da microestrutura da fita, caracterizada também por regiões claras e escuras, sugerindo separação de fase (estimada como sendo de ~20%), ainda nessa figura através do SAEDP (no detalhe) pode se observar que o halo da difração é mais amplo, quando comparado com o da figura 4.4e.

É extremamente interessante comparar também as larguras dos halos de difração da Figura 4.4e com os das Figuras 4.4a e 4.4c, assim como o observado na 4.4f. Como pode ser observado ambas as amostras, sejam de fitas ou de pós (ou ainda consolidadas, mas com cristalização), exibem um padrão de SAED que consistem de um amplo halo de difração, indicando a natureza amorfa das estruturas. Entretanto, a largura do halo de difração do padrão de SAED dos pós, das amostras consolidadas e regiões da fita onde existem diferentes contrastes

aumenta consideravelmente quando comparado com aquela obtida para as fitas. Como a dose do feixe foi fixada para se obter os padrões de SAED, a dissimilaridade das larguras deve distinguir diferenças na microestrutura.

As composições químicas das regiões claras e escuras foram estimadas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX), nas mesmas condições que os pós e amostras consolidadas (Tabela 4.1). A composição média (% at.) nas estruturas escuras é 27.03Cu, 14.63Ni, 35.99Ti e 22.35Zr, enquanto que as regiões claras são compostas por 38.32Cu, 6.33Ni, 33.41Ti e 21.94Zr, o que também sugere separação de fases nas fitas. Comparando estes resultados com os obtidos para os pós/amostra consolidada, as concentrações dos elementos das regiões amorfas claras e escuras são quase as mesmas. Entretanto, quando se compara com os resultados obtidos para as fitas percebe-se uma grande diferença nas composições das regiões claras e escuras.

A Figura 4.5 mostra imagens de MET ilustrando e comparando duas diferentes condições de amostras consolidadas. A imagem para a amostra que foi somente consolidada (como apresentada na figura anterior) é apresentada novamente nas Figuras 4.5a e 4.5b, para facilitar comparações, e na Figura 4.5c é apresentada a imagem de uma amostra consolidada que sofreu tratamento térmico. As Figuras 4.5d e 4.5e apresentam aspectos similares em ambas as condições. A Figura 4.5c mostra as mesmas características observadas na Figura 4.5a, ou seja, algumas regiões escuras estão presentes na microestrutura e sua quantidade e tamanho são similares às aquelas observadas na Figura 4.5a. Entretanto, o padrão de SAED no detalhe está mostrando uma largura de halo de difração reduzida junto com uma maior quantidade de pontos, indicando o progresso da cristalização após o tratamento térmico, com nanocristais de tamanhos nanométricos. Entretanto, a Figura 4.5d, que apresenta uma imagem de HRTEM com características similares para as áreas marcadas nas Figuras 4.5a e 4.5c, mostra que a primeira cristalização está ocorrendo nas regiões escuras, isto é confirmado pelas evidentes franjas de rede na imagem de HRTEM e pela difração via FFT, o qual mostra um grande número de pontos. Adicionalmente, a

imagem de HRTEM apresentada na Figura 4.5e, mostra que a cristalização se estende para a matriz após o tratamento térmico, o que também é confirmado pelas evidentes franjas de rede na imagem e pelo grande número de pontos na imagem de FFT do detalhe da figura, quando comparados com aqueles para a Figura 4.5d.

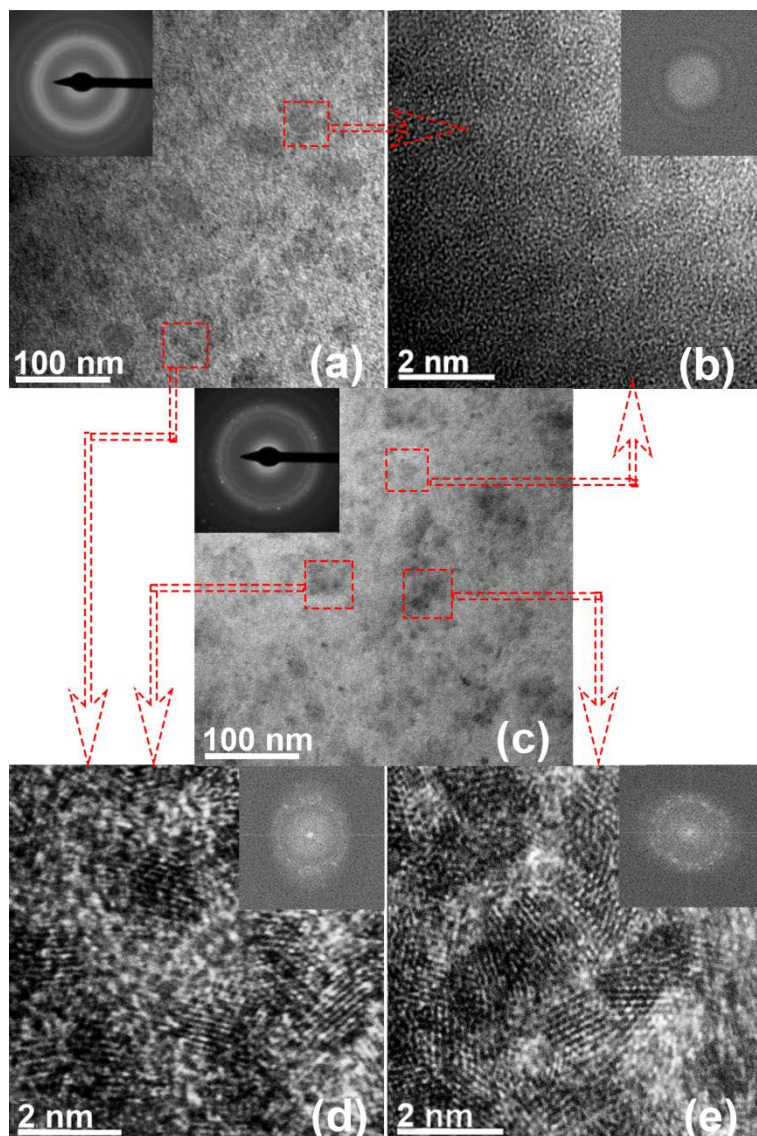


Figura 4.5 As imagens de MET ilustram as duas condições das amostras consolidadas. (a) amostras consolidadas. (c) amostras consolidadas tratadas termicamente. (b), (d) e (e) aspectos similares encontrados em ambas as condições, como selecionado nas figuras.

4.2 Análise Térmica

A Figura 4.6 ilustra curvas típicas de DSC, a uma taxa de aquecimento de 40 K/min, da fita, dos pós e amostras consolidadas tratadas termicamente. Conforme apresentado anteriormente todas as amostras foram submetidas a tratamento térmico para eliminação de fenômenos de relaxação, onde as curvas de DSC revelam diferenças nos sinais exotérmicos próximos à faixa de transição vítrea. A mudança de entalpia observada é o resultado da aniquilação do excesso de volume livre durante a relaxação estrutural [156, 157]. Pela integração da curva a partir da diferença entre as curvas de DSC da fita e pó com e sem tratamento térmico (linhas pontilhadas na Figura 4.6), foram calculados os valores de 18,708 J/g e 14,391 J/g para a fita e pó respectivamente. Estes resultados indicam que, na verdade, as fitas tiveram o maior excesso de volume livre quando comparado com os pós, apesar de serem similares. Vale salientar que no caso da amostra consolidada, após o processamento a quente, a quantidade de volume livre remanescente é insignificante.

A fita tratada termicamente mostra 3 eventos: (i) o primeiro (endotérmico) é caracterizado pela temperatura de transição vítrea (T_g) a 624 K, (ii) a segundo (exotérmico) é caracterizado pela temperatura de início da cristalização (T_x) a 688 K, e pelo pico da temperatura da primeira cristalização (T_{p1}) a 717 K e (iii) o terceiro (exotérmico) é caracterizado pelo pico de temperatura para a segunda cristalização (T_{p2}) a 803 K.

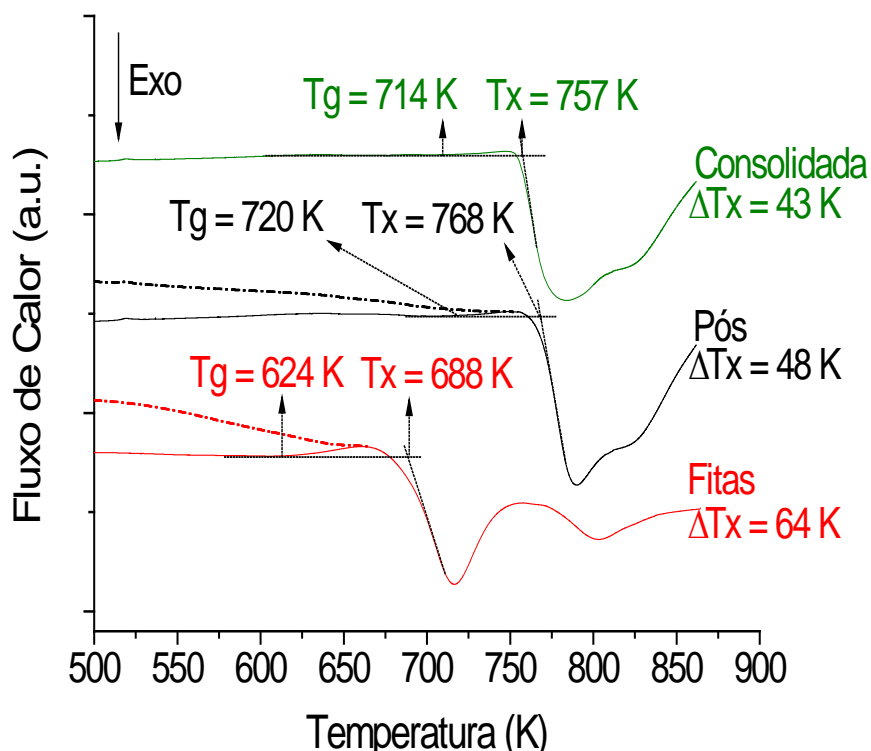


Figura 4.6 Curvas típicas de DSC, a uma taxa de 40 K/min, da fita, dós pós e das amostras consolidadas em comparação com as fitas tratadas termicamente durante 30 min a 600 K e pós tratados termicamente pelo mesmo tempo a 710 K.

O mesmo comportamento das fitas tratadas termicamente pode ser atribuído aos pós e amostras consolidadas tratadas termicamente. Entretanto, como pode ser observada na Figura 4.6, a nova configuração química e estrutural levou os dois últimos a ter uma maior estabilidade térmica do que as fitas, em outras palavras, T_g aumentou para aproximadamente 720 K e 714 K e T_x para 768 K e 757 K, respectivamente para pós e amostras consolidadas. A posição dos picos de transformação também mudou para $T_{p1}=790$ K e 782 K, respectivamente para pós e amostras consolidadas, e $T_{p2}=824$ K. Este comportamento também mostra menor estabilidade térmica para as amostras consolidadas, as quais já começaram a cristalizar durante o próprio processamento e apresentaram uma cristalização mais rápida quando comparadas aos pós. É difícil separar as contribuições do primeiro e segundo picos para a entalpia, mas a entalpia total foi

calculada sendo de 45,8 J/g para os pós e 44,6 J/g para as amostras consolidadas. Esse menor valor de entalpia em comparação aos pós confirma novamente que as amostras consolidadas possuem certa quantidade de cristais como consequência do processamento a quente. A temperatura liquidus encontrada é similar para todas as condições e igual a 1163 K.

A temperatura de transição vítrea reduzida ($Trg=Tg/Tl$) é um conhecido parâmetro indicativo da tendência a formação de estrutura amorfa (TFA) e é muito utilizada na avaliação da TFA de ligas solidificadas rapidamente [6], entretanto uma expressão desenvolvida para calcular a energia livre (ΔG) de um líquido super-resfriado, o qual combina fatores termodinâmicos e fatores topológicos exibiu uma forte correlação com Trg para várias composições de pós, incluindo ligas do sistema Cu-Ti-Ni-Zr, obtidas amorfas por MA [158]. Essa informação justifica o uso do parâmetro Trg , que é facilmente calculável, para a avaliação da TFA dos pós amorfos produzidos no atual trabalho.

É de conhecimento geral que Tg tem uma fraca correlação com a quantidade de soluto, ou seja, Tg varia muito mais lentamente com a concentração de soluto do que Tl , conseqüentemente, o valor de Trg aumenta com o aumento da quantidade de soluto, até a composição eutética. Isto funciona razoavelmente bem para ligas de sistemas binários, mas no caso de sistemas de ligas multicomponentes, os valores de Tg e Tl podem variar significativamente [6]. Devido a essa limitação a alternativa é correlacionar a liga desse trabalho com outros trabalhos onde ligas multicomponentes similares foram desenvolvidas.

Tentando correlacionar estas composições com os dados da literatura [127, 159-164] (Tabela 4.2) somente é possível dizer que Tg , como esperado, é muito sensível à composição, e que existe uma fraca correlação entre a composição e Tg .

Entretanto, a partir desses mesmos dados [127, 159-164] foi desenvolvida uma equação empírica muito simples para descrever a relação entre Tg e a composição. Esta equação é apresentada na Figura 4.7, o qual compara também os resultados calculados com dados desse trabalho e dados da literatura, junto

com uma projeção da TIs de um espaço quadridimensional para o espaço bidimensional; a Figura 4.8 apresenta outras duas equações e resultados para diferentes extremidades do sistema de ligas quaternário Cu-Ti-Ni-Zr.

Além da concordância muito boa com a dependência composicional (Figuras 4.7, 4.8 e Tabela 4.2) e que todas as composições podem estar ao redor de um eutético profundo, de um ponto de vista estrutural, as equações estão mostrando uma forte dependência do tamanho dos elementos. Em outras palavras esta família de ligas possui um “DNA” estrutural cuja sequência topológica, ditada pelo tamanho dos átomos, é ZrNiCuTi (maior, menor, pequeno e grande). Por outro lado, as equações estão mostrando uma sequência crescente de entalpias de mistura relativas ao Zircônio (49, -23 e 0 KJ/mol) [160, 165], respectivamente para: Zr-Ni, Zr-Cu e Zr-Ti). Isto também está relacionado a aspectos estruturais e a estabilidade do vidro metálico. Inoue et al. [166] já reportaram as influências em termos da diferença em tamanho e grande diferenças nas entalpias na TFA, mas sem impor qualquer sequenciamento. Todavia, para o assunto da tese em particular, mais importante é que os materiais analisados aqui não pertencem estruturalmente a família de ligas do sistema Cu-Ti-Zr-Ni (consultar os valores na Figura 4.8 e Tabela 4.2), além de serem estruturalmente distintos entre si.

Tabela 4.2 Dados experimentais usados para correlacionar Tg e composição (equações nas Figuras 4.7 e 4.8), valores calculados, diferença entre valores experimentais e calculados e referências.

Liga	Tg	Tx	Tl	Calculado	Diferença	Ref.
Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈	683	734	1168	686.69	3.69	[159]
Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni₆	693	738	1159	693.00	9.46E-07	[159]
Cu_{45.8}Ti_{36.3}Zr_{9.5}Ni_{8.4}	685	731	1185	683.22	1.78	[161]
Cu_{45.25}Ti_{34.95}Zr_{11.4}Ni_{8.4}	686	736	1163	684.92	1.08	[161]
Cu_{49.45}Ti_{33.85}Zr_{9.5}Ni_{7.2}	686	739	1153	688.11	2.11	[161]
Cu₅₀Ti_{35.2}Zr_{7.6}Ni_{7.2}	687	736	1165	686.41	0.59	[161]
Cu_{48.9}Ti_{32.5}Zr_{11.4}Ni_{7.2}	688	736	1194	689.81	1.81	[161]
Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni₆	693	738	1159	693.00	9.46E-07	[161]
Cu_{53.65}Ti_{32.75}Zr_{7.6}Ni₆	693	735	1171	691.30	1.70	[161]
Cu_{52.55}Ti_{30.05}Zr_{11.4}Ni₆	694	746	1150	694.70	0.70	[161]
Cu_{52.5}Ti₃₀Zr_{11.5}Ni₆	694.4	745.8	1150	694.76	0.36	[162]
Cu_{46.75}Ti₃₃Zr₁₂Ni_{8.25}	691	713	1163	687.52	3.48	[127]
Cu_{50.4}Ti₃₁Zr₁₃Ni_{5.6}	695	724	1138	694.31	0.69	[127]
Cu_{53.2}Ti₃₀Zr₁₄Ni_{2.8}	700	726	1141	700.16	0.16	[127]
Cu₅₄Zr₂₂Ti₁₈Ni₆	712	769	1104	709.54	2.46	[160]
Cu₅₀Zr₁₈Ti₂₄Ni₈	696	750	1104	698.92	2,92	[160]
Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₀Ni₅	717	750	1204	717.00	1.37E-06	[163]
Cu₅₀Zr₃₀Ti₁₀Ni₁₀	716	755	1243	721.17	5.17	[163]
Cu₄₇Zr₃₀Ti₁₀Ni₁₃	727	754	1251	723.68	3.32	[163]
Cu₄₅Zr₃₀Ti₁₀Ni₁₅	729	751	1270	725.35	3.65	[163]
Cu₄₀Zr₃₀Ti₁₀Ni₂₀	727	749	1282	729.52	2.52	[163]
Ti₄₅Cu_{44.75}Zr₅Ni_{5.25}	662	696	1197	694.8267	2.826744	[164]
Ti_{42.5}Cu₄₁Zr_{7.5}Ni₉	674	716	1180	703.0467	0.953322	[164]
Ti₄₅Cu₄₃Zr₅Ni₇	669	697	1189	696.1645	2.83553	[164]
Ti_{47.5}Cu₄₄Zr_{2.5}Ni₆	661	691	1220	690.0467	0.953322	[164]
Ti₄₅Cu₄₁Zr₅Ni₉	666	716	1211	697.6933	1.6933	[164]
Ti₄₅Cu₃₉Zr₅Ni₁₁	669	721	1241	699.2221	0.222131	[164]

