

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

**SELEÇÃO DE LIGAS COM ALTA TENDÊNCIA DE FORMAÇÃO  
DE ESTRUTURA AMORFA**

Luis César Rodríguez Aliaga

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

Orientador: Dr. Cláudio Shyinti Kiminami

Co-orientador: Dr. Marcelo Falcão do Oliveira

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2007

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

A398sL

Aliaga, Luis César Rodríguez.

Seleção de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa / Luis César Rodríguez Aliaga. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

116 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Metalurgia. 2. Metais amorfos. 3. Vidros metálicos. 4. Ligas metálicas. I. Título.

CDD: 669 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

A Gladis e Leonidas, responsáveis pela minha existência.

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Física pela UFSCar (2003), Bacharel em Física pela *Universidad Nacional de Trujillo-Perú* (1999).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

LUIS CÉSAR RODRÍGUEZ ALIAGA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 08 DE MARÇO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI

Orientador

UFSCAR

---

Prof. Dr. CLAUDEMIRO BOLFARINI

UFSCAR

---

Prof. Dr. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO

UFSCAR

---

Prof. Dr. WALMAN BENICIO DE CASTRO

UFCG

---

Dr. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO

LNLS



## AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Cláudio Kiminami, pela amizade e sábia orientação ao longo de minha permanência no doutorado.

Ao professor Dr. Marcelo Falcão, pelo tempo dispendido nas discussões sobre engenharia e pesquisa. Suas observações e correções são de grande valia.

Ao PPG-CEM, Dema e à UFSCar, pela formação profissional.

À CAPES, pelo suporte financeiro através da bolsa de doutorado.

Aos laboratórios integrados, LABNANO, LABSOLID e LABFUN, pelo acolhimento durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do laboratório, Rodrigo de Sá Lisboa, João Batista Fogagnolo, Sidney Santos, Carlos Triveño, Daniel Leiva, Mauricio Mhirdai e Luiz Bonavina, por sua amizade e valiosas contribuições nas discussões teóricas e experimentais durante os numerosos experimentos.

Aos alunos de IC, Piter Gargarella, Thiago Mesquita e Marcelo Nascimento, por sua assistência durante os diversos experimentos elaborados.

A meus pais e irmãos, por seu infinito apoio.

Minha gratidão também para todos os membros do DEMA, professores, alunos e técnicos que, de maneira direta e indireta, fizeram possível a conclusão deste trabalho.



## RESUMO

*O entendimento das leis que explicam por que determinadas ligas formam estrutura amorfa pelo resfriamento a partir do estado fundido sob taxas de resfriamento menores do que outras ligas permanece como um dos grandes desafios da ciência e engenharia de materiais. O entendimento desse aspecto fundamental dessa nova classe de materiais metálicos tem uma importância tecnológica bastante grande, pois possibilitará a descoberta de novas composições de ligas com alta Tendência de Formação de Estrutura Amorfa, TFA. Nesse sentido, diversos modelos/critérios têm sido propostos para correlacionar aspectos composicionais com a TFA, com destaque para os modelos: i) de instabilidade topológica, “critério  $\lambda$ ”, e ii) aproximação termodinâmica, “critério  $\gamma^*$ ”. A aplicação deste último em sistemas binários se mostrou excelente na predição de composições formadoras de amorfos. Resultados experimentais ao longo dos anos evidenciaram que sistemas multicomponentes, no mínimo ternários, são mais adequados para formar amostras de grande volume com estrutura amorfa. O objetivo desta tese foi buscar novas composições de ligas que apresentem alta TFA, em sistemas baseados em elementos metálicos tradicionais e acessíveis, mediante a aplicação dos modelos/critérios já estabelecidos. Uma extensão ao critério  $\gamma^*$  para sistemas ternários foi desenvolvida e validada para ligas do sistema Cu-Zr-Al. Essa extensão do critério  $\gamma^*$  foi, combinada com o critério  $\lambda$ , aplicada para a seleção de novas ligas com alta TFA nos sistemas Ni-Ti e Ni-Nb-B. O uso combinado de ambos os modelos se mostrou ferramenta bastante poderosa na seleção de ligas com a maior TFA.*



## SELECTION OF ALLOY COMPOSITIONS WITH HIGH GLASS FORMING ABILITY

### ABSTRACT

The understanding of the law that explain why certain alloys form amorphous structure by cooling the molten melt under cooling rates lower than others alloys remains as one of the great challenges of the materials science and engineering. There is not only scientific but also technological importance in determining the best compositions that can form such metastable structures with larger simplicity. In an effort for elucidating part of this mystery diverse models and criteria are promising: i) of topological instability, " $\lambda$  criterion", and ii) the thermodynamic approach, " $\gamma^*$  criterion". The application of this last one in binary systems showed excellent prediction of the amorphous former compositions. Although, experimental results through the years have proven that multi-component systems, especially ternary ones, are more suitable to form bulk samples with amorphous structure. The goal of this thesis is to search compositions with high glass forming ability, by means of the application of models and criterions focusing on systems based on chemical elements of relative low cost. An extension of the " $\gamma^*$  criterion", for ternary systems, was developed and validated for Cu-Zr-Al alloys. That extension of the  $\gamma^*$  criterion was, combined with the " $\lambda$ -criterion", applied to select new alloy compositions with high glass forming ability in Ni-Ti and Ni-Nb-B systems. The combined use of both criterions was quite powerful tool in the selection of alloys with the higher GFA.



## PUBLICAÇÕES

### Periódicos Indexados:

- ROSENBERG, S.; AUDEBERT, F.; ALIAGA, L. C. R.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA-FILHO, W. J.; Glass Forming and Crystallization of Melt-Spun  $Mg_{65}(Cu_{1-x}Al_x)_{25}MM_{10}$  (MM: mischmetal) Alloys. Aceito para publicação em Materials Science Fórum.
- ALIAGA, L. C. R.; DE OLIVEIRA, M. F. ; KIMINAMI, C. S.; BOTTA-FILHO, W. J.; BOLFARINI, C.; Selection of Good Glass Former Compositions in Ni-Ti System Using a Combination of Topological Instability and Thermodynamic Criteria. Submetido para publicação a Journal of Non-Crystalline Solids em 18/12/2006.
- DE OLIVEIRA, M. F.; ALIAGA, L. C. R.; The Thermodynamic Approach for Glass Forming Ability in the Ternary Al-Ni-Y system. Submetido para publicação em Materials Science and Engineering A.

### Congressos Internacionais

- ALIAGA, L. C. R.; DE OLIVEIRA, M. F.; KIMINAMI, C. S.; Amorphous Alloy Formation In the Ni-Nb-Si System, 12th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials, Jeju-Korea, 21-26 agosto 2005. Apresentação de poster.
- MESQUITA, T. J.; VIANNA, S. D. B.; RIOS, C. T.; ALIAGA, L. C. R.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S; BOTTA-FILHO, W. J.; Production and Characterization of CuZr-based Bulk Metallic. III Workshop on Metastable and Nanostructured Materials. Rio de Janeiro- Brazil, 05-08 junho 2006. Apresentação de poster

- DE OLIVEIRA, M. F.; and ALIAGA, L. C. R.; The Thermodynamic Approach For Glass Forming Ability In The Ternary AlNiY System, V-Bulk Metallic Glass Conference, Sendai- Japão, 01-05 oct. 2006. Apresentação de poster.
- KIMINAMI, C. S.; ALIAGA, L.C. R.; DE OLIVEIRA, M. F.; BOLFARINI, C.; BOTTA-FILHO, W. J.; Topological Instability And Thermodynamic Criteria For Selection Of Easy Glass-Former Compositions In Metallic Systems, V-Bulk Metallic Glass Conference, Sendai- Japão, 01-05 oct. 2006. Apresentação oral
- ALIAGA, L.C. R.; DE OLIVEIRA, M. F.; BOLFARINI, C.; BOTTA-FILHO, W. J.; KIMINAMI, C. S.; Selection Of Good Glass Former Compositions In NiTi System Using A Combination Of Topological Instability And Thermodynamic Criteria, V-Bulk Metallic Glass Conference, Sendai-Japão, 01-05 oct. 2006. Apresentação de poster.

#### **Congressos Nacionais:**

- L. C. R. ALIAGA, M. F. DE OLIVEIRA, C. S. KIMINAMI, W. J. BOTTA, C. BOLFARINI, A Aproximação Termodinâmica (critério  $\gamma^*$ ) na Avaliação da Tendência à Formação de Estrutura Amorfa no Sistema Cu-Zr-Al. 17-CBECIMat, Foz do Iguaçu – Brasil, 15-19 Nov. 2006. Apresentação de pôster.
- L. C. R. ALIAGA, M. F. DE OLIVEIRA, C. S. KIMINAMI, W. J. BOTTA, C. BOLFARINI, Formação de Fase Amorfa no Sistema Ni-Ti. 17-CBECIMat, Foz do Iguaçu – Brasil, 15-19 Nov. 2006. Apresentação de poster
- L. C. R. ALIAGA, R. D. CORREA, M. F. DE OLIVEIRA, C. S. KIMINAMI, C. BOLFARINI, W. J. BOTTA, Desenvolvimento de Ligas Amorfadas

Sistema Cu-Zr-Al Baseados no Critério  $\lambda$ . 17-CBECIMat, Foz do Iguaçu – Brasil, 15-19 Nov. 2006. Apresentação de pôster.

- P. GARGARELLA, M. F. DE OLIVEIRA, C. S. KIMINAMI, L. C. R. ALIAGA, W. J. BOTTA FILHO, C. BOLFARINI, Desenvolvimento de Ligas Amorfes do Sistema Al-Ce Baseadas no Critério  $\lambda$  e no Critério Termodinâmico  $\gamma^*$ . 17-CBECIMat, Foz do Iguaçu – Brasil, 15-19 Nov. 2006. Apresentação de poster
- P. GARGARELLA, M. F. DE OLIVEIRA, C. S. KIMINAMI, L. C. R. ALIAGA, W. J. BOTTA FILHO, C. BOLFARINI, Desenvolvimento de Ligas do Sistema Al-La-Ni Baseadas No Critério  $\lambda$ . 17-CBECIMat, Foz do Iguaçu – Brasil, 15-19 Nov. 2006. Apresentação de pôster.
- L. C. R. ALIAGA, M. F. DO NASCIMENTO, M. F. DE OLIVEIRA, C. S. KIMINAMI, C. BOLFARINI, W. J. BOTTA FILHO, Aplicação do Critério- $\lambda$  no Estudo da Formação de Estrutura Amorfa e Cristalização de Ligas do Sistema Ni-Nb-Si. 17-CBECIMat, Foz do Iguaçu – Brasil, 15-19 Nov. 2006. Apresentação de pôster.



## INDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Sistemas de ligas formadores de MAGV .....	32
Tabela 3.1 Parâmetros para determinação da equação da superfície planar ..	47
Tabela 3.2 Parâmetros usados para determinar a TFA $\gamma^*$ com a espessura crítica alcançada em algumas composições de ligas do sistema Cu-Zr-Al. ....	49
Tabela 4.1 Parâmetros usados na escolha dos elementos de liga para o sistema base Ni-Nb. ....	60
Tabela 4.2 Valores das entalpias de formação de fase amorfa, compostos intermetálicos e cristalização e parâmetro $\gamma^*$ .....	63
Tabela 4.3 Composições de liga e os parâmetros termodinâmicos para a sua escolha como formadoras de vidros. ....	67
Tabela 4.4 Pureza nominal e morfologia dos elementos utilizados .....	68
Tabela 4.5 Soluções utilizadas na decapagem dos diferentes metais .....	68
Tabela 4.6 Parâmetros de processamento das fitas para os diversos sistemas de liga.....	70
Tabela 4.7 Temperaturas de cristalização e <i>liquidus</i> das ligas junto a parâmetro termodinâmicos de avaliação de TFA. ....	72
Tabela 4.8 Parâmetros térmicos das fitas do sistema Ni-Nb-B processadas por “melt-spinning” .....	77
Tabela 4.9 Parâmetros térmicos das fitas do sistema Cu-Zr-Al processadas por “melt-spinning” .....	84



## INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Variação de volume em função da temperatura no resfriamento. ....	4
Figura 2.2 Termograma da liga vítrea de grande volume Pd-Ni-Cu-P [8].....	5
Figura 2.3 Correlações entre características térmicas das ligas e a Tendência de Formação de Estrutura Amorfa, TFA [14] .....	6
Figura 2.4 Viscosidade em função de temperatura. [29].....	11
Figura 2.5 Diagrama esquemático mostrando a alta estabilidade térmica dos MAGV quando comparados aos amorfos convencionais [17]. .....	13
Figura 2.6 Estruturas poliedrais de Bernal [33]. .....	15
Figura 2.7 Sistema ternário Al-Y-Ni com a representação gráfica das ligas que permitiram uma nova aplicação do modelo de instabilidade topológica na predição do comportamento de cristalização. [43] .....	21
Figura 2.8 Sistema ternário Zr-Cu-Al mostrando as regiões com $\lambda < 0.1$ para as fases cristalinas. A área em cinza com $\lambda > 0.1$ sugere composições que satisfazem o critério de instabilidade topológica para formação de amorfos [44] .....	23
Figura 2.9 Representação esquemática da energia livre de formação de fases em função da composição [54]. .....	27
Figura 2.10 Representação esquemática das curvas $T_0$ e formação de fases metaestáveis [55]. .....	28
Figura 3.1 Representação esquemática das superfícies das entalpias de fase amorfa (superfície parabólica) e, do plano tangente às entalpias dos intermetálicos que formam o triângulo de compatibilidade. ....	44
Figura 3.2 Representação esquemática do sistema Cu-Zr-Al mostrando dois diferentes domínios de composições. Para cada triângulo há uma equação de fases intermetálicas correspondente. ....	46
Figura 3.3 Correlação da espessura crítica $Z_c$ , com os diversos parâmetros para determinar a TFA nas ligas do sistema Cu-Zr-Al. ....	50
Figura 3.4 Correlação entre a espessura crítica experimental e a teórica.....	52
Figura 3.5 Relação entre os parâmetros $D^*$ e $\gamma^*$ , mostrando uma moderada correlação entre a termodinâmica e a cinética nas ligas formadoras MAGV. ...	53

Figura 4.1 Curvas representativas das entalpias de formação de solução sólida, fase amorfa e compostos intermetálicos, calculadas a partir do modelo de Miedema para o sistema Ni-Ti.....	56
Figura 4.2 Diagrama de fases do sistema binário Ni-Ti com as curvas de predição de ambos os critérios [247] .....	57
Figura 4.3 Representação esquemática do diagrama Ni-Ti mostrando as composições selecionadas e suas posições relativas aos critérios de predição de TFA. ....	58
Figura 4.4 Faixa de composições com $\lambda > 0,1$ e curva do parâmetro $\gamma^*$ superpostos ao diagrama de equilíbrio do binário Ni-Nb. ....	60
Figura 4.5 Isoterma a 950 °C do diagrama de equilíbrio ternário Ni-Nb-B [249] .....	61
Figura 4.6 Representação esquemática do diagrama ternário Ni-Nb-B, com as regiões de $\lambda > 0.1$ (em branco) e $\lambda < 0.1$ (em cinza) também se mostra o domínio (pontilhado) utilizado nos cálculos do parâmetro $\gamma^*$ . ....	62
Figura 4.7 Representação em 3D do parâmetro termodinâmico $\gamma^*$ para o sistema ternário inteiro Ni-Nb-B. ....	64
Figura 4.8 Diagrama de fases do sistema Cu-Zr-Al à temperatura de 800 °C [249] .....	65
Figura 4.9 Representação esquemática das regiões topologicamente favoráveis (região em branco) a formar estrutura amorfa no sistema Cu-Zr-Al.....	66
Figura 5.1 Termogramas de DSC do aquecimento a taxa de 40K/s das fitas processadas por “ <i>melt-spinning</i> ” .....	72
Figura 5.2 Padrões de difração de raios-X das diversas ligas do sistema binário Ni-Ti. ....	73
Figura 5.3 Representação esquemática do diagrama de fases Ni-Ti. Superposição de critérios indicativos de composições <i>glass formers</i> e tipo de estrutura das amostras processadas por solidificação rápida. ....	75
Figura 5.4 Termogramas de DSC das ligas do sistema Ni-Nb-B medidas realizadas a taxa de aquecimento de 40 K/s. ....	76
Figura 5.5 Padrões de difração de raios-X das amostras processadas por <i>melt-spinning</i> .....	79

Figura 5.1 Difractogramas de raios-X de amostras processadas em forno a arco mostrando a formação da fase <i>big-cube</i> . .....	80
Figura 5.6 Padrões de difração das amostras em forma de fita processadas por <i>melt-spinning</i> . .....	81
Figura 5.7 Termogramas de DSC das ligas ternárias do sistema Cu-Zr-Al, as medidas foram realizadas com taxa de aquecimento de 40 K/min.....	82



## SIMBOLOS E ABREVIACOES

A	Soluto primário
B	Soluto dos sítios octaedrais
C	Soluto dos sítios tetraedrais
$C_i$	Composição de liga
$c_i^s$	Concentração atômica superficial
D	Difusividade
$D^*$	Parâmetro de fragilidade
d	Comprimento da direção dos planos de maior densidade atômica
$f_i^j$	Função que mede o grau em que átomos $i$ são rodeados por átomos $j$ .
$g(r)$	Função de distribuição radial reduzida
$I_v(T)$	Taxa de cristalização
K	Módulo volumétrico
$k_B$	Constante de Boltzmann
$l$	Diâmetro atômico
$n_i$	ndice de um dado elemento em uma fase intermetálica
$n$	Densidade eletrônica
$N_0$	Número de Avogadro
$r_i$	Radio atômico de um dado elemento químico
$R_c$	Taxa crítica de resfriamento
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_x$	Temperatura de cristalização
$T_l$	Temperatura <i>liquidus</i>
$T_v$	Temperatura de Voguel-Fulchem
$T_{rg}$	Temperatura vítrea reduzida
$U(T)$	Freqüência de crescimento
V	Volume atômico
$V_{mo}$	Volume molar de uma fase solvente
$V_{mi}$	Volume molar de uma fase soluto

$X_i$	Fração atômica
$Z_{ce}$	Espessura máxima de formação de amorfos experimental
$Z_c$	Espessura máxima de formação de amorfos teórica
TFA	Tendência de formação de amorfos
MAGV	Ligas amorfas de grande volume.
FE	Fator de empacotamento
FDR	Função de distribuição radial
$\alpha$	Fase primária
$\alpha(T)$	Fator de correção na taxa de nucleação
$\beta$	Fase intermetálica
$\gamma = T_x/(T_g+T_l)$	Parâmetro cinético para medir TFA
$\gamma^*$	Parâmetro termodinâmico para medir TFA
$\Gamma$	Parâmetro de ordenamento químico
$\Delta T_x = T_x - T_g$	Intervalo de temperaturas de líquido super-resfriado
$\Delta H_f$	Entalpia de fusão
$\Delta H^{amf}$	Entalpia de formação de fase amorfa
$\Delta H^{int}$	Entalpia de formação de compostos intermetálicos
$\Delta H^{intH}$	Entalpia de formação de compostos intermetálicos hipotéticos
$\Delta H^{interf}$	Entalpia interfacial química entre dois elementos diferentes
$\Delta S_f$	Entropia de fusão
$\Delta G^*$	Energia livre para formação de um núcleo cristalino
$\Delta g_{l-s}$	Varição de energia livre volumétrica entre o líquido e o sólido
$\Delta C_p^{l-s}$	Capacidade térmica específica
$\eta(T)$	Viscosidade
$\Lambda$	Parâmetro de rede da célula empacotada por <i>clusters</i>
$\lambda$	Parâmetro indicativo de instabilidade topológica
$\mu$	Módulo de cisalhamento
$\xi$	Compostos intermetálicos estáveis
$\rho(r)$	Densidade atômica
$\sigma$	Energia interfacial entre o líquido e sólido

$\zeta$	Coeficiente de compactação da rede cristalina ou fator de empacotamento.
$\tau$	Composto intermetálico do sistema Cu-Zr-Al
$\eta$	Fator de correção do volume de um interstício (tetraedral ou octaedral) da rede cristalina
$\varepsilon_{cr}$	Deformação crítica da rede cristalina
$\phi$	Função trabalho
$\Omega$	Elemento solvente de uma dada liga multicomponente



## SUMARIO

AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO .....	V
ABSTRACT .....	VII
PUBLICAÇÕES.....	IX
INDICE DE TABELAS.....	XIII
INDICE DE FIGURAS .....	XV
SIMBOLOS E ABREVIACOES.....	XIX
SUMARIO .....	XXIII
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	4
2.1 CONCEITOS BÁSICOS DOS MATERIAIS AMORFOS .....	4
2.2 LIGAS AMORFAS DE GRANDE VOLUME, MAGV, E TENDÊNCIA PARA FORMAÇÃO DE ESTRUTURA AMORFA, (TFA) .....	7
2.2.1 Enfoque Termodinâmico.....	7
2.2.2 Enfoque Cinético.....	10
2.2.3 Enfoque Estrutural .....	13
2.3 O CRITÉRIO DE INSTABILIDADE TOPOLÓGICA (CRITÉRIO $\lambda$ ) .....	20
2.4 MODELOS MAIS USADOS NO DESENVOLVIMENTO DE MAGV .....	25
2.4.1 Entalpia de Mistura Negativa.....	25
2.4.2 Diferenças nos Raios Atômicos.....	25
2.4.3 Composições Eutéticas .....	26
2.4.4 Ligas Multicomponentes (“Princípio da Confusão”).....	28
2.4.5 Diagramas de Fases.....	29
2.4.6 O Critério $\lambda$ .....	29
2.5 LIGAS AMORFAS DE GRANDE VOLUME (MAGV).....	30
2.5.1 Ligas Baseadas em Cu.....	33

2.5.2	Ligas Baseadas em Ni. ....	35
3	EXTENSÃO DO CRITÉRIO TERMODINÂMICO “ $\gamma^*$ ” PARA SISTEMAS TERNÁRIOS.....	38
3.1	O MODELO ÁTOMO MACROSCÓPICO .....	38
3.2	A APLICAÇÃO DO MODELO NA SELEÇÃO DE LIGAS AMORFAS .....	40
3.3	VALIDAÇÃO DA EXTENSÃO DO CRITÉRIO $\gamma^*$ PARA O SISTEMA CU-ZR-AL. ....	45
4	DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS COM ALTA TFA A BASE DE CU E NI.....	55
4.1	SELEÇÃO DE LIGAS USANDO A COMBINAÇÃO DOS CRITÉRIOS TOPOLÓGICO ( $\lambda$ ) E TERMODINÂMICO ( $\gamma^*$ ). ....	55
4.1.1	Ligas do sistema Ni-Ti.....	56
4.1.2	Ligas do Sistema Ni-Nb-B .....	59
4.1.3	Ligas do Sistema Cu-Zr-Al. ....	64
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
4.2.1	Preparação das Ligas .....	67
4.2.2	Processamento de Fitas.....	69
4.2.3	Metodologia da caracterização das Amostras .....	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
5.1.1	Ligas Ni-Ti .....	71
5.1.2	Ligas Ni-Nb-B .....	75
5.1.3	Ligas Cu-Zr-Al .....	79
6	CONCLUSÕES .....	85
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	87
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
	ANEXO A.....	111

## 1 Introdução e Objetivos

As ligas metálicas amorfas de grande volume ou maciças (na presente tese será usada a sigla MAGV), conhecidas pelo termo inglês *bulk metallic glasses*, têm recebido grande atenção nos últimos anos por apresentarem alguns atributos com grandes perspectivas de aplicações industriais: dimensões na escala de milímetros ou mesmo centímetros e propriedades mecânicas excepcionais. Devido à não ocorrência dos mecanismos de deformação plástica através de movimentos de discordâncias pela inexistência de ordenação atômica de longo alcance, os metais com estrutura amorfa apresentam alta resistência mecânica acima de 2 GPas, e alta elasticidade (2%, comparado com 0,2% dos metais cristalinos em geral), que, combinada com sua elevada tensão de escoamento e tenacidade à fratura, os torna materiais de grande interesse para aplicações estruturais.

Uma questão de suma importância para as ligas com estrutura amorfa é o processo de cristalização. A sua cristalização com o aquecimento pode ocorrer de duas formas. A primeira é por meio do início da cristalização antes de se atingir a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), formando num primeiro estágio de cristalização da fase primária em dimensões nanométricas; as ligas com esse comportamento foram as primeiras a serem exploradas neste campo de estudo e conhecidas como LIGAS AMORFAS. A segunda forma de cristalização é por meio do início da cristalização à temperatura acima da temperatura  $T_g$ , apresentando um intervalo de temperatura em que ocorre um estado de líquido super-resfriado ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ), faixa de temperatura entre a transição vítrea,  $T_g$ , e o início da cristalização,  $T_x$ ) formando, no primeiro estágio de cristalização, uma fase cristalina primária ou uma reação eutética; as ligas com esse comportamento serão aqui denominadas de LIGAS VÍTREAS. Convém notar que não existe essa clara distinção na literatura da área. As LIGAS AMORFAS podem apresentar propriedades superiores quando cristalizadas parcialmente, por aquecimento controlado até somente o primeiro estágio de cristalização, pois os cristais em tamanhos nanométricos embebidos na matriz amorfa remanescente podem segurar ou retardar o amolecimento por

deformação, o que restringe a atividade das bandas de cisalhamento, induzindo a formação de pontes entre as bandas e movimento de linhas de discordâncias nos cristais, resultando num maior trabalho mecânico até a fratura e, portanto, maior resistência mecânica e também ductilidade; essas ligas são denominadas de LIGAS NANOCRISTALINAS. Por exemplo, nas ligas de Al com estrutura amorfa cristalizada parcialmente, contendo uma dispersão de cristais nanométricos (com fração volumétrica de 10 a 30%), os valores de resistência mecânica são da ordem de 30% superiores aos das ligas totalmente amorfas e 150% superiores aos das ligas convencionais de alta resistência [1,2]. As LIGAS VÍTREAS, quando aquecidas no intervalo  $\Delta T_x$ , se comportam como líquido viscoso, com a viscosidade de cerca de  $10^7$  Poise nesse estado super-resfriado. Esse comportamento viscoso confere à liga capacidade de conformação no estado viscoso, isto é, conformação *net-shape* e moldagem por injeção [3]. Essa última característica é a causa para a euforia associada às ligas amorfas de grande volume. Isso implica que as ligas podem ser conformadas por processos *near-net-shape* permitindo a fabricação de formas complexas e intrincadas (por exemplo, engrenagens com dimensões de 1mm de diâmetro e 700 $\mu$ m de espessura) através de moldagem por injeção com a manutenção da estrutura amorfa [4]. Essa característica também abre possibilidades de consolidação de fitas ou pós atomizados amorfos em tarugos por extrusão a quente; por exemplo, pós atomizados amorfos da liga Al-Ni-Y-Co foram consolidados por extrusão a quente, produzindo pequenos cilindros de dimensões milimétricas com estrutura totalmente amorfa que apresentou limite de escoamento de 1,4 GPa [5].

Por outro lado, as duas correntes atuais de pesquisa para o desenvolvimento das ligas metálicas vítreas são: determinar os sistemas e as composições que apresentem alta Tendência à Formação de Estrutura Amorfa (TFA), sendo também importante a previsão do tipo de cristalização (ligas vítreas ou ligas amorfas); e desenvolver novos processos ou otimizar os já existentes que permitam a obtenção de materiais amorfos em dimensões que possam ser úteis do ponto de vista da engenharia. Por exemplo, os MAGV à base de Zr exibem excelentes propriedades mecânicas e vêm sendo usados

em aplicações estruturais em equipamentos esportivos. Os materiais amorfos também vêm sendo usados em cases de celulares, relógios, pen-drives etc. Nas últimas duas décadas, muitas ligas MAGV têm sido descobertas e, por meio de extensivos experimentos, alguns critérios empíricos foram propostos a fim de avaliar novas composições. No entanto, embora esses critérios forneçam boa concordância com grande parte dos sistemas, não são universais. De maneira geral, eles são conhecidos como regras empíricas de Inoue [6] e são enunciados como: 1) grande diferença no tamanho atômico dos principais componentes de liga; 2) grandes entalpias de mistura negativas no líquido; e 3) sistemas multicomponentes com mais de três componentes.