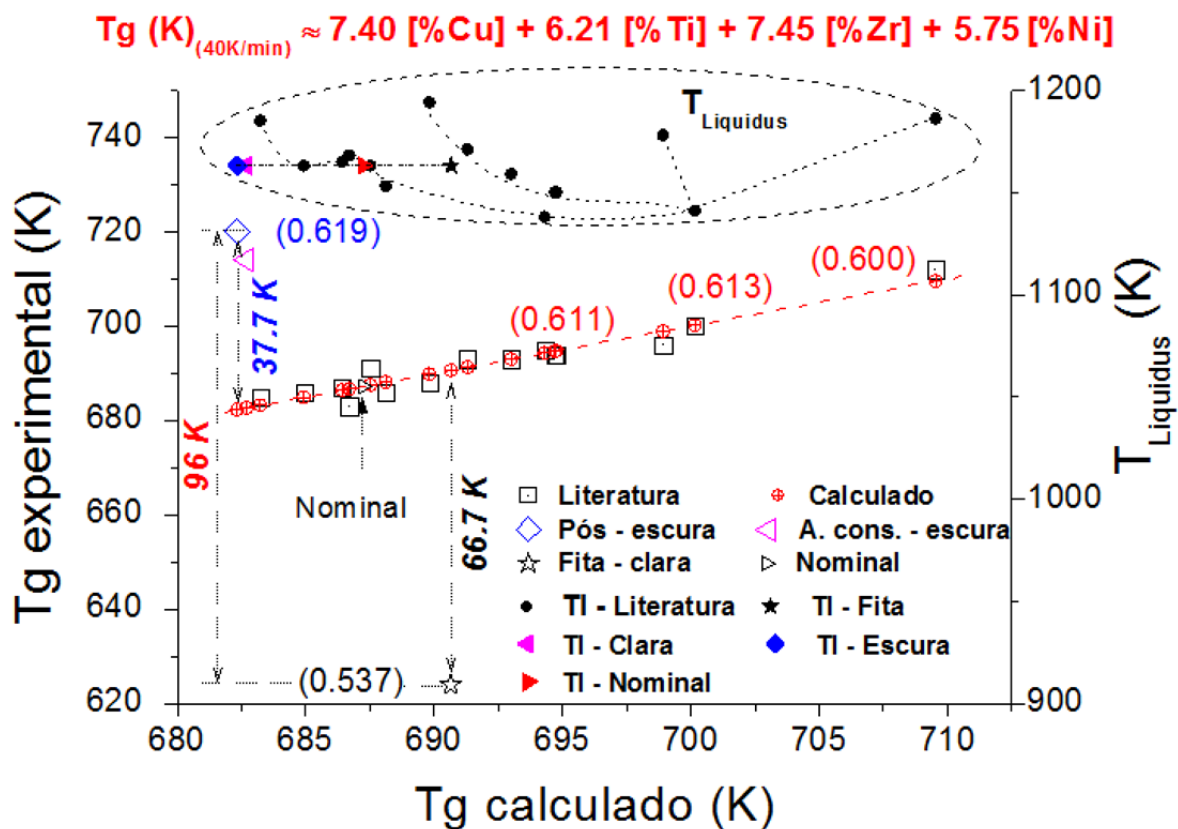


Figura 4.7 Resultados obtidos a partir das equações empíricas Tg-composição (no gráfico) comparados com dados de Tg deste trabalho e da literatura. Adicionalmente uma projeção em quatro dimensões no espaço bidimensional como uma referência para Trg (números entre parênteses)

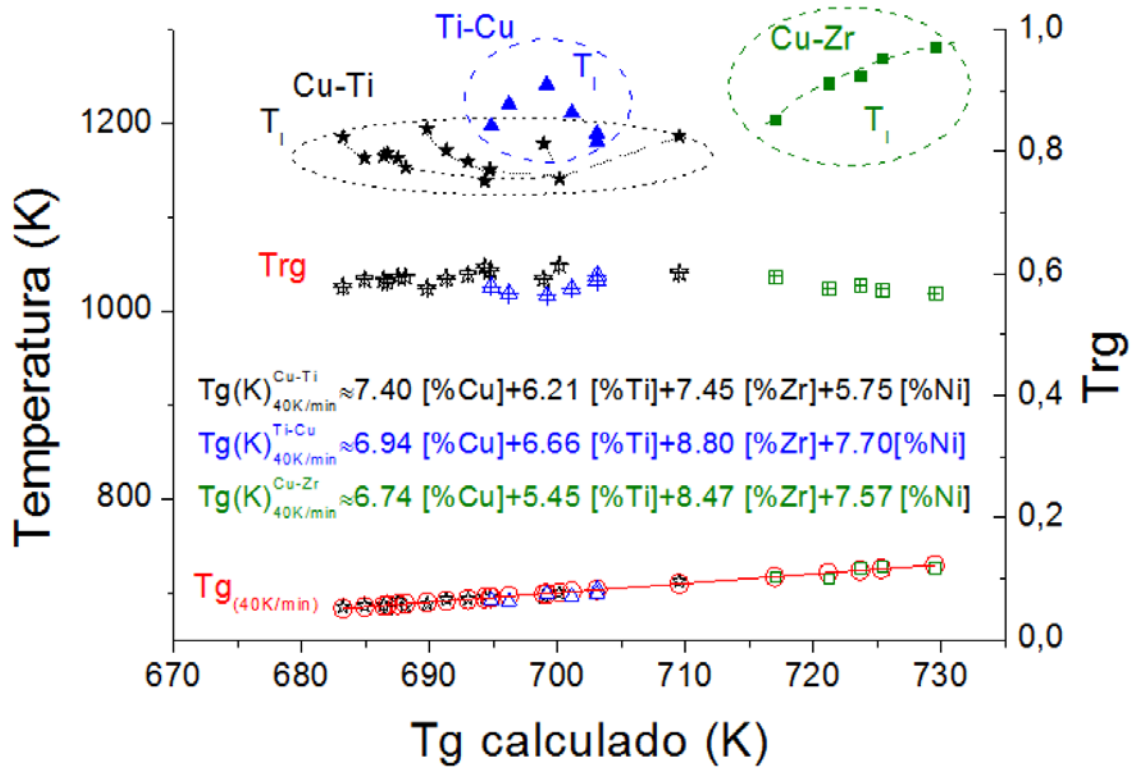


Figura 4.8 Resultados obtidos a partir das equações empíricas Tg-composição (no gráfico) comparados aos dados de Tg deste trabalho e da literatura atual para os sistemas Cu-Ti, Ti-Cu e Cu-Zr. Adicionalmente são plotadas também dados de Trg e uma projeção em quatro dimensões das TIs no espaço bidimensional. As linhas tracejadas são simples representações para guiar o leitor. Os dados de Tg para o sistema Ti-Cu, os quais foram obtidos a 30 K/min, foram calculados considerando um aumento de 30 K para ser comparável com os outros dados.

Os parâmetros térmicos T_x e T_I podem ser combinados para avaliar a TFA de ligas amorfas, exibindo boa concordância para ligas amorfas a base de Cu, no intitulado parâmetro α ($\alpha = T_x/T_I$). A máxima espessura amorfizável para a liga a partir do líquido obtida experimentalmente através da cunha, foi de aproximadamente 550 μ m. O parâmetro α pode-ser correlacionado com a espessura máxima amorfizável ($t_{m\acute{a}x}$) através da equação [167]:

$$t_{m\acute{a}x} = Cexp(D\alpha) \quad (4.1)$$

Onde $C=1,39 \times 10^{-4}$ mm e $D=16,18$.

A Figura 4.9 exibe a espessura maxima amorfizavel ($t_{m\acute{a}x}$) em funcao do parâmetro α , comparando dados retirados da literatura, com dados obtidos a partir da cunha e pos desenvolvidos nesse trabalho.

Analisando o gráfico da Figura 4.9,  possível concluir que $t_{m\acute{a}x}=2$ mm para a cunha e $t_{m\acute{a}x} =6$ mm para os pos. Entretanto, como pode ser observado, existe uma grande variação nos pontos experimentais, mas pode-se afirmar que a TFA dos pos amorfos, se fosse possível prepará-los via líquido, , no mínimo, 3 vezes podendo chegar a 10 vezes maior que dos produtos preparados por SR. E o mais interessante  que tal resultado  possível sem mudanças na composição química.

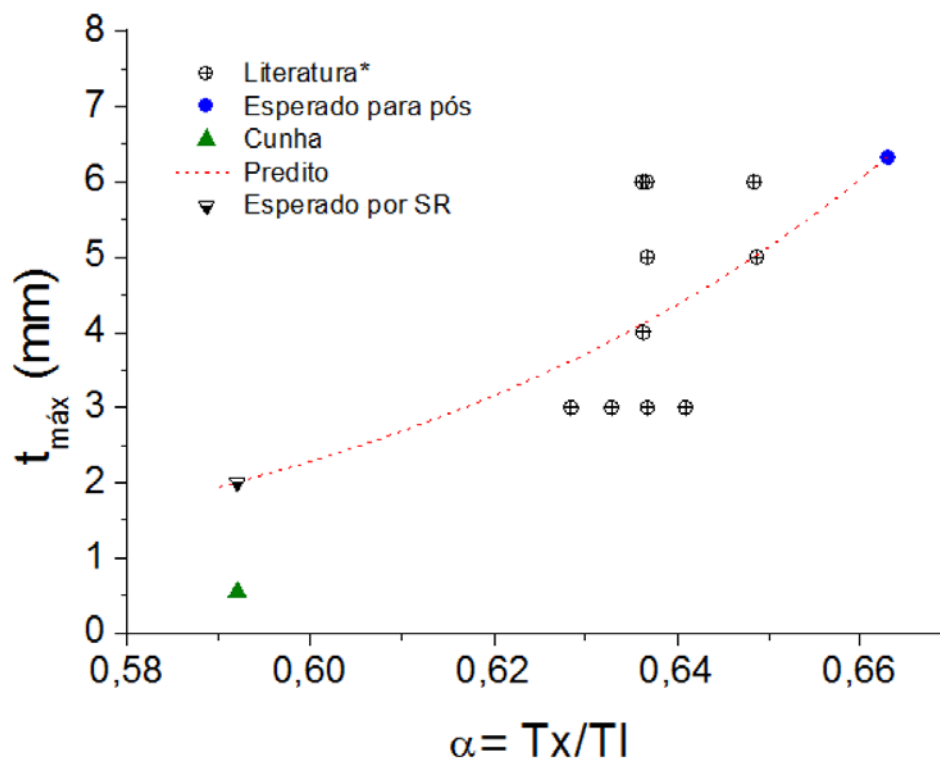


Figura 4.9 Espessura máxima amorfizavel. Comparo entre dados da literatura, cunha e pos desenvolvidos nesse trabalho.

A grande questão que surge após os resultados apresentados é: *o que é diferente?* Para tentar responder a essa questão, as amostras serão analisadas na seção seguinte sob a luz da radiação síncrotron.

4.3 Difração de raios-x

A Figura 4.10 mostra os difratogramas de raios-x obtidos a partir das superfícies das seções transversais dos lingotes e das amostras consolidadas cristalizadas. Em ambos os casos as fases identificadas são idênticas. Três compostos intermetálicos são identificados: a fase laves, Cu_2TiZr , a fase tetragonal $\gamma\text{-CuTi}$ e a hexagonal $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$. Isto sugere que, para esta quantidade de Ni substituindo Cu, nenhuma outra fase cristalina está competindo na formação de vidro. Todavia, é observado que a intensidade dos picos de difração da fase $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ é muito pequena. É possível observar também que, após a compressão, a fase adquire textura ao longo da direção [112]. No mesmo difratograma ainda é possível observar a fase ZrO, que provavelmente foi o resultado da oxidação durante o tratamento térmico de cristalização das amostras consolidadas, pois, como será observado mais adiante, ZrO não aparece nos diagramas de difração de luz síncrotron.

Os difratogramas de raios-x de radiação síncrotron são apresentados na Figura 4.11, nos difratogramas é possível observar que a estrutura das fitas e dos pós da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ é amorfa. Na mesma figura é possível observar também que após a consolidação as amostras exibem alguma nanocristalização (estimada como sendo de ~3%), o qual é indicada pelo deslocamento do pico de intensidade máxima de difração da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ para um maior vetor de espalhamento q . O difratograma de raios-x de radiação síncrotron da amostra volumosa depois de tratamento térmico adicional indica que, se compararmos com a Figura 4.10, a primeira cristalização acontece na direção da fase Cu_2TiZr e depois irá se completar nas fases $\gamma\text{-CuTi}$ \ $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$.

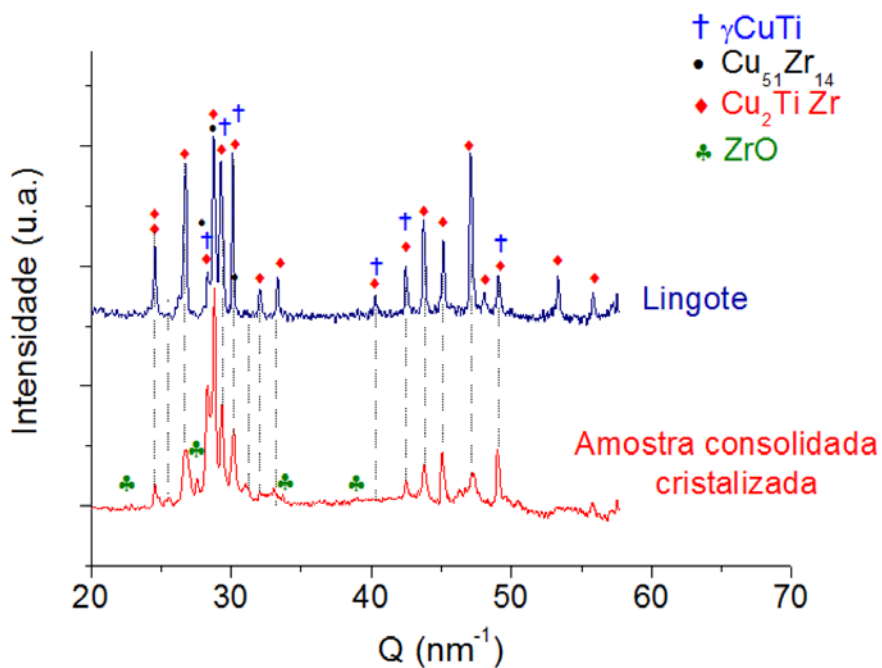


Figura 4.10 Difratoogramas de raios-x das superfícies das seções transversais dos lingotes e amostras consolidadas cristalizadas

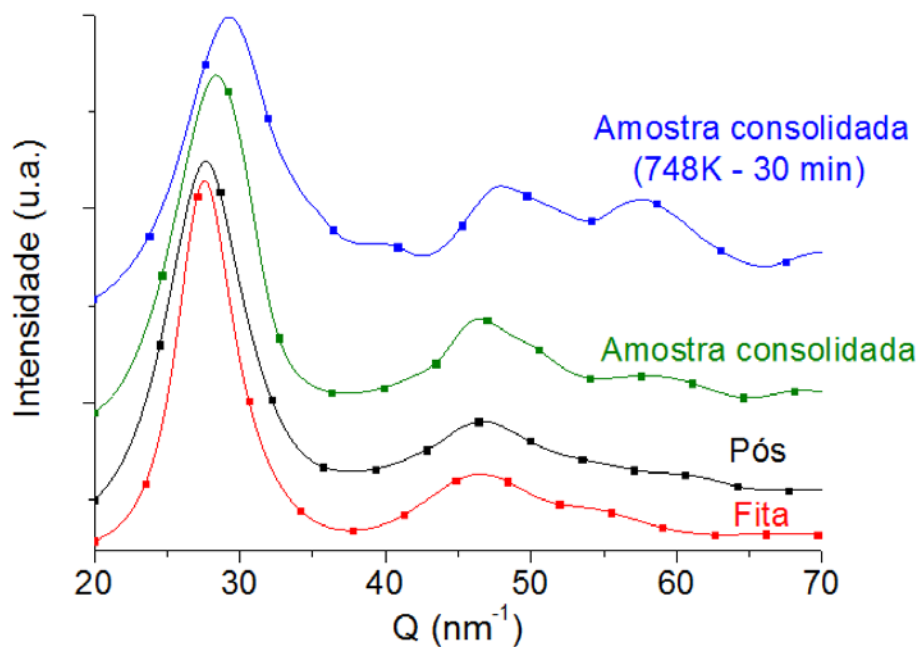


Figura 4.11 Padrões de radiação síncrotron obtidos para fitas, pós, amostras consolidadas e amostras consolidadas tratada termicamente.

Nenhuma fase cristalina foi encontrada nos difratogramas de luz síncrotron nas amostras em fita e em pó da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$, como pode ser observado na Figura 4.11. Ajustando-se os picos das bandas de difração localizados em $q \approx 27\text{nm}^{-1}$, usando para isso uma função de Gauss, observou-se uma variação da largura à meia altura (FWHM), nesses dois diferentes estados e nas amostras consolidadas. O FWHM aumenta de aproximadamente 21% a partir das fitas para os pós e amostras consolidadas, o que poderia ser atribuído a um maior desordenamento atômico por deformação como consequência do aumento de volume livre, quando comparado com aquele a partir das fitas amorfas. Entretanto, para a amostra consolidada é plausível que elas foram processadas a altas temperaturas e uma relaxação ocorreu, ou seja, o alargamento observado não pode ser explicado somente pelo aumento de volume livre. Além disso, como já comentado anteriormente (sessão 4.2), a maior quantidade de volume livre foi observada na fita. Pós e amostras consolidadas possuíam menor e/ou nenhuma quantidade de volume livre respectivamente.

Um experimento particular de difração dá lugar a um fator de estrutura total $S(q)$ ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$ é o valor absoluto do vetor de espalhamento), o qual pode ser obtido a partir das curvas da Figura 4.11 usando a seguinte equação [168, 169]:

$$S(q) = 1 + \frac{I(q) - \sum_{i=1}^n c_i f_i^2}{\sum_{i=1}^n (c_i f_i)^2} \quad (4.2)$$

onde $I(q)$ é a intensidade do vetor de espalhamento de difração (q), Figura 4.11, c_i é a concentração atômica e f_i é o fator de espalhamento atômico de raios-x dos átomos do tipo i , sendo que f_i , também depende da natureza química do átomo.

A Figura 4.12 mostra o fator de estrutura $S(q)$ das fitas, pós e amostras consolidadas da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$. Os fatores de estrutura dos pós e fitas são muito similares. Depois da consolidação as amostras mostram diferenças mais evidentes em $S(q)$. Existe uma divisão mais evidente no segundo pico e o terceiro tem a largura reduzida. Provavelmente, como afirmado anteriormente, isto é

consequência da presença de uma pequena quantidade de nanocristais após a consolidação. Entretanto, generalizando, em todos os casos a característica difusa dos difratogramas é mantida.

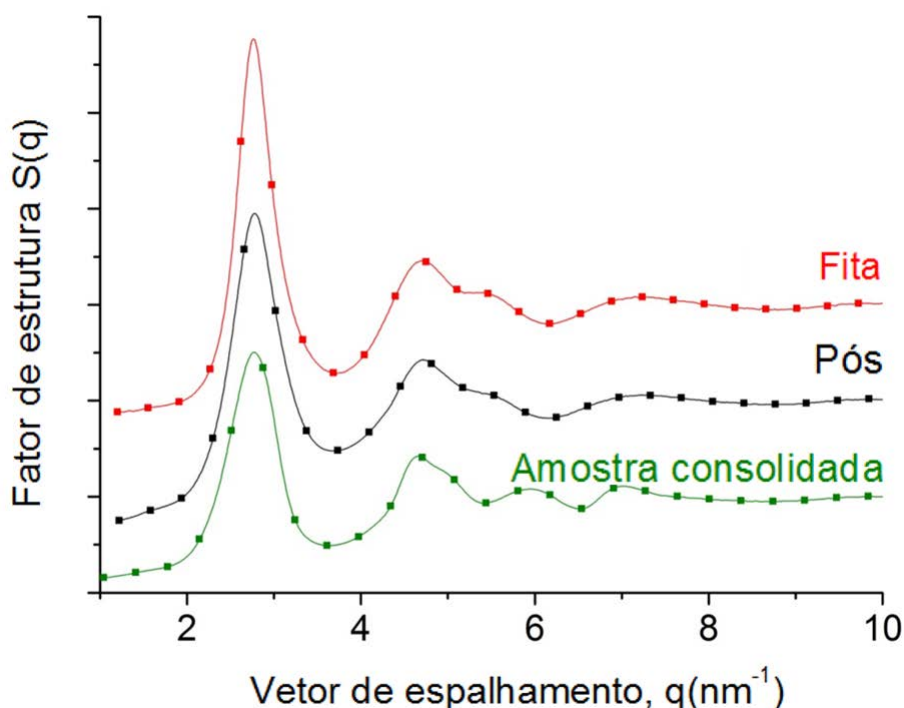


Figura 4.12 Gráficos de fator de estrutura total $S(q)$ ($Q=4\sin\theta/\lambda$) para as fitas, pós e amostras consolidadas da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$.

Adicionalmente, a Figura 4.12 exibe outras mudanças estruturais devido à rota de processamento, ou seja, uma diminuição da altura do primeiro máximo ($S(q_1)$) e um aumento sequencial da sua FWHM a partir das fitas, passando pelos pós até as amostras consolidadas. A diminuição na intensidade poderia significar que houve uma relaxação estrutural. Entretanto, como dito anteriormente, para as amostras consolidadas é plausível pensar que elas foram processadas a altas temperaturas e uma relaxação ocorreu, mas no caso dos pós isto não é verdade. Estes apresentaram uma menor, mas similar quantidade de volume livre (Figura

4.6, sessão 4.2) Ademais as mudanças em $(S(q_1))$ não são esperadas serem tão altas com a relaxação estrutural.

Outro interessante aspecto na Figura 4.12 é o aumento do “ombro” no lado de maior q do segundo pico na curva de $S(q)$ para as fitas demonstrando que sua ordem se torna mais bem definida e mais pronunciada do que nos pós. As posições relativas dos dois primeiros picos em $S(q)$, $q_2/q_1 \approx 1.70$, e a posição do ombro no segundo pico, $q_{ombro}/q_1 \approx 2.0$ denuncia que tanto as fitas quanto os pós possuem um ordenamento topológico icosaedral. Eles tendem com uma pequena distorção a icosaedros perfeitos ($q_2/q_1 = 1.71$ e $q_{ombro}/q_1 = 2.04$ [170]), sendo mais distorcidos no caso dos pós.

A função total de correlação de pares $g(r)$ pode ser obtida pela transformada de Fourier a partir do fator de estrutural total $S(q)$ [171]:

$$4\pi r \rho_0 (g(r) - 1) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} (S(q) - 1) q \sin(qr) dq \quad (4.3)$$

Onde ρ_0 é a densidade de número atômico média ($\rho_0 = \sigma / N_A \cdot M$, σ é a densidade de massa, M é a massa atômica média, N_A é o número de Avogadro). Usando o picnômetro de hélio Micromeritics - AccuPyc 1330, a densidade das amostras foi medida como sendo de: $6,7531 \pm 0,0002$, $6,8035 \pm 0,0004$ e $6,8072 \pm 0,0002$ g cm⁻³, respectivamente para a fita, pós e amostra consolidada ($\sim 63,6056$, $\sim 63,71464$ e $63,7483$ nm⁻³ em número de densidade).

As funções totais de distribuição de pares (PDFs) da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ sob várias condições de processamento são apresentadas na Figura 4.13. Mudanças graduais ocorrem das fitas para as amostras consolidadas como pode ser observado nos PDFs. Menos óbvio, mas igualmente importante como também observado nas curvas de fator de estrutura, são a diminuição da altura e o aumento do FWHM no primeiro máximo na sequência das fitas para as amostras consolidadas. O alargamento do primeiro máximo é assimétrico e aumenta no lado com maior r das fitas para as amostras consolidadas. O desenvolvimento assimétrico no primeiro pico dos PDFs, foi normalizado e ampliado para melhor

visualização e é apresentado na Figura 4.14. Isto está mostrando claramente que os primeiros átomos vizinhos mais próximos nas fitas são mais dominados pela interação entre pares de átomos pequenos (ou menores). As mudanças na forma do segundo (pós e amostras consolidadas) e terceiro (amostras consolidadas) picos são mais evidentes. O “ombro” desenvolvido no lado com maior r do segundo pico para fitas e amostras consolidadas é mais pronunciado, e a separação do pico e altura são maiores para o último. Existe, também, uma separação no terceiro e nos outros picos das amostras consolidadas, os quais são devido a um início de cristalização.

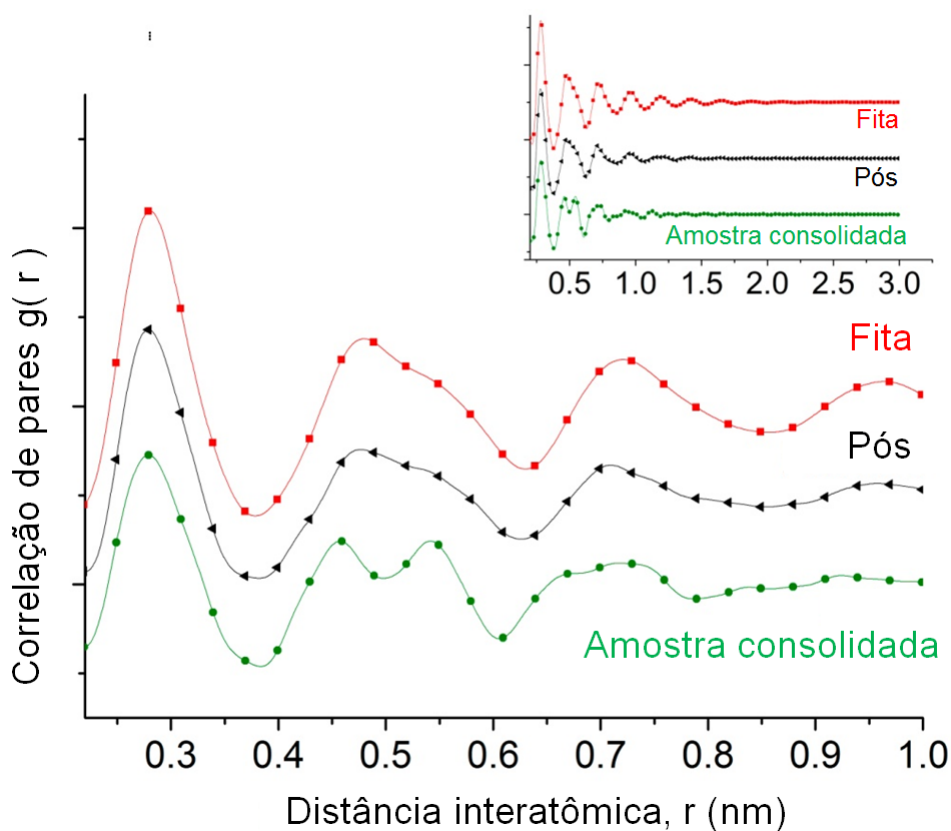


Figura 4.13 Gráfico da função de distribuição de pares total pela distância interatômica para as fitas, pós e amostras consolidadas.

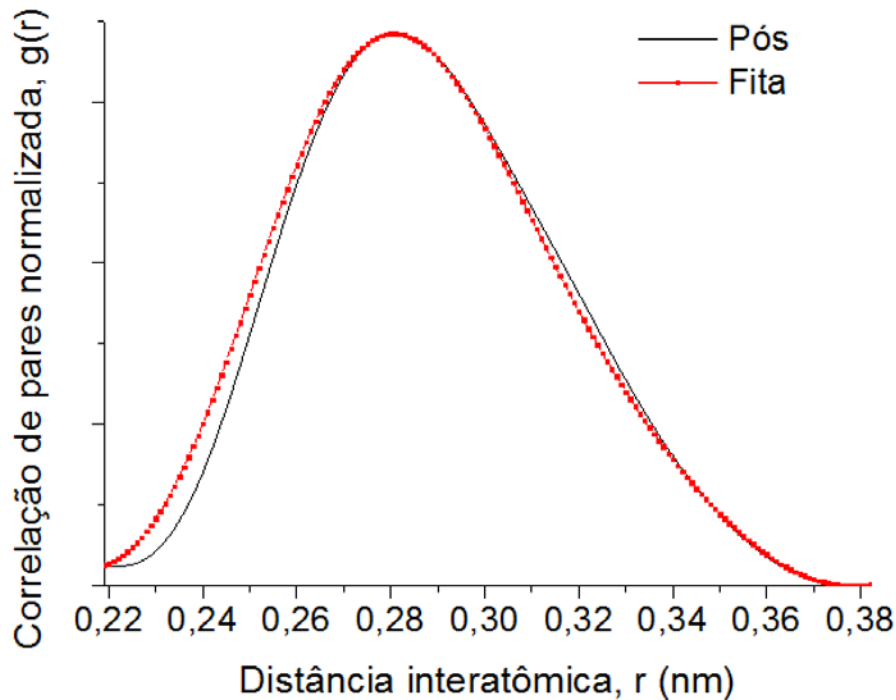


Figura 4.14 Detalhe da assimetria desenvolvida no primeiro pico dos PDFs ($g(r)$) para os pós e fitas (normalização e aumento foram realizados para melhor visualização)

A separação do segundo pico de $g(r)$ é explicada na literatura [171-174] e isto é caracteristicamente devido à diferença estrutural entre o estado líquido e o seu vidro metálico, sendo a separação menos evidente no estado líquido. Dessa forma, é interessante observar que, uma vez que a separação do segundo máximo em $g(r)$ para as fitas é mais pronunciada do que para os pós, o estado desordenado nos pós é mais pronunciado do que nas fitas.

Trabalhos sugerem que a divisão está relacionada com o ordenamento atômico a média distância (MRO) [172, 174-176]. No geral, ordenamento de curto alcance (SRO) e o MRO são apresentados pelos vidros metálicos, mas ordem de longo alcance (LRO) não é observada, e, como pode ser observado no detalhe da Figura 4.13, o MRO para fitas se estende até distâncias interatômicas de aproximadamente 2,0 nm (nona camada de coordenação), enquanto para pós e

amostras consolidadas se estende até aproximadamente 1,7 nm (sétima camada de coordenação), entretanto, as amostras consolidadas apresentaram separação de todos os outros picos. Estas observações mostram, novamente, um aumento na ordem das fitas, quando comparada com os pós. As amostras consolidadas, de uma certa forma, mantém os aspectos estruturais dos pós mesmo com uma pequena quantidade de cristalização. Isto pode ser um indicativo de que a estrutura dos pós é diferente das fitas e a estrutura das amostras consolidadas é uma evolução a partir da estrutura dos pós após processamento adicional.

As curvas totais de $g(r)$ estimadas representam, na liga com quatro componentes, a soma ponderada de 10 funções parciais de distribuição de pares $g_{ij}(r)$, onde i e j representam diferentes átomos na contribuição de pares.

$$g(r) = \sum_i \sum_j w_{ij} g_{ij}(r) \quad (2.23)$$

Os fatores de ponderação (w_{ij}) dependerão da concentração (c_i) e do fator de amplitude atômica para um átomo específico (f_i). As contribuições parciais, as quais foram obtidas com a ajuda da simulação de Monte Carlo Reverso [146], são mostradas nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17, respectivamente para fitas, pós e amostras consolidadas. As seguintes distâncias interatômicas mínimas foram utilizadas: 0,221 nm para Ni-Ni, 0,223 nm para Cu-Ni, 0,225 nm para Cu-Cu, 0,234 nm para Ti-Ni, 0,275 para Cu-Ti, 0,24 nm para Zr-Ni, 0,24 nm para Cu-Zr, 0,245 nm para Ti-Ti, 0,252 para Ti-Zr e 0,27 nm para Zr-Zr. Como todas as amostras tem a mesma composição, é plausível se pensar que as diferenças nas funções parciais de distribuição de pares das diferentes condições de processo são principalmente relacionadas à dependência que os fatores de ponderação têm com a concentração dos elementos. Os fatores de ponderação refletem as contribuições parciais dos pares atômicos para o PDF total. Os fatores de ponderação teóricos para qualquer liga são calculados a partir do fator de forma atômico $f(q)$ usando a seguinte equação [177]:

$$w_{ij} = \{(2 - \delta_{ij})c_i c_j f_i(q) f_j(q)\} / \sum_{ij} c_i c_j f_i(q) f_j(q) \quad (4.4)$$

Onde c é a concentração de cada componente e δ_{ij} é o delta de Kronecker.

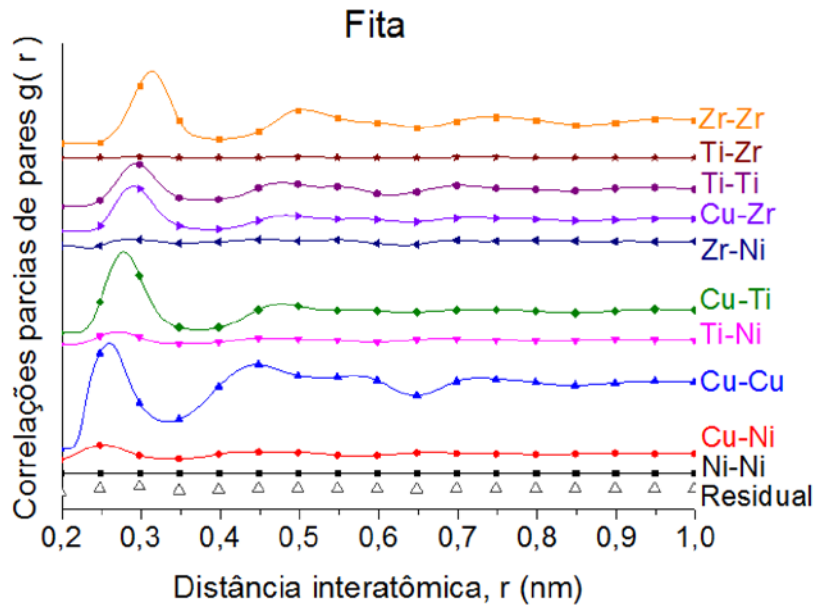


Figura 4.15 Funções parciais de distribuição de pares para as fitas

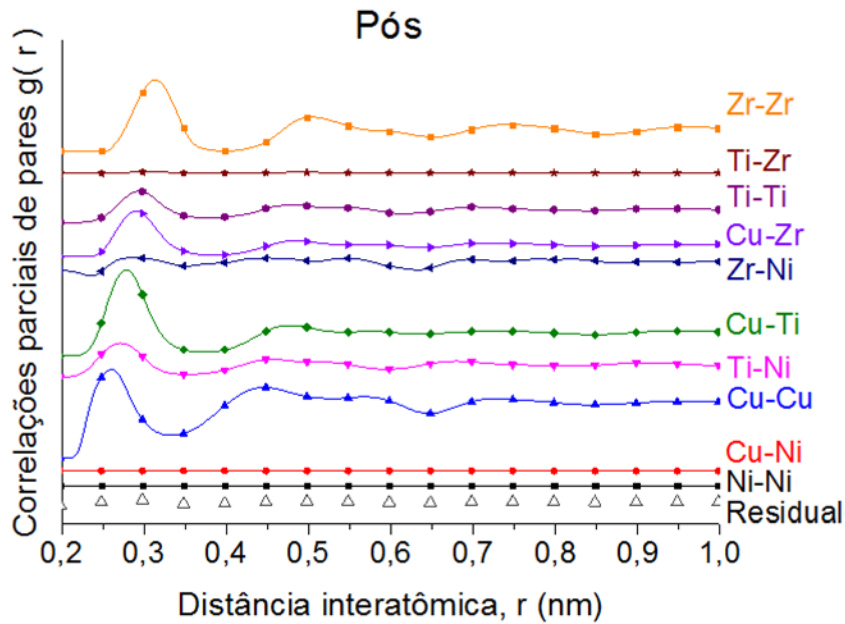


Figura 4.16 Funções parciais de distribuição de pares para os pós

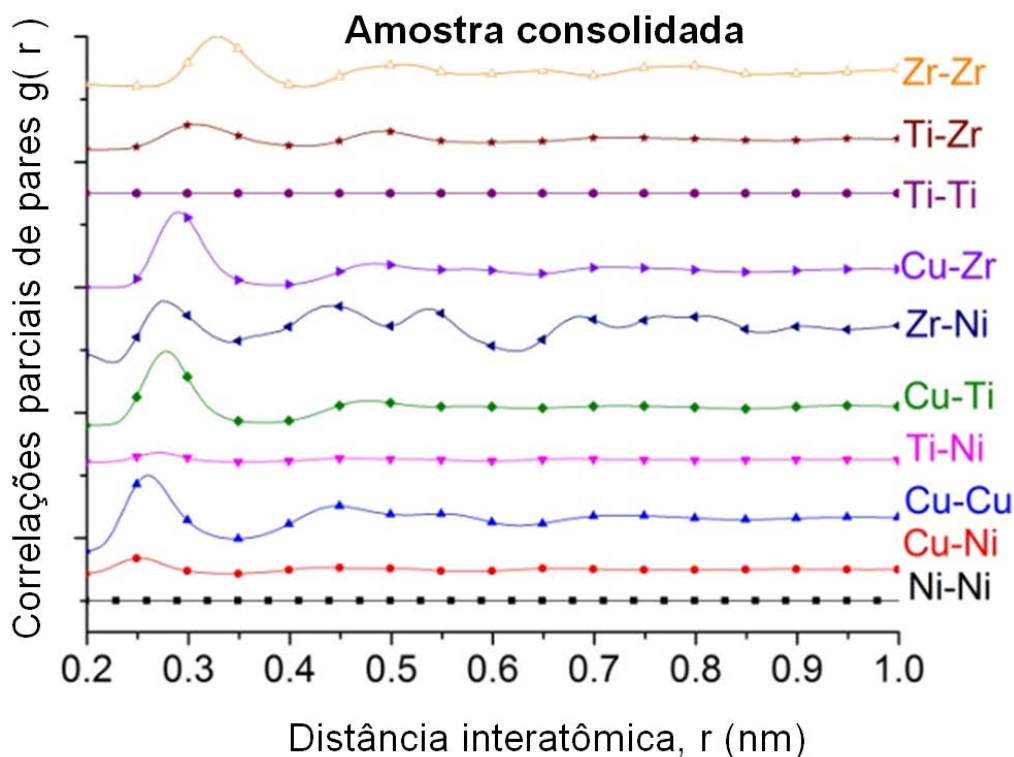


Figura 4.17 Funções parciais de distribuição de pares para as amostras consolidadas

Para analisar o comportamento de 30 curvas de contribuições de pares, nas três diferentes condições, poderia ser exaustivo e, de certa maneira, maçante. Também, é difícil realmente observar similaridades e discrepâncias, pois as curvas de $g_{ij}(r)$ são influenciadas pelas intensidades dos picos. Assim, para facilitar tal comparação, a influência do pareamento foi analisada simplesmente pela comparação entre a área total do primeiro pico e a somatória das contribuições das áreas de cada par calculado pelo MCR e também com a comparação dos fatores de ponderação teóricos calculados para a liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$.