Embora se tenham desenvolvido ligas com alta TFA como, por exemplo,  $(\text{Zr}_3\text{Ti})_{55}\text{Be}_{22.5}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}$  com alguns centímetros de espessura [7] e  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}\text{Ni}_{10}$  com até 72 mm de espessura [8], devido ao seu elevado custo as pesquisas atuais estão voltadas às ligas baseadas em metais mais tradicionais como Fe, Co, Ti, Ni e Cu.

No contexto acima apresentado, a presente tese teve como objetivo principal buscar novas composições de ligas que apresentem alta TFA em sistemas baseados em elementos metálicos tradicionais e acessíveis, tais quais Ni e Cu, pela avaliação dos critérios empíricos e modelos teóricos já estabelecidos.

## 2 Revisão da Literatura

### 2.1 Conceitos Básicos dos Materiais Amorfos

Normalmente, quando um metal líquido é resfriado a certa temperatura — abaixo da temperatura de fusão ( $T_m$ ), para o caso de metais puros, ou abaixo da temperatura *liquidus* ( $T_l$ ), para o caso de ligas—, ocorre o processo de nucleação e crescimento e o metal solidifica apresentando estrutura cristalina. Entretanto, caso a taxa de resfriamento seja suficientemente alta para impedir que os átomos do metal formem núcleos ou que os núcleos formados cresçam, e uma vez ultrapassada a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , o metal solidifica apresentando estrutura desordenada, similar à do estado líquido, porém com reduzida mobilidade por estar na temperatura ambiente.

A cristalização é uma transição de fase de primeira ordem e exibe uma mudança brusca na curva representativa de alguma das propriedades físicas extensivas como volume  $V$ , entalpia,  $H$ , e entropia  $S$ . Em contraste, o estado de líquido super-resfriado é caracterizado por uma mudança contínua destas variáveis termodinâmicas, desde o estado líquido até o estado sólido, como é observado na representação esquemática da solidificação com estrutura amorfa, fenômeno também chamado de vitrificação, na **Figura 2.1**

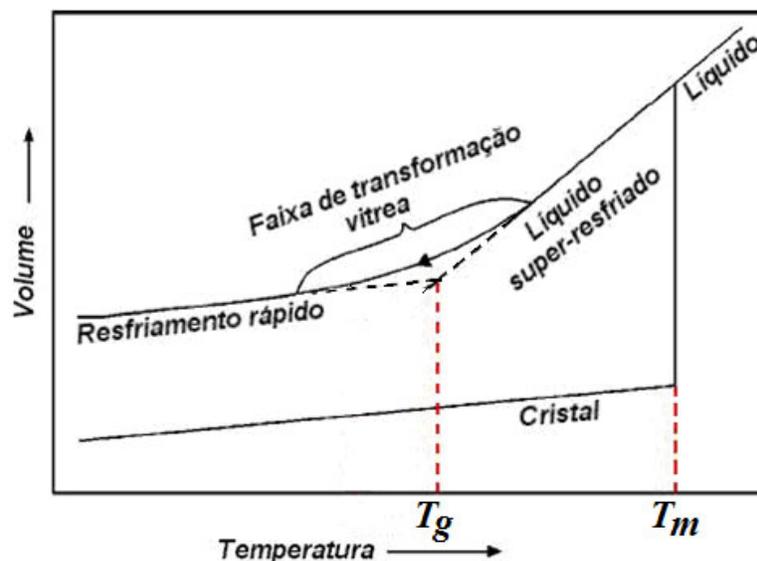


Figura 2.1 Variação de volume em função da temperatura no resfriamento.

Valores das temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , são determinados experimentalmente durante o aquecimento do metal com estrutura amorfa. Ela ocorre em uma faixa de temperatura e depende do histórico térmico do sistema durante a medida. Os valores de  $T_g$  são diretamente proporcionais à taxa de aquecimento, ou seja, quanto menor a taxa de aquecimento, menor é o valor da temperatura de transição. Esta proporcionalidade é um indicativo de que a transição vítrea é dominada por fatores cinéticos e dinâmicos [9].

Num metal com estrutura amorfa, certas características térmicas são importantes: a temperatura de transição vítrea reduzida [10, 11],  $T_{rg}$ , definida como a razão entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão ( $T_g/T_m$ ); a região do líquido super-resfriado [12],  $\Delta T_x$ , definida como a diferença entre a temperatura de cristalização ( $T_x$ ); e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), ou seja,  $\Delta T_x = T_x - T_g$ ,  $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$  [13]. Essas temperaturas são determinadas, na maioria dos casos, mediante medidas de análise térmica por calorimetria diferencial exploratória. Na presente tese, usaremos a abreviatura “DSC”, que vem do inglês *differential scanning calorimetry* e é amplamente utilizada na literatura nacional. Na Figura 2.2, é apresentado um termograma típico da análise por DSC de MAGV a base de Pd.

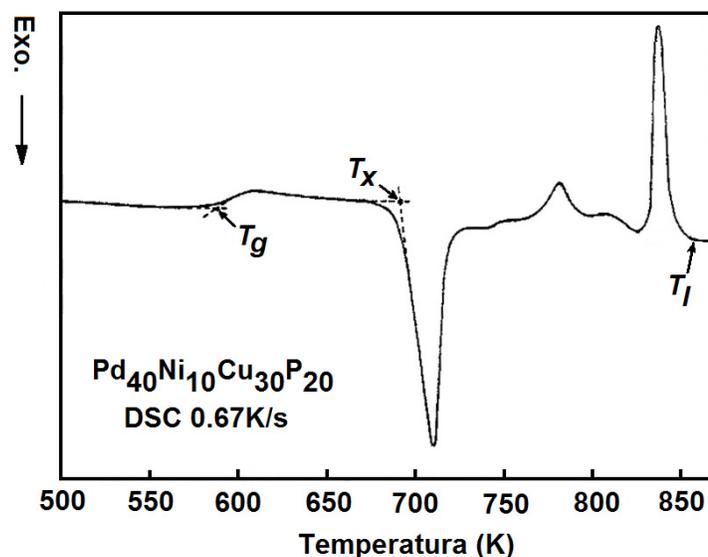


Figura 2.2 Termograma da liga vítrea de grande volume Pd-Ni-Cu-P [8]

É importante destacar que, durante muitos anos e, ainda hoje, as características de  $T_{rg}$  e  $\Delta T_x$  têm sido consideradas indicadores da TFA. Essas características, obtidas da cristalização pelo aquecimento do metal amorfo, embora apresentem discrepância em alguns casos, de maneira geral fornecem informação útil para efeitos de formulação de novos sistemas de ligas. Por outro lado, existe um parâmetro muito importante que mede a TFA, relacionado diretamente à vitrificação do líquido e conhecido como taxa de resfriamento crítica  $R_c$ , que é a mínima taxa de resfriamento necessária para levar o metal líquido à amorfização completa. Quanto menor é  $R_c$ , maior a TFA de uma liga; porém, esse parâmetro é difícil de ser medido experimentalmente para taxas maiores que  $10^\circ\text{C/s}$  e, teoricamente, se fazem algumas estimativas tendo em conta a questão cinética envolvida na transformação de fase do sistema, como será visto mais adiante.

A Figura 2.3 apresenta, de maneira resumida, a correlação das características térmicas de ligas com a TFA.

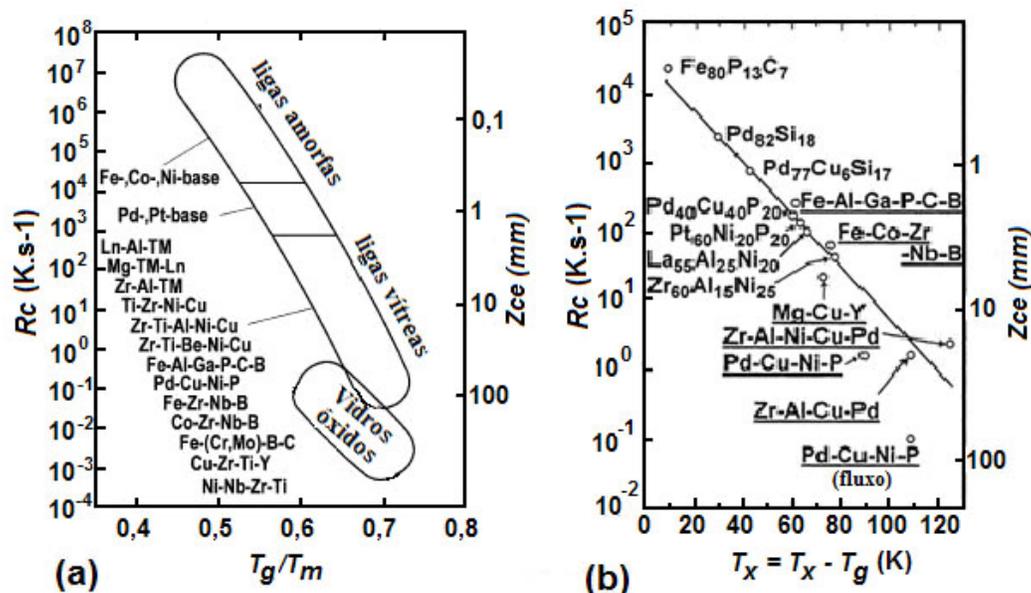


Figura 2.3 Correlações entre características térmicas das ligas e a Tendência de Formação de Estrutura Amorfa, TFA [14]

## 2.2 Ligas Amorphas de Grande Volume, MAGV, e Tendência Para Formação de Estrutura Amorfa, (TFA)

As MAGV são ligas que apresentam alta TFA, ou seja, formam estrutura amorfa sob taxas de resfriamento inferiores a  $10^2\text{K/s}$ , que permitem a produção de amostras espessas, com dimensões na escala de milímetros ou mesmo centímetros, com estrutura totalmente amorfa, simplesmente pelo vazamento do metal fundido em coquilha de cobre (veja Figura 2.3).

A questão por que certos sistemas metálicos formam estrutura amorfa com maior facilidade, isto é apresentam maiores TFAs que outros, é de considerável importância científica e tecnológica. Isso permanece como um dos maiores desafios na ciência e engenharia de materiais e, embora algumas regras empíricas tenham sido formuladas e se mostrem razoavelmente satisfatórias em explicar a TFA em certos casos, não há uma regra geral que possa ser universalmente usada para prever a TFA. Tal questão vem sendo abordada sob diferentes enfoques: termodinâmico, cinético e estrutural.

### 2.2.1 Enfoque Termodinâmico

Sob o enfoque termodinâmico, uma alta TFA está relacionada à pequena força motriz para cristalização do líquido super-resfriado. A energia livre que uma flutuação térmica local deve vencer a fim de formar um núcleo estável num metal puro [15] é dada por:

$$\Delta G^* = \sigma \cdot A - \frac{\Delta S_f \Delta T \cdot V}{N_o V_a} \quad (2.1)$$

em que:  $\sigma$  é a energia interfacial;  $A$ , área da interface;  $\Delta S_f$ , entropia de fusão;  $\Delta T$ , o super-resfriamento;  $V$ , o volume e  $N_o$  o número de Avogadro. O primeiro termo na Equação (2.1) é associado à criação da interface líquido-cristal fornecendo energia interfacial positiva que se opõe à nucleação, e tem sido mostrado que tal contribuição energética é relativamente pequena [16]; o segundo termo é associado à diferença de energia livre entre o líquido super-resfriado e o cristal, a qual provê força motriz para a nucleação do cristal, afetando fortemente a cinética da nucleação. A energia de ativação para formar

um núcleo estável esférico, a partir do líquido, segundo a teoria de nucleação homogênea é dada por [17]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\Delta g_{l-s})^2} \quad (2.2)$$

em que  $\Delta g_{l-s}$  é a mudança de energia entre o líquido super-resfriado e o cristal.

Em função da variação do calor específico diferentes, expressões para  $\Delta g_{l-s}$  têm sido propostas [18-20]; nesta revisão será considerada a expressão proposta por Loffler [21]

$$\Delta g_{l-s} = \alpha(T) \cdot \Delta S_f (T_l - T) \quad (2.3)$$

em que  $\alpha(T)$  é um fator de correção, que diminui lentamente desde 1 em  $T_l$  para 0,7 em  $T_g$ , e  $\Delta S_f$  é a entropia de fusão.

De maneira experimental,  $\Delta g_{l-s}$  pode ser determinada a partir de dados de análise térmica, integrando a diferença da capacidade térmica específica  $\Delta C_p^{l-s}(T)$  de acordo a seguinte expressão:

$$\Delta g_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T_e - \int_T^{T_e} \left\{ \Delta C_p^{l-s}(T) - \frac{\Delta C_p^{l-s}(T)}{T} \right\} dT \quad (2.4)$$

Um baixo valor de  $\Delta g_{l-s}$  pode ser devido a uma pequena entalpia de fusão e uma grande entropia de fusão. Grandes valores de entropia são esperados em sistemas multicomponentes já que  $\Delta S_f$  é proporcional ao número de estados microscópicos [16], que se relacionam estreitamente ao grau de aleatoriedade no estado líquido.

Recentemente, Senkov et al. [22] propuseram um modelo baseado na comparação das energias livres dos estados de líquido super-resfriado e cristalino. Assumindo a existência do cristal perfeito com  $\Delta G = 0$  e, dado que a formação de fase amorfa e a solução sólida supersaturada são processos competitivos durante a solidificação rápida, a amorfização só seria possível quando a fase amorfa fosse mais estável que a solução sólida supersaturada, isto é, quando  $\Delta G_l < \Delta G_c$ . Neste estudo, os autores também mostraram a

importância dos parâmetros elásticos dos principais elementos de liga, destacando-se como bons elementos base aqueles que mostraram raio atômico grande com elevado módulo de cisalhamento ( $\mu$ ), e como possíveis solutos aqueles elementos com maior módulo volumétrico ( $B$ ). É importante destacar neste ponto que o modelo dá suporte direto à regra da razão de tamanho atômico; entretanto não dá suporte nenhum à regra de sistemas multicomponentes, sendo estas duas das famosas regras empíricas seguidas por muito tempo na pesquisa de MAGV.

Por outro lado, segundo alguns pesquisadores, dado que a diferença de energia livre entre os estados cristalino e vítreo é pequena, considerando-se que a diferença em entropia é relativamente pequena [23], para efeitos práticos eles ponderaram que se pode considerar a entalpia equivalente à energia livre. Partindo desta premissa e considerando que amorfização seja devida à competição de fases durante o processo de solidificação rápida, Dong et al. [24] propuseram recentemente, em 2006, um novo parâmetro para determinar a TFA em sistemas binários mediante a relação:

$$\gamma^* = \frac{\Delta H^{amf}}{\Delta H^{amf} - \Delta H^{int}} \quad (2.5)$$

em que  $\Delta H^{amf}$  e  $\Delta H^{int}$  são as entalpias de formação de fase amorfa e os compostos intermetálicos respectivamente, sendo  $\Delta H^{cris} = \Delta H^{amf} - \Delta H^{int}$  a entalpia de cristalização. As entalpias  $\Delta H^{amf}$  e  $\Delta H^{int}$ , segundo essa proposta, seriam determinadas de acordo com o modelo de Miedema [25]. É importante destacar que esta aproximação termodinâmica para relacionar a TFA com a composição química tem dado ótimos resultados nos sistemas binários Ni-Nb [24], Cu-Zr [26] e Cu-Hf [27] identificando as melhores composições formadoras de MAGV.

Entretanto, a proposta de Dong et al. [24, 26, 27], nas três publicações, se limita a sistemas binários, embora seja sabido que os melhores sistemas para formar MAGV são multicomponentes, sendo no mínimo sistemas ternários (como poderá ser observado na Tabela 2.1 do subcapítulo 2.5 seguinte). Isso motivou a expansão desse critério para sistemas ternários na presente tese. Assim, os detalhes dessa proposição de Dong et al. [24] estão apresentados no

Cap.3 juntamente com a extensão para sistemas ternários, que é uma das contribuições desta tese.

### 2.2.2 Enfoque Cinético

Uma das diversas formas de avaliar a TFA é a taxa crítica de resfriamento,  $R_c$ , necessária para solidificar um metal líquido com estrutura amorfa através da supressão do processo de cristalização.

De maneira complementar à pequena força motriz termodinâmica, a formação da estrutura amorfa é favorecida por fatores cinéticos que influenciam, de forma negativa, a nucleação e o crescimento de fases cristalinas durante o processamento das ligas. A fim de entender as limitações cinéticas, é necessário conhecer a frequência de nucleação,  $I_v(T)$ , que se define pelo número de núcleos formados por segundo e por  $\text{cm}^3$  e a taxa de crescimento de cristais  $U(T)$  para estabelecer diagramas de transformação tempo temperatura (TTT) e, a partir destes, obter diagramas de resfriamento contínuo (DRC) para, deste modo, determinar a  $R_c$  requerida para a formação de vidros.

Partindo da base da teoria clássica de nucleação homogênea, Uhlman [28] apresentou uma expressão que depende de um termo termodinâmico e um termo cinético. O primeiro termo está relacionado à probabilidade de uma flutuação superar a barreira de nucleação, e o segundo termo depende do movimento dos átomos através de uma interface líquido-cristal. Tal expressão é dada por:

$$I_v = \frac{A_v}{\eta(T)} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

onde  $A_v$  é uma constante da ordem de  $10^{32}$  Pa.s/ $\text{m}^3\text{s}$ ,  $k_B$  a constante de Boltzmann, e  $\eta(T)$  a viscosidade que é o parâmetro cinético que influencia a formação de vidros e se relaciona com a difusão atômica mediante a equação de Stokes – Einstein:

$$D = \frac{k_B \Delta T}{3\pi l \eta(T)} \quad (2.7)$$

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

$$\eta(T) = \eta_o \exp\left(\frac{D^* T_v}{T - T_v}\right) \quad (2.8)$$

em que  $D^*$  é o parâmetro de “fragilidade”,  $T_v$  é a temperatura de VFT,  $\eta_o$  é uma constante inversamente proporcional ao volume molar do líquido.

O parâmetro de fragilidade descreve o grau com o qual a viscosidade de um líquido super-resfriado se desvia do comportamento tipo Arrhenius<sup>1</sup>, como se observa na Figura 2.4.

Líquidos são referidos comumente como “frágeis” quando  $D^* < 10$ , e “fortes” quando  $D^* \geq 20$ . Líquidos fortes têm uma alta viscosidade em equilíbrio e mostram maior dependência da temperatura tipo Arrhenius, sendo este o caso dos líquidos formadores de estruturas metálicas vítreas volumosas [29].

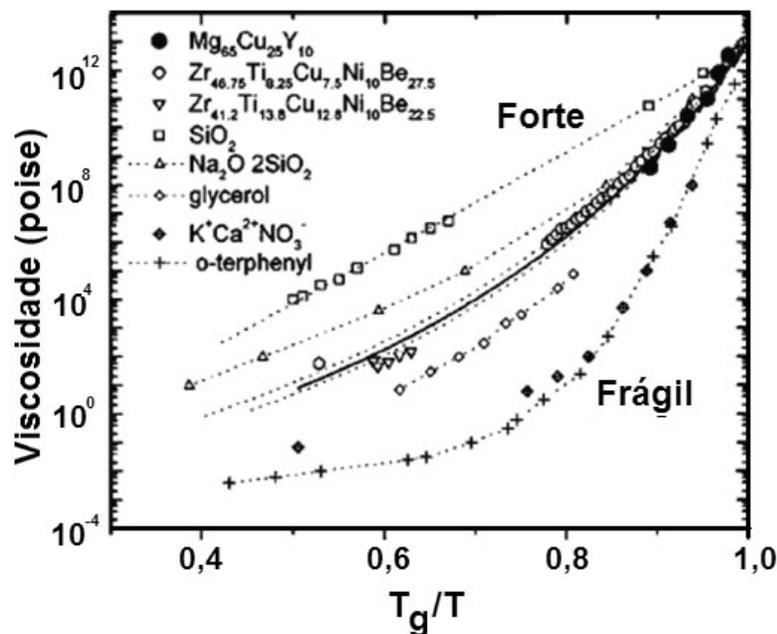


Figura 2.4 Viscosidade em função de temperatura. [29]

<sup>1</sup> Este comportamento é dado pelo desvio da relação  $D = D_o \cdot \exp(H/kT)$

Para avaliar a frequência de nucleação (2.6), consideram-se as expressões (2.3), (2.7) e (2.8), assim como a relação:

$$\sigma = \frac{\alpha \cdot \Delta H_m^f}{(N_A \cdot V^2)^{1/3}} \quad (2.9)$$

Realizando-se cálculos algébricos e usando-se as abreviações  $T_r = T/T_l$ ,  $T_{rv} = T_v/T_l$  (temperatura de VFT reduzida) e  $A = 16\pi\sigma^3 / (3k_B\alpha^2\Delta S_f^2)$ , a taxa de nucleação homogênea é dada por:

$$I_v = \frac{A_v}{\eta_o} \exp\left(-\frac{D^*T_{rv}}{T_r - T_{rv}}\right) \exp\left(-\frac{A}{T_r(1-T_r)^2}\right) \quad (2.10)$$

O primeiro termo exponencial diminui rapidamente com o super-resfriamento na seqüência  $T_{rv} < T_r < 1$ , e o segundo termo aumenta rapidamente na mesma ordem. Desta forma, a máxima taxa de nucleação ocorre em super-resfriamentos intermediários.

Na expressão (2.10), observa-se que a taxa de nucleação diminui rapidamente para maiores valores de  $T_{rv}$ . Turnbull [10] considerando, em sua análise cinética,  $T_v$  igual a  $T_g$ , encontrou que a nucleação homogênea era suprimida para valores de  $T_{rg} > 2/3$ ; no entanto, evidências experimentais mais recentes [30] mostraram que a  $T_v$  é substancialmente menor, sendo, em alguns dos casos, 60% de  $T_g$ .

De maneira análoga à taxa de nucleação, a taxa de crescimento envolve o produto de um fator cinético e um termodinâmico. A expressão considerada por Uhlman [31] é dada por:

$$U(T) = f \frac{D}{l} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{V \Delta g(T)}{k_B T}\right) \right] \quad (2.11)$$

onde  $V$  é o volume atômico e  $f$  é a fração de sítios na interface líquido – cristal, onde os átomos são preferencialmente aderidos ou removidos.

Conhecendo-se as taxas de nucleação e crescimento, a fração de material cristalizada,  $x$ , pode ser determinada em função do tempo e da temperatura usando-se a relação de Johnson-Mehl-Avrami [32].

$$x = \frac{\pi}{3} I U^3 t^4 \quad (2.12)$$

em que  $I$  e  $U$  são as taxas de nucleação e crescimento, respectivamente. A expressão permite obter curvas de transformação tempo temperatura (TTT) para valores de  $x \ll 1$ . A partir dessas curvas, é possível calcular diretamente a temperatura de nucleação ( $T_n$ ) e o tempo correspondente ( $t_n$ ), assim como a taxa de resfriamento crítica, que é um parâmetro muito importante neste estudo.

A Figura 2.5 mostra uma representação esquemática das curvas TTT e das curvas representativas da taxa de resfriamento. Observa-se a alta estabilidade térmica dos MAGV quando comparados aos amorfos convencionais.

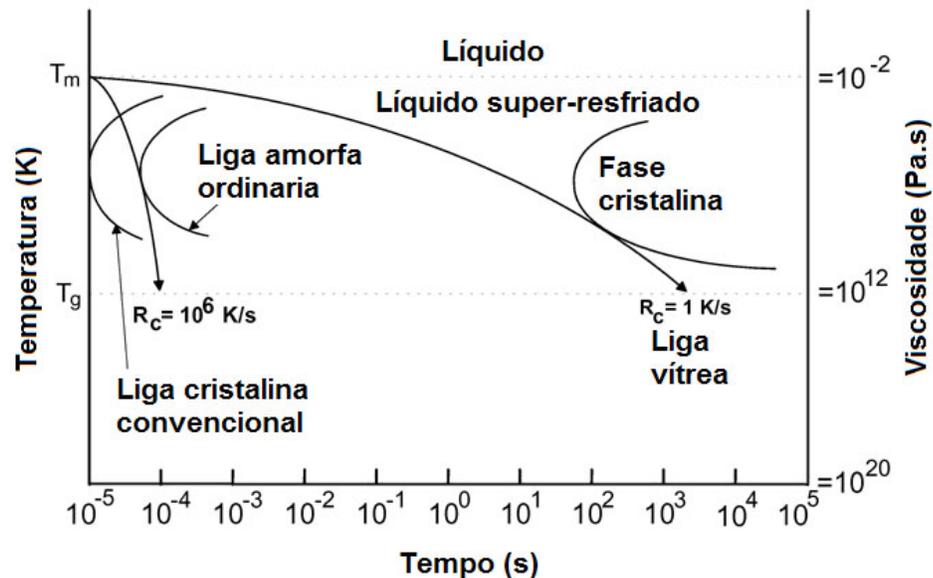


Figura 2.5 Diagrama esquemático mostrando a alta estabilidade térmica dos MAGV quando comparados aos amorfos convencionais [17].

### 2.2.3 Enfoque Estrutural

O problema de determinar a estrutura de um cristal consiste basicamente em identificar as coordenadas de todos os átomos em uma célula unitária e

com isto descrever, com certa precisão, as diferentes propriedades. Para um metal amorfo, no entanto, a estrutura pode somente ser descrita em uma base estatística; não há célula unitária e os ambientes são diferentes para átomos quimicamente idênticos [33]. A maior parte da análise da estrutura dos vidros tem sido baseada na função de distribuição radial (FDR), a mesma que pode ser determinada a partir de experimentos de espalhamento. As FDR fornecem uma medida da probabilidade de encontrar um átomo centrado em uma distância  $r$  de um átomo central referencial; elas são freqüentemente dadas em uma forma reduzida como:

$$g(r) = 4\pi r (\rho(r) - \rho_o) \quad (2.13)$$

em que  $\rho(r)$  é o número de átomos por unidade de volume em uma distância  $r$ ,  $\rho_o$  é o número de átomos por unidade de volume na amostra toda.

A determinação de estruturas amorfas está baseada na comparação de medidas experimentais de FDR com aquelas calculadas a partir de modelos estruturais teóricos. O primeiro modelo a descrever estruturas vítreas metálicas data de 1970 e foi baseado em domínios cristalinos, também conhecidos por cristalitos. Este modelo sugere que o sólido amorfo é simplesmente um sólido policristalino no qual o tamanho de grão é muito pequeno [34]. Sua principal limitação é que não concorda com as medidas experimentais das FDR. Em anos mais recentes, diferentes modelos têm sido propostos; na maioria dos casos, se baseiam em dois modelos: empacotamento aleatório de esferas rígidas e modelos de empacotamento de *clusters*.

O modelo empírico de Bernal [35] supõe esferas rígidas, todas com o mesmo diâmetro e a estrutura composta por diferentes tipos de poliedros como representados esquematicamente na Figura 2.6. O modelo consegue aceitável concordância com os dados experimentais de FDR, e o empacotamento é reproduzível estatisticamente. Contudo, o modelo é limitado por dois fatores importantes: as esferas são infinitamente rígidas e incluem um só tipo de átomo; e se tem dado certo reconhecimento, pela comunidade científica [6,36], que uma diferença no raio atômico dos componentes principais da liga de aproximadamente 10% pode melhorar a tendência na formação de vidros, frustrando a formação de fases cristalinas.