Os resultados são apresentados na Figura 4.18. Nesta figura é possível contemplar que a interação dos pares atômicos Ni-Ni e Cu-Ni foram evitados e os pares Cu-Cu e Ti-Ti foram reduzidos, enquanto os pares Cu-Zr, Ti-Ni, Cu-Ti, Zr-Ni, Ti-Zr e Zr-Zr foram aumentados nos pós quando comparados com as fitas. Estes dez pares atômicos contribuem para a primeira camada de coordenação. A

análise para o material consolidado não foi realizada, pois a cristalização produziu alterações nas relações entre os pares, obviamente, as interações entre pares de átomos menores foi mantida, como pode ser observado na figura 4.17, mas outras interações foram alteradas e isto tornaria a análise comparativa muito mais complicada e cuja justificativa acabaria recaindo sobre na cristalização. Entretanto, como o material consolidado foi produzido a partir dos pós, acreditamos que possa ser aplicado o mesmo comportamento a ambos. Outro ponto digno de nota, no entanto, devido ao baixo fator de forma atômico e a pequena concentração atômica do Ni na liga, a contribuição dos pares Ni-Ni para $g(r)$ é insignificante, embora tenha aparecido na fita, é esperado que as contribuições de outras interações com Ni também sejam muito reduzidas (observe os fatores de ponderação calculados (w_{ij}) [177] na Figura 4.18).

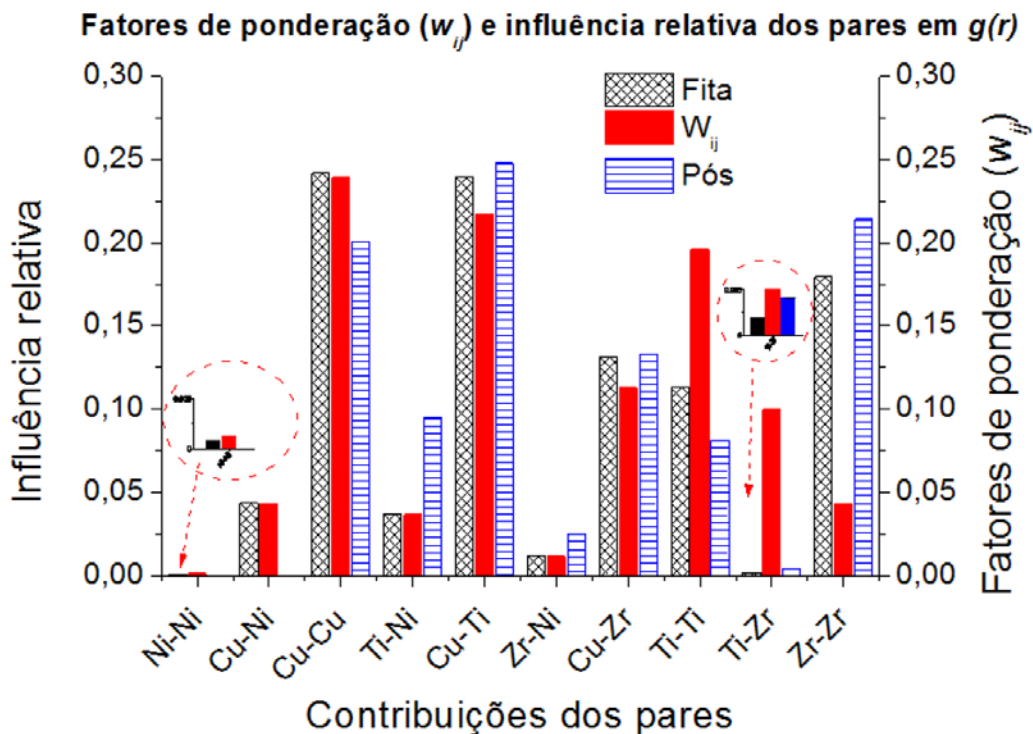


Figura 4.18 Influência relativa das contribuições dos pares em $g(r)$ e fatores de ponderação calculados para a liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$.

Também é aparente que a separação de fase induziu mudanças no lado com maior r do primeiro pico para ambos os materiais, e alterações nos pares atômicos, devido ao processamento, levaram a alterações nos pós. Também é importante mencionar que ambos não seguiram a regra de uma mistura regular de átomos em caráter substitucional.

A partir destes resultados é evidente que estruturas diferentes são obtidas em diferentes condições de processo. Entretanto, cabe destacar que as mudanças nas funções de distribuição de pares parciais refletem uma variação na topologia de ordenamento atômico a distâncias de até aproximadamente 1,5 nm (1,0 nm nas figuras). A topologia do empacotamento denso aleatório de átomos em materiais amorfos é frequentemente analisada com os poliedros estatísticos de Voronoi [178]. No entanto, para não prolongar excessivamente a apresentação dos resultados, pode-se dizer que os PDFs calculados, os quais são uma média estatística para todas as configurações no sistema, é uma assinatura das correlações de alcance intermediário e isto pode ser considerado suficiente neste ponto. O número de coordenação N_1 , o qual é obtido a partir da integração do primeiro máximo da função de distribuição radial, que é uma função de $g(r)$, aumentou na sequência dos pós para as fitas. O valor de $N_1 = 16.4$ foi calculado para as fitas e de 13.2 para os pós. Os diferentes números de coordenação, que estão dentro dos limites de erro na determinação dos mínimos para as curvas da função de distribuição radial, mostram que o empacotamento denso aleatório médio é diferente para cada condição de processamento ou, em outras palavras, uma diferente estrutura amorfa média. No entanto, os valores do número de coordenação médio para valores mais altos para as fitas, quando comparadas com os valores dos pós, é outra evidencia de aumento da desordem atômica nos pós.

4.4 Comportamento Mecânico

Os resultados do ensaio de microdureza Vickers (HV) da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ revelaram que a amostra consolidada exibiu valores entre 558 HV a 768 HV. Assumindo que a relação entre a tensão de escoamento (σ_e) e microdureza Vickers para ligas amorfas é $\sigma_e \approx \text{HV} * 3,6$ [96, 179] temos $\sigma_e \approx 2765$ MPa para a liga amorfa consolidada. Estes valores podem ser considerados relativamente altos quando comparados com os resultados para amostras cilíndricas obtidas em um processo de consolidação de ligas amorfas a base de Cu-Ti [180].

A grande variação nos valores de dureza pode estar associada a presença de porosidade na região da indentação, conforme é apresentado nas imagens de MEV das Figuras 4.19 e 4.20. Comparando as duas figuras é possível observar que na Figura 4.19 existe mais porosidade na região da indentação do que na Figura 4.20, correspondendo respectivamente ao menor (558 HV) e a maior valor (768 HV) de microdureza.

Os ensaios mecânicos de compressão nas amostras consolidadas identificaram que os corpos de prova apresentaram baixíssima ductilidade e fraturaram precocemente (~200 MPa) onde se concluiu, através de ensaios de microscopia eletrônica de varredura, que tal comportamento foi consequência da alta quantidade de poros ainda presentes. A Figura 4.21 mostra aspectos da porosidade que foi estimada em torno de 14% através de análise de imagens, que pode ser considerado um valor de porosidade relativamente alto. As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam imagens de MEV mostrando aspectos de uma das regiões onde houve boa compactação e onde é possível observar também regiões onde houve a presença de bandas de cisalhamento com ocorrência de fusão da liga, característica de deformação plástica de materiais amorfos antes da fratura catastrófica [181].

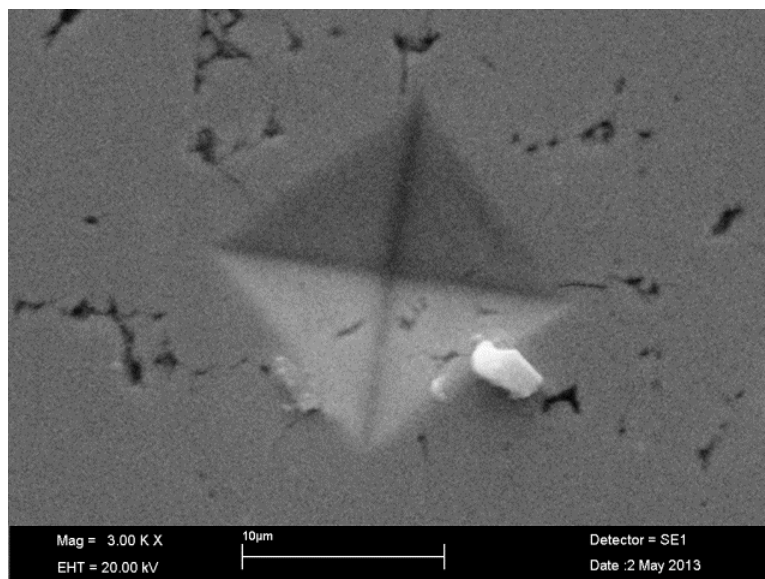


Figura 4.19 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da indentação obtida durante o ensaio de microdureza na amostra compactada para a região de menor dureza Vickers da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$.

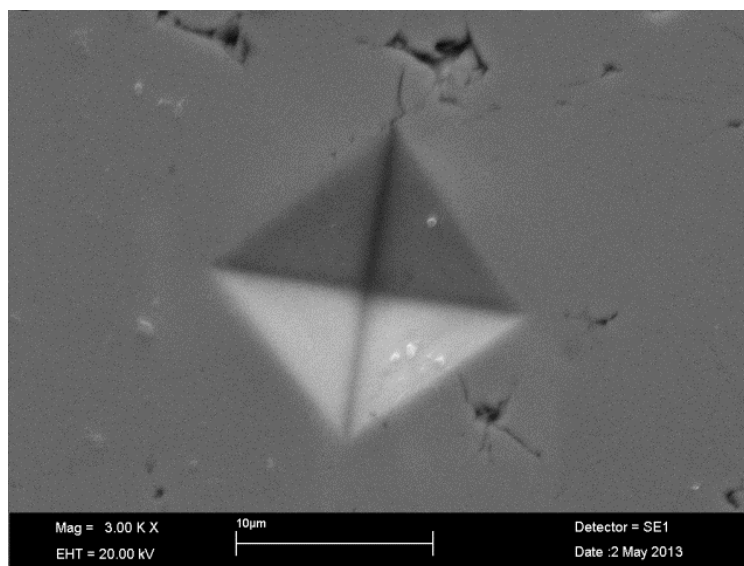


Figura 4.20 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da indentação obtida durante o ensaio de microdureza na amostra compactada para as região de maior dureza Vickers da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$.

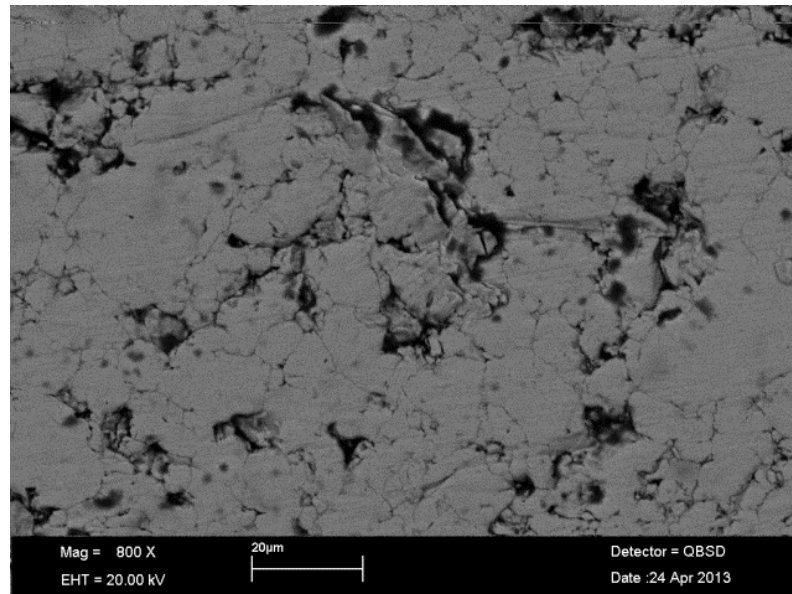


Figura 4.21 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura mostrando o aspecto geral da superfície e porosidade das amostras consolidadas da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$.

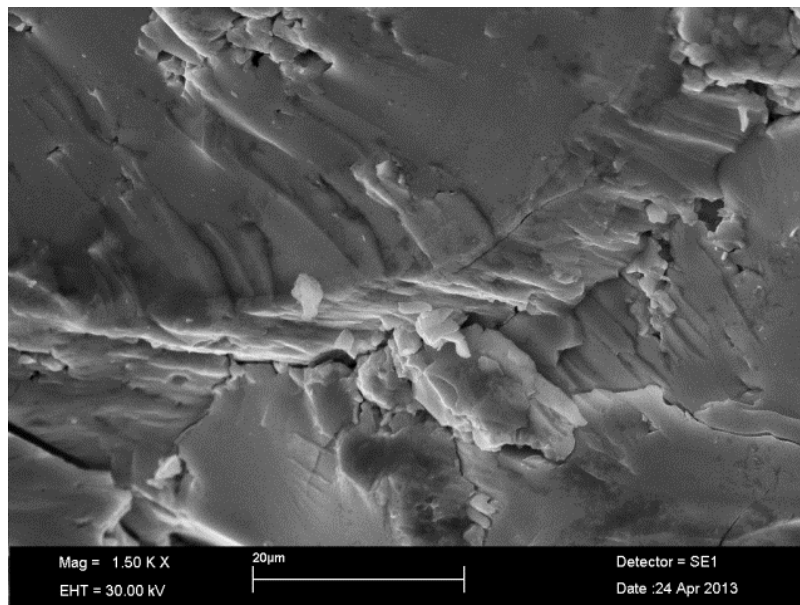


Figura 4.22 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida a partir de corpos de prova fraturados após ensaios mecânicos da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$, destacando regiões onde houve a presença de bandas de cisalhamento.

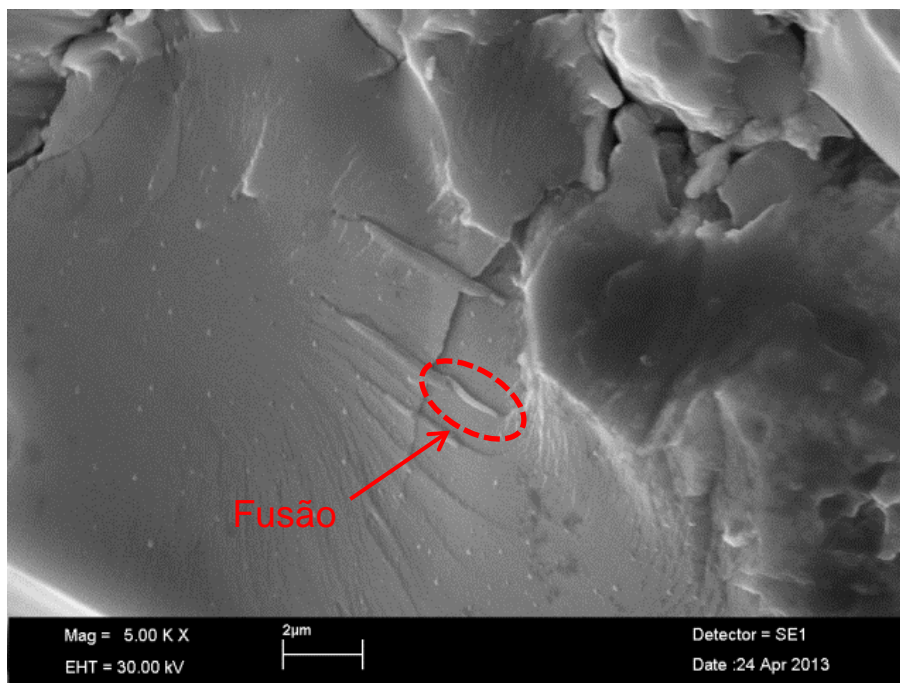


Figura 4.23 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura obtida a partir de corpos de prova fraturados após ensaios mecânicos da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$, destacando regiões onde houve a presença de bandas de cisalhamento com ocorrência de fusão da liga.

4.5 Comportamento eletroquímico

A Figura 4.24 mostra o comportamento geral de polarização das amostras nos dois meios analisados. No geral pode-se dizer que a liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ tem uma resistência a corrosão muito boa. Na verdade os piores resultados para a densidade de corrente de corrosão são de aproximadamente da ordem de alguns μAcm^{-2} (para a amostra consolidada em uma solução rica em cloreto) o que é tipicamente a magnitude da densidade de corrente do patamar de passivação de ligas com alta resistência passiva. Estes bons resultados podem ser atribuídos à alta tendência a passivação do Ti e Zr que representam juntos mais do que 50% em peso da composição da liga. Para comparação, 12% de Cr é bem aceito como sendo suficiente para proteger o ferro em aços inoxidáveis.

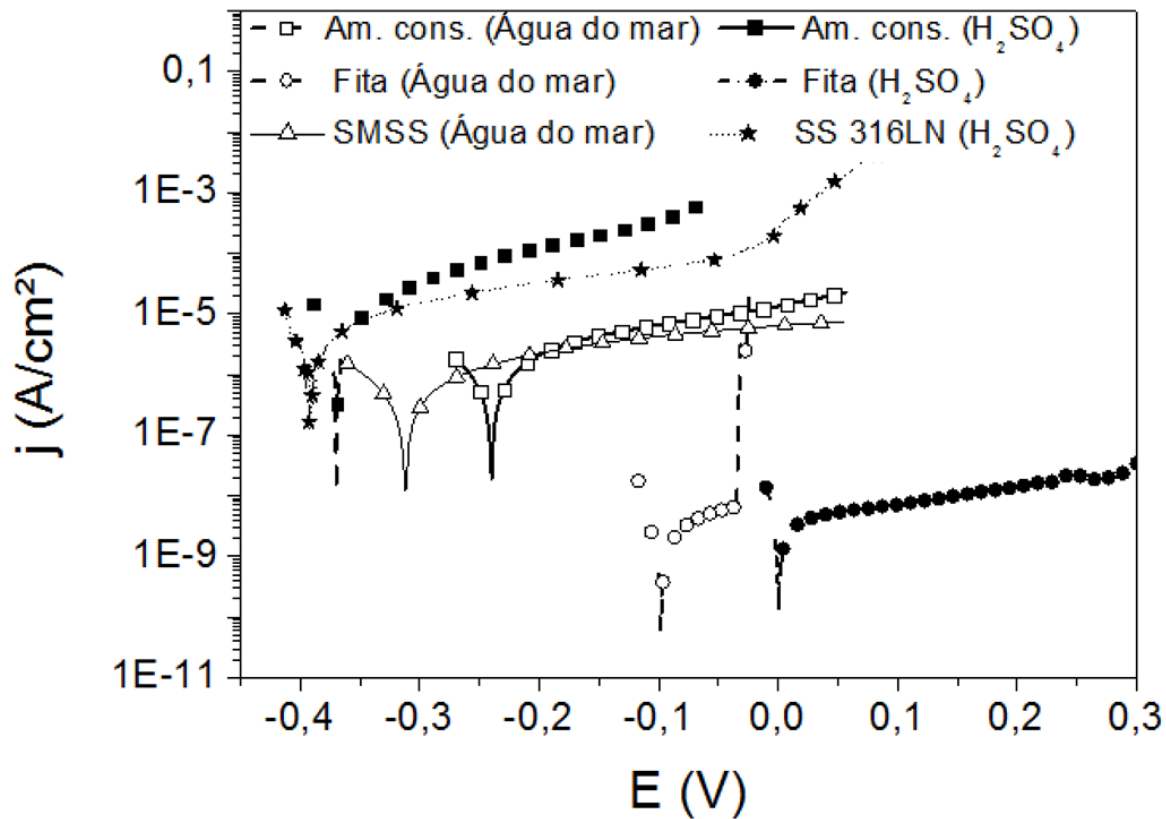


Figura 4.24 Curvas de polarização anódica das amostras consolidadas (quadrados) e fitas (círculos) em uma solução de NaCl concentração 35 g L^{-1} (símbolos vazios) em comparação com um aço inoxidável supermartensítico (SMSS)(triângulos vazios) e em H_2SO_4 com pH 4,0 (símbolos cheios) em comparação com um aço inoxidável austenítico (estrelas cheias).

Entretanto uma importante diferença aparece quando se compara os resultados das fitas e amostras consolidadas. De um ponto de vista qualitativo as fitas, em um ambiente rico em cloreto, mostraram perfis distintos de ataque por corrosão, a curva de polarização apresentou um comportamento típico de corrosão por pite enquanto no meio ácido, um grande patamar de passivação apareceu seguido por um pequeno aumento na corrente que deve estar provavelmente relacionado ao fenômeno de transpassivação. A respeito das

amostras consolidadas, as curvas de polarização mostram formatos similares indicando um ataque mais severo, produzido pela presença massiva de uma segunda fase. De fato, de um ponto de vista quantitativo os resultados das fitas são muitos melhores do que os das amostras consolidadas. Primeiramente, os valores de potencial de corrosão são muito maiores (+ ca 250 mV) para as fitas do que para as amostras consolidadas, indicando um comportamento mais nobre para as fitas. As densidades de corrente de corrosão no potencial de corrosão são significativamente menores para as fitas independentemente da solução, abaixo de alguns nA cm^{-2} somente.

Apesar de haver um ataque por pite precoce nas fitas após a polarização na solução rica em cloreto (a ca 70 mV de sobrepotencial antes de a densidade de corrente ser fortemente aumentada), provavelmente desencadeado pela presença de uma segunda fase em menor quantidade (Figura 4.4f e texto relacionado), estes valores de corrente de corrosão bastante baixos são muitos promissores, uma vez que, no desenvolvimento de novas ligas, onde uma segunda fase é inserida com o foco principal no aumento das propriedades mecânicas, mas, às vezes, em detrimento das propriedades de corrosão.

Não é o intuito aqui aprofundar nos mecanismos de corrosão e, assim, somente uma análise qualitativa será realizada, entretanto, as interfaces metal-eletrólito também foram investigadas através de espectroscopia de impedância eletroquímica com acompanhamento da variação do potencial de corrosão. Os gráficos de Nyquist obtidos para os diferentes sistemas são plotados na Figura 4.25. Assim como para as curvas de polarização existem fortes diferenças qualitativas e quantitativas entre as fitas e as amostras consolidadas. A última teve um forte módulo de comportamento altamente capacitivo com a presença de uma única constante de tempo dada por um elemento de frequência constante indicando um caráter bastante protetivo da camada passiva em acordo com os valores muito baixos de densidade de corrente de corrosão mostrados na Figura 4.24. Os resultados obtidos para as amostras consolidadas são melhores visualizados no detalhe da figura por conta de seu módulo muito menor em ambas

as condições quando comparadas com as fitas. É evidente que os gráficos de impedância são, neste caso, provavelmente compostos de duas ou mais constantes de tempo entrelaçadas e sua interpretação está além dos objetivos desse trabalho, mas que evidenciam, mais uma vez a presença de duas fases na fita e na amostra consolidada.

De qualquer maneira, pode-se concluir que as superfícies no caso das amostras consolidadas não são dominadas por um comportamento capacitivo forte, mas também por processos de transferência de cargas relacionados as reações faradaicas que parecem estar presentes já no potencial de corrosão o que, mais uma vez, está vinculado à presença de duas fases com composições químicas bastante diferentes. Como mencionado anteriormente as diferenças importantes entre fitas e amostras consolidadas podem ser consequência de filmes menos protetivos nas amostras consolidadas e à interação entre as heterogeneidades microscópicas que desencadearam estes ataques corrosivos em ambos os casos.

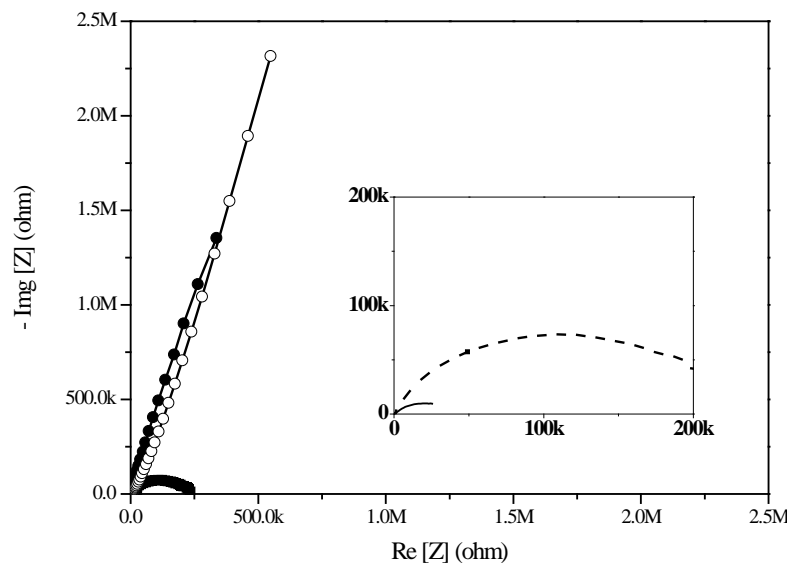


Figura 4.25 Gráfico de Nyquist a partir de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de corrosão para amostras consolidadas (quadrados) e fitas (círculos) em solução de $\text{NaCl} - 35\text{gL}^{-1}$ (símbolos vazios) e em

H₂SO₄ com pH 4,0 (símbolos cheios). No detalhe as curvas para as amostras consolidadas estão ampliadas.

Os resultados largamente melhores das amostras de fitas em comparação com aqueles das amostras consolidadas podem ser explicados pela microestrutura muito mais homogênea formada durante o resfriamento rápido a partir do líquido.

No caso do presente estudo, as fitas têm uma superfície muito mais homogênea. Nestas condições o filme passivo pode ser altamente protetivo já no potencial de corrosão, o que é consistente com as densidades de corrente de corrosão muito baixas apresentadas na Figura 4.24.

No caso das amostras consolidadas, ao contrário, uma estrutura mais heterogênea pode ser um limitante para a formação e eficiência do filme passivo. Outra possibilidade é considerar a presença de acoplamento galvânico local ao longo destas regiões microscopicamente heterogêneas que podem provocar perda por corrosão e produzir uma maior corrente de corrosão observada na figura 4.24, que foi retardada no caso da fita. Além disso, poder-se-ia dizer que materiais cristalinos têm propriedades de corrosão piores do que as fitas e argumentar que houve cristalização nas amostras consolidadas. Entretanto, a quantidade de nanocristais com tamanho em torno de 2 nm é muito pequena, igualmente, como foi referido na literatura, mesmo as ligas à base de cobre micro ou nanoestruturadas, apesar da imensa quantidade de contornos de grão, tiveram a sua resistência a corrosão aumentada [182, 183] devido a uma estrutura mais homogênea quimicamente. Estas propriedades de corrosão foram ainda melhores que aquelas encontradas para as amostras consolidadas, ou seja, aqui fica claro o efeito das diferenças químicas entre as duas fases encontradas. Ademais, a composição das amostras consolidadas, onde o Ti e o Zr representam juntos mais do que 50% em peso da composição da liga, junto com a estrutura amorfa e alguns nanocristais poderiam levar a uma alta tendência de passivação e evitar o não tão bom comportamento que somente pode ser explicado, como apontado anteriormente, por heterogeneidade química e/ou acoplamento galvânico.

Entretanto, quando se compara o comportamento de corrosão das amostras consolidadas com aços especialmente projetados para atuar em um meio corrosivo específico, pode-se dizer que, apesar de suas propriedades de corrosão não serem tão boas quanto comparadas com as da fita, as suas propriedades de corrosão são ainda melhores do que as dos aços SSMS e SS316LN, conforme pode ser observado na Figura 4.24. Comparações adicionais com estes aços a respeito da densidade, e propriedades mecânicas são apresentadas na Tabela 4.3. A partir desta tabela, fica evidente que, na condição de amostra volumosa, seja obtida a partir de solidificação rápida do líquido ou via metalurgia do pó, esta liga é muito promissora. Poder-se-iam produzir peças mais leves com dimensões mais finas, conseqüentemente, com melhores propriedades mecânicas. É claro, que estas peças deveriam ser produzidas por uma rota especial que obtenha peças próximas do seu formato final (*near net shape*) a partir do líquido, de maneira a evitar tratamentos termomecânicos posteriores. Adicionalmente, como já comentado, a rota de metalurgia do pó, apesar de bastante difundida e aceita, também não é simples visto que porosidade pode ser mantida nas amostras consolidadas e tornar-se um grande problema, já que, como observado, as amostras fraturaram precocemente nos ensaios mecânicos impossibilitando uma análise mais aprofundada neste aspecto.

Tabela 4.3 Comparação de propriedades entre um aço SMSS, o aço SS 316LN e Amostras Consolidadas

	Amostras Consolidadas	SMSS	SS 316LN
Densidade (g/cm ³)	6,80	7,7 - 8,03	~8,0
Tensão de escoamento (MPa)	2765*	~1100	~250
Dureza (HV)	768	~360	82
Ductilidade (%)	>5**	6	40

*obtida a partir da dureza, **Esperada para ligas do sistema Cu-Ti.

5 DISCUSSÃO

A sessão 4.1 apresentou imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que mostraram claramente a separação de fases na fita (~ 20%) e nos pós / amostras consolidadas (~ 50%). As razões para a separação de fases foram revistas recentemente [184]. Entretanto, cabe lembrar as condições para tal neste trabalho. A interação entre os átomos de um dado sistema amorfo pode determinar diretamente a ocorrência de separação de fases. Em outras palavras, deve ser possível a separação de fase se houver uma diferença considerável na entalpia de mistura entre os elementos presentes no sistema, ou, ainda, se houver uma entalpia positiva de mistura entre dois dos elementos [185, 186]. O sistema de liga Cu-Ti-Zr-Ni, onde a entalpia de mistura dos pares atômicos Ni-Cu, Zr-Ti, Cu-Ti, Cu-Zr, Ti-Ni e Zr-Ni são respectivamente 4, 0, -9, -23, -35, -49 kJ / mol [160, 165], reúne todas as condições necessárias para que haja a separação de fases.

No entanto, isto pode explicar muito bem a separação de fase na fita da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$, a dúvida sobre separação de fase no estado sólido poderia permanecer. Assim, pode ser interessante analisar o comportamento deste material sob a luz de um diagrama de fase quaternário hipotético. Para períodos longos de moagem espera-se que o composto atinja um determinado grau de desordem. Isto, na verdade, corresponde a temperaturas mais elevadas em equilíbrio, mas, como é bem conhecido [6], a temperatura não irá realmente ser muito aumentada durante a moagem; apenas o grau de desordem irá ser semelhante aos correspondentes a tais temperaturas de equilíbrio. Conseqüentemente, isto é semelhante a um movimento ascendente de temperatura no diagrama de fase hipotético. Em algum ponto; depois de mais tempo de moagem, linhas de "gap" de miscibilidade ou uma linha espinodal na solução podem ser cruzadas e produzir a separação de fases. Depois de mais tempo de moagem, uma linha de transição de fase sólido-líquido irá ser

atravessada sem realmente fundir o material, mas o mesmo assumirá o grau de desordem equivalente ao líquido ou, no nosso caso, o estado amorfo.

E verdade que este é um argumento muito simplificado, no entanto, simplificando a análise, para esta conclusão destacam-se os tons de cinza distintos presentes nas imagens das Figuras 4.4a-d e 4.4-f e Figura 4.5 (doravante chamados a partir daqui de regiões escuras e regiões claras), as composições químicas extremamente diferentes de cada região (Tabela 4.1) e os padrões de difração (SAEDP) bastante largos, nas regiões que contêm duas fases (Fig. 4.4a-d e 4.4f) em comparação com regiões contendo apenas uma fase (Fig. 4.4e).

A Figura 4.4c mostra também que a cristalização (~ 3%) foi iniciada durante a compactação a quente, que foi caracterizada por alguns pontos pretos nas regiões escuras e pelo surgimento de alguns pontos no anel externo do SAEDP da figura. A Figura 4.5 também mostra que a cristalização começou nas regiões escuras e que eles agem como locais de nucleação para a cristalização da fase clara, devido à continuidade da cristalização dentro desta última após mais recozimento (Fig. 4.5e).

Os pós compactados produziram um excelente material (Fig. 4.1b), com propriedades de corrosão muito boas (Figuras 4.24 e 4.25), quando comparados com os aços projetados especificamente para cada condição ambiental (condensação de gases contendo enxofre e salmouras contendo dióxido de carbono). Obviamente, as propriedades de corrosão parecem ter sido deterioradas devido à presença de duas fases nas fitas e tornaram-se pior nas amostras consolidadas por causa da quantidade de segunda fase (~ 50%).

Apesar disso, os comportamentos de corrosão, as densidades e as propriedades mecânicas gerais do produto consolidado são ainda melhores do que aqueles para estes aços desenvolvidos especialmente para essas aplicações (Tabela 4.3). Em contrapartida, a consolidação dos pós é difícil. A cristalização começou por causa de uma janela de processamento muito pequena ($\Delta T_x = (T_x - T_g)$, ver Fig. 4.6). A porosidade também é um outro desafio. Ela impediu as grandes deformações esperadas para o sistema de ligas de Cu [184, 187-190], o

que poderia ser ainda melhorada pela presença da segunda fase amorfa [184, 191]. Claro, isto também depende da TFA da liga resultante com a presença de duas fases [184].

Notável, no entanto, é a diferença em termos de estabilidade térmica dos vidros formados como mostrado na Figura 4.6. Depois de medir as temperaturas de transição vítrea usando um DSC, é de se destacar o aumento significativo da T_g em cerca de 96 K da fita para os pós. Aqui é importante salientar que $T_{liquidus}$ foi a mesma (~ 1163 K) para todas as amostras, o que significa que a TFA também foi significativamente melhorada.