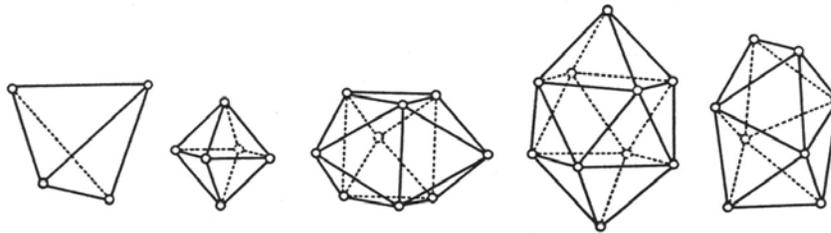


Figura 2.6 Estruturas poliedrais de Bernal [33].

No contexto de átomos diferentes, uma importante aproximação para ligas binárias foi abordada por Boudreaux e Gregor [37] e, posteriormente, por Egami e Waseda [36, 38, 39]. O modelo de Egami-Waseda parte da análise da deformação microscópica local induzida pela incorporação de um átomo de soluto de diferente tamanho daquele da matriz. Segundo esse modelo, a amorfização ocorre quando a deformação atômica local gerada pela diferença dos raios atômicos alcança um nível crítico, conduzindo para uma instabilidade topológica da rede cristalina, mudando (incremento ou decremento) o número de coordenação. Esta transformação topológica pode aumentar a densidade do material e relaxar as tensões internas significativamente; desta forma, antes de se alcançar um nível crítico de soluto, a formação de vidro é favorecida. Egami e Waseda correlacionaram a mínima concentração de soluto para a formação de vidros com a diferença do tamanho entre os átomos da matriz e do soluto em ligas binárias

$$C_{\min} = \frac{0.1}{|(r_B/r_A)^3 - 1|} \quad (2.14)$$

em que  $C_{\min}$  é a mínima concentração de soluto  $B$  em um solvente  $A$ , e  $r_A$  e  $r_B$  são os raios atômicos da matriz e do soluto, respectivamente. A expressão (2.14) mostra que a concentração crítica de soluto, para a formação de vidros, diminui com o aumento da diferença entre raios atômicos.

O modelo de Egami e Waseda, embora funcione de maneira adequada para sistemas binários e alguns sistemas multicomponentes formadores de vidros metálicos ordinários, não se ajusta aos MAGV, o que pode ser devido à limitação do modelo, que só considera a instabilidade topológica da rede

cristalina como sendo derivada da inserção de átomos de soluto de forma substitucional e desconsidera a inserção intersticial destes átomos.

Uma variação do modelo de Egami e Waseda, que considera a deformação da rede cristalina do solvente devido a elementos de soluto que ocupam sítios intersticiais, foi formulada por Miracle e Senkov [40]. Os autores, de maneira análoga a Egami e Waseda, determinaram também uma expressão da mínima concentração de soluto para desestabilizar a rede cristalina de uma liga binária, que é dada por:

$$C_{\min} = \frac{\chi}{\left[ X_s(1-\chi)(R^3-1) + X_i(R^3-\eta^3) \right]} \quad (2.15)$$

em que  $\chi = \varepsilon_{cr}/\delta\zeta$ , com  $\varepsilon_{cr} = 0,054$ ,  $\delta = (1+4\mu_A/3K_A)/(1+4\mu_B/3K_B)$  com  $\mu$  e  $K$  sendo os módulos de cisalhamento e volumétrico respectivamente;  $\zeta$  é o coeficiente de compactação da rede cristalina. Por exemplo, para uma estrutura CFC,  $\zeta = 0,74$ . Pela equação (2.15) observa-se que, com um aumento na diferença do tamanho atômico entre os átomos do solvente e soluto, a concentração crítica diminui na faixa de  $r_B > 0,82r_A$ ; no entanto, aumenta quando  $r_B < 0,8r_A$ .

Outro modelo, para avaliar as concentrações de soluto em ligas multicomponentes, foi formulado por Yan et al. [41] levando em conta que a estrutura icosaedral tem a menor energia livre de todas as estruturas do tipo clusters. Yan e co-autores partem da premissa de que, num sistema monoatômico, a fração de empacotamento de um politipo<sup>2</sup> sem defeitos é 0,737, e de 0,624 para uma estrutura amorfa perfeita [42]. Fazendo uma relação dessas frações volumétricas, eles encontraram que uma fração de 0,181 corresponde à ótima concentração de defeitos no sistema amorfo monoatômico. Esse valor denominado  $\lambda_n$  corresponde ao incremento da fração de volume livre com respeito ao volume atômico da matriz, quando átomos de soluto substituem átomos da matriz, de acordo com o modelo de clusters. Os

<sup>2</sup> Politipo refere-se a uma estrutura poliedral composta por 120 átomos criando 600 buracos tetraedrais.

autores definem deste modo, o critério  $\lambda_n$  para avaliar a concentração dos  $n$  componentes da liga da seguinte maneira:

$$\lambda_n = \sum_{B=1}^{n-1} \left| \frac{\Delta V_{AB}}{V_A} \right| \cdot C_B = \sum_{B=1}^{n-1} \left| \left( \frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \right| \cdot C_B \quad (2.16)$$

em que  $r_B$  e  $r_A$  são os raios atômicos dos elementos soluto e solvente, respectivamente, e  $C_B$  é a concentração do soluto. Considerando uma expressão análoga à (2.16), mas com o valor de  $\lambda = 0,1$ , Sá Lisboa et al. [43] explicam o tipo de cristalização de um grande número de ligas à base de Al; e tendo em vista que este critério é amplamente usado nesta tese, sua abordagem em maior detalhe junto à extensão para sistemas intermetálicos elaborada por Kiminami et al. [44] serão apresentados no seguinte item deste capítulo.

Modelos baseados em estruturas de *clusters* estão sendo priorizados nestes últimos anos, ocupando uma posição de destaque na procura de novos materiais amorfos. Recentemente, um modelo estrutural para vidros metálicos foi proposto por Miracle [45,46] e, diferentemente dos demais modelos de clusters, está baseado num novo esquema de empacotamento de esferas: o empacotamento aleatório de clusters seguindo uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. Segundo o modelo, os *clusters* atômicos são formados sempre tendo como unidade central um átomo do soluto. Por outro lado, em analogia às estruturas cristalinas CFC e HCP, o modelo considera que as estruturas CFC e HCP de empacotamento de clusters são as favorecidas por preencherem o espaço de forma mais eficiente e serem mais estáveis. Estas duas características levariam as estruturas CFC/HCP a terem sempre o maior empacotamento possível e, dado que não há uma ordem de orientação dos clusters, os átomos do solvente ocupam sempre posições aleatórias na estrutura; isso explica também a alta densidade de empacotamento que mostram as estruturas amorfas.

Uma característica fundamental neste modelo é que as ligas podem ter somente quatro constituintes atômicos, denominados como *A* (soluto primário), *B* (ocupa sítios intersticiais octaedrais) e *C* (ocupa sítios intersticiais tetraedrais), além do solvente  $\Omega$ . A relação de tamanho atômico soluto-solvente

( $R=r_i/r_\Omega$ ,  $i= A, B$  ou  $C$ ) é dada para o caso do soluto  $A$ , não especificando relação fixa para os solutos  $B$  e  $C$ ; no entanto, tal relação pode variar na faixa de 0,6 – 1,4 e números de coordenação,  $N$ , no intervalo de 8 – 19. Diversos estudos teóricos baseados em modelos de esferas rígidas têm mostrado que existem algumas relações atômicas privilegiadas como: 0,52; 0,62; 0,71; 0,80; 0,88; 0,90; 1,18; 1,25 [22] para formar estruturas de *clusters*.

Embora o modelo não considere ordenamento de soluto a longo alcance, considera uma célula unitária de clusters posicionados regularmente com ordem de curto e médio alcance. Isso permite o uso de termos cristalográficos para descrever a estrutura atômica em função de um parâmetro  $\Delta_0$ , que é controlado pela direção que produz a maior densidade de empacotamento. Assim, tem-se:

$$d_{\langle 110 \rangle} = 4r_\Omega \sqrt{(R_A + 1)^2 - 4/3} \quad (2.17)$$

$$d_{\langle 100 \rangle} = 2r_\Omega \left[ \sqrt{(R_A + 1)^2 - 4/3} + \sqrt{(R_B + 1)^2 - 4/3} \right] \quad (2.18)$$

$$d_{\langle 111 \rangle} = 2r_\Omega \sqrt{(R_A + 1)^2 - 4/3} + \sqrt{(R_B + 1)^2 - 4/3} + 2\sqrt{(R_C + 1)^2 - 4/3} \quad (2.19)$$

A direção  $\langle 110 \rangle$  abrange somente clusters  $\alpha$  adjacentes, tendo arranjos do tipo  $\alpha$ - $\Omega$ - $\alpha$ ; a direção  $\langle 100 \rangle$  alterna clusters  $\alpha$  e  $\beta$ , formando estruturas do tipo  $A$ - $\Omega$ - $B$ - $\Omega$ - $A$  onde os clusters encontram-se compartilhando arestas e vértices. No caso da direção  $\langle 111 \rangle$ , clusters  $A$ ,  $B$  e  $C$  existem e, nesta configuração, clusters diferentes se encontram compartilhando faces formando estruturas do tipo  $A$ - $\Omega$ - $C$ - $\Omega$ - $B$ - $\Omega$ - $C$ - $\Omega$ - $A$ .

O parâmetro de rede da célula unitária para um empacotamento de clusters tipo CFC é determinado, em função dos comprimentos  $d$  dados pelas equações (2.17), (2.18) e (2.19), mediante as seguintes expressões:

$$\Delta_0 = \frac{d_{\langle 100 \rangle}}{\sqrt{2}} \quad (2.20)$$

$$\Delta_0 = \frac{d_{\langle 110 \rangle}}{\sqrt{2}} \quad (2.21)$$

$$\Delta_0 = \frac{d_{\langle 111 \rangle}}{\sqrt{3}} \quad (2.22)$$

Dos três valores determinados se toma aquele de maior valor para comparar com dados experimentais obtidos mediante funções de distribuição radial.

Os cálculos das composições, segundo os autores, são feitos da seguinte maneira: considere-se qualquer sistema onde  $N_A = 12$  e todos os sítios intersticiais são ocupados por solutos  $B$  e  $C$ ; isso significaria ter um *cluster*  $\langle 12-10-9 \rangle$  ou  $\langle 12-9-8 \rangle$ . Um arranjo CFC de *clusters*  $A$  prevê 1  $B$  e 2 sítios  $C$  por cada sítio  $A$ . Os 12 átomos  $\Omega$  num *cluster*  $A$  são compartilhados entre o soluto central  $A$  e os 12 vizinhos mais próximos *clusters*  $A$  na rede CFC, de modo que há 6 átomos de solvente  $\Omega$  por cada soluto  $\alpha$ . Há, deste modo, um total de 10 átomos por sítio  $A$ , e as concentrações atômicas são:  $C_\Omega = 60\%$ ,  $C_A = 10\%$ ,  $C_B = 10\%$  e  $C_C = 20\%$ . No entanto, mudanças apropriadas são feitas por defeitos, de modo que um sistema  $\langle 12-10 \rangle$  onde todos os sítios  $C$  são ocupados por átomos  $B$  terá as seguintes concentrações  $C_\Omega = 60\%$ ,  $C_A = 10\%$ ,  $C_B = 30\%$ . Finalmente, um sistema com lacunas terá um menor número total de átomos por sítio  $A$ , de maneira que um vidro binário  $\langle 12 \rangle$  em que todos os sítios  $C$  e  $B$  são lacunas terá um total de 7 átomos sítio  $A$  com concentrações de  $C_A = 14.3\%$  e  $85.7\%$  de solvente. O modelo consegue prever boa parte das composições formadoras de estrutura amorfa e também das composições das ligas que apresentam menor temperatura de fusão que qualquer dos elementos constituintes, isto é, as ligas eutéticas; entretanto, este critério de seleção de composições vítreas na opinião de Yavari [47] é mais prático na determinação de composições eutéticas e a aparente boa correlação com as composições amorfas é devida ao fato de que estas estão relativamente perto dos eutéticos.

Por outro lado, estudos realizados por Wang et al. [48] sobre a cristalização de ligas à base de Zr demonstrou a importância que desempenham os *clusters* icosaedrais como parte da formação dos “super-tetraedros”, estruturas estas formadas por 4 *clusters* icosaedrais. Estudos mais recentes de dinâmica molecular, mediante a técnica de Montecarlo reverso,

realizados por Sheng [49] nos sistemas binários baseados em Zr e Ni, com diferentes razões de tamanho atômico e concentrações de soluto mostraram que a ordem de curto alcance é consequência do arranjo atômico poliedral de 9 a 13 átomos aproximadamente e a forma poliedral dos clusters é controlada pelo razão do tamanho atômico efetivo entre os solutos e o solvente. Esse estudo também mostrou a fundamental importância dos *clusters* icosaedrais na estrutura amorfa.

### 2.3 O Critério de Instabilidade Topológica (critério $\lambda$ )

No item 2.2.3, foi apresentada uma curta revisão do enfoque estrutural e sua influência na TFA dos sistemas metálicos. Menção especial fora dada aos modelos de Instabilidade topológica de Egami-Waseda e Yan [36, 41]. Neste Item, será abordada com maior detalhe a aplicação que Sá Lisboa et al. [43] deram para o modelo de Egami e Waseda. A nova concepção feita apresentou forte repercussão na comunidade científica especialista da área de materiais metálicos vítreos.

Partindo da observação empírica e após uma cuidadosa análise do tipo de cristalização de um grande número de ligas de diversos sistemas à base de Al, especificamente no sistema Al-Ni-Y, com auxílio da expressão (2.16) modificada para valores de  $\lambda = 0,1$ , Sá Lisboa encontrou uma boa correlação da composição, através dos valores de  $\lambda$ , com o comportamento na cristalização. Uma surpreendente distribuição seletiva em torno da linha  $\lambda^{0,1}$ , como se observa na Figura 2.7, foi obtida de forma que ligas reportadas como tendo cristalização vítrea (cristalização cujo termograma de aquecimento da estrutura amorfa apresenta claramente a ocorrência da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , antes da temperatura de cristalização e a formação de fase primária, ou de fase primária e compostos intermetálicos, no primeiro estágio de cristalização) estão localizadas acima da linha ( $\lambda > 0.1$ ), enquanto que aquelas reportadas como tendo nanocristalização (cristalização cujo termograma de aquecimento da estrutura amorfa não apresenta a ocorrência da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e o produto de cristalização é, no

primeiro estágio, somente fase primária em dimensões nanométricas) estão localizadas abaixo da linha ( $\lambda < 0,1$ ). As ligas reportadas como tendo comportamento misto (nanovítreo), isto é, com cristalização de fase primária no primeiro estágio de cristalização e com apresentação de  $T_g$ , estão localizados em torno da linha com  $\lambda = 0,1$ . Essa distribuição seletiva foi observada para as mais de 42 diferentes ligas do sistema ternário Al-MT-TR envolvendo mais de 200 diferentes composições reportadas na literatura. Isso confirma a possibilidade de extensão do cálculo de  $\lambda$  (equação 2.16) para sistemas multicomponentes e também a validade da correlação entre  $\lambda$  e o comportamento na cristalização.

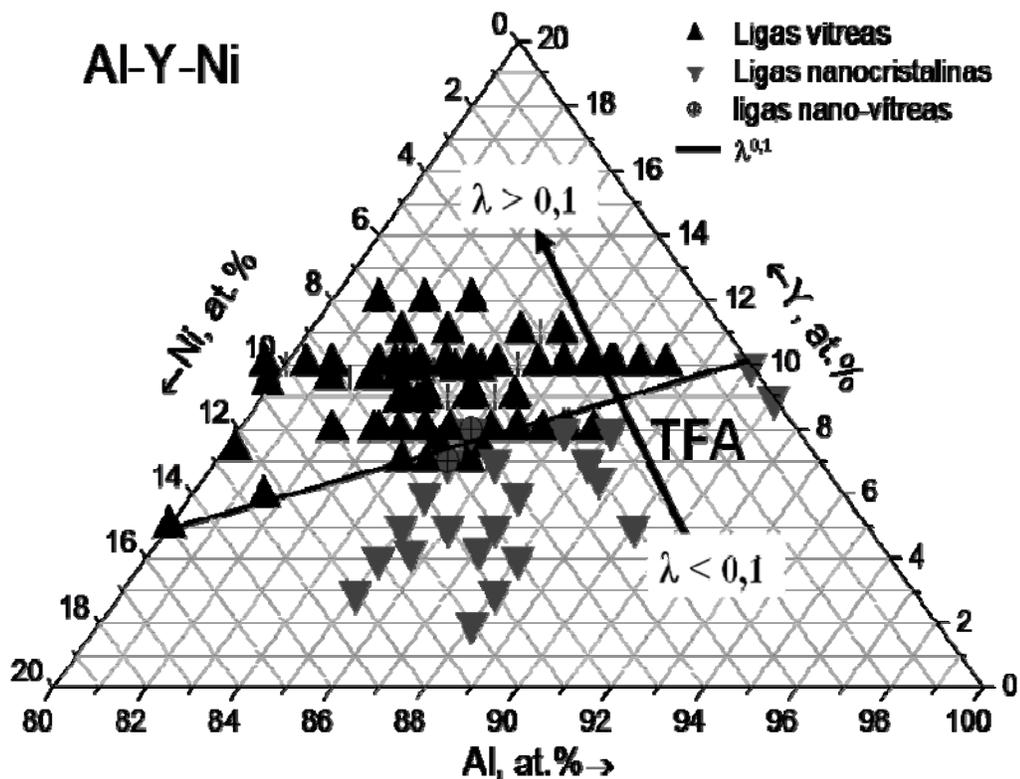


Figura 2.7 Sistema ternário Al-Y-Ni com a representação gráfica das ligas que permitiram uma nova aplicação do modelo de instabilidade topológica na predição do comportamento de cristalização. [43]

Posteriormente, uma observação cuidadosa dos dados levou à constatação de que as composições que mais facilmente formam estrutura amorfa, isto é, aquelas que exigem menores taxas de resfriamento para

suprimir a formação dos cristais são: i) para as composições próximas às soluções sólidas de todos os elementos envolvidos, os nano-vítreos, composições com  $\lambda \approx 0,1$ ; ii) para as composições na vizinhança dos compostos intermetálicos e longe da solução sólida, os vítreos, composições com  $\lambda > 0,1$ . Essa observação levou recentemente Kiminami et al. [44] a proporem uma extensão do modelo. Deste modo, além de ser utilizado para previsão do comportamento frente à cristalização por aquecimento, o modelo serviria como ferramenta para procura de composições que mais facilmente formariam estrutura amorfa. Nesse novo trabalho, foi proposto que as melhores composições para a formação de estrutura amorfa estariam nas regiões onde  $\lambda > 0,1$ , considerando todas as fases cristalinas estáveis possíveis de serem formadas; no caso específico de composições perto de soluções sólidas, a facilidade de formação da estrutura amorfa estaria nas ligas com  $\lambda = 0,1$ . Assim, os autores propõem que as composições com  $\lambda = 0,1$  sejam calculadas para todas as fases cristalinas possíveis utilizando a seguinte relação:

$$\lambda_n = \sum_{i=1}^{n-1} \left| \left( \frac{V_i}{V_o} \right) - 1 \right| \cdot C_i \quad (2.23)$$

em que  $V_i$  é o volume molar dos elementos solutos;  $V_o$ , o volume molar da fase matriz; e  $C_i$ , a fração molar da fase soluto.

O volume molar das fases intermetálicas,  $A_pB_qC_r\dots Z_m$ , pode ser determinado por duas vias: a) a partir da densidade e o peso molar de cada fase, obtidos de maneira geral a partir de dados dos JCPDF, e b) estimados mediante a expressão empírica:

$$V_o = \frac{400\pi N}{3\zeta} \sum n_i r_i^3 \quad (2.24)$$

em que  $N$  é o número de Avogadro,  $n_i$  é o índice do elemento  $i$  da fórmula química do composto,  $r_i$  é o raio atômico do mesmo elemento e  $\zeta$  o fator de empacotamento. Importante esclarecer que, de maneira geral, o  $\zeta$  das fases intermetálicas é maior que aqueles das fases monoatômicas superando 74% de empacotamento da estrutura cristalina cúbica de face centrada. Contudo, para fins de cálculo, pode-se considerar o  $\zeta$  das fases intermetálicas como 0,74, o que conduz a erros menores que 10% no valor de  $\lambda$ , os mesmos que,

de maneira geral, são observados em sistemas onde os elementos não-metálicos são introduzidos como elementos de liga. Para sistemas em que todos os elementos de liga são metálicos, o erro é menor que 3%. Todavia, os erros devidos ao fator de empacotamento conduzem à superestimativa das regiões com maior estabilidade topológica, o que, para os fins desta tese, é conveniente.

A aplicação do critério  $\lambda$  aos compostos intermetálicos determina regiões topologicamente instáveis, adequadas para formar estrutura amorfa, e outras onde o sistema é topologicamente estável e uma estrutura cristalina será sempre formada. A Figura 2.8 mostra, em cinza, as regiões com  $\lambda > 0,1$  para o sistema Cu-Zr-Al [44].

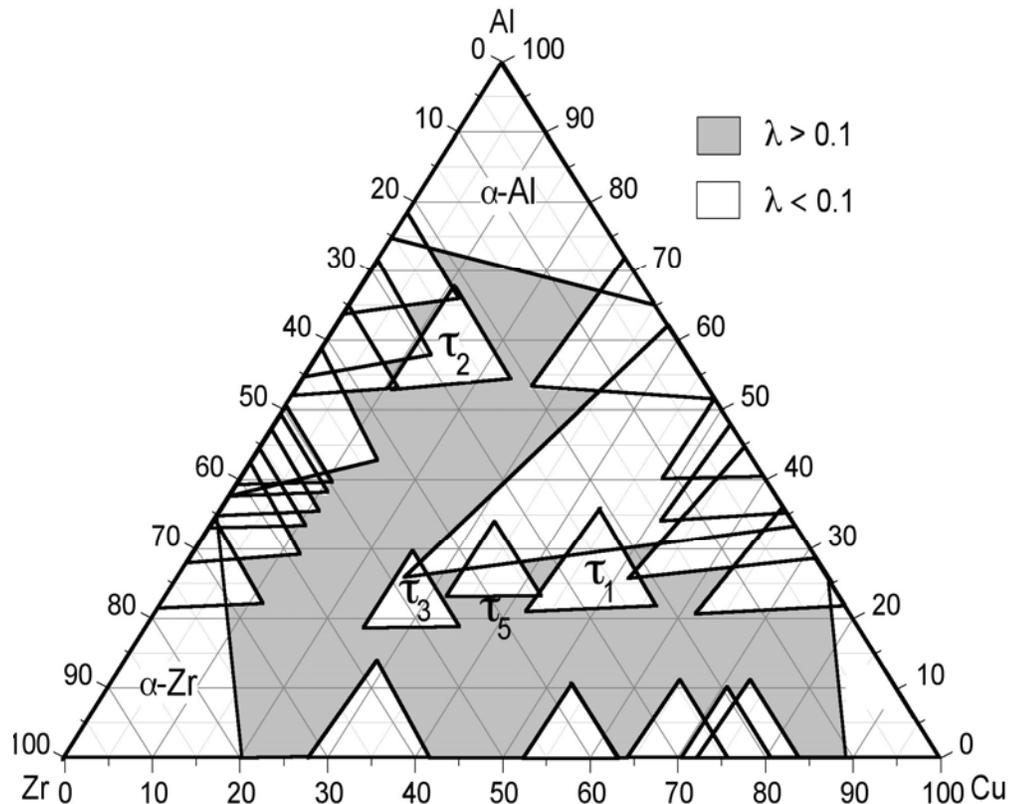


Figura 2.8 Sistema ternário Zr-Cu-Al mostrando as regiões com  $\lambda < 0.1$  para as fases cristalinas. A área em cinza com  $\lambda > 0.1$  sugere composições que satisfazem o critério de instabilidade topológica para formação de amorfos [44]

Considerando-se o tipo de cristalização das ligas, a expressão (2.23) prediz comportamento vítreo para todas as composições com  $\lambda > 0,1$ . Comportamento vítreo é associado às ligas com alta TFA, o que possibilitaria a formação de estrutura amorfa em amostras volumosas. Contudo, as regiões instáveis previstas pela expressão (2.23) ainda permanecem muito grandes, dificultando a seleção adequada das melhores composições para formar estrutura amorfa. Isso conduz à procura de novas ferramentas para poder limitar-se ainda mais as possíveis regiões formadoras de estrutura amorfa. Entretanto, o critério  $\lambda$  é uma boa ferramenta para se começar a procurar por novas composições formadoras de estrutura amorfa e foi usado como ponto de partida no desenvolvimento desta tese. Os resultados de sua aplicação serão apresentados mais adiante, no capítulo 4.

Uma questão muito importante a se considerar, no desenvolvimento de novos sistemas formadores de estrutura amorfa, é que grande parte dos sistemas são multicomponentes, sendo os sistemas ternários os mais simples. Porém, a maior parte dos modelos / critérios desenvolvidos foram elaborados para sistemas binários, e é necessário desenvolver-se extensões deles para aplicá-las em sistemas multicomponentes.

Por outro lado, é importante se ter em mente que, à medida que se aumenta a ordem do sistema, mais difícil é a tarefa de seleção de composições, reafirmando a necessidade do uso combinado de critérios para se poder inferir as melhores composições para formação de estrutura amorfa em amostras volumosas. Nesse sentido, é necessário se optar por um outro critério para ser aplicado em conjunto com o critério de instabilidade topológica. Nesta tese, é desenvolvida uma simples extensão para sistemas ternários da aproximação termodinâmica  $\gamma^*$ , proposta por Dong et al. [24], e que foi aplicada com sucesso em três sistemas binários como foi apontado no item 2.2.1. O desenvolvimento desta simples extensão é apresentado no capítulo seguinte.

## 2.4 Modelos Mais Usados no Desenvolvimento de MAGV

### 2.4.1 Entalpia de Mistura Negativa

Este modelo proposto por Turnbull [50] e Yavari [51] está relacionado às diferenças de eletronegatividade entre os principais elementos de liga. Uma relação empírica entre estes valores é dada pelo modelo de Miedema [25]. Para grandes valores negativos de  $\Delta H$ , menores são as temperaturas eutéticas em comparação com os valores esperados para uma solução ideal. Este comportamento causa um incremento em  $T_{rg}$ . Por outro lado, um valor de  $\Delta H$  de mistura altamente negativa produz um ordenamento atômico de curto alcance que resulta em um aumento na viscosidade [52, 53].

### 2.4.2 Diferenças nos Raios Atômicos

Muitas experiências têm mostrado que certas razões de tamanho atômico entre os principais elementos de liga favorecem a formação de vidros. Este é o caso se o raio atômico do elemento metálico base é 10 %, ou mais, superior aos dos outros elementos de liga. Nesses casos, só uma pequena tendência à formação de solução sólida existe [54]. Por outro lado, a maior diferença de raios atômicos causa valores negativos de entalpia ou, em casos extremos, somente pequenos valores positivos de entalpia no estado sólido, prevenindo a extensiva formação de solução sólida.

Termodinamicamente, esta leve tendência à formação de solução sólida favorece a formação de vidros. Por outro lado, a diferença de raios também retarda a cinética, limitando a difusão nas ligas líquidas.

A importância deste critério é refletida nos diversos modelos topológicos elaborados e independe da abordagem realizada, como foi observado nos modelos de Egami [36], Miracle [40,45], Yan [41], Sá Lisboa [43]. No decorrer da pesquisa, foram avaliados no desenvolvimento das ligas em estudo, sendo o critério de instabilidade topológica um dos critérios usados na presente tese.