As curvas de DSC mostram um comportamento muito semelhante para pós e amostras consolidadas, embora a amostra consolidada tenha apresentado estabilidade térmica inferior e cristalização mais rápida, que foi causada e acelerada pelos nanocristais já disponíveis após a consolidação. Bastante diferente é o comportamento de cristalização da fita; tanto pelas temperaturas observadas (T_g e T_x) como pela forma das curvas. Isto já é um indicativo de diferenças na natureza das fases amorfas entre as fitas e os pós / amostras consolidadas. Embora se pudesse argumentar que tal diferença poderia ser, de fato, devido ao processo de moagem (fatores químicos tais como o teor de oxigênio, a contaminação pelo Fe, entre outros). No entanto, a atmosfera foi controlada. O processo foi na condição resfriada. Ferro ou mesmo óxidos não foram observados por qualquer das técnicas de caracterização mais sensíveis. Oxigênio foi observado apenas na superfície da amostra, que se distinguiu pela mesma quantidade observada em qualquer posição das amostras.

Além disso, em vezes estruturalmente diferentes, poder-se-ia argumentar que as muito diferentes composições químicas das fases formadas nas distintas rotas de processamento poderiam ser a causa dessas diferenças na TFA. O primeiro argumento plausível e simplista para argumentar ao contrário poderia ser que T_g parece ser apenas fracamente dependente da composição, e, sem qualquer outra informação, a composição poderia ser simplesmente esquecida nesta discussão. Por outro lado, como a TFA é especialmente boa em eutéticos profundos, poder-

se-ia dizer que, devido às enormes mudanças na composição, os altos valores de T_{rg} para pós / amostras consolidadas poderiam ser meramente explicados por uma depressão (redução) local em T_I e pelas diferentes composições, que poderiam ter movido T_g para temperaturas mais elevadas. Desta forma, poder-se-ia simplesmente dizer que a T_{rg} teria melhorado para os pós / amostra consolidada por estes motivos.

O questionamento acima poderia ser verdade. No entanto, após a separação de fases, há indícios de que uma redução ou não da TFA dependerá da estrutura (seria interessante manter isto em mente), como afirmado em [184], e, provavelmente, nós temos duas estruturas diferentes nos materiais bifásicos resultantes. No entanto, tendo em conta que a composição poderia fazer a diferença, encontramos uma equação empírica muito simples para descrever a relação entre T_g e a composição para diluir essa lacuna de informações. As equações para três cantos do sistema Cu-Ti-Ni-Zr foi introduzida nas Figuras 4.7 e 4.8 (ver também Tabela 4.2 que apresenta os valores para cada condição e as respectivas referências), que também comparam os resultados calculados de T_g com dados a partir da literatura [127, 159-162], em conjunto com a projeção de quadridimensional das T_I s no espaço 2D. A partir da análise deste conjunto de dados, foi possível verificar que, além de existir uma relação fixa de entalpias entre Zr e os outros elementos na sequência de Zr-Ni-Cu-Ti, existe uma relação estrutural e topológica na mesma sequência para as ligas da literatura e que não foram seguidas pelos materiais produzidos neste trabalho. Isto claramente indica uma diferença estrutural entre estas ligas, e entre estas e as ligas da literatura.

A discussão acima trouxe a pergunta: o que é diferente? Para tentar responder a esta questão nós realizamos análises dos distintos materiais deste trabalho em função da radiação síncrotron. As Figs. 4.11 a 4.13 e 4.15 a 4.17 trouxeram juntas todas as informações relacionadas, incluindo simulação RMC para as contribuições parciais dos diversos pares atômicos. Estas figuras, e os valores calculados para o número de coordenação (N_1) nos parágrafos relacionados, informaram que os pós são estruturalmente mais desordenados do

que fitas. Isto foi prontamente observável pelas FWHMs dos primeiros picos de intensidade do vetor de espalhamento (q) (Fig. 4.11), a morfologia da separação do segundo pico no fator de estrutura ($S(q)$) (Fig. S.12) e pela queda mais rápida da intensidade da função total de distribuição de pares (PDF ou $g(r)$) para os pós do que para a fita (Fig. 4.13).

Um aspecto interessante desses dados, que na verdade evidenciou algumas similaridades entre os materiais, foi a ampliação do "ombro" (separação do pico) no lado de altos valores de q do segundo pico em $S(q)$ para a fita (claramente visível na Fig. 4.12). A distinção na ampliação no segundo pico nas fitas demonstrou que a sua ordem se tornou mais bem definida e mais pronunciada do que nos pós. As posições relativas dos dois primeiros picos em $S(q)$ (q_2/q_1), e a localização relativa do ombro com o primeiro pico (q_{ombro}/q_1), denunciou que tanto a fita como os pós são essencialmente icosaedros topologicamente ordenados. Sendo que a maior distorção foi verificada para os pós.

No entanto, menos visível (Fig. 4.14), mas bastante importantes foram as assimetrias desenvolvidas no primeiro pico dos PDFs, que foram normalizados e ampliados na Fig. 4.14 para melhor visualização. Esta comparação mostrou que os primeiros vizinhos mais próximos na fita são mais dominados por interações entre menores (pequenos)-menores (pequenos) pares de átomos, enquanto, nos pós, houve o desenvolvimento de um ombro no pico na direção do lado de maiores r . As correlações parciais dos pares apresentadas nas Figs. 4.15 a 4.17, que foi resumida pela Figura 4.18, evidenciaram que as contribuições dos pares Ni-Ni e Cu-Ni foram evitadas e as contribuições dos pares Cu-Cu e Ti-Ti foram reduzidas, enquanto Cu-Zr, Ti-Ni, Cu-Ti, Zr-Ni, Ti-Zr e Zr-Zr foram aumentadas nos pós quando comparadas com a fita. Em outras palavras, profundas modificações estruturais foram introduzidas pelos dois diferentes tipos de processamento. Pode-se observar que as correlações entre os pares de átomos maiores apareceram nos dois casos e isto pode estar relacionado à separação de fases, já que a comparação com os fatores de ponderação esperados para a liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$ mostram um outro comportamento. Ao mesmo tempo, apesar de

ambos os materiais não terem seguido a regra de uma mistura regular de átomos em caráter substitucional, denotado pelos fatores de ponderação, as fitas acompanharam o comportamento dos fatores de ponderação na interação entre átomos menores e isto está relacionado à melhora da TFA.

É surpreendente que Egami [133] tenha previsto uma melhoria na TFA ao simular um aumento da força atrativa entre átomos pequenos e grandes, através da introdução de um potencial repulsivo entre átomos pequenos, em ligas binárias de metais de transição (T) - metalóides (M). De fato, Egami se esforçou para destacar a importância da repulsão entre átomos M-M (os menores átomos). Porém, é mais complicado analisar um sistema de ligas quaternárias, entretanto, o aspecto principal dessa simulação pode ser aplicado para esta liga multicomponente T-T-T-T ou, em outras palavras, a TFA será melhorada evitando-se a interação entre os menores átomos e aumentando-se a interação entre átomos grandes e pequenos.

Antes de continuar, a esta altura, poder-se-ia argumentar por que se obteve uma melhoria tão alta na TFA através de MAE. Há vários relatos na literatura [136] mostrando uma melhoria tanto em T_x quanto em T_g , mas como T_l é dependente da composição não existem razões para acreditar em mudanças da temperatura liquidus. Infelizmente, os autores desses trabalhos não se aprofundaram na discussão sobre esse comportamento. De fato, no início quando MAE começou a ser estudado (década de 1980), esses autores não tinham acesso a técnicas muito sofisticadas de análise, e as razões apresentadas foram na direção da provável contaminação por oxigênio ou ferro, mas o mais comum era simplesmente que, *“por que os resultados foram obtidos por moagem, propriedades diferentes eram esperadas”* que começou a ser usada por [192]. O nosso diagnóstico é que, após as primeiras publicações, outros trabalhos utilizaram tais razões como regra, ao invés de se aprofundarem nas análises.

As observações acima nos levam a ir até o âmago da questão do problema. Mantendo as diferenças óbvias (processamento "top-down" ou "bottom-up"), de modo geral, ambos os processos são semelhantes. A grosso modo, ambos

seguem as regras empíricas equivalentes postuladas por Inoue [193]. Além disso, o modelo semi-empírico de Miedema [50] é aplicável para ambos. Levando a crer que a faixa de composição amorfizável seria praticamente a mesma.

Tendendo ao quente, pensando friamente e indo adiante, mesmo considerando o ponto de vista mecânico (movimento atômico induzido pelo cisalhamento e relaxação térmica local, ou mesmo as tensões mecânicas envolvidas atuando diretamente em eventos de transporte de massa em escala atômica) finalmente, a TFA no estado sólido é decidida pela difusão (rápida ou não) de um elemento em outro. No caso específico da liga $\text{Cu}_{36}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{22}\text{Ni}_8$, o Ni e o Cu se difundiram mais rapidamente no Ti do que no Zr, o que torna o sistema susceptível às transformações observadas. Naturalmente, esta difusão atingiu um limite imposto pelo volume máximo permitido no interior do elemento hospedeiro (as razões volumétricas corrigidas de Miedema são: 0,68 para o Cu e 0,57 para o Ni no Ti e 0,5 para o Cu e 0,4 para o Ni no Zr). Durante a moagem mais átomos foram ativados e produziram difusão de longo alcance. Assim, ambas as ordens de curto alcance química e topológica foram alteradas nos pós.

Enquanto isso, no caso da solidificação rápida, poder-se-ia pensar que o aspecto cinético da habilidade em se super-resfriar o líquido abaixo de T_g desempenhe um papel importante, sendo a temperatura liquidus o parâmetro mais importante na decisão da TFA. No entanto, não é apenas isso. No estado líquido e durante o resfriamento, impressionantemente, mesmo a temperaturas elevadas, a difusão não é favorecida. Fica claro, que existem variáveis fora do nosso controle e a natureza decidirá o caminho a se seguir, ou, melhor dizendo, os potenciais interatômicos, que são em grande parte devido a estrutura eletrônica do material, irão por fim determinar o equilíbrio da ordem local e de longo alcance do material. De fato, isto determinará as distâncias atômicas entre os átomos vizinhos mais próximos. Finalmente, estas distâncias serão o resultado do balanço entre as forças repulsivas e atrativas, que respectivamente dificultam posições mais próximas entre os átomos, e dificultam a flutuação de movimentação para longe um do outro. Dessa maneira, assim como um remédio, parece que a natureza está

ajudando a obter materiais amorfos. Entretanto, como um efeito colateral, a TFA será prejudicada por causa da prevenção de outras condições importantes como as descobertas nesse trabalho.

No entanto, pode-se identificar mais uma diferença importante, a aleatoriedade. Devidos às características da moagem, o processamento pode ser considerado como sendo realmente aleatório, enquanto que, para a solidificação rápida, todos os tipos de processamento são invariavelmente direcionais. É, por isso, que somente a moagem é capaz de produzir certos tipos de materiais especiais como por exemplo os *Spin Glasses* [194, 195]

A partir desses resultados, é evidente que os distintos resultados de TFA foram obtidos devido a diferenças na estrutura. Isto foi caracteristicamente determinado evitando-se interações atômicas entre átomos pequenos e, conseqüentemente, aumentando as interações entre átomos pequenos e grandes. Ao fazer isso, pode ser possível aumentar a TFA em cerca de 10 vezes (Figura 4.9) sem alterar a composição. Isso só foi possível devido às diferenças cruciais verificadas nas rotas de processamento distintas. Isto, é claro, poderia ser feito alterando-se as composições, como talvez tenha sido a idéia de Egami [133]. Entretanto, isso seria muito difícil, devido à necessidade de impor potenciais para evitar as interações anteriormente mencionadas.

Isto é surpreendente, pois a ciência por trás (ou ao redor) dos vidros metálicos é vasta. As tecnologias de apoio e investimentos, neste curto espaço de tempo de 56 anos, não são comparáveis com quaisquer outros utilizados até agora para o desenvolvimento de qualquer liga metálica cristalina. Pode-se até mesmo estudar a SRO nos líquidos super-resfriado e tentar responder questões fundamentais, tais como a natureza da transição vítrea ou mesmo fenômenos raros, como uma transição de fase líquido-líquido em alguns líquidos elementares. No entanto, até o momento, não há nenhuma maneira de controlar o processo de resfriamento, o qual será finalmente controlado pelos potenciais interatômicos (interações atômicas) e que, finalmente, irá atribuir as distâncias entre os átomos e seus vizinhos mais próximos. Na produção do material amorfo, o que temos em

nossas mãos são o forno, o controlador de temperatura e o sobreaquecimento. As decisões são parcialmente guiadas por diagramas de fases experimentais ou calculados por computador e algumas regras empíricas. Em outras palavras, todos os avanços na compreensão da formação dos vidros são inúteis, levando em consideração que a tecnologia final utilizada para a produção, mesmo sendo a mais moderna ou de alta tecnologia, são, em essência, a mesma usada para fazer espadas. Realmente não há controle sobre o resfriamento, o qual é realizado “da maneira que a natureza quer”.

Já é bem conhecido, entretanto, é bom lembrar que a identificação de ligas multicomponentes a partir de um enorme espaço composicional é assustadora, e ainda pior se lembrarmos que isto é feito de uma forma sequencial e, principalmente por tentativa e erro. Este procedimento eventualmente pode atingir, empiricamente, as mesmas condições encontradas neste trabalho. Entretanto, as questões são: A quantos elementos chegaremos? Quanto tempo isto vai levar? Corre-se o risco de usar este material tão nobre que é o metal amorfo somente em aplicações secundárias, tais como: bisturis, microarticulações e pontas de tacos de golfe.

Metalurgia do pó (moagem seguida de extrusão ou compactação), também não é a solução. Problemas com a formabilidade da amostra (ΔT_x) limitam a janela de processamento para muitas das ligas, e a porosidade é um outro fator limitante. A premissa de que metalurgia do pó é energeticamente favorável é duvidosa se considerarmos que, da mesma forma que os materiais amorfos vindo do líquido, os pós necessitam primeiro ser produzidos, a partir de uma pré-liga ou não. Isto leva os dois tipos de processamento talvez aos mesmos patamares de temperatura e consumo de energia. Mas moagem tem que ser realizada por longas horas. Além disso, compactação a frio (grandes prensas) e compactação a quente ou extrusão (outras grandes prensas) ou mesmo compactação e sinterização consomem mais energia. Estes fatores poderiam ser evitados pelo processamento do tipo *near net shape*, ou seja, a partir do líquido teríamos o produto acabado e com excelentes propriedades mecânicas, já que as aplicações

de materiais metálicos não são, em sua vasta maioria, projetadas para o regime plástico e sim para o regime elástico, e isto o material amorfo tem de sobra. Além, há que se pensar em qual solicitação mecânica vá se atingir a casa do GPa, muito poucas, ou seja, as aplicações estão longe de problemas de criação de bandas de cisalhamento que levariam à falha catastrófica dos materiais amorfos. Evidentemente, há que se pensar em fluência e os mecanismos atuantes, mas que talvez sejam os mesmos para materiais vindo do estado sólido ou para os cristalinos.

Finalmente, conclui-se que usando boas composições já conhecidas e melhorando os processos de solidificação rápida de maneira que interações específicas possam ser evitadas pelo aumento da difusão e aleatoriedade, é possível que MAGVs promissores possam ser obtidos pela melhoria resultante da TFA, abrindo a oportunidade para que se possa usar materiais baratos em processos *near net shape* e assim obter produtos volumosos impossíveis até agora para a maioria das ligas MAGVs.

6 CONCLUSÕES

- ✓ O processamento de consolidação por extrusão de pós amorfos com pequeno é limitado pelo acréscimo de temperatura inerente do processo, que leva a cristalização da amostra.
- ✓ Sob condições de processamento estáticas (compactação a quente), o processo é termodinamicamente favorecido pela pressão exercida durante o processo e evita fatores como cisalhamento da amostra. Desta forma foi possível manter o caráter amorfo da estrutura, com pequena quantidade de cristalização e obter o almejado metal amorfo de grande volume (MAGV).
- ✓ Mesmo com as características de um amorfo volumoso, o processamento via metalurgia do pó é problemático e a porosidade nas condições de compactação são extremamente limitantes para as propriedades mecânicas.
- ✓ O comportamento sob corrosão foi considerado satisfatório tanto em ambientes marinhos quanto em ambientes gasosos corrosivos contendo enxofre revelando resistência a corrosão superior às dos materiais concebidos especialmente para essas aplicações.
- ✓ A extrapolação das propriedades mecânicas através das medidas de dureza revelaram boas propriedades mecânicas, apesar das amostras falharem precocemente nos ensaios mecânicos de compressão devido a elevada porosidade. Foi possível identificar zonas com a presença de bandas de cisalhamento em regiões bem consolidadas na análise de fraturas.
- ✓ O estudo aprofundado das interações atômicas revelou que a estrutura amorfa dos pós amorfos obtidos por reação no estado sólido privilegiou as interações átomos pequenos-átomos grandes quando comparado com a mesma liga amorfa obtida por solidificação rápida

- ✓ Devido essas diferenças estruturais conclui-se que a rota de processamento por moagem de alta energia produziu, para a mesma composição química, amostra com uma tendência a formação de estrutura amorfa que pode chegar a ser 10 vezes maior que quando processada por um método de solidificação rápida.
- ✓ É sugerido que modificações no processamento via estado líquido possam conseguir as mesmas propriedades de TFA. Isto poderia ser realizado de alguma forma privilegiando difusão através da aplicação de pressão no estado líquido ou mesmo no resfriamento e evitando direcionalidade na solidificação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-Estudar a cristalização seletiva de ligas com separação de fases para a concepção de materiais nanoestruturados com microestrutura controlada

-Estudar o ataque corrosivo preferencial de determinada fase ou elementos buscando a obtenção de materiais nanoporosos previamente consolidados a quente, que podem ser utilizados como substratos catalíticos, filtros de fluidos e implantes biomédicos.

-Desenvolver análises térmicas sob altas pressões no sistema CuTiNiZr.

-Análise do processo de produção de materiais amorfos via líquido na busca de uma solução para os problemas levantados nas conclusões deste trabalho.

-Comparar a faixa de composições obtidas pelo modelo de Miedema com a faixa experimental de composições que obtiveram amorfo por moagem de todo o sistema da liga Cu-Ti-Zr-Ni.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. **Nature**, v. 187, n. 4740, p. 869-870, 1960 1960.