### 2.4.3 Composições Eutéticas

Baixas temperaturas *liquidus* em relação à temperatura de fusão dos componentes da liga ou as temperaturas de fusão dos compostos intermetálicos são características dos eutéticos profundos. Fisicamente, os eutéticos profundos apresentam maior facilidade para formar ligas amorfas, do ponto de vista termodinâmico, devido à pequena diferença de energia livre entre sólido e líquido, ou seja, a força motriz para nucleação das fases cristalinas em equilíbrio é pequena. Deste modo, nas composições eutéticas o estado líquido é favorecido energeticamente.

Na Figura 2.9, a força motriz  $\Delta G$  é representada como a diferença de energia livre entre o líquido super-resfriado e a linha tangente correspondente às energias livres das fases  $\alpha$  e  $\beta$  em uma temperatura  $T$  próxima a  $T_g$ . Ilustra-se também o conceito da temperatura  $T_o$  [54,55]. Para uma liga de composição  $C_1$ , existe uma força motriz  $\Delta G'$  para a cristalização da fase  $\alpha$  metaestável de composição invariante, assim como  $\Delta G''$  para a formação da mistura eutética. Para uma liga de composição  $C_2$ , não existe a formação de fases metaestáveis, já que as curvas se cruzam. Para essa composição, a temperatura  $T$  é denominada  $T_o$ . A composição  $C_3$  localizada na região eutética, com menor  $\Delta G$ , será a composição com a mais alta TFA. Deste modo, a Fig 2.9 apresenta uma interpretação termodinâmica do critério empírico para procurar novas composições de ligas com alta TFA e com composições eutéticas, ou próximas a estas..

Analisando do ponto de vista cinético, um sistema multicomponente, em composições próximas ao ponto eutético, há pelo menos duas fases competindo mutuamente para nuclearem, e a cristalização do líquido requer rearranjos simultâneos de diferentes espécies de átomos. Isso limitaria a cinética do processo de cristalização e favoreceria a formação de vidros.

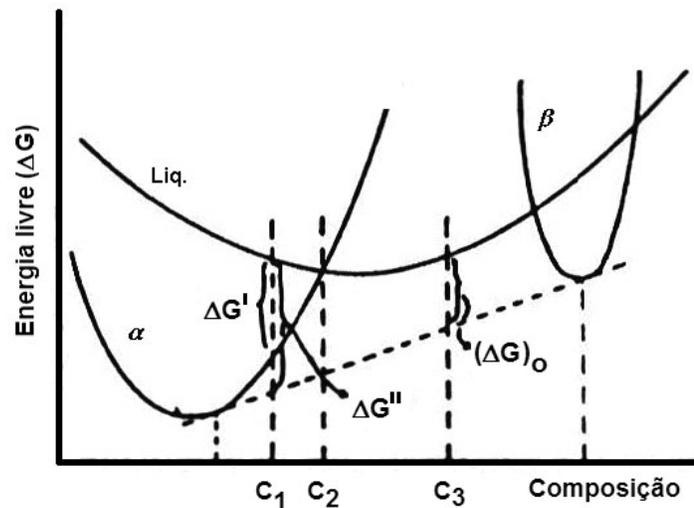


Figura 2.9 Representação esquemática da energia livre de formação de fases em função da composição [54].

A formação de estruturas metaestáveis é vista como um processo fora do equilíbrio onde limitações cinéticas e termodinâmicas atuam durante o processamento das ligas. A formação de vidros metálicos é um destes exemplos onde o “congelamento” do líquido super-resfriado ocorre durante o processo de solidificação rápida.

Uma forma de representar as restrições termodinâmicas é mediante a aplicação das curvas  $T_0$  [56]. Elas representam, de maneira geral, seções num diagrama de fases temperatura-composição em que a energia livre da fase líquida é igual à energia livre da fase sólida e, deste modo, limitam a faixa de composições no diagrama de fases onde é possível, termodinamicamente, solidificar um líquido formando vidros. Composições formadoras de vidros, favorecidas pela cinética, estarão localizadas em regiões onde as curvas  $T_0$  das diferentes fases não se cruzam, se as fases primárias formadas tiveram diferentes estruturas cristalinas e baixa solubilidade, como é observado na Figura 2.10.

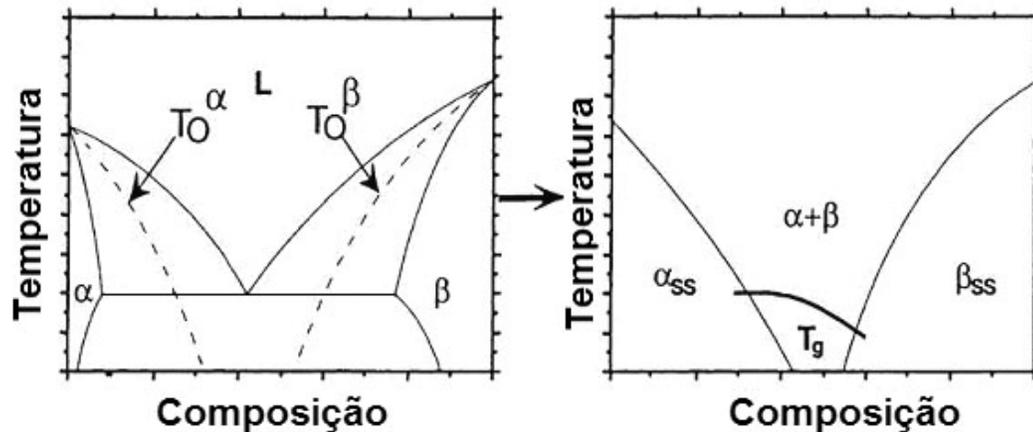


Figura 2.10 Representação esquemática das curvas  $T_o$  e formação de fases metaestáveis [55].

#### 2.4.4 Ligas Multicomponentes (“Princípio da Confusão”)

Este critério é amplamente conhecido e é apontado por muitos pesquisadores como um dos principais responsáveis por levar um sistema à formação de vidros. Existem três possíveis explicações para tal fato: i) os elementos de liga possuem estruturas cristalinas diferentes; ii) presença de elementos polimórficos; iii) elementos precursores polivalentes com grandes variações no número de coordenação. De acordo com esses enunciados que conduzem o “princípio da confusão”, as estruturas amorfas são favorecidas pelo fato de a liga ter uma menor probabilidade de nuclear uma estrutura cristalina.

É importante ressaltar que diversos sistemas com moderada TFA apresentam um significativo aumento quando um outro elemento é introduzido no sistema [57 - 62], o que justificaria o critério dos multicomponentes. Não obstante, nem todos os elementos conduzem à melhora da TFA do sistema base [63, 64], pois esta é influenciada por diversos fatores, como a distribuição do tamanho dos átomos no novo sistema, por exemplo [65]. Segundo alguns autores [66,67], a TFA é favorecida quando o novo elemento de liga leva a um aumento na formação de clusters icosaedrais no líquido super-resfriado e, em

menor relevância, à interação química [68] refletida em sistemas em que a substituição de um dado componente de liga por outro com o qual forma extensiva solução sólida [69-73]. Isso corrobora a importância de uma adequada distribuição atômica nos sistemas formadores de MAGV.

#### **2.4.5 Diagramas de Fases**

Esta importante ferramenta vem sendo explorada frequentemente mediante duas formas de aplicação. Através da extrapolação das curvas de formação das fases cristalinas em equilíbrio para fases metaestáveis. Estes estudos são realizados mediante cálculos termodinâmicos de diagramas de equilíbrio, pelo método CALPHAD [74]. Para a realização de tais cálculos, necessita-se de um adequado banco de dados de natureza termodinâmica das fases e, de maneira geral, tal metodologia é complexa. A segunda forma de aplicação é mediante estudos de *pin-pointing*, observando-se a evolução por meio de estudos metalográficos [75,76] das diversas fases quando submetidas a diversas taxas de resfriamento; esta forma de aplicação demanda muito trabalho experimental.

#### **2.4.6 O Critério $\lambda$**

Este importante critério vem sendo amplamente explorado desde sua concepção, inicialmente para descrever as faixas de formação de amorfos em sistemas binários e sua posterior extensão para sistemas de maior ordem. O modelo, em sua versão estendida, é atualmente utilizado, não somente para delimitar as faixas de composições formadoras de amorfos, mas também para prever o tipo de cristalização de ligas. Recentemente, com base num novo enfoque, (ver item 2.3) para a seleção de composições com alta tendência a formação de amorfos. Este critério tem alta relevância no desenvolvimento desta tese e é usado para delimitar as regiões topologicamente instáveis, adequadas para formar fases amorfas, daquelas topologicamente estáveis, formadoras de fases cristalinas.

## 2.5 Ligas Amorphas de Grande Volume (MAGV)

Diversas técnicas de solidificação para processar MAGV têm sido desenvolvidas como, por exemplo, fusão de zona não direcional [77] e fusão por arco com sucção ou injeção em coquilha [78], fusão com desoxidação eletrolítica [79], vibração eletromagnética [80] entre outros importantes processos.

Embora existam discrepâncias a respeito da definição de amostra volumosa (ou *Bulk*), alguns autores têm aceitado a escala do milímetro como *bulk* [17, 81], e o primeiro vidro metálico volumoso reportado foi da liga ternária Pd-Cu-Si produzida por Chen et al. [82] em 1974. Esses autores fizeram uso do método de sucção do metal fundido e produziram barras amorfas com diâmetro de 0,5 mm, com uma taxa de resfriamento significativamente menor que as previamente reportadas na literatura e mostraram também a existência de transição vítrea nesta liga, de modo análogo a dos óxidos vítreos convencionais.

No início da década de 80, o grupo de A. L. Greer obteve ligas amorfas da família Pd-Ni-P [83], usando técnicas refinadas de fusão em presença de fluxo para purificar o metal líquido e eliminar nucleação heterogênea na superfície da amostra, alcançando lingotes vítreos com diâmetros de até 1 cm. Pouco antes do início da década dos 90, o grupo de Inoue, no Japão, começou a pesquisa das ligas amorfas, desenvolvendo basicamente sistemas contendo terras raras (TR), Al e Fe. Em suas pesquisas, o grupo desenvolveu ligas com alta TFA traduzindo isto em baixas taxas de resfriamento críticas, comparáveis às dos vidros óxidos, e maiores espessuras das amostras. Desde então, um grande número de ligas amorfas ternárias, quaternárias e de maior ordem têm sido reportadas por este grupo, demonstrando que a formação de vidros metálicos volumosos é um fenômeno amplamente abrangente e não apenas limitado a alguns sistemas como Pd, Zr e Pt.

Peker e Jonhson desenvolveram a família de vidros Zr-Ti-TM-Be, TM = Cu, Ni, com taxas de resfriamento abaixo de  $1\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$  e regiões de líquido super-resfriado até 135 K. Entre essas ligas, está a  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$  conhecida como “vitrealloy 1” [7], até agora detentora da mais alta TFA nesse

sistema particular, com a menor taxa de resfriamento crítico. Outra liga de destaque é a  $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  “vitrealloy 4”, com maior região de líquido super-resfriado mas, também, com maior taxa de resfriamento crítica que “vitrealloy 1”. Em 1997, o grupo de Inoue, fazendo estudos de substituições químicas na liga Pd-Ni-P, observa que a substituição de 30% Ni por Cu resulta em altos níveis de TFA, tornando possível processar-se amostras de até 72 mm de espessura [8]. A família Pd-Cu-Ni-P é o sistema metálico com a mais alta TFA conhecida até agora.

Durante os últimos 15 anos tem se testemunhado a descoberta de MAGV multicomponentes principalmente baseados em: Zr [7,84,85], Pd [8,86], Mg [87-91], Ti [92-94], Ni [95-97], Fe [98-104], Cu [105-107], La [108], Y [109], Ca [110], Er [111], Ce [111] Gd [112]. Esses novos MAGV podem ser facilmente manufaturados usando-se técnicas convencionais como coquilhamento em molde de cobre, com taxas de resfriamento relativamente baixas, análogas àquelas dos vidros convencionais, sendo a mais baixa de 0,06K/s. [113]. A Tabela 2.1 resume os sistemas de ligas mais importantes reportados na literatura até o presente, assim como o ano de publicação do sistema, a espessura crítica alcançada no sistema e a taxa crítica de resfriamento.

A respeito das ligas à base de Fe, dois tipos de MAGV têm sido reportados: os não-ferromagnéticos representados por  $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Er_2C_{15}B_6$  [114],  $(Fe_{44.3}Cr_{10}Mo_{13.8}Mn_{11.2}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5}$  [115],  $Fe_{44}Mn_{11}Cr_{10}Mo_{13}C_{15}B_6Ho_2$  [116]; e os magnetosmoles [117], com destaque para o sistema Fe-TM-B, (TM = Co, Zr, Nb, Ta, Mo, W) [118].

Observa-se, também, que os últimos sistemas de ligas reportados são os baseados em terras raras: Ce, Er, Y, Gd. Porém, dentre todos os sistemas de ligas desenvolvidos, as ligas à base de Cu e Ni são de particular interesse devido à combinação de suas excelentes propriedades mecânicas e relativo baixo custo de produção. Elas serão objeto de uma exaustiva revisão nos seguintes itens.

Tabela 2.1 Sistemas de ligas formadores de MAGV

<b>Sistema</b>	<b>ano</b>	<b>Zce (mm)</b>	<b>Rc(K/s)</b>	<b>Ref.</b>
Mg-Ln-M Ln: lantanideo, M : Cu, Ni, Zn	1988			[119]
Ln-Al-TM TM: metal de transição VI-VIII	1989	10	200	[120]
La-Ga-TM	1989			[120]
Zr-Al-TM ,(TM = Cu, Ni)	1990	30	1-10	[121]
Ti-Zr-TM	1993			[122]
Zr-Ti-TM-Be	1993			[7]
Zr-(Ti,Nb,Pd)-Al-TM	1995			[123]
Fe-(Al,Ga)-(P-B-Si)	1995			[124]
Pd-Cu-Ni-P	1996	75	0,1	[125]
Pd-Ni-Fe-P	1996			[126]
Fe-Co-Ni-Zr-B	1996	6		[127]
Pd-Cu-B-Si	1997			[128]
Ti-Ni-Cu-Sn	1998	6	200	[129]
Fe-(Nb,Cr,Mo)-(P,C,B)	1999			[130]
Fe-Ga-(P,C,B)	2000			[131]
Fe-Co-Ln-B, Ln = lantanideo	2000			[132]
Cu-(Zr-Hf)-Ti	2001			[64]
Ti-Cu-Ni-B-Sn-Si	2001			[133]
Ni-Zr-Ti-Sn-Si	2001	2		[134]
Ni-Cr-(Mo,Ta)-P-B	2001	2		[97]
Fe-M-B; (M = Cr, W, Nb, Zr, Hf)	2001			[135]
Ca-Mg-Cu	2002	4		[136]
Ca-Mg-Cu-Ag	2002	7		[138]
Ca-Mg-Zn	2003	10		[137]
Fe-Y-Zr-Co-Mb-B	2003			[141]
Ca-Mg-Al Cu	2004	3		[139]
Y-(Mg, Zr)-Al-Ni-Co	2004	3, 4		[140]
Cu-Zr-Al-Fe	2004	10		[59]
Cu-Zr-Al-Y	2004	10		[57]
Cu-Zr-Al-Ag	2004	10		[61]
Pt-Cu-Ni-P	2004	20		[142]
Mg-Cu-(Y, Gd)- Ag	2004	25		[143-146]
La-M-Ge, M=Mn, Fe, Co, Cu	2005			[147]
Ni-Nb-Y	2005			[148]
Fe-B-Y	2005	1		[149]
Cu-Zr-Al-Gd	2006	14		[150]
Cu-Zr-Ti-Ag	2006	10		[151]
Au-Ag-Cu-Si	2006	5		[152]
Mg-Cu-Ag-Er	2006			[153]
Cu-Ti-Zr-Ni-Si	2006			[154]

(Er, Ce)-Al-(Co,Cu)-Y	2006			[111]
(Nd, Pr, Gd)-Al-Fe-Co	2006			[111]
Ca-Mg-Zn	2006	15		[155]
RE-Al-Co	2006			[156]
Mg-Cu-(Y-Nd)	2006	14		[157]

### 2.5.1 Ligas Baseadas em Cu.

Os primeiros estudos de MAGV baseados em Cu foram reportados em 1995, pelo grupo de Johnson [92] na liga Cu-Zr-Ni-Ti. Em trabalhos prévios, o Cu era introduzido nos sistemas formadores de vidros apenas como um componente secundário para aumentar a TFA [7, 92].

Partindo das composições eutéticas dos sistemas binários Cu-Ti, Zr-Cu, Ti-Ni e Zr-Ni, conhecidos formadores de amorfos, o grupo do professor Johnson estudou os sistemas ternários Ti-Ni-Zr e Ti-Zr-Cu. No primeiro sistema, verificou-se que para teores de Zr que estejam no intervalo de 13,5 – 44 % at., uma fase de Laves<sup>3</sup> ternária hexagonal C14 (cujo protótipo é a fase MgZn<sub>2</sub>) é formada. No sistema Ti-Zr-Cu, em composições próximas a TiZr-ZrCu três eutéticos ternários são formados, bem como uma fase de Laves C14. Embora o primeiro sistema não apresente composições formadoras de vidros, no segundo a melhor liga formadora de vidros é a Cu<sub>55</sub>Zr<sub>10</sub>Ti<sub>35</sub>. A mesma liga alcançou estruturas totalmente amorfas de até 500 μm de espessura, com taxas de resfriamento críticas de aproximadamente 2x10<sup>4</sup> K/s.

Tendo em conta que a solubilidade do Ni em Cu é alta, eles introduziram, na liga, pequenas porcentagens de Ni, melhorando a TFA. Deste modo, obtiveram a liga Cu<sub>47</sub>Ni<sub>8</sub>Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub> com taxas críticas de resfriamento de aproximadamente 250 K/s, produzindo amostras totalmente amorfas, da ordem de 4 mm de espessura.

Alguns anos mais tarde, o grupo de Inoue reportou diferentes sistemas formadores de MAGV. Esses sistemas, na maior parte multicomponentes baseados em Cu, cujo teor excede os 50 % at. da composição da liga apresentam valores de resistência mecânica muito altos, na faixa de 2 a 2,8 GPa, valores que excedem os das melhores ligas baseadas em Zr. Algumas

<sup>3</sup> classe mais comum de fases intermetálicas com estrutura cristalina complexa.

das famílias de MAGV baseadas em Cu mais representativas deste período são: Cu-Hf-Ti [158], Cu-Zr-Hf-Ti [159], Cu-Zr-Ti-Y [160], Cu-Zr-Ti-Be [160]. Posteriormente, o grupo de Inoue reportou um novo sistema baseado em Cu satisfazendo as três regras empíricas. O sistema  $\text{Cu}_{60-x}\text{Zr}_{40}\text{Al}_x$  alcançou alta TFA para valores de x variando de 0 – 10%at, exibindo todas as ligas transição vítrea e grandes regiões de líquido super-resfriado. A liga com 5% de Al alcançou a máxima TFA formando estruturas totalmente amorfas de 3 mm de diâmetro.

Os últimos anos têm sido altamente produtivos na pesquisa por novas composições de ligas baseadas em Cu. Revisando a pesquisa feita em 1998, nas ligas Cu-Hf-Al, e substituindo parte do Cu por Ag, Inoue [161] encontrou que substituindo 5% at de Cu por Ag, a TFA da liga aumenta. Além disso, a estabilidade térmica do líquido super-resfriado diante da cristalização aumenta significativamente. A região do líquido super-resfriado alcançou um valor muito grande, 110 K, sendo um dos mais altos conhecidos nessas ligas. O diâmetro crítico alcançado neste sistema é de 4mm, apresentando alta resistência mecânica de 2,2 GPa. Esse sistema foi submetido posteriormente a diversos estudos substitucionais formando a família de ligas  $\text{Cu}_{45}\text{Hf}_{45}\text{Al}_5\text{M}_5$ , M = Ag, Pd, Pt, Au [162].

Continuando com os estudos das substituições químicas, e interessado nas propriedades de resistência à corrosão dos MAGV baseados em Cu, Chungling Qin [163], membro da equipe de Inoue, apresentou uma nova liga Cu-Zr-Al-Nb. Embora a substituição do Cu por 5% de Nb na liga  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$  cause uma diminuição no intervalo do líquido super-resfriado de 24 K (de 74 K com 0% de Nb para 50 K com 5% at. Nb) a liga mantém, ainda, alta TFA alcançando a formação de estruturas vítreas com diâmetros críticos de 3 mm. A pequena diminuição da estabilidade térmica dessas ligas seria devida ao Nb que não gera ligações químicas fortes, nem com o Zr nem com o Cu. As propriedades de resistência à corrosão dessas ligas foram altamente melhoradas em relação às ligas originais.

Partindo das ligas ternárias Cu-Zr-Al, acima descritas, que possuem alta TFA, Johnson [57], aplicando o “princípio da confusão” [164], examinou os

efeitos de outros elementos de liga, reportando uma série de ligas quaternárias com composição nominal dada por  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_x$  com  $0 < x\% \text{ at.} < 10$ . Esse sistema aumentou significativamente a TFA, que alcançou valor máximo em 5%at. de Y, o que se traduziu na formação de estruturas totalmente amorfas de até 10 mm de diâmetro. Tendo como base o mesmo sistema, Fu et al. [58] introduziram Gd, elemento que conduz o sistema a ter maior tolerância com oxigênio, conseguindo processar amostras totalmente amorfas de até 10mm de espessura. Mais recentemente, Kim et al. [62], tendo como base o ternário Cu-Zr-Al, introduziram Be e reportaram a formação de fase amorfa em amostras com até 12 mm de espessura, sendo este sistema detentor da maior TFA (para ligas de Cu) e capaz de formar ainda uma estrutura amorfa parcial para maiores diâmetros de amostras, onde a estrutura vítrea predomina como matriz. Parâmetros de avaliação da TFA são mostrados na Tabela a do anexo A.

Atualmente, diversos grupos vêm pesquisando diferentes sistemas de ligas MAGV, entre os quais se destacam os sistemas binários Cu-Zr e Cu-Hf [165]. Ao mesmo tempo, vem-se aprofundando o estudo nas substituições químicas desses sistemas, tendo sempre em conta as três regras empíricas formadoras de vidros.

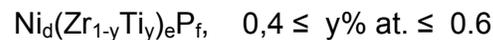
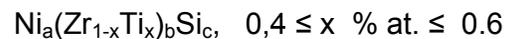
### **2.5.2 Ligas Baseadas em Ni.**

De maneira análoga às ligas de Cu, as MAGV à base de Ni têm grande importância tecnológica e industrial. Essas ligas apresentam regiões de líquido super-resfriado em um intervalo de 40 - 100 K, permitindo alta capacidade de conformação de peças amorfas com formas específicas.

Historicamente, a formação de MAGV à base de Ni remonta a 1999. Neste ano, Leonhardt et al. [195], estudando o comportamento em processos fora de equilíbrio do sistema Ni-Nb com a técnica de levitação eletromagnética, encontraram a formação de uma estrutura totalmente amorfa de 2 mm de espessura em uma das composições eutéticas deste sistema. A composição que alcançou altos níveis de super-resfriamento na faixa de 85 - 100 K foi a  $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ . No entanto, a outra composição eutética  $\text{Ni}_{84}\text{Nb}_{16}$  formou apenas uma pequena fração volumétrica de fase amorfa numa matriz cristalina.

Um pouco depois, nesse mesmo ano, Xinming Wang et al. [95] reportaram novos sistemas com a seguinte composição nominal:  $Ni_{75-x}Nb_5M_xP_{20-y}B_y$ ,  $M = Cr, Mo$ . Estes sistemas alcançaram regiões de líquido super-resfriado num intervalo de 50 - 60 K e formaram estruturas totalmente amorfas de aproximadamente 2 mm de espessura. Ao mesmo tempo, estas ligas apresentaram  $T_g$  que não foi claramente evidenciada nos sistemas anteriores.

Em 2001, Kim et al. [196] desenvolveram diferentes sistemas formadores de MAGV à base de Ni. Eles tomaram o sistema ternário Ni-Zr-Ti como base, levando em conta as regras empíricas de formação de vidros, e formularam sistemas quaternários aumentando a TFA das ligas. Estas ligas, que requerem taxas de resfriamento críticas menores que  $10^3 K/s$ , foram patenteadas nos Estados Unidos com a seguinte representação nominal:



onde  $a, b$  e  $c$  são as porcentagens atômicas de níquel, zircônio mais titânio e silício no primeiro sistema. No segundo sistema  $d, e$  e  $f$  são as porcentagens atômicas de níquel, zircônio mais titânio e fósforo. Estas porcentagens têm variações nos intervalos abaixo descritos.

$$45 < \% \text{ at de } a < 63$$

$$32 < \% \text{ at de } b < 48$$

$$1 < \% \text{ at de } c < 11$$

$$50 < \% \text{ at de } d < 62$$

$$33 < \% \text{ at de } e < 46$$

$$3 < \% \text{ at de } f < 8$$

Essas ligas, segundo os autores, podem ser processadas por diferentes rotas, incluindo fundição em coquilha sob pressão e técnicas de atomização, e podem formar estruturas totalmente vítreas, quando resfriadas a partir do líquido, de até 1 mm de espessura, com temperaturas de transição vítrea de aproximadamente 773 K e regiões de líquido super-resfriado num intervalo de 20 – 50 K.

Tomando como base o sistema ternário Ni-Nb-Sn, Haein Choi-Yim et al. [96] desenvolveram ligas “refratárias” adicionando um quarto elemento para formar os sistemas Ni-Nb-Sn-X,  $X = Fe, B, Cu$  e  $Ta$ . Tais famílias de ligas,

incluindo os ternários, alcançaram alta TFA formando estruturas totalmente amorfas de até 3 mm de espessura. É importante ressaltar que essas ligas apresentam propriedades como dureza e resistência mecânica muito elevadas, da ordem de 1000 a 1280 dureza Vickers, e de 3 a 3,8 GPa, respectivamente. Além disso, elas são detentoras das maiores temperaturas vítreas conhecidas, oscilando seus valores entre 881 e 895 K.

Recentemente, Xia et al. [24] reportaram que a liga binária com composição nominal  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  apresenta características térmicas diferentes de todas as anteriormente reportadas neste sistema. A peculiaridade desta liga é que apresenta  $T_g$  e foi processada com até 2 mm de diâmetro. No entanto, a previsão teórica para a formação de estrutura totalmente amorfa foi de 3,5mm.

A Tabela b do anexo A resume as propriedades térmicas das ligas de diversos sistemas à base de Ni mais importantes, com as melhores TFA obtidas.

### **3 Extensão do Critério Termodinâmico “ $\gamma^*$ ” para Sistemas Ternários.**

Considerando-se que o objetivo do presente trabalho de tese é a formulação de composições de ligas que apresentem alta TFA em sistemas baseados em elementos metálicos tradicionais e acessíveis, Cu e Ni, primeiramente foi realizado um estudo dos critérios empíricos e modelos teóricos já estabelecidos que se propõem a servir de ferramentas para a seleção de ligas com alta TFA. Como resultado desse estudo, foi desenvolvida uma extensão do critério termodinâmico proposto por Dong, denominado de critério “ $\gamma^*$ ” e originalmente elaborado para sistemas binários. Para sistemas ternários, essa extensão teve como motivação o fato de os MAGV serem, conforme apresentado no capítulo anterior, multicomponentes, sendo os conhecidos em sua maioria ternários e quaternários.

Sendo o modelo de Miedema a base do critério  $\gamma^*$ , como visto no item 2.2.1, visto que sua aplicação para sistemas binários seja um caso particular do modelo generalizado para sistemas ternários, veremos a fundamentação básica da ferramenta proposta por Miedema e, a seguir, a generalização (extensão) para sistemas ternários.