2 - CHEN, H. S.; TURNBULL, D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. **Acta Metallurgica**, v. 17, n. 8, p. 1021-1031, 8// 1969.

3 - PEKER, A.; JOHNSON, W. L. A highly processable metallic glass: Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 17, p. 2342-2344, 1993.

4 - INOUE, A. et al. An amorphous La-55-Al-25-Ni-20 alloy prepared by water quenching. **Materials Transactions Jim**, v. 30, n. 9, p. 722-725, 1989.

5 - INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; KIMURA, H. Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alloy cylinder of 72 mm in diameter. **Materials Transactions Jim**, v. 38, n. 2, p. 179-183, 1997.

6 - SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk metallic glasses**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. xxii, 543 p.

7 - GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, n. 1-2, p. 158-164, 1996.

8 - VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. 2. ed. Sheffield, UK: Society of Glass Technology, 2006.

9 - WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk Metallic Glasses. **Materials Science and engineering R**, v. 44, p. 45-89, 2004.

10 - ANGELL, C. A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. **Science**, v. 267, p. 12, 1995.

11 - FERREIRA, E. B.; LIMA, M. L.; ZANOTTO, E. D. DSC method for determining the liquidus temperature of glass-forming systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3757-3763, 2010.

12 - ZHENG, Q. et al. Glass-forming ability of soda lime borate liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 3, p. 658-665, 2012.

13 - MACOLLUNCO, O. S. C. **Estudos das Propriedades Dinâmicas e Estruturais do Gálio Líquido Super-Resfriado através de Simulações Atomísticas**. 2011. 76 (Dissertação de mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

14 - SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1–2, p. 1-184, 2001.

15 - KOCH, C. C. et al. Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. **Applied Physics Letters**, v. 43, n. 11, p. 1017-1019, 1983.

16 - SCHWARZ, R. B.; JOHNSON, W. L. Formation of an Amorphous Alloy by Solid-State Reaction of the Pure Polycrystalline Metals. **Physical Review Letters**, v. 51, n. 5, p. 415-418, 1983.

17 - ECKERT, J. et al. Glass-forming range in mechanically alloyed Ni-Zr and the influence of the milling intensity. **Journal of Applied Physics**, v. 64, n. 6, p. 3224-3228, 1988.

- 18 - TRUDEAU, M. L. et al. Structural changes during high-energy ball milling of iron-based amorphous alloys: Is high-energy ball milling equivalent to a thermal process? **Physical Review Letters**, v. 64, n. 1, p. 99-102, 1990.
- 19 - CALKA, A.; RADLINSKI, A. P. Amorphization of Mg□Zn alloys by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering: A**, v. 118, n. 0, p. 131-135, 1989.
- 20 - GREER, A. L. Confusion by design. **Nature**, v. 366, n. 6453, p. 303-304, 1993.
- 21 - KOYANO, T. et al. Mechanical alloying process of Fe-Cr powders studied by magnetic measurements. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 1, p. 429-433, 1993.
- 22 - LEE, P. Y.; KOCH, C. C. The formation and thermal stability of amorphous Ni-Nb alloy powder synthesized by mechanical alloying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 94, n. 1, p. 88-100, 1987.
- 23 - ABDELLAOUI, M.; GAFFET, E. A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled Ni₁₀Zr₇. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 209, n. 1-2, p. 351-361, 1994.
- 24 - ABDELLAOUI, M.; GAFFET, E. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment. **Acta Metallurgica et Materialia**, v. 43, n. 3, p. 1087-1098, 1995.
- 25 - ABDELLAOUI, M.; GAFFET, E. The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill: Mathematical treatment. **Acta Materialia**, v. 44, n. 2, p. 725-734, 1996.

26 - MARTIN, G.; GAFFET, E. Mechanical alloying : far from equilibrium phase transitions. **Journal of Physiques Colloques**, v. 51, n. C4, p. C4-71-C74-77, 1990.

27 - WEEBER, A. W. et al. The preparation of amorphous Ni-Zr alloys by different ball-milling techniques. **Physica B+C**, v. 145, n. 3, p. 349-352, 1987.

28 - WEEBER, A. W. et al. Differences in the amorphization reaction by mechanical alloying of Ni-Zr resulting from different ball-milling techniques. **Journal of the Less Common Metals**, v. 140, n. 0, p. 119-127, 1988.

29 - KIM, K. B. et al. Structural evolution of the Ti₇₀Ni₁₅Al₁₅ powders prepared by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering: A**, v. 300, n. 1–2, p. 148-152, 2001.

30 - NASU, T. et al. Structural analysis of amorphous Ge-Se alloys prepared by mechanical milling. In: SCHUMACHER, P.; WARREN, P., *et al.* (Ed.). **Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Ismanam-2000**, v.360-3, 2001. p.203-210. (Materials Science Forum).

31 - MUKHERJEE, D. et al. Formation of nanostructured and amorphous β -Al₃Mg₂ based alloys by rapid solidification and mechanical milling. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 20, p. 5078-5083, 2010.

32 - WEEBER, A. W.; BAKKER, H. Amorphous Ni□Zr powders by milling the crystalline alloys. **Journal of the Less Common Metals**, v. 141, n. 1, p. 93-102, 1988.

- 33 - WEEBER, A. W. et al. The preparation of amorphous Ni-Zr powder by mechanical alloying. **Journal of Physics F: Metal Physics**, v. 16, n. 11, p. 1897, 1986.
- 34 - SCHWARZ, R. B.; KOCH, C. C. Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics. **Applied Physics Letters**, v. 49, n. 3, p. 146-148, 1986.
- 35 - IVISON, P. K. et al. The influence of hydrogen contamination on the amorphization reaction of CuTi alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 134, n. 0, p. 859-862, 1991.
- 36 - PAN, C. W.; HUNG, M. P.; CHANG, Y. H. Magnetic properties of mechanically alloyed Fe₃Sn. **Materials Science and Engineering: A**, v. 185, n. 1-2, p. 147-152, 1994.
- 37 - CHO, Y. S.; KOCH, C. C. Amorphization by mechanical attrition in the Nb-Ge system: Extension of the amorphous composition range. **Materials Science and Engineering: A**, v. 161, n. 1, p. 65-73, 1993.
- 38 - LI, B. et al. Amorphization in the Nb-Si system by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 202, n. 1-2, p. 161-163, 1993.
- 39 - KIM, M. S.; KOCH, C. C. Structural development during mechanical alloying of crystalline niobium and tin powders. **Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 8, p. 3450-3453, 1987.
- 40 - BAHADUR, D.; DUNLAP, R. A.; FOLDEAKI, M. Metastable Ti-Ni-Fe-Si alloys prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 240, n. 1-2, p. 278-284, 1996.

41 - EL-ESKANDARANY, M. S. Thermally assisted and mechanically driven solid-state reactions for formation of amorphous Al₃₃Ta₆₇ alloy powders. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, n. 10, p. 3267-3278, 1996.

42 - SURYANARAYANA, C. et al. Structural evolution of mechanically alloyed Ti-Al alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 158, n. 1, p. 93-101, 1992.

43 - FECHT, H. J. et al. Metastable phase formation in the Zr-Al binary system induced by mechanical alloying. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 4, p. 1744-1748, 1990.

44 - SHENG, H. W.; LU, K.; MA, E. Amorphization of Zr-Al solid solutions under mechanical alloying at different temperatures. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 9, p. 6400-6407, 1999.

45 - OLESZAK, D.; BURZYNSKA-SZYSZKO, M.; MATYJA, H. Structural changes during mechanical alloying of elemental Al-Ti, Al-Nb and Ti-Si powders. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, n. 1, p. 3-5, 1993.

46 - BONETTI, E. et al. Amorphisation and phase transformations in mechanically alloyed Ti-Al powders: electron microscopy investigation. **Materials Science and Technology**, v. 6, n. 12, p. 1258-1262, 1990.

47 - KISHIMURA, H.; MATSUMOTO, H. Fabrication of Ti-Cu-Ni-Al amorphous alloys by mechanical alloying and mechanical milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 12, p. 4386-4389, 2011.

- 48 - MACRÍ, P. P. et al. The study of nonequilibrium Fe–Ti alloys prepared by high-energy mechanical deformation. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 7, p. 3730-3738, 1996.
- 49 - KOCH, C. C. Amorphization by mechanical alloying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 117–118, Part 2, n. 0, p. 670-678, 1990.
- 50 - MIEDEMA, A. R.; DE CHÂTEL, P. F.; DE BOER, F. R. Cohesion in alloys — fundamentals of a semi-empirical model. **Physica B+C**, v. 100, n. 1, p. 1-28, 1980.
- 51 - BASU, J.; MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Glass forming ability: Miedema approach to (Zr, Ti, Hf)–(Cu, Ni) binary and ternary alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 465, n. 1–2, p. 163-172, 2008.
- 52 - GALLEGO, L. J.; SOMOZA, J. A.; ALONSO, J. A. Glass formation in ternary transition metal alloys. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 2, n. 29, p. 6245-6250, 1990.
- 53 - ZHANG, L. C. et al. Amorphization in mechanically alloyed (Ti, Zr, Nb)–(Cu, Ni)–Al equiatomic alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 428, n. 1–2, p. 157-163, 2007.
- 54 - CHEN, H. S. Glass temperature, formation and stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt based glasses. **Materials Science and Engineering**, v. 23, n. 2–3, p. 151-154, 1976.
- 55 - YAVARI, A. R.; HAMAR-THIBAUT, S.; SINNING, H. R. On the microstructure of amorphous Pd₄₆Ni₃₆P₁₈ with two glass transitions. **Scripta Metallurgica**, v. 22, n. 8, p. 1231-1234, 1988.

56 - PARK, B. J. et al. In situ formation of two amorphous phases by liquid phase separation in Y-Ti-Al-Co alloy. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 26, p. 6353-6355, 2004.

57 - KÜNDIG, A. A. et al. In situ formed two-phase metallic glass with surface fractal microstructure. **Acta Materialia**, v. 52, n. 8, p. 2441-2448, 2004.

58 - ECKERT, J. Mechanical alloying of highly processable glassy alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 226–228, n. 0, p. 364-373, 1997.

59 - CARDOSO, K. R. et al. Crystallisation of Al₉₀Fe₅Nd₅ amorphous alloy. In: SCHUMACHER, P.; WARREN, P., et al. (Ed.). **Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Ismanam-2000**, v.360-3, 2001. p.161-166. (Materials Science Forum).

60 - INOUE, A. et al. An amorphous phase in Co-rich Co□Ti alloys. **Scripta Metallurgica**, v. 14, n. 1, p. 119-123, 1980.

61 - SHERIF EL-ESKANDARANY, M.; ZHANG, W.; INOUE, A. Glass-forming ability and magnetic properties of mechanically solid-state reacted Co_{100-x}Ti_x alloy powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 350, n. 1–2, p. 232-245, 2003.

62 - SEIDEL, M.; ECKERT, J.; SCHULTZ, L. Formation of amorphous Zr-Al-Cu-Ni with a large supercooled liquid region by mechanical alloying. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 10, p. 5446-5448, 1995.

63 - ECKERT, J. et al. Crystallization behavior and phase formation in Zr-Al-Cu-Ni metallic glass containing oxygen. **Materials Transactions Jim**, v. 39, n. 6, p. 623-632, 1998.

64 - GONZ et al. Thermal behavior of several Fe-Ni alloys prepared by mechanical alloying and rapid solidification. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, n. 2, p. 253-256, 2005.

65 - DUTKIEWICZ, J. et al. HRTEM studies of amorphous ZrNiTiCu nanocrystalline composites. **Journal of Microscopy**, v. 237, n. 3, p. 237-241, 2010.

66 - LIU, X. D.; NAGUMO, M.; UMEMOTO, M. Characterizations of mechanically alloyed Ti-Zr-Cu-Ni powders. **Materials Science and Engineering: A**, v. 252, n. 2, p. 179-187, 1998.

67 - DUTKIEWICZ, J. et al. Cu/Ti base multicomponent amorphous Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ and nanocrystalline silver composites. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, v. 207, n. 5, p. 1109-1113, 2010.

68 - DUTKIEWICZ, J. et al. HRTEM and TEM studies of amorphous structures in ZrNiTiCu base alloys obtained by rapid solidification or ball milling. **Micron**, v. 40, n. 1, p. 1-5, 2009.

69 - LIN, X. H.; JOHNSON, W. L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 78, n. 11, p. 6514-6519, 1995.

70 - WANG, Y.; GENG, H. R.; WANG, Y. Z. Influence of outphase Cu₅₀Ti₅₀ amorphous alloy addition on microstructural evolution of mechanically alloyed Zr_{66.7}Ni_{33.3} amorphous alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 1, p. 78-82, 2011.

71 - MEDEIROS, B. B. **Processamento e caracterização de ligas amorfízáveis TiCuNiZr e TiFeCoZr**. 2010. 108 Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

72 - DIETER, G. E.; BACON, D. J. **Mechanical Metallurgy**. 3rd. London: Mcgraw-Hill Higher Education, 1988.

73 - HELMAN, H.; CETLIN, P. R. **Fundamentos da conformação mecânica dos metais**. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Fundação Christiano Ottoni, 1993.

74 - COMMITTEE, A. I. H. **ASM handbook: Forming and forging**. ASM International, 1988.

75 - COELHO, R. E. **Obtenção das Ligas Al-Fe-X-Si (X=V ou Nb) por Moagem de Alta Energia e Extrusão a Quente**. 2001. 121 (Tese de Doutorado). Universidade de São Paulo

76 - BAUSER, M.; SAUER, G.; SIEGERT, K. **Extrusion**. ASM International, 2006.

77 - SURYANARAYANA, C. et al. High-pressure synthesis of A15 Nb₃Si phase from amorphous Nb□Si alloys. **Solid State Communications**, v. 34, n. 11, p. 861-863, 1980.

78 - YANG, C. et al. Crystallization of Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk metallic glass under high pressure examined by in situ synchrotron radiation x-ray diffraction. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 2, p. 023525, 2006.

79 - WANG, W. H. et al. Pressure-induced amorphization of ZrTiCuNiBe bulk glass-forming alloy. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 8, p. 1106-1108, 2001.

80 - JIANG, J. Z. Comment on "Pressure-induced amorphization of ZrTiCuNiBe bulk glass-forming alloy" [Appl. Phys. Lett. 79, 1106 (2001)]. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 4, p. 700-700, 2002.

81 - WANG, W. H. et al. Response to "Comment on 'Pressure-induced amorphization of ZrTiCuNiBe bulk glass-forming alloy'" [Appl. Phys. Lett. 80, 700 (2002)]. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 4, p. 701-701, 2002.

82 - ZHUANG, Y. X. et al. Crystallization of Bulk Zr₄₈Nb₈Cu₁₄Ni₁₂Be₁₈ Metallic Glass. **MRS Online Proceedings Library**, v. 644, 2000.

83 - JIANG, J. Z. et al. Pressure effect on crystallization of metallic glass Fe₇₂P₁₁C₆Al₅B₄Ga₂ alloy with wide supercooled liquid region. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 5, p. 2664-2666, 2000.

84 - ZHUANG, Y. X. et al. Pressure effects on Al₈₉La₆Ni₅ amorphous alloy crystallization. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 25, p. 4133-4135, 2000.

85 - CLINE, C. F.; HOPPER, R. W. Explosive fabrication of rapidly quenched materials. **Scripta Metallurgica**, v. 11, n. 12, p. 1137-1138, 1977.

86 - TAKAGI, M. et al. Preparation of bulk amorphous alloys by explosive consolidation and properties of the prepared bulk. **Materials Science and Engineering**, v. 98, n. 0, p. 457-460, 1988.

87 - MORRIS, D. G. Compaction and mechanical properties of metallic glass. **Metal Science**, v. 14, n. 6, p. 215-220, 1980.

88 - SCUDINO, S. et al. Consolidation and mechanical properties of ball milled Zr₅₀Cu₅₀ glassy ribbons. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, n. 1–2, p. 227-230, 2009.

89 - EL-ESKANDARANY, M.; INOUE, A. Synthesis of new bulk metallic glassy Ti₆₀Al₁₅Cu₁₀W₁₀Ni₅ alloy by hot-pressing the mechanically alloyed powders at the supercooled liquid region. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 7, p. 2231-2238, 2006.

90 - KAWAMURA, Y. et al. Preparation of bulk amorphous alloys by high temperature sintering under a high pressure. **Materials Science and Engineering**, v. 98, n. 0, p. 415-418, 1988.

91 - HASEGAWA, R.; HATHAWAY, R. E.; CHANG, C. F. Magnetic properties of consolidated glassy metal powder cores. **Journal of Applied Physics**, v. 57, n. 8, p. 3566-3568, 1985.

92 - OLESZAK, D.; KOLESNIKOV, D.; KULIK, T. Ni₅₉Zr₂₀Ti₁₆Si₅ bulk amorphous alloy obtained by mechanical alloying and powder consolidation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 449–451, n. 0, p. 1127-1130, 2007.

93 - DUTKIEWICZ, J. et al. Consolidation of amorphous ball-milled Zr–Cu–Al and Zr–Ni–Ti–Cu powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434–435, n. 0, p. 333-335, 2007.

94 - CHOI, P. P. et al. Ti₅₀Cu₂₅Ni₂₀Sn₅ bulk metallic glass fabricated by powder consolidation. **Materials Letters**, v. 61, n. 23–24, p. 4591-4594, 2007.

95 - KIM, T.-S. et al. Consolidation of Cu₅₄Ni₆Zr₂₂Ti₁₈ bulk amorphous alloy powders. **Materials Science and Engineering: A**, v. 402, n. 1–2, p. 228-233, 2005.

96 - ZHANG, L. C.; XU, J.; MA, E. Consolidation and properties of ball-milled Ti₅₀Cu₁₈Ni₂₂Al₄Sn₆ glassy alloy by equal channel angular extrusion. **Materials Science and Engineering: A**, v. 434, n. 1–2, p. 280-288, 2006.

97 - LIEBERMANN, H. H. Warm consolidation and cladding of glassy alloy ribbons. **Materials Science and Engineering**, v. 46, n. 2, p. 241-248, 1980.

98 - DOLGIN, B. P. FORMATION AND CONSOLIDATION OF MECHANICALLY ALLOYED AMORPHOUS POWDERS. **MRS Proceedings**, v. 80,. p.69-75, 1987.

99 - KAWAMURA, Y. et al. A newly developed warm extrusion technique for compacting amorphous alloy powders. **Materials Science and Engineering**, v. 98, n. 0, p. 449-452, 1988.

100 - TAKAGI, M. et al. Effect of preparation technique and atmosphere on the mechanical-properties of bulk amorphous alloy compacts. **Materials Science and Engineering: A**, v. 133, p. 301-306, 1991.

101 - TAKAGI, M. et al. Mechanical properties of amorphous alloy compacts prepared by different consolidation techniques. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 3, p. 817-824, 1992.

102 - KAWAMURA, Y.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. Mechanical-Properties of Amorphous Alloy Compacts Prepared by a Closed Processing System. **Scripta Metallurgica Et Materialia**, v. 29, n. 1, p. 25-30, 1993.

103 - KAWAMURA, Y. et al. Consolidation mechanism of aluminum-based amorphous alloy powders during warm extrusion. **Materials Science and Engineering: A**, v. 181–182, n. 0, p. 1174-1178, 1994.

104 - KAWAMURA, Y. et al. Full strength compacts by extrusion of glassy metal powder at the supercooled liquid state. **Applied Physics Letters**, v. 67, n. 14, p. 2008-2010, 1995.

105 - KATO, A. et al. Consolidation and Mechanical-Properties of Atomized Mg-Based Amorphous Powders. **Materials Science and Engineering: A**, v. 179, p. 112-117, 1994.

106 - KAWAMURA, Y. et al. Effects of extrusion conditions on mechanical properties in ZrAlNiCu glassy powder compacts. **Materials Science and Engineering: A**, v. 219, n. 1–2, p. 39-43, 1996.

107 - KAWAMURA, Y. et al. Workability of the supercooled liquid in the Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ bulk metallic glass. **Acta Materialia**, v. 46, n. 1, p. 253-263, 1998.

108 - JOHNSON, W. The pressure for the cold extrusion of lubricated rod through square dies of moderate reduction at slow speeds **Journal of the Institute of Metals**, v. 85, 1957.

109 - CHIU, H. M. et al. Thermoplastic extrusion of bulk metallic glass. **Scripta Materialia**, v. 61, n. 1, p. 28-31, 2009.

110 - KAWAMURA, Y. et al. Deformation behavior of Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ glassy alloy with wide supercooled liquid region. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 9, p. 1208-1210, 1996.

111 - KAWAMURA, Y et al. Stress overshoot in stress-strain curves of Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ metallic glass. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 6, p. 779-781, 1997.

112 - SORDELET, D. J. et al. Consolidation of gas atomized Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ amorphous powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 317, n. 1–2, p. 137-143, 2003.

113 - LEE, M. H. et al. Synthesis of Ni-based bulk amorphous alloys by warm extrusion of amorphous powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 315, n. 1–2, p. 89-96, 2003.

114 - SENKOV, O. N. et al. Compaction of amorphous aluminum alloy powder by direct extrusion and equal channel angular extrusion. **Materials Science and Engineering: A**, v. 393, n. 1–2, p. 12-21, 2005.

115 - LEE, S. Y. et al. Effect of powder size on the consolidation of gas atomized Cu₅₄Ni₆Zr₂₂Ti₁₈ amorphous powders. **Intermetallics**, v. 14, n. 8–9, p. 1000-1004, 2006.

116 - LEE, K. S.; LEE, J.-H.; ECKERT, J. On the structural relaxation of bulk metallic glass under warm deformation. **Intermetallics**, v. 17, n. 4, p. 222-226, 2009.

117 - A.M.A. ARCHIVES OF DERMATOLOGY, G. S. et al. Extrusion properties of a Zr-based bulk metallic glass. **Materials Letters**, v. 63, n. 15, p. 1317-1319, 2009.

118 - GRAVIER, S. et al. New Metallic Glass/Alloy (MeGA) Rods Produced by Co-extrusion. **Advanced Engineering Materials**, v. 8, n. 10, p. 948-953, 2006.

119 - KIM, T. S. et al. Microstructure control of Cu-base metallic glass powder composites by extrusion. **Materials Science and Engineering: A**, v. 449–451, n. 0, p. 880-883, 2007.

120 - RAGANI, J. et al. Using thermoforming capacity of metallic glasses to produce multimaterials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 504, Supplement 1, n. 0, p. S267-S270, 2010.

121 - LEE, K. S.; JUN, H.-J.; LEE, Y.-S. Fabrication of bimetallic rods consist of a Zr-based bulk metallic glass and a crystalline copper by co-extrusion. **Intermetallics**, v. 18, n. 10, p. 1958-1963, 2010.

122 - WERT, J. A. et al. Forming of bulk metallic glass microcomponents. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 3, p. 1570-1579, 2009.

123 - SAOTOME, Y.; IWAZAKI, H. Superplastic backward microextrusion of microparts for micro-electro-mechanical systems. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 119, n. 1–3, p. 307-311, 2001.

124 - WU, X. et al. Micro-back-extrusion of a bulk metallic glass. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 5, p. 469-472, 2010.

125 - MEDEIROS, M. M. **Propriedades Mecânicas das Ligas $Ti_{34}Cu_{36}Ni_8Zr_{22}$ e $(TiZr)_{80}Co_{12}Fe_8$** . 2012. 72 (Tese de Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

126 - WOYCHIK, C. G.; MASSALSKI, T. B. Phase-diagram relationships in the system Cu-Ti-Zr. **Zeitschrift Fur Metallkunde**, v. 79, n. 3, p. 149-153, 1988.

127 - ZHANG, Z. X.; DAI, C. L.; XU, J. Complete Composition Tunability of Cu(Ni)-Ti-Zr Alloys. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 25, n. 1, p. 39-47, 2009.

128 - KATAYAMA, Y. et al. A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus. **Nature**, v. 403, n. 6766, p. 170-173, 2000.

129 - ZHANG, J. H.; ZHAO, Y. S. Formation of zirconium metallic glass (Retracted Article. See vol 437, pg 1057, 2005). **Nature**, v. 430, n. 6997, p. 332-335, 2004.

130 - ZHANG, J. Z.; ZHAO, Y. S. Formation of zirconium metallic glass (Retraction of vol 430, pg 332, 2004). **Nature**, v. 437, n. 7061, p. 1057-1057, 2005.

131 - SHENG, H. W. et al. Polyamorphism in a metallic glass. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 192-197, 2007.

132 - ZENG, Q.-S. et al. Origin of Pressure-Induced Polyamorphism in Ce₇₅Al₂₅ Metallic Glass. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 10, 2010.

133 - EGAMI, T. Nano-glass mechanism of bulk metallic glass formation. **Materials Transactions**, v. 43, n. 3, p. 510-517, 2002.

134 - EGAMI, T. Atomistic mechanism of bulk metallic glass formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 317, n. 1–2, p. 30-33, 2003.

135 - SCHULTZ, L.; HELLSTERN, E.; THOMA, A. Superconducting transition-temperature of mechanically alloyed amorphous NiZr. **Europhysics Letters**, v. 3, n. 8, p. 921-926, 1987.

136 - WEEBER, A. W.; BAKKER, H. Amorphization by ball milling. A review. **Physica B: Condensed Matter**, v. 153, n. 1–3, p. 93-135, 1988.

137 - COCCO, G. et al. ON THE Amorphization reactions of CuTi by mechanical alloying. **Journal De Physique**, v. 51, n. 14, p. C4181-C4187, 1990.

138 - HARUYAMA, O.; ASAH, N. Amorphization of mixed Ni and Zr powders by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 194, n. 2, p. 361-371, 1993.

139 - CHEN, T. R.; LEE, P. Y. Formation of amorphous Cu-Zr alloy powder by mechanical alloying. **Journal of Marine Science and Technology-Taiwan**, v. 1, n. 1, p. 59-64, 1993.

140 - MURTY, B. S.; MOHAN RAO, M.; RANGANATHAN, S. Differences in the glass-forming ability of rapidly solidified and mechanically alloyed Ti-Ni-Cu alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 196, n. 1–2, p. 237-241, 1995.

141 - OLESZAK, D.; WIERZBICKI, L.; KULIK, T. Structure and thermal stability of melt spun and mechanically alloyed Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ and Cu₄₇Ti₃₄Sn₁₁Ni₈ alloys. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 144, n. 1, p. 012023, 2009.

142 - HAMMERSLEY, A. P. et al. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. **High Pressure Research**, v. 14, n. 4-6, p. 235-248, 1996.

143 - JUHAS, P. et al. PDFgetX3: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, p. 560-566, 2013.

144 - MCGREEVY, R. L.; PUSZTAI, L. Reverse monte carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures. **Molecular Simulation**, v. 1, n. 6, p. 359-367, 1988.

145 - MCGREEVY, R. L. RMC - progress, problems and prospects. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, v. 354, n. 1, p. 1-16, 1995.

146 - MCGREEVY, R. L. Reverse Monte Carlo modelling. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 13, n. 46, p. R877-R913, 2001.

147 - PERES, M. M. **Comportamento Microestrutural e Mecânico de Ligas Nanoestruturadas de Pós de Alumínio Processadas por Extrusão à Quente**. 2008. 149 (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

148 - MELLE, A. K. et al. Consolidation of the Cu₄₆Zr₄₂Al₇Y₅ amorphous ribbons and powder alloy by hot extrusion. **Materials Research**, v. 15, p. 728-738, 2012.

149 - RIOS, C. T. et al. Characterization of atomized and extruded Al₉₂Fe₃Cr₂Mn₃ alloy. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 18, n. 4, p. 408-414, 2008.

150 - CARDOSO, K. R. et al. Extrusion of nanocomposite Al₉₀Fe₅Nd₅ powders and characterization of the consolidated material. **Materials Science and Engineering: A**, v. 344, n. 1–2, p. 57-63, 2003.

151 - CARDOSO, K. R. et al. Consolidation of Al-Fe-Nd atomised powders. In: SALGADO, L.; FILHO, F. A., et al. (Ed.). **Advanced Powder Technology li**, v.189-1, 2001. p.258-263. (Key Engineering Materials).

152 - RODRIGUES, C. A. D. et al. Consolidation of partially amorphous Al-Fe-Zr alloys. In: MA, E.; ATZMON, M., et al. (Ed.). **Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials**, v.386-3, 2002. p.33-38. (Materials Science Forum).

153 - RODRIGUES, C. A. D. et al. Milling and hot consolidation of Al-Fe-Nb alloy. In: SALGADO, L. e FILHO, F. A. (Ed.). **Advanced Powder Technology lii**, v.416-4, 2003. p.287-292. (Materials Science Forum).

154 - KUMAR, G. et al. Embrittlement of Zr-based bulk metallic glasses. **Acta Materialia**, v. 57, n. 12, p. 3572-3583, 2009.

155 - RAMAMURTY, U. et al. Embrittlement of a bulk metallic glass due to low-temperature annealing. **Scripta Materialia**, v. 47, n. 2, p. 107-111, 2002.

156 - SLIPENYUK, A.; ECKERT, J. Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ metallic glass. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 39-44, 2004.

157 - MURALI, P.; RAMAMURTY, U. Embrittlement of a bulk metallic glass due to sub-T_g annealing. **Acta Materialia**, v. 53, n. 5, p. 1467-1478, 2005.

158 - RAO, B. S.; BHATT, J.; MURTY, B. S. Identification of compositions with highest glass forming ability in multicomponent systems by thermodynamic and topological approaches. **Materials Science and Engineering: A**, v. 449–451, n. 0, p. 211-214, 2007.

159 - YANG, Y. J. et al. Formation and mechanical properties of bulk Cu-Ti-Zr-Ni metallic glasses with high glass forming ability. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 17, n. 1, p. 16-20, 2007.

160 - LEE, D.-M. et al. Improvement of glass forming ability of Cu-Ni-Zr-Ti alloys by substitution of Hf and Nb. **Materials Transactions**, v. 49, n. 6, p. 1486-1489, 2008.

161 - YANG, Y. J. et al. A new way of designing bulk metallic glasses in Cu–Ti–Zr–Ni system. **Materials Science and Engineering: A**, v. 448, n. 1–2, p. 15-19, 2007.

162 - YANG, Y. J. et al. Crystallization kinetics of a bulk amorphous Cu–Ti–Zr–Ni alloy investigated by differential scanning calorimetry. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 415, n. 1–2, p. 106-110, 2006.

163 - PARK, E. S. et al. Effect of the substitution of Ag and Ni for Cu on the glass forming ability and plasticity of Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ alloy. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 9, p. 1569-1573, 2006.

164 - GARGARELLA, P. et al. Phase formation and mechanical properties of Ti–Cu–Ni–Zr bulk metallic glass composites. **Acta Materialia**, v. 65, n. 0, p. 259-269, 2014.

165 - SCHNEIDER, S.; THIYAGARAJAN, P.; JOHNSON, W. L. Formation of nanocrystals based on decomposition in the amorphous $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ alloy. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 4, p. 493-495, 1996.

166 - INOUE, A. et al. AL-LA-CU AMORPHOUS-ALLOYS WITH A WIDE SUPERCOOLED LIQUID REGION. **Materials Transactions Jim**, v. 31, n. 2, p. 104-109, 1990.

167 - MONDAL, K.; MURTY, B. S. On the parameters to assess the glass forming ability of liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 16–17, p. 1366-1371, 2005.

168 - KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2004. 704 p.

169 - BEDNARCIK, J. et al. Thermal expansion of a La-based bulk metallic glass: insight from in situ high-energy x-ray diffraction. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 23, n. 25, 2011.

170 - SACHDEV, S.; NELSON, D. R. Theory of the structure factor of metallic glasses. **Physical Review Letters**, v. 53, n. 20, p. 1947-1950, 1984.

171 - WASEDA, Y. **The structure of non-crystalline materials : liquids and amorphous solids**. New York; London: McGraw-Hill International Book Co., 1980.

172 - PAN, S. P. et al. Origin of splitting of the second peak in the pair-distribution function for metallic glasses. **Physical Review B**, v. 84, n. 9, 2011.

173 - ICHIKAWA, T. Assembly of hard spheres as a structure model of amorphous iron. **Physica Status Solidi a-Applied Research**, v. 29, n. 1, p. 293-302, 1975.

174 - VAN DE WAAL, B. W. On the origin of second-peak splitting in the static structure factor of metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 189, n. 1–2, p. 118-128, 1995.

175 - VOLOSHIN, V. P.; NABERUKHIN, Y. I. On the origin of the splitting of the second maximum in the radial distribution function of amorphous solids. **Journal of Structural Chemistry**, v. 38, n. 1, p. 62-70, 1997.

176 - ZHANG, K. et al. Why does the second peak of pair correlation functions split in quasi-two-dimensional disordered films? **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 7, 2013.

177 - WAASMAIER, D.; KIRFEL, A. New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions. **Acta Crystallographica Section A**, v. 51, n. 3, p. 416-431, 1995.

178 - BERNAL, J. D. Geometry of the structure of monatomic liquids. **Nature**, v. 185, n. 4706, p. 68-70, 1960.

179 - CHEN, H. S.; KRAUSE, J. T.; COLEMAN, E. Elastic constants, hardness and their implications to flow properties of metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 18, n. 2, p. 157-171, 1975.

180 - KIM, C. K. et al. Microstructure and mechanical properties of Cu-based bulk amorphous alloy billets fabricated by spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering: A**, v. 406, n. 1–2, p. 293-299, 2005.

181 - CHEN, M. W. Mechanical behavior of metallic glasses: Microscopic understanding of strength and ductility. In: (Ed.). **Annual Review of Materials Research**, v.38, 2008. p.445-469. (Annual Review of Materials Research).

182 - DENG, W. et al. Ultrafine-grained copper produced by machining and its unusual electrochemical corrosion resistance in acidic chloride pickling solutions. **Corrosion Science**, v. 74, n. 0, p. 44-49, 2013.

183 - LU, H.-B.; LI, Y.; WANG, F.-H. Improved corrosion behavior of nanocrystalline Cu–20Zr films in HCl solution. **Thin Solid Films**, v. 510, n. 1–2, p. 197-202, 2006.

184 - KIM, D. H. et al. Phase separation in metallic glasses. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 8, p. 1103-1172, 2013.

185 - PARK, B. J. et al. In situ formation of two amorphous phases by liquid phase separation in Y–Ti–Al–Co alloy. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 26, p. 6353-6355, 2004.

186 - MATTERN, N. et al. Phase separation in Cu₄₆Zr₄₇–xAl₇Gdx metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, Supplement 1, n. 0, p. S23-S26, 2011.

187 - SHEN, J.; HUANG, Y. J.; SUN, J. F. Plasticity of a TiCu-based bulk metallic glass: Effect of cooling rate. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 11, p. 3067-3074, 2007.

188 - QIN, C. L. et al. Excellent mechanical properties of Cu-Hf-Ti-Ta bulk glassy alloys containing in-situ dendrite Ta-based BCC phase. **Materials Transactions**, v. 45, n. 9, p. 2936-2940, 2004.

189 - AN, J.; YIM, H.; HAEIN, C.-Y. Compositional dependence of thermal and elastic properties of Cu-Ti-Zr-Ni bulk metallic glasses. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 17, n. 3, p. 318-322, 2010.

190 - INOUE, A. et al. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu–Zr–Ti and Cu–Hf–Ti ternary systems. **Acta Materialia**, v. 49, n. 14, p. 2645-2652, 2001.

191 - YAO, K. F. et al. Superductile bulk metallic glass. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 12, p. 122106, 2006.

192 - SCHULTZ, L. Preparation of Thick Amorphous Metals by Jelly Roll Technique and Rapid Diffusion. Amorphous Metals and Non-equilibrium Processing, MRS 1984 conference proceedings, M. Von Allmen, Ed.(Les Editions de Physique, Les Ulis, 1984), 1984. p.135-140.

193 - INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 279-306, 2000.

194 - ZHOU, G. F.; BAKKER, H. Spin-glass behavior of mechanically milled crystalline GdAl₂. **Physical Review Letters**, v. 73, n. 2, p. 344-347, 1994.

195 - BECK, P. A. Properties of Mictomagnets (spinglasses). **Progress in Materials Science**, v. 23, n. 1, p. 1-49, 1978.