#### **3.1 O Modelo Átomomacroscópico**

Este modelo, também conhecido como modelo de Miedema [25,220], foi proposto para a previsão, de forma semi-empírica, da capacidade de formação de ligas entre elementos metálicos de transição e, posteriormente, numa série de artigos [221-226] foi estendido para diversos fins entre os quais se destacam: entalpia de formação de solução sólida, compostos intermetálicos, fases amorfas, bem como energia de formação de defeitos e energia de cristalização de fases amorfas. Nesse modelo, os átomos são concebidos como células macroscópicas (blocos) e, quando postos em contato, na formação de ligas, as principais interações ocorrem na interface entre as células. O caráter macroscópico do modelo se deve ao fato de ser

caracterizado por um conjunto de células (átomos) como as células de Wigner-Seitz<sup>1</sup>.

Segundo Miedema, dados dois átomos distintos, a energia interfacial é função de 3 parâmetros físicos: área superficial ( $V^{2/3}$ ), função trabalho ( $\phi$ ) e densidade eletrônica superficial ( $n$ ). A *função trabalho* é a barreira energética a ser vencida pelo fluxo eletrônico de um átomo para outro, sendo mais relevante para o caso de átomos com grandes diferenças em eletronegatividades. A contribuição energética advinda da função trabalho é sempre negativa (aumenta a entalpia química), pois o fluxo eletrônico é sempre no sentido B→A (para  $\phi_A > \phi_B$ ). A densidade eletrônica superficial é um parâmetro que estima a densidade eletrônica no contorno da célula. Para um cristal, as descontinuidades nos contornos provocadas pela presença de diferentes átomos devem ser amenizadas, de tal forma que o átomo mais eletronegativo cede densidade eletrônica para o menos eletronegativo. Por isso, essa contribuição é sempre positiva (diminui a entalpia química). Miedema propôs uma equação empírica baseada nestes parâmetros que melhor representasse a energia envolvida para a solubilização de um átomo *A* na rede cristalina de *B* para os mais variados sistemas metálicos binários [225]:

$$\Delta H^{\text{interf}}(A \text{ em } B) = \frac{V_A^{2/3}}{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_{\text{ws}A}^{1/3}} + \frac{1}{n_{\text{ws}B}^{1/3}} \right)} \left\{ -P(\Delta\phi)^2 + Q(\Delta n_{\text{ws}}^{1/3})^2 + R \right\} \quad (3.1)$$

onde  $P$ ,  $Q$  e  $R$  são constantes que dependem do tipo de composto químico, sendo para todos os tipos de ligas,  $Q/P = 9,4$ . Para ligas formadas somente por metais de transição:  $P = 14,1$ , e  $R = 0$ ; para uma liga formada por um elemento metálico de transição e um outro elemento metálico (exceto os de transição) as constantes  $P$  e  $R$  tomam valores diferentes segundo a relação  $R/P$ ; para o caso dos elementos não-metálicos, são válidas as mesmas considerações anteriores, entretanto estes elementos precisam ainda de um termo energético extra para os elementos serem metalizados (ver referência [227]).

A equação (3.1) representa a entalpia interfacial (química) para dissolver um mol de um elemento *A* em uma matriz de um elemento *B*.

<sup>1</sup> As células de Wigner Seitz, em materiais amorfos seriam os denominados poliedros de Voronoi, e são diferentes para cada ponto de rede.

### 3.2 A Aplicação do Modelo na Seleção de Ligas Amorfas

A expressão (3.1) da entalpia interfacial é uma ferramenta importante na determinação de energias de diversos fenômenos físicos na ciência de materiais, destacando-se na determinação das entalpias de formação de solução sólida, compostos intermetálicos, fases amorfas, vacâncias, limites de solubilidade atômica e escalas de eletronegatividade, entre muitas outras aplicações.

Recentemente, Dong e colaboradores [24,26,27] propuseram o uso da relação da entalpia de fase amorfa à entalpia de cristalização para determinar a TFA em sistemas binários, como apresentado no item 2.2.1. Considerando-se que a maior parte dos sistemas formadores de MAGV são multicomponentes, é importante estender sua aplicação a estes sistemas e, sendo os sistemas ternários os representantes mais simples, tomá-los-emos como objeto de estudo. No modelo proposto por esses pesquisadores, o cálculo das entalpias é realizado por meio do modelo de Miedema, amplamente aplicado na explicação de diversos fenômenos físicos na matéria condensada, particularmente em sistemas binários. Para determinar a TFA de cada composição binária mediante a expressão (2.5), esses pesquisadores postulam a formação, na mesma composição química, tanto de fase amorfa quanto de um composto intermetálico. É conhecido que compostos intermetálicos são formados somente em algumas composições específicas e dependem fortemente da estrutura eletrônica da liga. Portanto, a formação de um intermetálico em cada composição de liga é puramente hipotética, para fins de cálculo.

Por outro lado, o cálculo das entalpias em sistemas binários, segundo o modelo de Miedema, é relativamente simples. Para sistemas ternários, o cálculo é mais complexo e existem diversas formas de realizá-lo [228-232]. No entanto, neste trabalho se segue a abordagem proposta por Gallego [230], que foi utilizada para a determinação de entalpia de formação de soluções sólidas e de fases amorfas nos sistemas ternários Co-Zr-M, (M = Nb, W, Mo, V e Cr); a partir da comparação dessas curvas, Gallego apresentou a delimitação das

regiões formadoras de amorfos de forma análoga ao modelo de instabilidade topológica de Egami e Waseda.

Na extensão proposta por Gallego, a determinação da diferença de entalpias para a formação de fase amorfa,  $\Delta H_{ABC}^{amf}$ , vem expressa por duas contribuições: uma contribuição química,  $\Delta H_{ABC}^{chem.-am}$ , devido à redistribuição eletrônica dos elementos na liga, e a segunda, de caráter topológico,  $\Delta H^{top}$  devido às diferenças estruturais entre os elementos precursores no estado puro cristalino e no estado de líquido com estrutura aleatória. Assim, tem-se:

$$\Delta H_{ABC}^{amf} = \Delta H_{ABC}^{chem.-am} + \Delta H^{top} \quad (3.2)$$

Em ligas binárias, o modelo considera que a maior contribuição energética é devida à interação química de espécies atômicas diferentes. Em ligas ternárias, é considerada a interação de pares de átomos diferentes sem se considerar a interação de pares da mesma espécie nem a interação ternária, devido à alta dificuldade matemática que isso representa. Além disso, a contribuição energética das interações ternárias é relativamente pequena; deste modo, é aplicada a seguinte extensão:

$$\Delta H_{ABC}^{chem.-am} = \Delta H_{AB}^{chem.-am} + \Delta H_{AC}^{chem.-am} + \Delta H_{BC}^{chem.-am} \quad (3.3)$$

em que  $\Delta H_{ij}^{chem.-am}$  é a contribuição química para a entalpia de ligas binárias e, de maneira geral, pode ser expressa como:

$$\Delta H_{ij}^{chem.-am} = f_j^i \Delta H_{i en j}^{interf} + f_i^j \Delta H_{j en i}^{interf} \quad (3.4)$$

em que  $\Delta H_{i en j}^{interf}$  é a entalpia interfacial, dada pela expressão (3.1), e  $f_j^i$  é uma função que introduz o grau em que átomos do tipo  $i$  estão rodeados por átomos do tipo  $j$ , sendo dada por:

$$f_i^s = c_i^s \left[ 1 - \Gamma (c_i^s c_j^s)^2 \right] \quad (3.5)$$

$$c_i^s = \frac{X_i V_i^{2/3}}{X_i V_i^{2/3} + X_j V_j^{2/3}}, \quad c_j^s = 1 - c_i^s \quad (3.6)$$

Nas expressões acima,  $c_i^s$  representa a concentração na superfície de contato do metal  $i$ ,  $V_i$  é volume molar do metal puro,  $X_i$  é a concentração do mesmo metal e  $\Gamma$  é um parâmetro associado ao ordenamento químico do sistema, sendo igual a 5 em sistemas amorfos devido ao ordenamento químico de curto alcance [233]

A contribuição referente às diferenças topológicas entre as fases líquida e cristalina é dada por:

$$\Delta H^{top} = 3.5 \sum_{i=1}^3 X_i T_i \quad (3.7)$$

em que  $T_i$  é a temperatura de fusão do elemento de liga  $i$ .

Para considerar a variação volumétrica dos elementos puros quando introduzidos em liga, devido à transferência de carga, Niessen et al. [234] introduziram a correção:

$$V_i^{2/3}(liga) = V_i^{2/3}(puro) \left[ 1 + acf \cdot f_j^i \cdot (\phi_i^* - \phi_j^*) \right] \quad (3.8)$$

Esta mudança relativa de volume é proporcional à diferença de eletronegatividade ( $\phi_i - \phi_j$ ) e ao grau em que os átomos  $i$  são rodeados por átomos vizinhos diferentes. A constante  $acf$  assume diversos valores em função da valência do metal considerado, sendo estes iguais a 0,14; 0,10; 0,07 e 0,04 para metais monovalentes, divalentes, trivalentes e de maior ordem de valência.

Para a determinação da entalpia dos compostos intermetálicos,  $\Delta H_{ABC}^{int}$ , considera-se somente a contribuição química, em forma análoga àquela da entalpia da fase amorfa, com a única diferença de que o parâmetro  $\Gamma$  na expressão (3.5) toma o valor de 8 para representar um total ordenamento atômico [234]. A expressão considerada neste caso é dada por:

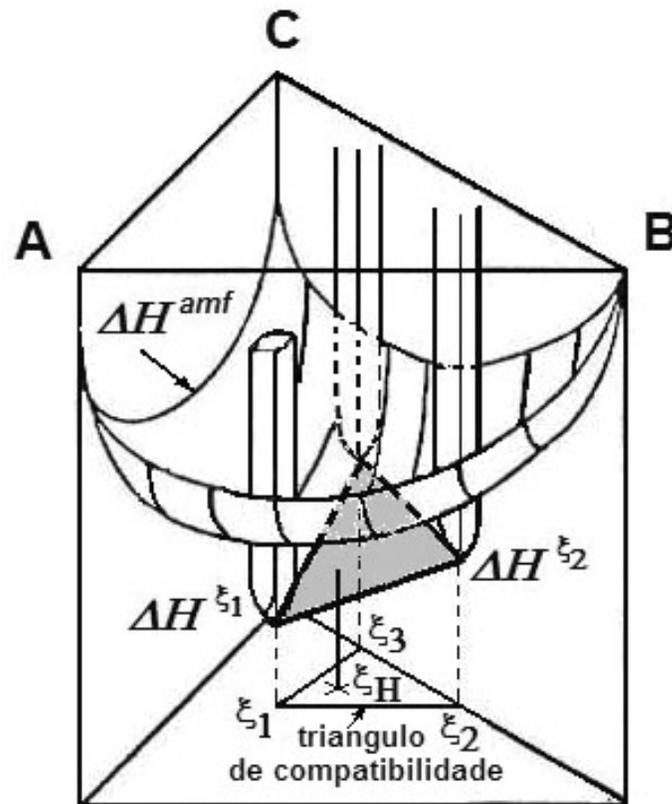
$$\Delta H_{ABC}^{int} = \Delta H_{ABC}^{chem.-intm} \quad (3.9)$$

É importante ressaltar que a expressão (3.9) somente é usada para determinar os valores correspondentes aos compostos intermetálicos descritos na literatura, mas não determina os valores dos intermetálicos “hipotéticos”, que são aquelas composições dentro do triângulo de compatibilidade [235]. Composições dentro dos triângulos de compatibilidade sempre levarão à formação das 3 fases adjacentes, envolvendo reações eutéticas e/ou peritéticas ou, ainda, outras transformações. A escolha apropriada desses três compostos, binários ou ternários, para formar um triângulo de compatibilidade depende das fases presentes em cada região do diagrama de equilíbrio e, de maneira geral, podem ser inferidas a partir dos diagramas. Entretanto, na maioria dos casos, os triângulos de compatibilidade são elaborados para regiões de altas temperaturas, acima de 500 °C.

A principal questão encontrada nesta abordagem é desenvolver uma metodologia (expressão) que possa quantificar os valores de  $\Delta H_{ABC}^{int}$  correspondentes a cada composição dentro de um determinado triângulo de compatibilidade. Em sistemas binários, os valores correspondentes à entalpia dos intermetálicos “hipotéticos” são determinados mediante a regra do nível entre as magnitudes de  $\Delta H_{AB}^{int}$  dos compostos intermetálicos adjacentes, conforme usado por Dong e colaboradores [24,26]; para o caso dos sistemas ternários, seria possível determinar esses valores com o uso da regra de nível, método altamente complicado e que conduz a maiores desvios do valor real, devido à maior quantidade de aproximações para se obter o resultado final. Neste contexto, a proposição nesta tese é o uso de um plano tangente aos valores das entalpias dos três compostos intermetálicos, que formam o triângulo de compatibilidade, para governar o comportamento dos intermetálicos “hipotéticos”. A equação do plano é, nessa proposta, determinada a partir das entalpias dos compostos intermetálicos adjacentes obtidos pela expressão (3.9), e sua magnitude é dada por uma equação do tipo:

$$\Delta H^{intH} = aX_i + bX_j + c \quad (3.10)$$

em que  $a$ ,  $b$  e  $c$  são constantes, e  $X_i$  e  $X_j$  são as frações atômicas dos principais elementos de liga. Desta forma, a regra de nível (ou tangente comum) aplicada para sistemas binários seria simplesmente um caso particular desta generalização para sistemas ternários. A Figura 3.1 mostra, esquematicamente, um sistema ternário A-B-C com as superfícies correspondentes a  $\Delta H^{amf}$  em todo o sistema, e as superfícies de três compostos intermetálicos  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  e  $\xi_3$  com entalpias  $\Delta H^{\xi_1}$ ,  $\Delta H^{\xi_2}$  e  $\Delta H^{\xi_3}$ , que formam o domínio  $\xi_1$ -  $\xi_2$ -  $\xi_3$ . As entalpias dos intermetálicos “hipotéticos”,  $\xi_H$ , correspondentes às composições dentro do domínio  $\xi_1$ -  $\xi_2$ -  $\xi_3$  são governadas pela expressão (3.10).



$$\Delta H^{\xi_H} = a.X_i + b.X_j + c$$

Figura 3.1 Representação esquemática das superfícies das entalpias de fase amorfa (superfície parabólica) e do plano tangente às entalpias dos intermetálicos que formam o triângulo de compatibilidade.

Substituindo-se as expressões (3.2) e (3.10), na expressão (2.5) para cada composição, determina-se a magnitude do parâmetro  $\gamma^*$  para cada composição e, com isso obtém-se as curvas de superfície indicativas da TFA de cada composição localizada em esse triângulo de compatibilidade. É importante observar que a expressão (3.10) somente faz uso das frações atômicas do elemento base da liga (solvente) e de um dos solutos, não sendo necessário o terceiro elemento de liga dada, a condição  $X_A + X_B + X_C = 1$  implícita em ligas ternárias.

### 3.3 Validação da Extensão do Critério $\gamma^*$ para o Sistema Cu-Zr-Al.

O sistema Cu-Zr-Al vem sendo amplamente estudado por diversos grupos de pesquisa, apresentando uma grande quantidade de dados experimentais, o que permite sua utilização para convalidação da extensão proposta. A Figura 3.2 mostra o diagrama Cu-Zr-Al, com algumas das composições formadoras de MAGV reportadas na literatura. Inoue et al. [236] observaram, em seus estudos, que as ligas com 2,5 – 7,5% at Al aumentavam fortemente a TFA, produzindo amostras totalmente amorfas com 3 mm de diâmetro cujos intervalos de líquido super-resfriado,  $\Delta T_x$ , alcançam valores acima de 70 K. Um estudo bem detalhado da mudança de TFA com a composição da liga foi feito por Wang et al. [75]. Esses pesquisadores, baseados num critério metalográfico, efetuaram um exaustivo estudo em diversas composições e exploraram uma ampla região do sistema mudando as composições em 1%at. dos elementos de liga. Os resultados obtidos mostraram três regiões ou domínios triangulares da seguinte forma:  $Zr_2Cu - \tau_3 - ZrCu$ ,  $\tau_3 - CuZr - \tau_5$  e  $ZrCu - \tau_5 - Cu_{10}Zr_7$  com uma composição eutética em cada região triangular. De fato, Wang e colaboradores mostraram que existe uma forte dependência da TFA com a composição, pois variações na ordem de 1 % at. levaram à grande alteração na TFA.

Nos cálculos dos planos correspondentes aos intermetálicos “hipotéticos”, foram usados quatro compostos intermetálicos do sistema —  $CuZr_2$ ,  $\tau_5$  ( $Cu_{36}Zr_{38}Al_{26}$ ),  $Cu_{10}Zr_7$  e  $Cu_8Zr_3$  —, formando dois triângulos de compatibilidade diferentes formados por  $CuZr_2-\tau_5-Cu_{10}Zr_7$  e  $Cu_{10}Zr_7-\tau_5-Cu_8Zr_3$ , como é visto na

Figura 3.2. O composto intermetálico CuZr foi desconsiderado devido à sua estabilidade somente em temperaturas superiores às de transição vítreas determinadas para as ligas deste sistema. Além disso, esta fase não foi observada em muitos estudos das ligas do binário Cu-Zr [172,175,177], sendo a sua presença reportada somente por Wang et al. [75].

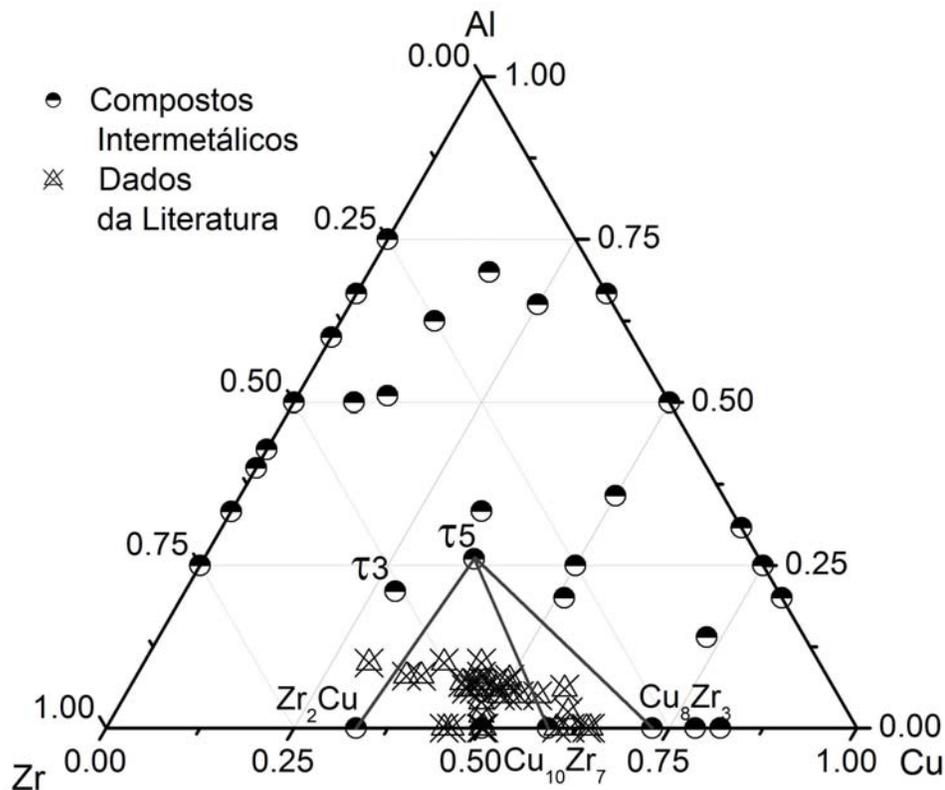


Figura 3.2 Representação esquemática do sistema Cu-Zr-Al mostrando dois diferentes domínios de composições. Para cada triângulo, há uma equação de fases intermetálicas correspondente.

É importante ressaltar que, do ponto de vista de competição de fases, desconsiderar esta fase parece contraditório, pois esta se forma por meio de uma transformação de máximo congruente, a partir do líquido a 935 °C. Deste modo, esta estrutura estaria sendo “congelada” mediante o resfriamento rápido.

Entretanto, a observação experimental desta fase em temperatura ambiente, na maior parte de estudos de solidificação rápida, não tem sido evidenciada.

A determinação das equações das superfícies planas correspondentes as entalpia dos intermetálicos “hipotéticos”, para cada triângulo de compatibilidade, é feita da seguinte forma:

i) mediante a expressão (3.9) determina-se o valor da entalpia dos três compostos intermetálicos limitantes do triângulo de compatibilidade;

ii) substitui-se uma das frações atômicas ( $X_A$ ,  $X_B$  ou  $X_C$ ) de cada composto intermetálico pelo valor da entalpia correspondente;

iii) determina-se a equação do plano em forma convencional dada pela geometria analítica.

Essa metodologia é exemplificada a seguir: a Tabela 3.1 mostra os valores das entalpias de formação dos compostos intermetálicos  $Zr_2Cu$ ,  $\tau_5$  ( $CuZrAl$ ) e  $Cu_{10}Zr_7$ . As magnitudes das entalpias substituem a fração atômica do Al de cada composto intermetálico formando três vetores dados por:  $\mathbf{a}(33,33, 66,67, -28,8283)$ ,  $\mathbf{b}(36,00, 38,00, -47,8915)$  e  $\mathbf{c}(58,82, 41,18,-34,3760)$ . A partir desses três vetores, determina-se a equação do plano que corresponde a entalpia dos intermetálicos do triângulo de compatibilidade.

Tabela 3.1 Parâmetros para determinação da equação da superfície planar

	%at. Cu	%at. Zr	%at. Al	$\Delta H^{int}$
$Zr_2Cu$	33,33	66,67	0,00	-28,8283
$\tau_5$	36,00	38,00	26,00	-47,8915
$Cu_{10}Zr_7$	58,82	41,18	0,00	-34,3760

$$\Delta H^{inter} = \frac{1}{662.74} (325.607 X_{Cu} + 469.947 X_{Zr} - 61282.801) \quad (3.11)$$

Na equação (3.11),  $X_{Cu}$  e  $X_{Zr}$  representam as porcentagens atômicas de Cu e Zr, respectivamente. De maneira análoga, podem-se determinar as equações dos outros domínios de interesse ou para o sistema completo como se observa

na Figura 3.2 para diversos triângulos de compatibilidade deste sistema ternário.

A Tabela 3.2 mostra dados dos parâmetros térmicos mais usados para determinar a TFA, bem como o novo parâmetro termodinâmico  $\gamma^*$ . Neste caso, a TFA é representada pela máxima espessura de estrutura amorfa alcançada nessas composições. De acordo com esses dados, foram elaborados gráficos comparativos da correlação entre os parâmetros, sem lhes aplicar a típica representação logarítmica a fim de se obter uma representação gráfica mais real, da correlação dos parâmetros.

A Figura 3.3 mostra a relação da espessura crítica com o parâmetro termodinâmico  $\gamma^*$ , e com os parâmetros  $T_{rg}$ ,  $\Delta T_x$  e  $\gamma$  para todas as ligas do sistema Cu-Zr-Al listadas na Tabela 3.2. Observa-se que existe uma forte dispersão dos dados em todos os diagramas, entretanto uma linha reta do melhor ajuste é mostrada nos gráficos em que uma mínima correlação existe, mostrando-se também o parâmetro de correlação  $R^2$ .

É importante ressaltar que o parâmetro termodinâmico é determinado a partir de dados teóricos e, por isso, não depende da taxa de aquecimento ou resfriamento, como no caso dos parâmetros  $\gamma$ ,  $T_{rg}$  e  $\Delta T_x$ .

Os únicos parâmetros que apresentaram uma modesta correlação são  $\gamma^*$  e  $\Delta T_x$ . O valor de  $R^2 = 0,197$  correspondente à regressão linear dos dados experimentais de região de líquido super-resfriado com a espessura crítica. Esses resultados vão de acordo com Hackenberg et al. [237], que reportam que nem sempre grandes valores de  $\Delta T_x$  mostram alta TFA. Liu et al. [13] afirmaram que  $\Delta T_x$  é uma medida quantitativa da estabilidade do vidro, que é definida como sua resistência à devitrificação durante o aquecimento acima de  $T_g$ . Por outro lado, o parâmetro termodinâmico  $\gamma^*$  apresenta um valor de  $R^2 = 0,595$ , mostrando uma melhor correlação com  $Z_c$ , indicando que este parâmetro é o mais adequado para medir a TFA; ao mesmo tempo, tal resultado mostra que a formação de vidros é um processo competitivo entre as estabilidades do líquido e as fases cristalinas, em concordância com a proposição de Miracle [156] de que um confiável indicador de TFA deve levar

em conta a estabilidade da fase líquida e a estabilidade das fases cristalinas.

De fato, o parâmetro  $\gamma^*$  considera estas importantes questões.

Tabela 3.2 Parâmetros usados para determinar a TFA,  $\gamma^*$  e espessuras críticas de estruturas amorfas alcançadas em ligas do sistema Cu-Zr-Al.

Cu (%at)	Zr (%at)	Al (%at)	Zc (mm)	$\gamma^*$	$\Delta T_x$ (°C)	$T_{rg}$	$\gamma$	$R_c$ (K/s)	$Z_{CT}$ (mm)	$D^*$	Ref
40	50	10	10	3,572	79	-	-	-	-		[169]
45	48	7	8	3,302	58	0,597	0,404	13,996	5,803	25.268	[70]
48	48	4	5	3,245	62	0,580	0,400	22,366	4,911	28.916	[175]
47	47	6	5	3,184	69	0,600	0,413	4,875	8,445	23.037	[175]
46	46	8	5	3,157	82	0,610	0,422	1,698	12,292	19.620	[176]
44	49	7	5	3,376	60	0,595	0,405	12,448	6,050	25.416	[70]
45	49	6	5	3,349	54	0,593	0,401	19,892	5,120	26.520	[70]
46	48	6	5	3,273	56	0,592	0,401	19,892	5,120	26.690	[70]
49	45	6	5	2,974	47	0,609	0,403	15,736	5,566	23.425	[70]
51	44	5	5	2,892	48	0,605	0,402	17,693	5,338	24.294	[70]
38	54	8	5	3,535	65	0,581	0,409	7,790	7,148	27.024	[70]
36	56	8	5	3,467	62	0,562	0,394	45,181	3,824	33.116	[70]
50	43	7	3	2,769	61	0,622	0,415	3,856	9,180	18.925	[57]
45	45	10	3	3,158	70	0,610	0,416	3,430	9,571	20.768	[176]
50	45	5	3	2,949	72	0,603	0,402	17,693	5,338	24.633	[178]
46	47	7	3	3,215	76	0,610	0,418	2,713	10,403	20.385	[273]
52,5	42,5	5	3	2,640	71	0,610	0,416	3,430	9,571	20.768	[178]
50,3	49,7	0	3	2,991	40	0,550	0,371	669,170	1,466	39.551	[21]
50	42,5	7,5	2	2,727	74	0,610	0,419	2,413	10,846	20.194	[178]
50	50	0	2	3,462	47	0,550	0,379	262,045	2,046	38.020	[175]
46	54	0	2	3,446	50	0,580	0,393	50,798	3,668	30.255	[182]
49	49	2	2	3,340	-	-	-	-	-		[175]
45	55	0	1,5	2,716	50	0,560	0,384	145,848	2,520	35.368	[183]
55	40	5	3	2,418	74	0,620	0,422	1,698	12,292	17.924	[178]
59,6	36,9	3,5	3	2,520	62	0,630	0,417	3,050	9,978	17.186	[173]
58,7	36,3	5	3	2,714	65	0,631	0,416	3,430	9,571	17.207	[173]
58,1	35,9	6	3	2,556	39	0,648	0,413	4,875	8,445	14.899	[173]
60,3	37,2	2,5	3	2,570	61	0,619	0,414	4,336	8,805	19.625	[173]
64,5	35,5	0	2	2,553	24	0,600	0,389	81,176	3,104	27.629	[186]
64	36	0	~2	2,555	46	0,640	0,412	5,481	8,100	16.447	[188]
60	40	0	1	2,452	58	0,610	0,401	19,892	5,120	23.638	[188]
61,8	38,2	0	~1	2,528	56	0,607	0,405	12,448	6,050	23.381	[188]

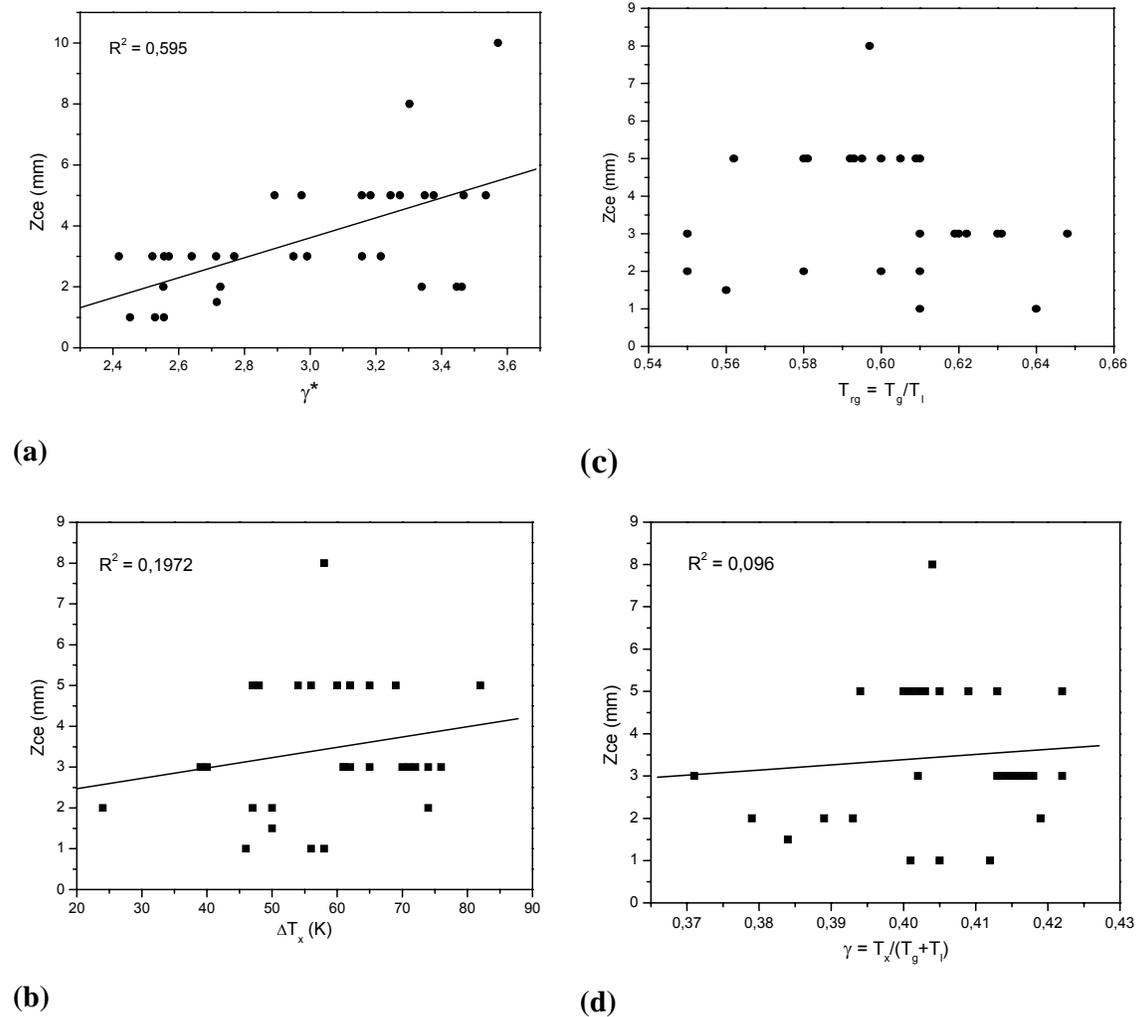


Figura 3.3 Correlação da espessura crítica  $Z_c$ , com os diversos parâmetros para determinar a TFA nas ligas do sistema Cu-Zr-Al.

A respeito da relação entre os parâmetros  $T_{rg}$  e  $\gamma$ , não existem indícios de correlação alguma com a espessura máxima alcançada pelas ligas deste sistema, como se observa na Figura 3.2 C e D. Uma possível explicação para a interessante observação é que o sistema se comporta de maneira anômala, como apontado por Tang [175] para sistemas binários Cu-Zr. O parâmetro  $\gamma$ , considerado como o melhor índice indicativo de TFA, em diversos sistemas, embora considere a estabilidade relativa do líquido contra cristalização  $T_x/T_l$ , e a estabilidade do vidro  $T_x/T_g$ , não mostra adequada correlação devido a

considerações puramente cinéticas. Porém, considerando-se que a proposta de Liu [13] se cumpre para todos os sistemas, o parâmetro  $\gamma$  será usado nas estimativas da taxa de resfriamento crítica teórica e da espessura crítica teórica das ligas.

Na Tabela 3.2, foram destacadas 3 colunas (em cinza) que contêm valores estimados (teóricos) de taxa de resfriamento crítica  $R_c$ , espessura crítica  $Z_c$ , e índice de fragilidade  $D^*$ . É importante lembrar que este último parâmetro é indicativo de TFA do ponto de vista cinético, relacionando a natureza dos líquidos (forte ou frágil) para formar estrutura amorfa em função do grau de ordenamento de curto alcance icosaedral que possuem os átomos ao formar os *clusters* [67]. Os líquidos fortes são aqueles que apresentam maior TFA, com valores de  $D^* > 20$ , e os líquidos frágeis os que possuem valores de  $D^* < 10$ . Embora algumas relações entre o índice de fragilidade e parâmetros experimentais tenham sido propostas, nesta abordagem se faz uso da expressão proposta por Tanaka [67,238], que forneceu evidências de que há uma correlação entre a taxa de resfriamento crítica requerida para a amorfização e os parâmetros  $D^*$  e  $T_{rg}$ , de acordo a seguinte relação:

$$\text{Log}R_c = 0,266D^* + 45,1T_{rg} - 32,5 \quad (4.12)$$

Johson [92] propôs uma relação para se determinar a taxa crítica de resfriamento, a partir de dados experimentais. Porém, neste trabalho foram utilizadas as relações propostas por Liu et al. [13, 239], que relacionam  $R_c$  e  $Z_c$  com o parâmetro  $\gamma$  através das expressões 4.13 e 4.14, respectivamente:

$$R_c = 5,1 \times 10^{21} \text{Exp}(-117,19\gamma) \quad (4.13)$$

$$Z_c = 2,8 \times 10^{-7} \text{Exp}(41,70\gamma) \quad (4.14)$$

A Figura 3.4 mostra a correlação da espessura crítica experimental ( $Z_{ce}$ ) com a estimativa teórica ( $Z_c$ ). Esperar-se-ia, para esta curva, uma relação linear com alta correlação, entretanto se observa uma forte dispersão dos dados com um ínfimo parâmetro de correlação,  $R^2$ , de apenas 0,087. Esta forte

discrepância pode ser explicada em função de: i) o uso de técnicas de processamento diferentes para se preparar as amostras, que implica em alguns dos dados não serem precisos, enquanto que algumas composições podem apresentar, quando cuidadosamente processadas, maiores espessuras críticas, e ii) a equação empírica (4.12) foi determinada com uma correlação de  $R^2 = 0,57$ , que implica em somente moderada capacidade de predição.

Uma importante característica associada aos líquidos formadores de MAGV é a natureza forte do líquido, que é medida pelo índice de fragilidade e que é relacionada à sua viscosidade durante o resfriamento. Os valores deste parâmetro, para diversos sistemas de ligas, têm sido determinados experimentalmente [62,240,241], confirmando que os melhores MAGV apresentam valores de  $D^* > 18$ , o que significa que existe um movimento atômico cooperativo no líquido super-resfriado destes sistemas. Isso implica que, em tais sistemas, predomina uma alta formação de *clusters* icosaedrais como tem sido reportado [176,242-245] e mostrado a partir de estudos de dinâmica molecular por Sheng [49].

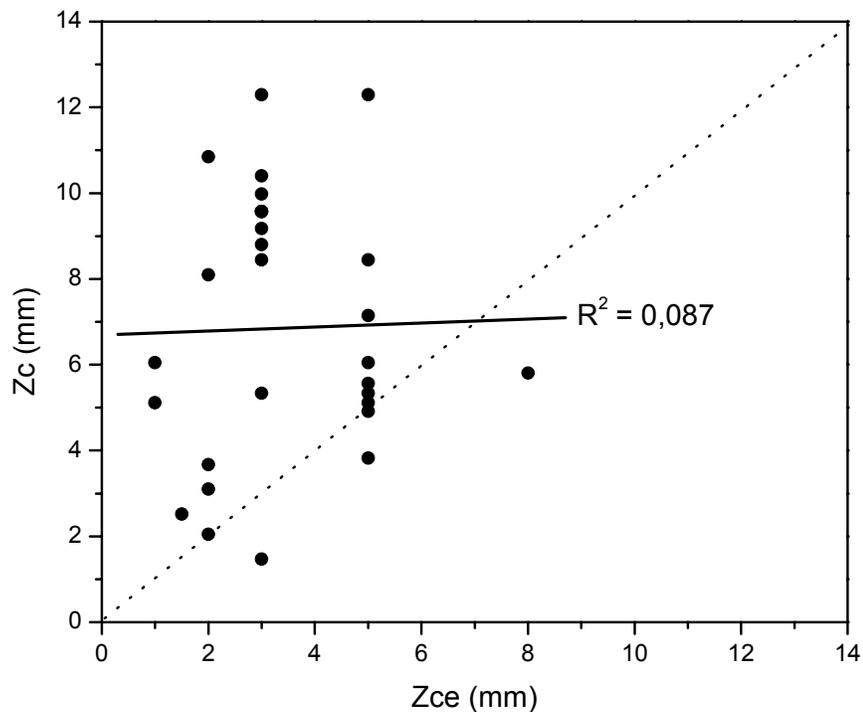


Figura 3.4 Correlação entre a espessura crítica experimental e a teórica.

A Figura 3.5 mostra a relação entre o parâmetro cinético  $D^*$  e o parâmetro termodinâmico  $\gamma^*$ , para todas as ligas listadas na Tabela 3.2. Observa-se que existe uma moderada correlação entre esses parâmetros, sendo  $R^2 = 0,519$ . O resultado indica que o líquido é mais forte à medida que o parâmetro  $\gamma^*$  aumenta. Ele já era esperado, pois a expressão (3.5) considera uma ordem química de curto alcance dos átomos vizinhos, e explica por que sistemas binários se comportam de forma diferente dos sistemas multicomponentes e a influência de um novo elemento soluto, diminuindo ou aumentando a TFA, na medida em que permite uma diminuição ou aumento do número de *clusters* icosaedrais no líquido super-resfriado. Esta afirmação é reforçada por recentes evidências experimentais em um grande número de sistemas formadores de vidros metálicos [176,242-245].

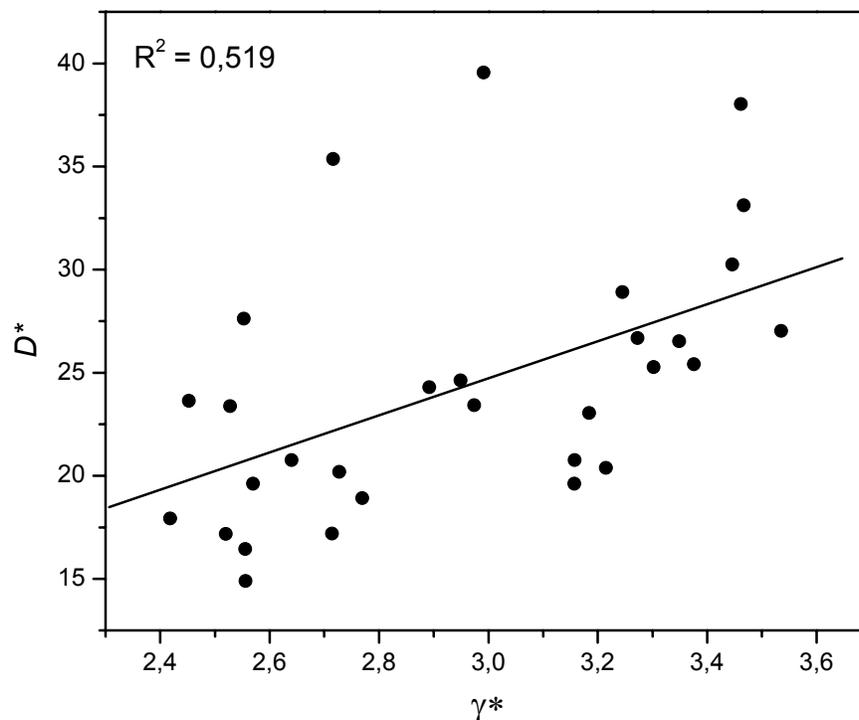


Figura 3.5 Relação entre os parâmetros  $D^*$  e  $\gamma^*$ , mostrando uma moderada correlação entre a termodinâmica e a cinética nas ligas formadoras MAGV

Dos resultados obtidos, pode-se dizer que algumas ligas deste sistema podem potencialmente alcançar maiores espessuras críticas como é o caso da

liga com composição  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{47}\text{Al}_7$ , que apresenta alta força motriz para amorfização análoga àquela com composição  $\text{Cu}_{49}\text{Zr}_{45}\text{Al}_6$ . A força motriz para a cristalização desta liga é maior quando comparada à primeira liga. A análise dos resultados é dificultada devido à ausência, em alguns dos casos, da verdadeira espessura crítica alcançada por determinadas ligas. Por outro lado, a correlação da TFA com os parâmetros tradicionais, como  $\Delta T_x$  e  $T_{rg}$ , apresenta uma maior dispersão quando comparados ao parâmetro  $\gamma^*$ , o que indica que o parâmetro termodinâmico é um bom indicador na previsão de composições formadoras de MAGV.

## **4 Desenvolvimento de Novas Ligas com Alta TFA a Base de Cu e Ni.**

Como discutido no capítulo 3 desta tese, a aplicação do critério  $\lambda$  pode fornecer o tipo de comportamento dos sistemas metaestáveis identificados como amorfos, nanovítreos e vítreos [43]. A esses últimos, é associada alta TFA. Por outro lado, o modelo de instabilidade topológica, em sua versão estendida [44] a compostos intermetálicos, permite determinar as regiões com  $\lambda > 0,1$ , nos quais a topologia favorece a formação de estruturas metaestáveis com maior facilidade, particularmente MAGV. Contudo, foi observado que o critério topológico deixa ainda grandes regiões nas quais seriam necessárias intensas investigações de composições para se encontrar as mais adequadas para formar estruturas vítreas. Isso levou à formulação da extensão da aproximação termodinâmica  $\gamma^*$  para sistemas ternários (capítulo 3), com a finalidade de aplicá-la em conjunto com o critério  $\lambda$ .

Deste modo, tendo previamente formulado a extensão termodinâmica para sistemas ternários e testado sua predição no sistema Cu-Zr-Al, observou-se que ambos os critérios podem ser aplicados em outros sistemas, bem como determinar novas composições no sistema Cu-Zr-Al. Assim, o presente capítulo é dedicado à apresentação e análise dos resultados da aplicação de ambos os critérios na seleção de composições com alta TFA nos sistemas Ti-Ni, Ni-Nb-B e Cu-Zr-Al.

### **4.1 Seleção de Ligas Usando a Combinação dos Critérios Topológico ( $\lambda$ ) e Termodinâmico ( $\gamma^*$ ).**

Neste estudo, foram aplicados ambos os modelos, inicialmente, aos sistemas binários Ni-Ti, Cu-Zr e Ni-Nb, posteriormente, aos sistemas ternários. Para o sistema Cu-Zr, não foi necessária a escolha do terceiro elemento, tendo em vista que foi estudado o conhecido sistema ternário Cu-Zr-Al. No caso do sistema Ni-Nb, foi necessário elaborar uma adequada seleção do terceiro elemento a ser introduzido. O elemento boro foi escolhido em função dos

critérios bem estabelecidos e de um outro que foi determinado no decorrer do estudo, o que será discutido a seguir.

Os valores críticos de soluto para desestabilizar cada composto intermetálico foram determinados mediante a aplicação da equação (3.1), fazendo-se uso de dados estabelecidos e indexados no banco de dados JCPDF [246] para determinar o volume molar de cada composto intermetálico. Isso permite obtermos faixas de composições com  $\lambda \geq 0.1$  adequadas à formação de fase amorfa no sistema. Valores de  $\gamma^*$  também foram determinados para este sistema a partir da expressão (2.5).

#### 4.1.1 Ligas do Sistema Ni-Ti

A Figura 4.1 apresenta as entalpias de formação de solução sólida, a fase amorfa e os compostos intermetálicos para o sistema Ni-Ti. A região de formação de amorfos, mediante este critério, em ligas binárias ou multicomponentes, é delimitada pelas composições nas quais a entalpia livre das fases cristalinas são mais negativas que aquelas das fases amorfas.

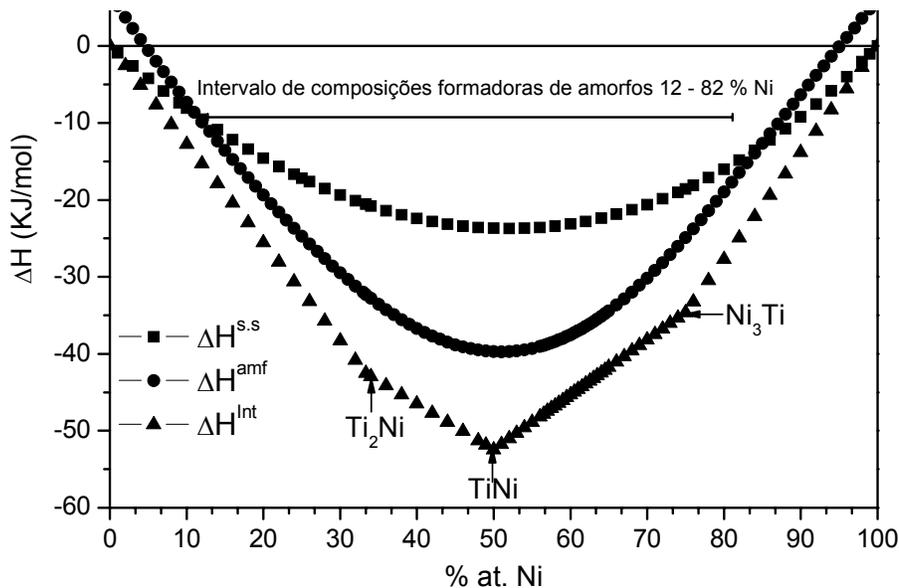


Figura 4.1 Curvas representativas das entalpias de formação de solução sólida, a fase amorfa e os compostos intermetálicos, calculadas a partir do modelo de Miedema para o sistema Ni-Ti.

Na Figura 4.2, apresentam-se superpostas ao diagrama de equilíbrio binário [246], as curvas representativas dos critérios em estudo. Observa-se uma pequena região entre 58,09 - 62,95%at. de Ni associada ao critério  $\lambda$  (faixa de composições correspondentes à região com  $\lambda \geq 0,1$ ), e a curva correspondente ao critério termodinâmico  $\gamma^*$  na faixa de composições de 20 a 80 % at. Ni.

Embora o critério termodinâmico indique três faixas de composições diferentes com altos valores de  $\gamma^*$ , o critério topológico indica somente uma única faixa de composições para onde ambos os critérios convergem, como se observa na coluna hachurada em cinza na Figura 4.2.

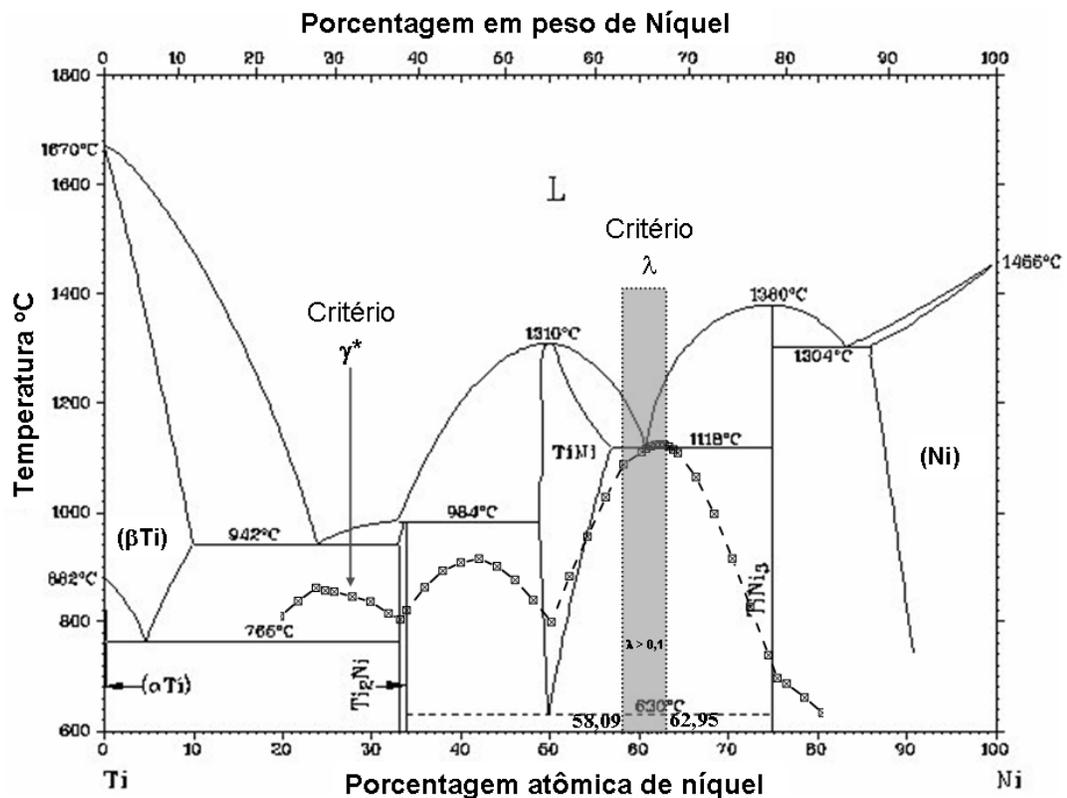


Figura 4.2 Diagrama de fases do sistema binário Ni-Ti com as curvas de predição de ambos os critérios [247]

De acordo com ambos os modelos, as melhores composições formadoras de fase amorfa estariam nesta janela. Portanto, composições de ligas, tanto dentro como fora da janela, foram selecionadas e preparadas para avaliar a capacidade da predição de ambos os modelos.

A Figura 4.3 mostra, esquematicamente, parte do digrama Ti-Ni para onde ambos os critérios convergem. O diagrama mostra também as composições de liga escolhidas para seu estudo experimental. A apresentação dos resultados e sua análise respectiva são temas dos seguintes tópicos deste capítulo.

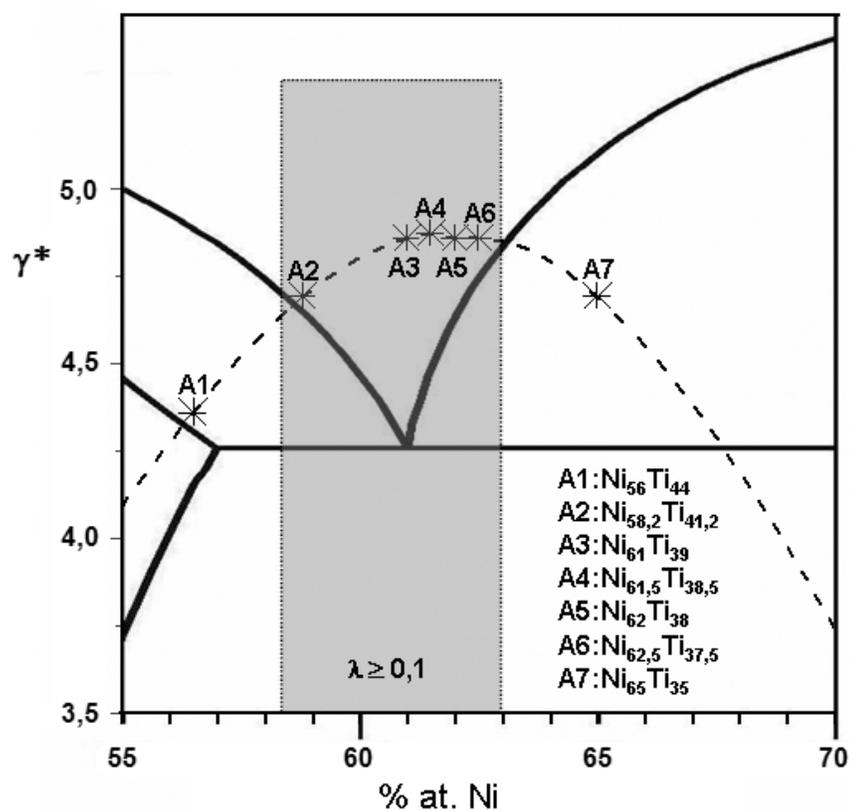


Figura 4.3 Representação esquemática do diagrama Ni-Ti mostrando as composições selecionadas e suas posições relativas aos critérios de predição de TFA.

#### 4.1.2 Ligas do Sistema Ni-Nb-B

O sistema Ni-Nb tem se mostrado promissor como base de ligas multicomponentes formadoras de estruturas amorfas [24]. Diversos estudos têm sido dedicados ao assunto; entretanto, não existe muita informação experimental a respeito. O estudo do sistema se inicia com o mapeamento das regiões com maior TFA mediante a aplicação do critério topológico para, posteriormente, se correlacionar com o critério termodinâmico. A Figura 4.4 apresenta o diagrama de equilíbrio binário Ni-Nb, no qual são superpostas as curvas correspondentes a ambos os critérios. O critério topológico mostra uma janela que satisfaz  $\lambda > 0,1$  entre 51,9 – 63,2%at. Ni. Já a curva de valores de  $\gamma^*$  mostra dois halos, um com valores altos e outro com valores médios. Para fins de simplificar os cálculos do parâmetro  $\gamma^*$ , os compostos intermetálicos  $Ni_3Nb$  e  $Ni_6Nb_7$  foram considerados como compostos estequiométricos.

De acordo com Inoue [54], as composições com melhores desenhos para formar estrutura amorfa localizam-se nos eutéticos profundos ou no lado da curva com maior inclinação [176]. No caso das ligas binárias Ni-Nb estes dois critérios empíricos se satisfazem. De fato, tem sido mostrado que as melhores composições formadoras de MAGV estão fora da composição eutética e no lado onde a inclinação da curva em direção ao eutético é maior.

A fim de aumentar a TFA neste sistema, diferentes elementos têm sido testados, sempre se considerando as regras básicas de Inoue [6]. Contudo, somente em alguns dos casos os novos sistemas multicomponentes apresentaram melhora na TFA. Em outros, a TFA se manteve igual ou, em alguns dos casos, até diminuiu [64]. Neste estudo, o intuito é formar sistemas multicomponentes com um mínimo de elementos possíveis, o que se restringe unicamente a sistemas ternários.

Além das regras básicas conhecidas, considera-se neste estudo uma quarta regra empírica, fundamentada no estudo teórico de Senkov et al. [22], que leva em conta a influência dos parâmetros elásticos dos principais elementos de liga. Estes parâmetros considerados são os módulos: volumétrico ( $B$ ) e de cisalhamento ( $\mu$ ), os mesmos que foram obtidos da referência [225]. A

Tabela 5.1 apresenta os parâmetros usados na escolha do terceiro elemento de liga do sistema base Ni-Nb.

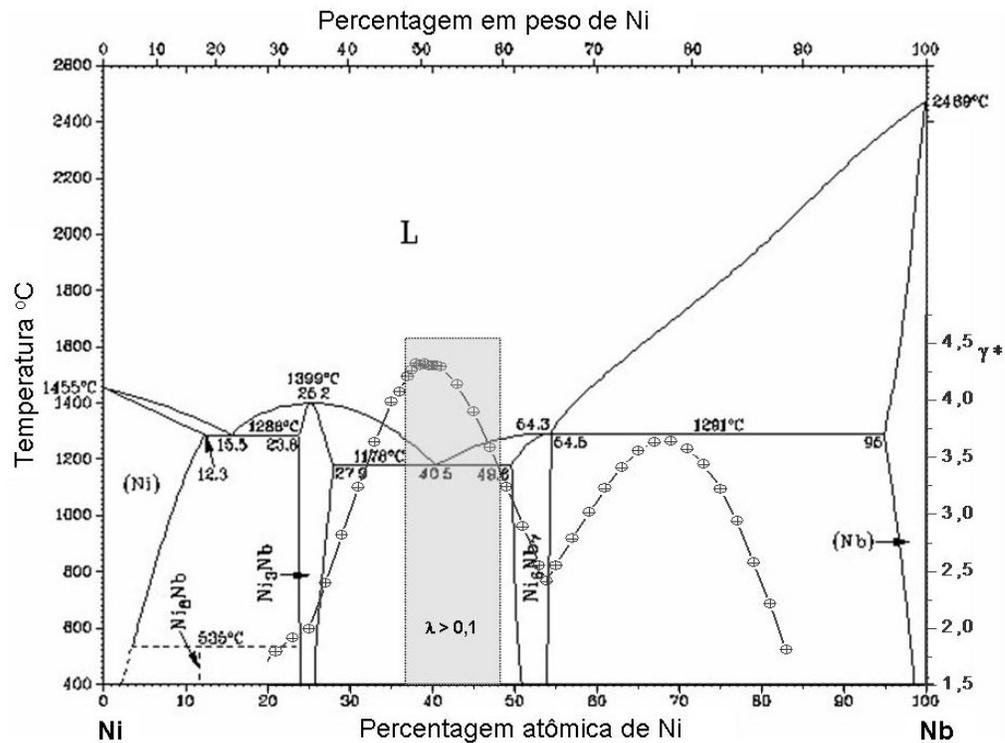


Figura 4.4 Faixa de composições com  $\lambda > 0,1$  e curva do parâmetro  $\gamma^*$  superpostos ao diagrama de equilíbrio do binário Ni-Nb.

Tabela 4.1 Parâmetros usados na escolha dos elementos de liga para o sistema base Ni-Nb.

Elemento	$R.A$ $\times 10^{-9} m$	$\mu$ (GPas)	$B$ (GPas)	$\Delta H$ mistura (kJ/mol)		
				Nb	Si	B
Ni	0,12459	75,05	186,40	-30	-23	-9
Nb	0,14290	37,47	170,30	-	-39	-39
Si	0,11530	39,73	98,88	-39	-	+18
B	0,08200	203,10	178,50	-39	+18	-

Os elementos Si e B foram propostos em função de ambos se ajustarem às regras de Inoue. Entretanto, as diferenças nos módulos elásticos são muito grandes em ambos os elementos. Sendo o boro aquele que apresenta o maior

valor no módulo de cisalhamento, foi escolhido como o terceiro elemento de liga, lembrando-se que, segundo a predição do modelo termodinâmico de Senkov [22], os elementos com maior módulo de cisalhamento apresentariam um melhor desempenho no aumento da TFA.

A Figura 4.5 apresenta a isoterma a 950 °C do diagrama de equilíbrio ternário Ni-Nb-B. Devido à falta de informação deste sistema para temperaturas menores, as fases presentes no diagrama da Figura 4.5 são usadas para determinar as regiões de  $\lambda > 0,1$  e também para determinar os domínios adequados para o cálculo do parâmetro  $\gamma^*$ .

A determinação do volume molar das fases ternárias, usado nos cálculos do critério  $\lambda$ , foi realizada mediante a equação (3.2), utilizando-se os raios atômicos dados na referência [248]. Para as fases binárias, a determinação do volume molar foi feita mediante os parâmetros determinados a partir de dados obtidos dos JCPDF [245].

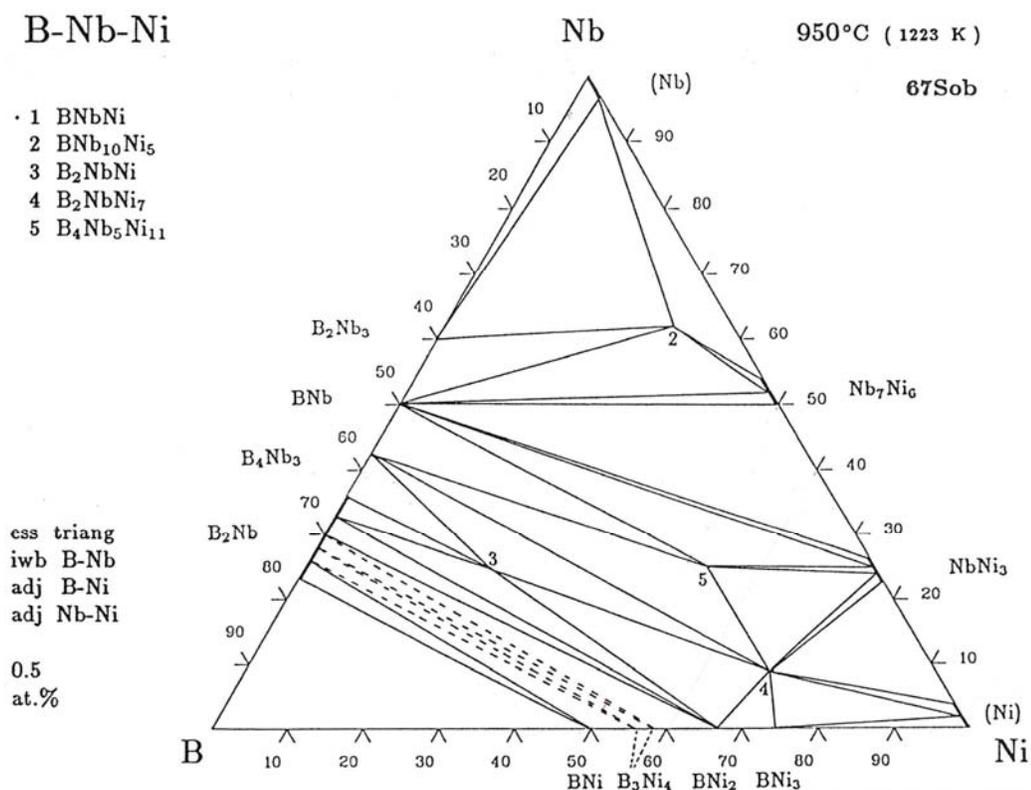


Figura 4.5 Isoterma a 950 °C do diagrama de equilíbrio ternário Ni-Nb-B [249]

A Figura 4.6 apresenta o mapa das regiões de  $\lambda > 0.1$  do sistema Ni-Nb-B. As regiões em cinza são aquelas em que as fases correspondentes são topologicamente muito estáveis e a formação de vidros dificilmente será alcançada. Por outro lado, nas regiões em branco, as composições apresentam valores de  $\lambda > 0,1$ , o que permite ao sistema formar estruturas metaestáveis com maior facilidade. Observe-se que os poucos resultados experimentais deste sistema se limitam a duas composições ternárias ( $\text{Ni}_{77}\text{Nb}_{10}\text{B}_{13}$  e  $\text{Ni}_{82}\text{Nb}_{10}\text{B}_8$ ) [197] e a outras poucas binárias, estando as composições ternárias estando fora do domínio de interesse determinado pelos critérios em estudo. O domínio determinado, em função das fases cristalinas mostradas no sistema ternário na Figura 4.6, é formado pelas fases  $\text{Ni}_3\text{Nb}$ ,  $\text{BNb}$  e  $\text{Nb}_7\text{Ni}_6$ .

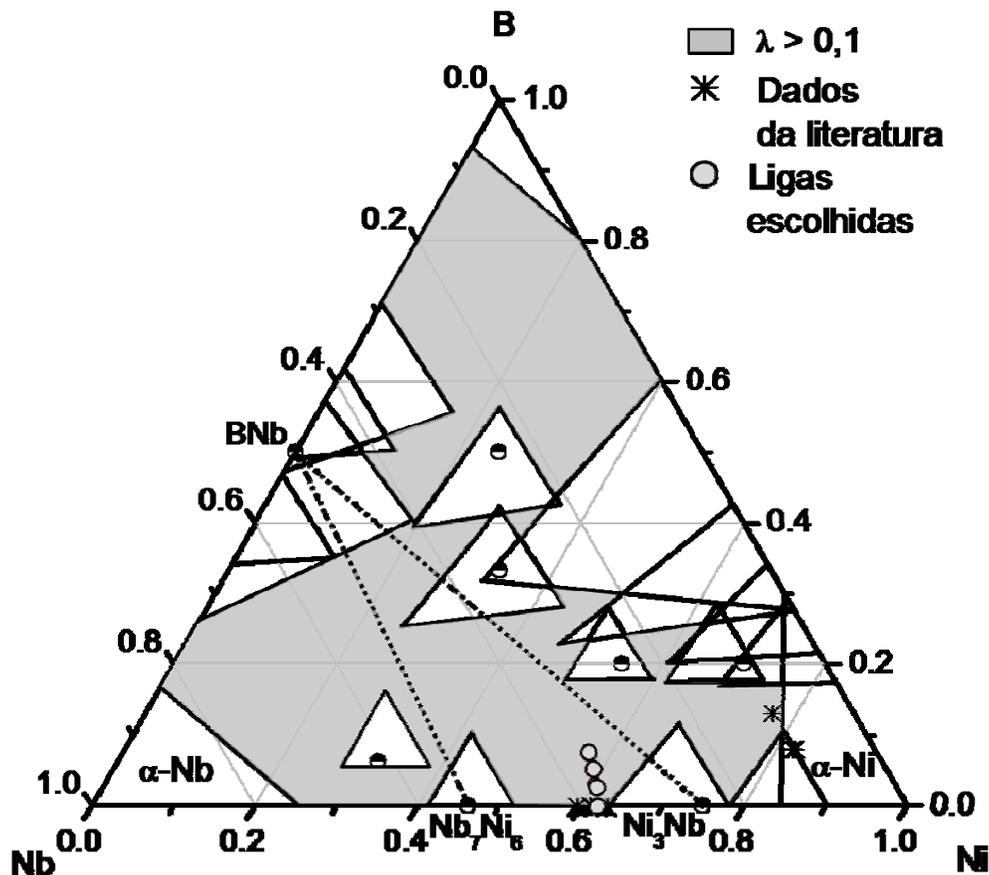


Figura 4.6 Representação esquemática do diagrama ternário Ni-Nb-B, com as regiões de  $\lambda > 0.1$  (em cinza) e  $\lambda < 0.1$  (em branco). Também se mostra o domínio (pontilhado) utilizado nos cálculos do parâmetro  $\gamma^*$ .

A Figura 4.7 mostra as curvas tridimensionais correspondentes a todos os domínios do sistema. Os maiores valores (superiores a 5) são alcançados na região adjacente ao boro que não tem importância no presente trabalho pois composições baseadas em boro (B em maior %) não tem perspectivas de aplicação industrial. As composições de interesse, aquelas baseadas em Ni e Nb, tem os maiores valores de  $\gamma^*$  menores do que 5, sendo portanto a apresentação dos valores na figura 4.7 limitados àqueles menores que 5. Atendendo a ambos os critérios, as ligas escolhidas para este estudo foram  $(\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38})_{100-x}\text{B}_x$ , com teores de B compreendidos entre 3 - 7 % at. São representadas em círculos abertos no diagrama ternário da Figura 4.6 no diagrama da Figura 4.7. Os valores do parâmetro  $\gamma^*$  e as respectivas entalpias são dados na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 Valores das entalpias de formação de fase amorfa, compostos intermetálicos e cristalização e parâmetro  $\gamma^*$

Liga	$\Delta H^{amf}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{int}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{crist}$ (kJ/mol)	$\gamma^*$
$\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$	-31,2189	-37,7496	-6,5307	4,780
$\text{Ni}_{60,14}\text{Nb}_{36,86}\text{B}_3$	-32,9636	-40,5017	-7,5300	4,373
$\text{Ni}_{58,90}\text{Nb}_{36,10}\text{B}_5$	-34,0420	-42,2443	-8,2023	4,150
$\text{Ni}_{57,66}\text{Nb}_{35,34}\text{B}_7$	-31,2189	-44,2807	-8,8705	3,992

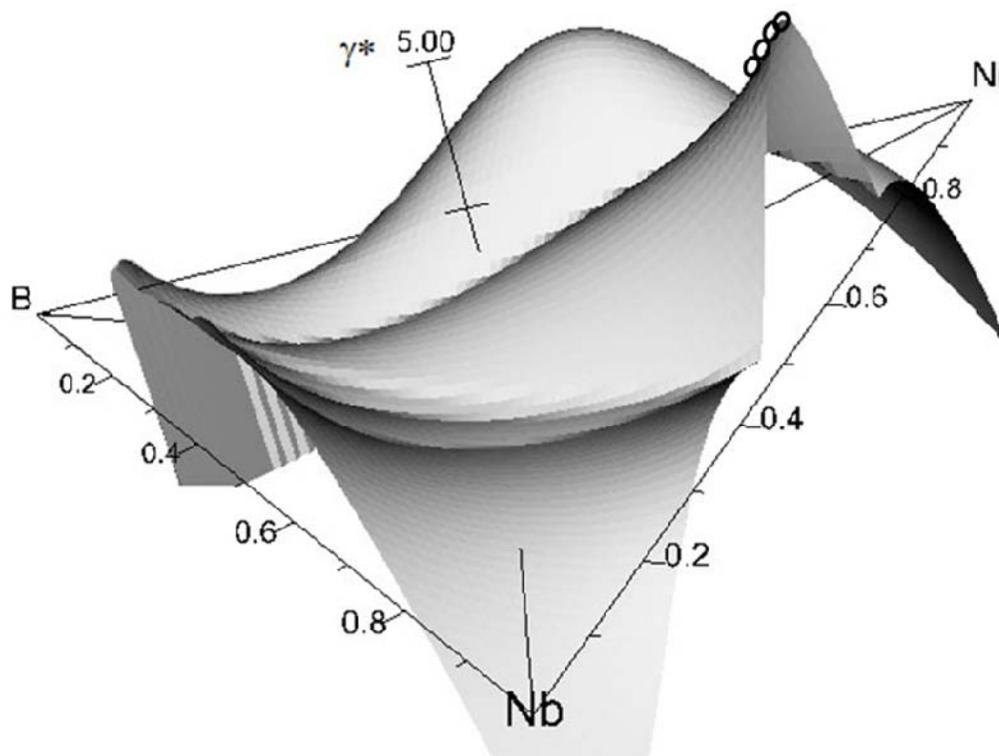


Figura 4.7 Representação em 3D do parâmetro termodinâmico  $\gamma^*$  para o sistema ternário inteiro Ni-Nb-B. Os círculos abertos indicam as composições com altos valores de  $\gamma^*$  e que foram selecionadas para o presente estudo.

#### 4.1.3 Ligas do Sistema Cu-Zr-Al.

Em forma análoga aos sistemas acima apresentados, o estudo do sistema Cu-Zr-Al se inicia com a aplicação do critério topológico a fim de se obter o mapa das regiões mais sensíveis à desestabilização das fases cristalinas; por contraste, para se obter também as regiões de maior resistência à formação de estruturas metaestáveis.

A Figura 4.8 mostra o diagrama de fases em equilíbrio à temperatura de 800 °C. As fases presentes neste diagrama junto àquelas presentes à temperatura de 500 °C ( $\text{Al}_{13}\text{Cu}_5\text{Zr}_2$ ,  $\text{Al}_{50}\text{Cu}_8\text{Zr}_{42}$ ,  $\text{Al}_{51}\text{Cu}_{12}\text{Zr}_{37}$ ) são usadas para determinar o mapa das regiões  $\lambda > 0,1$ , adequadas para formar estrutura amorfa. Embora Wang et al. [75] tenham referido a presença da fase CuZr em

amostras processadas mediante solidificação rápida, neste estudo a fase equiatômica foi negligenciada nos cálculos (ver capítulo 3).

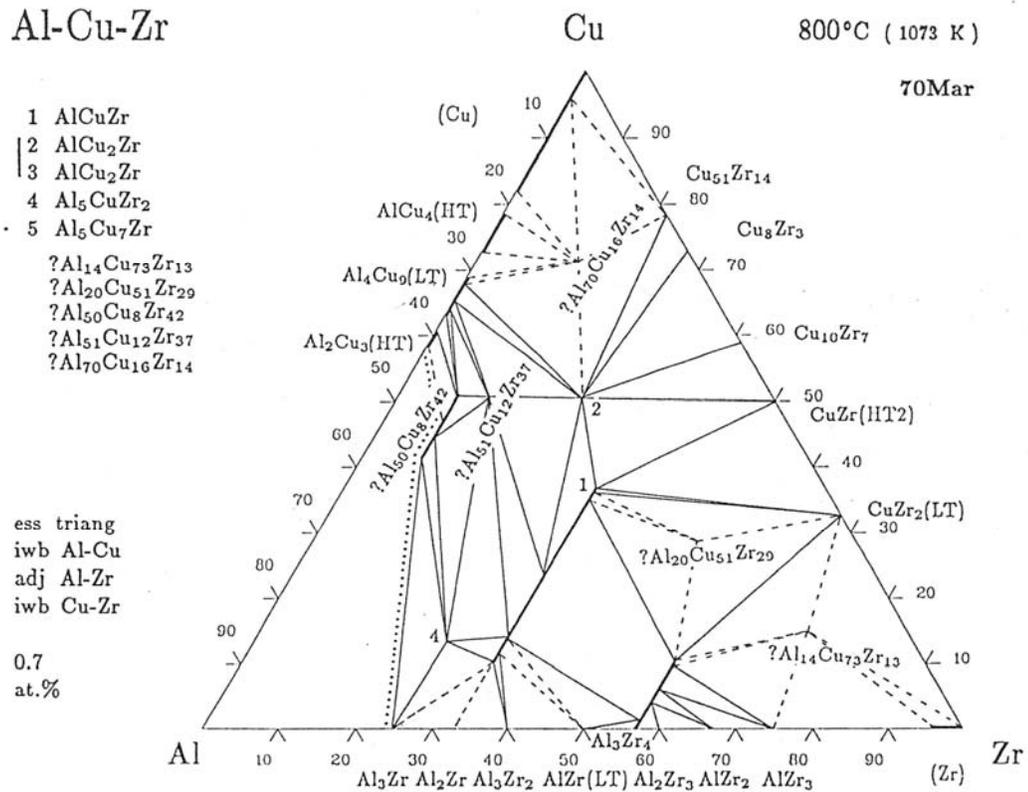


Figura 4.8 Diagrama de fases do sistema Cu-Zr-Al à temperatura de 800 °C [249].

A Figura 4.9 apresenta o mapa das regiões de  $\lambda < 0,1$  (em cinza) com alta resistência à formação de fases metaestáveis, as composições de liga reportadas na literatura e aquelas determinadas mediante os critérios em estudo (ligas A1, A2 e A3).

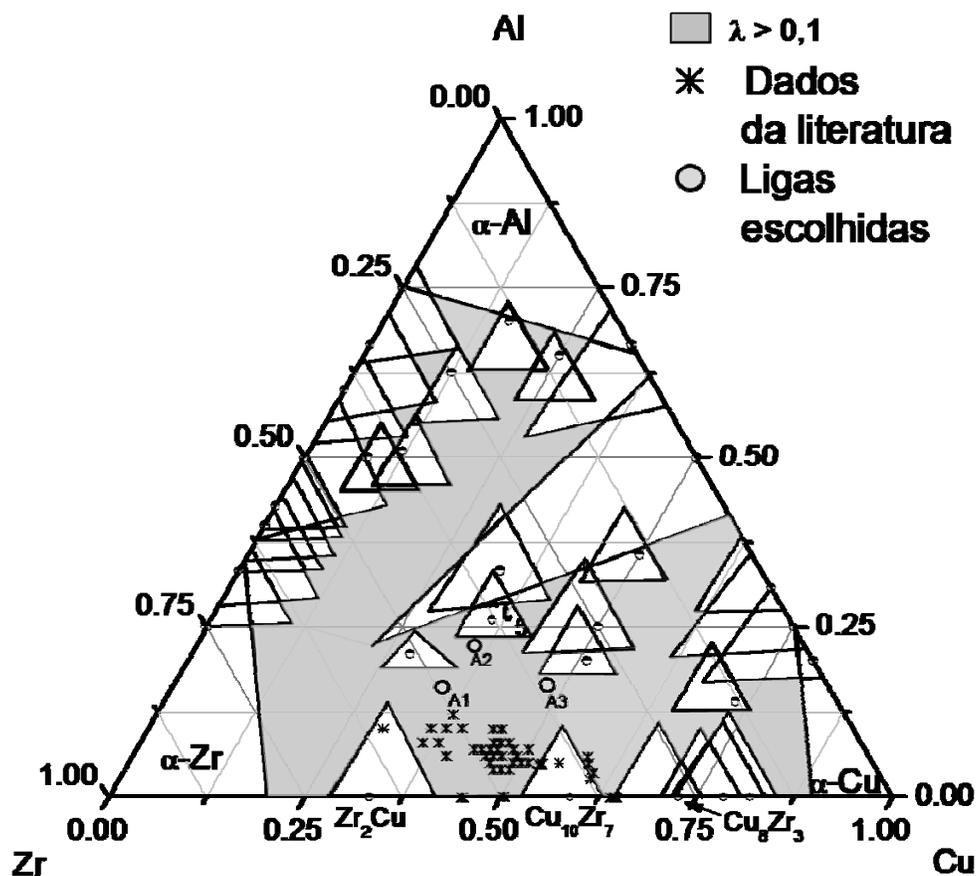


Figura 4.9 Representação esquemática das regiões topologicamente favoráveis (região em cinza) à formação de estrutura amorfa no sistema Cu-Zr-Al

Atendendo ao critério termodinâmico  $\gamma^*$ , três composições de liga foram escolhidas para seu estudo experimental. Duas delas, nomeadas como A1 e A2, localizam-se no domínio formado pelos compostos intermetálicos  $Zr_2Cu$ - $\tau$ 5- $Cu_{10}Zr_7$ ; e a terceira composição, nomeada como A3, localiza-se num segundo domínio formado pelos compostos  $Cu_{10}Zr_7$ - $\tau$ 5- $Cu_8Zr_3$ . A Tabela 4.3 resume os parâmetros de entalpias calculados para as três composições escolhidas. É importante ressaltar que as composições escolhidas atenderam também ao critério topológico  $\lambda > 0,1$ , como visto na Figura 4.9; além do que, uma importante característica é ter alto teor de Al, e que não é o caso das composições de ligas reportadas na literatura, com teores de Al de até 10% at.

Tabela 4.3 Composições de liga e os parâmetros termodinâmicos para a sua escolha como formadoras de vidros.

Liga	$\Delta H^{amf}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{inter}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{cris}$ (kJ/mol)	$\gamma^*$
Cu <sub>35</sub> Zr <sub>49</sub> Al <sub>16</sub>	-32,491	-40,535	-8,044	4,039
Cu <sub>35,5</sub> Zr <sub>42,5</sub> Al <sub>22</sub>	-35,771	-44,919	-9,148	3,910
Cu <sub>48</sub> Zr <sub>35</sub> Al <sub>17</sub>	-30,725	-40,587	-9,862	3,116

## 4.2 Materiais e Métodos

### 4.2.1 Preparação das Ligas

O equipamento utilizado para produzir as ligas foi um forno a arco voltaico (Arc-Melter, Hechingen D72329) equipado com eletrodo não consumível de tungstênio; uma câmara de fusão com atmosfera inerte de argônio de alta pureza; e um cadinho de cobre refrigerado por água. As diversas ligas foram fundidas sob atmosfera de argônio ultrapuro com *getter* de Ti. Essa etapa do trabalho é de extrema importância, pois uma pequena mudança na composição, e a presença de oxigênio na ordems de alguns ppm podem modificar fortemente a capacidade da liga de formar estrutura amorfa. Um maior impacto do oxigênio tem sido observado nas ligas com alto teor de Zr, como é o caso de um dos sistemas estudados no presente trabalho.

Os elementos usados neste trabalho, cuja pureza nominal e morfologia são apresentadas na Tabela 4.4, foram previamente pesados e, excetuando o boro, decapados (processo químico de remoção de óxidos superficiais) em soluções ácidas (conforme os dados fornecidos na Tabela 4.5) e, em seguida, limpados com acetona sob agitação ultra-sônica.

Tabela 4.4 Pureza nominal e morfologia dos elementos utilizados

<b>Elemento</b>	<b>Pureza nominal</b>	<b>Morfologia</b>
<b>Zr</b>	99,9 %	Barra $\varnothing$ = 12 mm
<b>Ti</b>	99,99%	Barra $\varnothing$ = 6,4 mm
<b>Nb</b>	99,8%	Chapa
<b>Al</b>	99,999%	Lingote
<b>Cu</b>	99,998%	Esferas
<b>Ni</b>	99,999%	Lingote
<b>B</b>	99,5%	Pedaços

Tabela 4.5 Soluções utilizadas na decapagem dos diferentes metais

<b>Metal</b>	<b>Solução de decapagem</b>	<b>Tempo</b>
<b>Zr</b>	30ml.HCl+ 30ml.HF+15ml.HNO <sub>3</sub>	-
<b>Ti</b>	Idem	-
<b>Nb</b>	idem	-
<b>Al</b>	10%v. HCl em água	5 min
<b>Cu</b>	HNO <sub>3</sub> concentrado	5-8 min
<b>Ni</b>	10%v. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em água	3 min
<b>B</b>	-----	-

Após a limpeza e pesagem, os elementos foram colocados na câmara do forno para fusão, de acordo com as suas temperaturas de fusão. No caso das ligas do sistema Cu-Zr-Al, o Al, que possui o menor ponto de fusão dentre os elementos da liga, foi colocado embaixo de todos, para evitar sua fusão prematura e perdas de massa; na seqüência, foi colocado o Zr e posteriormente o Cu, com o intuito de fundir primeiro o elemento menos reativo ao oxigênio. Esse procedimento foi aplicado também na preparação das ligas de

Ni-Ti, em que o Ti é altamente reativo com o oxigênio. Previamente à fusão, a câmara foi evacuada até  $10^{-4}$  Torr e preenchida com argônio ultra-puro até 0,5 atm por três vezes. Uma última lavagem foi feita e a câmara preenchida com argônio até a pressão de 0,9 atm. Na seqüência, o oxigênio residual foi eliminado com a fusão do *getter* fundido e resfriado pelo menos três vezes. Finalmente, os elementos foram fundidos formando um único lingote, sendo este virado e refundido pelo menos cinco vezes para garantir a homogeneidade química. Após o preparo dos lingotes, as amostras foram pesadas novamente, observando-se que a máxima perda em massa foi de aproximadamente 0,08%, o que provavelmente se deve à evaporação dos elementos com menor temperatura de fusão. Essa pequena perda de massa, contudo, altera a composição das ligas em no máximo 0,3%, o que é ainda tolerável.

#### 4.2.2 Processamento de Fitas

As fitas foram produzidas no equipamento de *melt-spinning*, modelo *D 7400 Tbingen* do Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMA/UFSCar. Lingotes de aproximadamente 10g, correspondentes às ligas preparadas foram colocados em cadinho de quartzo, previamente decapado com solução aquosa de 1% vol. HF, desengordurado e recoberto na parte interna com nitrato de boro (BN), a fim de evitar a reação entre as ligas e o cadinho, em altas temperaturas. O orifício de vazamento do cadinho utilizado foi de aproximadamente 1mm. Antes da fusão, a câmara do *melt-spinning* foi evacuada a  $10^{-5}$  Torr e preenchida com argônio ultrapuro até 200 Torr, sendo esse procedimento repetido por 5 vezes. A pressão final utilizada foi de 300 Torr e a pressão de ejeção, de 500 Torr, havendo, portanto uma sobrepressão de 200 Torr. A velocidade tangencial da roda de cobre e a temperatura de vazamento foram diferentes para cada sistema de liga e estão resumidas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Parâmetros de processamento das fitas para os diversos sistemas de liga.

Sistema	Freqüência de giro da roda (Hz)	Superaquecimento da liga (°C)	Pressão de Vazamento (mbar)
Ni-Ti	90	200	200
Ni-Nb-B	70	200	200
Cu-Zr-Al	80	200	200

#### 4.2.3 Metodologia da Caracterização das Amostras

As amostras processadas em *melt-spinning* foram caracterizadas estruturalmente mediante a técnica convencional de difração de raios-X. Os ensaios foram realizados em um difratômetro Siemens D5005, por meio da radiação  $K\alpha$  de Cu. A corrente utilizada foi de 40 mA e a voltagem, de 40 volts. A rotina elaborada para tais fins foi de medidas lentas com um passo de 0,2 graus por minuto no intervalo de 10 a 45°.

A caracterização térmica das amostras foi realizada por meio de calorimetria diferencial exploratória utilizando-se um equipamento DSC 404 da Netzsch em ensaios de aquecimento com taxa de 40 K/min até 1300 °C, em cadinhos de alumina ( $Al_2O_3$ ) e sob atmosfera de argônio ultrapuro. A seqüência de medidas elaborada foi a de duas corridas de aquecimento-resfriamento para se determinar claramente as transições devidas aos diversos fenômenos termicamente ativados  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_f$ .

## 5 Resultados e Discussões

### 5.1.1 Ligas Ni-Ti

Na Figura 4.3, foram mostradas as composições de ligas escolhidas em função dos critérios: topológico e termodinâmico. Somente as fitas com composições  $\text{Ni}_{61,5}\text{Ti}_{37,5}$  e  $\text{Ni}_{62}\text{Ti}_{38}$  foram dúcteis e puderam ser dobradas 180 graus sem fratura, característica associada à formação de estrutura amorfa. Esse comportamento é compatível com o critério  $\gamma^*$ , segundo o qual ligas com maiores valores desse parâmetro resultam em maior TFA. Somente essas duas ligas foram totalmente amorfas.

A Figura 5.1 mostra os termogramas de DSC das fitas, onde se observa que as temperaturas de cristalização são diretamente proporcionais ao conteúdo de Ti; sendo o valor mais alto de  $T_x$  para a liga  $\text{Ni}_{58,8}\text{Ti}_{41,2}$ . As ligas A1 e A7 não apresentaram nenhuma reação de cristalização, sendo ambas totalmente cristalinas. Tais resultados são compatíveis com o critério  $\lambda$ , pois essas ligas estão localizadas fora da faixa de composições com  $\lambda \geq 0,1$ , apresentando alta estabilidade topológica das fases cristalinas. Os termogramas das outras cinco ligas, todas dentro da faixa de composições com  $\lambda \geq 0,1$ , mostraram reações exotérmicas de cristalização indicando a presença de fase amorfa.

Uma característica dessas ligas é que a temperatura de transição vítrea é escondida pela cristalização, limitando não somente a análise com os parâmetros tradicionais de avaliação da TFA, mas também evidenciando uma aparente contradição com o critério estabelecido por Sá Lisboa (ver item 2.3), toda vez que, segundo este critério, é esperado comportamento vítreo para todas as composições dentro da faixa de  $\lambda > 0,1$ . Contudo, a predição feita por Sá Lisboa foi feita em sistemas de ligas baseadas em Al (elemento metálico simples), que tem comportamento químico diferente do Ni e Ti (elementos metálicos de transição). Isto leva a que o sistema Ni-Ti tenha um comportamento diferente e não obedeça à predição do tipo de cristalização de

suas ligas de acordo com o critério  $\lambda$ . A Tabela 5.1 resume os valores de temperatura de cristalização, temperatura *liquidus* e os valores de  $\gamma^*$  das ligas.

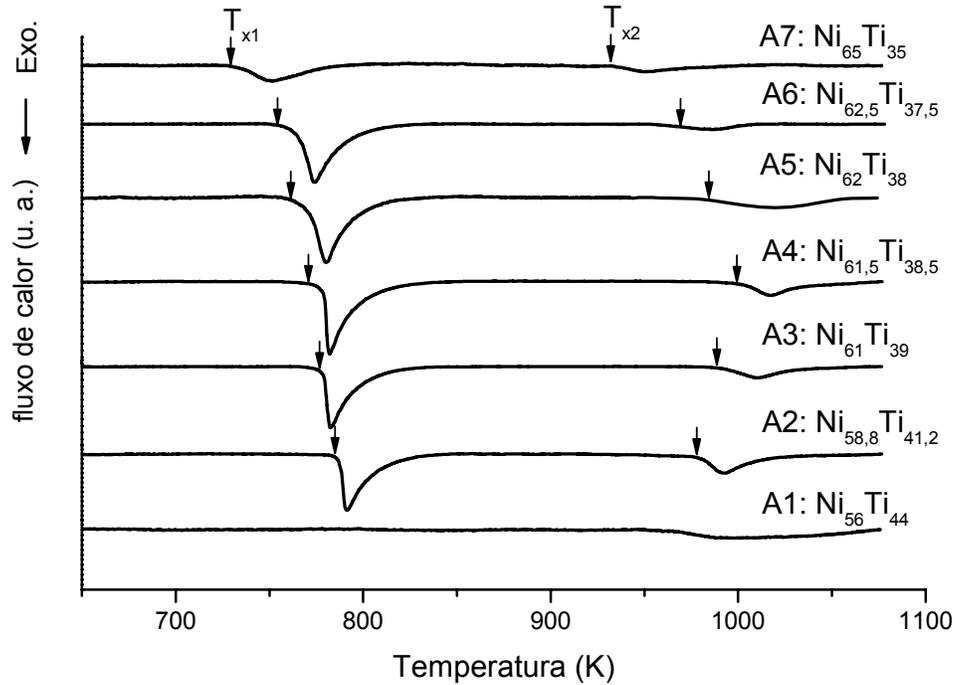


Figura 5.1 Termogramas de DSC do aquecimento a taxa de 40K/s das fitas processadas por “*melt-spinning*”.

Tabela 5.1 Temperaturas de cristalização e *liquidus* das ligas junto com o parâmetro termodinâmico de avaliação de TFA.

liga	%at Ti	$T_g$ (K)	$T_{x1}$ (K)	$T_{x2}$ (K)	$T_l$ (K)	$\gamma^*$
A1	44,0	-	-	-	1527	4,360
A2	41,2	-	785,0	978	1469	4,694
A3	39,0	-	776,0	988	1413	4,859
A4	38,5	-	774,0	999	1438	4,875
A5	38,0	-	761,0	984	1475	4,865
A6	37,5	-	753,5	964	1498	4,861
A7	35,0	-	729,0	935	1571	4,694

A Figura 5.2 apresenta os padrões de difração de raios-X das 7 ligas estudadas. As ligas com maiores valores de  $\gamma^*$  e dentro da região com  $\lambda \geq 0,1$  (A3, A4) apresentam difratogramas típicos da estrutura amorfa; no entanto, as ligas com valores menores de  $\gamma^*$  (A5 e A6), também, apresentaram halos típicos de estrutura amorfa, mas com uma indicação de relativamente menor TFA, devido à presença de picos de baixa intensidade associados às fases cristalinas.

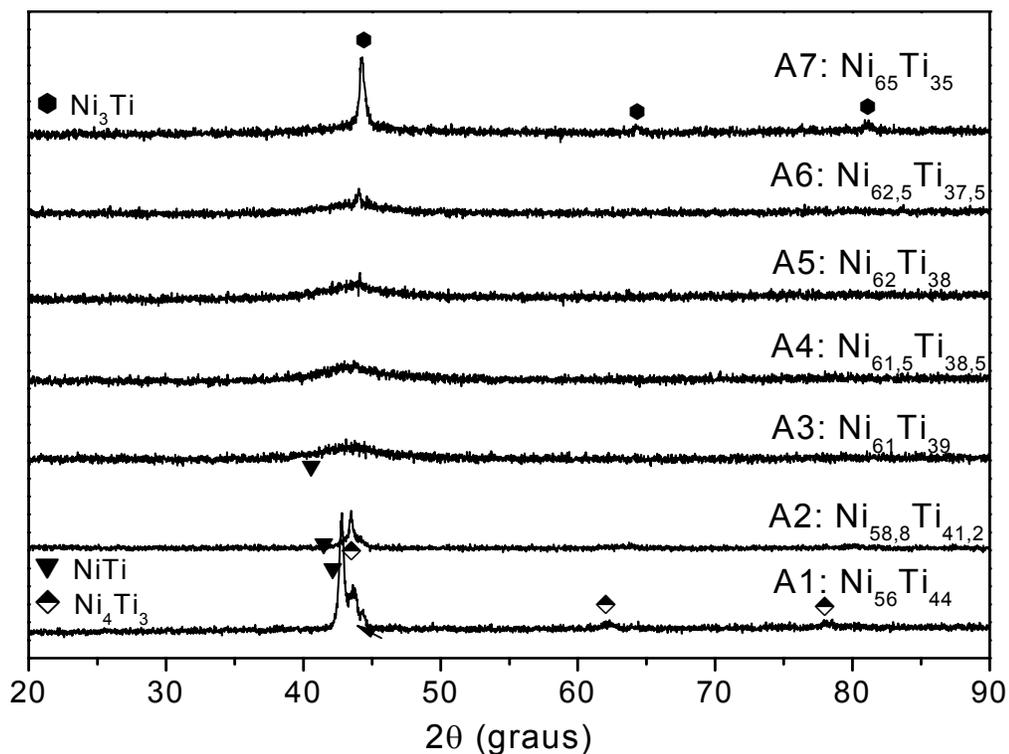


Figura 5.2 Padrões de difração de raios-X das diversas ligas do sistema binário Ni-Ti.

A análise das ligas A2 e A7 são de particular relevância. Ambas apresentam o mesmo valor de  $\gamma^*$ . Entretanto, a liga A2, que tem  $\lambda > 0,1$  resultou na formação de uma maior fração de fase amorfa que a liga A7, a qual tem  $\lambda < 0,1$ . Esta inferência é feita a partir da comparação das intensidades dos picos de difração de raios-X, que indicam maior TFA para a liga A2, a mesma que é

prevista como formadora de estrutura amorfa por ambos os critérios. Contudo, tal liga apresenta pobre TFA devido à forte influência da fase metaestável  $Ni_4Ti_3$ , como se observa na Figura 5.2

A Figura 5.3 se apresenta um diagrama esquemático do sistema binário Ni-Ti, mostrando ambos os critérios: uma janela de composições correspondente ao critério  $\lambda$  e a curva correspondente ao critério  $\gamma^*$ . Também estão indicados os tipos de estrutura resultante do processamento em altas taxas de resfriamento usadas na produção das fitas e as composições nominais das ligas estudadas. Unicamente as ligas com composições que satisfazem o critério topológico com  $\lambda \geq 0,1$  apresentaram a formação de fase amorfa.

O critério  $\gamma^*$  mostrou-se altamente satisfatório na indicação da TFA em proporção direta ao valor do parâmetro. Pode-se dizer que  $\gamma^*$  mede a hierarquia da TFA; entretanto, a não diferença dos valores de  $\gamma^*$  entre as ligas A2 e A7 indica que um valor alto de  $\gamma^*$  não é condição suficiente para uma dada composição apresentar boa TFA; é necessário também que se satisfaça o critério topológico  $\lambda$  como é o caso das ligas A2 e A7.

Por outro lado, de todas as composições estudadas, somente aquelas com as maiores magnitudes de  $\gamma^*$  conseguiram formar estrutura amorfa, sendo estas magnitudes muito próximas das correspondentes às outras composições que formaram fases cristalinas embutidas na matriz amorfa (A5 e A6). Considerando-se, ao mesmo tempo, que as ligas não mostraram uma clara transição vítrea, pode-se inferir que a TFA deste sistema não é suficiente para se obter MAGV. As possíveis causas da relativa baixa TFA do sistema pode ser devida a: alta temperatura *liquidus* das ligas, baixa condutividade térmica [250] delas, e forte influência das fases metaestáveis que competem em formação com a fase amorfa [24].

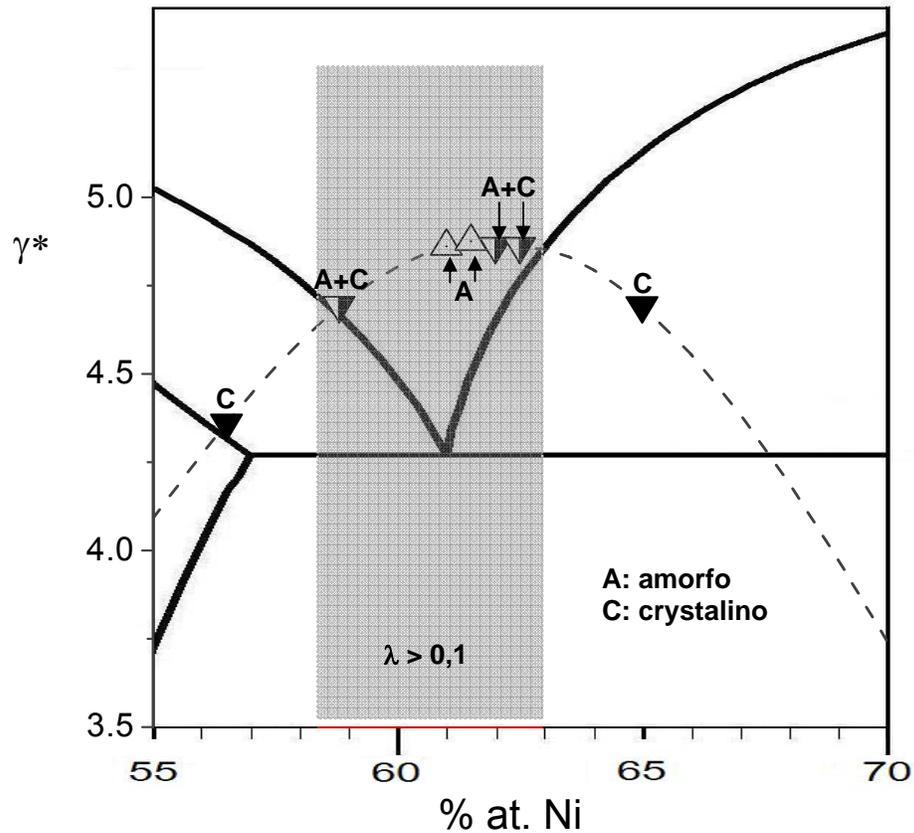


Figura 5.3 Representação esquemática do diagrama de fases Ni-Ti. Superposição de critérios indicativos de composições *glass formers* e tipo de estrutura das amostras processadas por solidificação rápida.

### 5.1.2 Ligas Ni-Nb-B

No caso das ligas de Ni-Nb-B, fitas com espessuras entre 50 e 120  $\mu\text{m}$  foram produzidas em “*melt-spinning*” com parâmetros de processo dados na Tabela 4.2. Todas as fitas apresentaram alta ductilidade e puderam ser dobradas 180 graus sem fratura. A Figura 5.4 mostra os termogramas de DSC das ligas ternárias durante o aquecimento, à taxa de 40 K/s. Todas as ligas mostraram uma transição endotérmica correspondente a  $T_g$ , bem como dois picos de reações exotérmicas, correspondentes às transições de cristalização  $T_{x1}$  e  $T_{x2}$ . Na mesma figura, é mostrado para efeitos de comparação o

termograma da liga binária  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ . Deve-se destacar que o sistema binário tem sido amplamente estudado e tomado como sistema base para estudos de substituição química a fim de se aumentar a TFA em sistemas ternários e de maior ordem, dos quais o mais destacado é o ternário Ni-Nb-Sn [211]. Por outro lado, diversas composições binárias têm conseguido formar estrutura amorfa de até 2 mm, e a liga  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ , estudada por Xia et al. [24], apresenta  $T_g$ , que não é observada para as outras composições com menores TFAs.

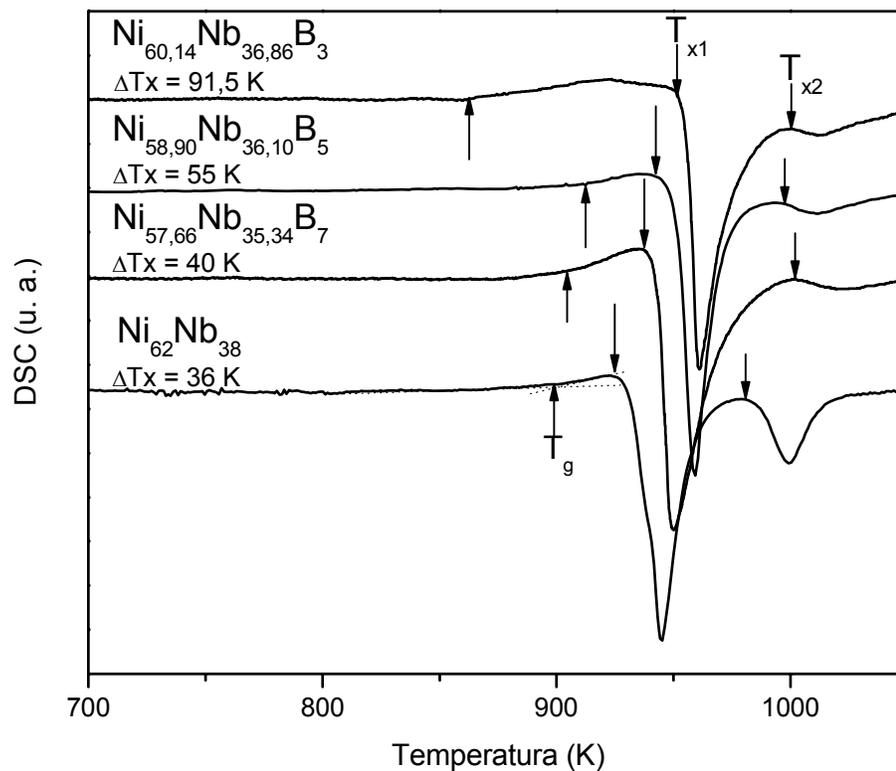


Figura 5.4 Termogramas de DSC das ligas do sistema Ni-Nb-B. Medidas realizadas à taxa de aquecimento de 40 K/s.

A Tabela 5.2 mostra os valores dos parâmetros térmicos  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_l$ , bem como os parâmetros de avaliação de TFA:  $T_{rg}$ ,  $\Delta T_x$  e  $\gamma$ . A liga binária Ni-Nb apresenta uma alta  $T_g$ , seguida por uma região de líquido super-resfriado, de 36 K. Embora esse valor seja muito próximo daquele reportado por Xia, os valores de  $T_x$  são discrepantes. A adição de 3% at. B aumenta fortemente  $T_x$  e diminui  $T_g$ , o que leva a um aumento, pouco comum, em  $\Delta T_x$  de 36K para 91,5K. Implicitamente, isso indica um grande aumento na estabilidade do

Líquido super-resfriado possivelmente causado pela melhor distribuição atômica formando clusters icosaedrais, os mesmos que alteram o comportamento cinético do líquido tornando-o mais forte, como refletido pela mudança do parâmetro de fragilidade. Importante ressaltar que a estabilidade térmica dessa liga é a maior entre todas já reportadas em sistemas ternários, sendo maior que aquelas dos sistemas Ni-Nb-Ti [201], Ni-Nb-Sn [211] e quaternárias  $Ni_{60-x}Nb_{25}Ti_{15}Pt_x$  ( $x = 0 - 7,5$ ) [211,209]; apenas é ligeiramente superada pela liga de composição  $Ni_{42}Ti_{20}Zr_{20,5}Al_8Cu_5Si_{4,5}$  [216], com  $\Delta T_x = 93$  K.

Por outro lado, à medida que o teor de  $B$  aumenta, observa-se que  $T_g$  também aumenta. No entanto, o comportamento de  $T_x$  sofre o efeito inverso, diminuindo para valores cada vez menores, conduzindo a menor estabilidade térmica. Isso possivelmente é devido à excessiva quantidade de  $B$ , que estimularia a formação de novas fases cristalinas metaestáveis [64], que competem com a formação da fase amorfa. A força motriz para tal efeito seria a grande entalpia de mistura entre o  $B$  e os elementos metálicos  $Ni$  e  $Nb$ . Por outro lado, à medida que aumenta o teor de  $B$ , a força motriz para formação de amorfos diminui; entretanto a entalpia de cristalização aumenta. Devido a isso, a TFA diminui; em teores de  $B$  maiores que 5%. Isto é refletido na diminuição do parâmetro termodinâmico  $\gamma^*$ , quanto no parâmetro cinético  $D^*$  e também na estimativa semi-empírica da espessura crítica  $Z_c$ . É importante, também, observar que a adição de  $B$  modifica o comportamento de cristalização dessas ligas. A liga sem  $B$  mostra dois picos de cristalização relativamente grandes, sendo o primeiro aproximadamente três vezes maior que o segundo. Com as adições de  $B$ , este segundo pico foi diminuindo cada vez mais e tende a desaparecer em teores maiores que 7% at.

Tabela 5.2 Parâmetros térmicos das fitas do sistema Ni-Nb-B processadas por *melt-spinning*

%at $B$	$T_g$ (K)	$T_{x1}$ (K)	$T_{x2}$ (K)	$T_l$ (K)	$\Delta T_x$ (K)	$T_{rg}$	$\gamma$	$Z_{ce}$ (mm)	$R_c$ (K/s.)	$D^*$	$\gamma^*$
0	890,0	926,0	980,0	1483	36,0	0,600	0,390	3,237	72,199	27,438	4,780
3	860,4	952,0	1002,0	1499	91,5	0,574	0,403	5,566	15,736	29,359	4.373
5	883,0	938,0	998,0	1499	55,0	0,589	0,394	3,824	45,181	28,538	4.150
7	896,6	936,6	1000,0	1499	40,0	0,598	0,391	3,374	64,215	27,586	3.992

A Figura 5.5 mostra os padrões de difração de raios-X das amostras processadas por *melt-spinning*. Todos os difratogramas mostram uma única banda correspondente à estrutura amorfa, sem evidência de picos de qualquer fase cristalina. Uma questão muito importante é o deslocamento do centro da banda para ângulos maiores, que apresentam as ligas ternárias com relação à binária. O maior deslocamento é observado para a liga que, nominalmente, contém 3%at. B, com uma mudança de aproximadamente 1 grau. Tal resultado é muito interessante devido ao fato de essa liga apresentar uma ampla região  $\Delta T_x$ , indicativo de alta estabilidade do líquido super-resfriado, associado, ao mesmo tempo, ao caráter forte do líquido com alto valor do parâmetro  $D^*$ , o que implica em que um alto valor de  $D^*$  mostra maior dificuldade no rearranjo atômico estrutural. Por outro lado, considerando-se que há uma melhora nestes parâmetros, pode-se dizer que houve um aumento significativo na formação de estruturas com ordenamento estrutural e químico de curto alcance e, muito embora os difratogramas da Figura 4.14 tenham sido obtidos em medidas convencionais de difração, estariam evidenciando a mudança estrutural. É importante se ter em conta que experimentos de difração de raios-X, no modo transmissão, podem oferecer uma medida do grau de compactação estrutural mediante o vetor de onda  $Q = 4\pi \cdot \sin(\theta) / \lambda'$ , em que  $\lambda'$ , neste caso, é o comprimento de onda da radiação monocromática dos raios-X. Para maior valor do vetor de onda menor é a distância interatômica e, portanto, maior a compactação das estruturas [251].

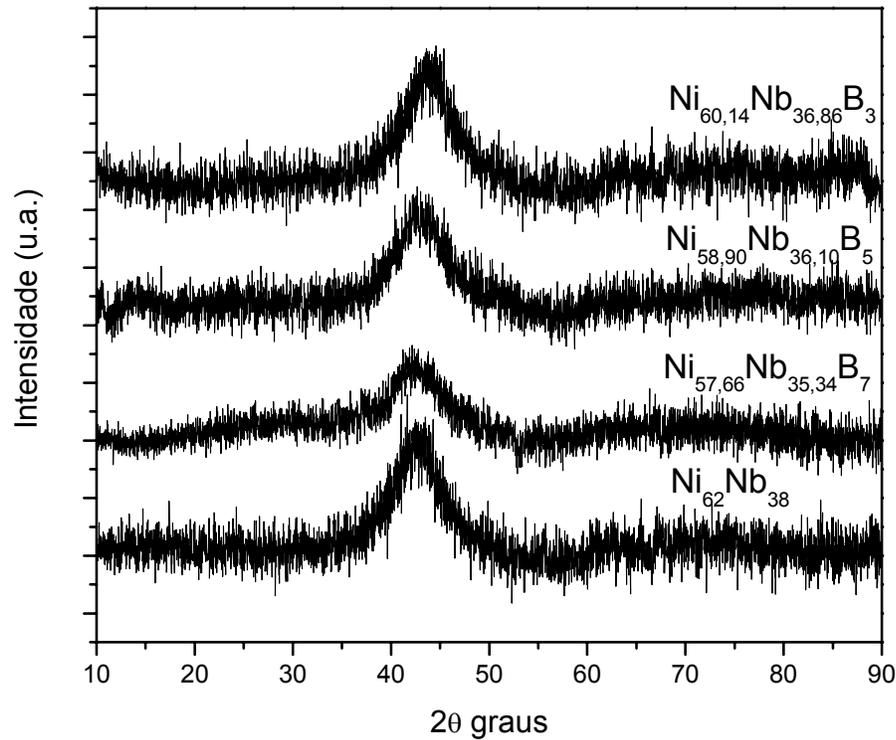


Figura 5.5 Padrões de difração de raios-X das amostras processadas por *melt-spinning* .

### 5.1.3 Ligas Cu-Zr-Al

De acordo com os critérios topológico e termodinâmico, três composições, denominadas A1, A2 e A3, foram escolhidas. As composições nominais dessas ligas são  $\text{Cu}_{35}\text{Zr}_{49}\text{Al}_{16}$ ,  $\text{Cu}_{35,5}\text{Zr}_{42,5}\text{Al}_{22}$ , e  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{17}$ , com valores do parâmetro  $\gamma^*$  iguais a 4,04, 3,92 e 3,02, respectivamente. As duas primeiras composições localizam-se no triângulo de compatibilidade formado pelos intermetálicos  $\text{Zr}_2\text{Cu}-\tau_5-\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ , e a terceira composição localiza-se no triângulo de compatibilidade formado pelos compostos  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7-\tau_5-\text{Cu}_8\text{Zr}_3$ , sendo a equação que governa os intermetálicos dada por:

$$\Delta H^{\text{int}} = \frac{1}{361,66} (215,232X_{\text{Cu}} - 13,724X_{\text{Zr}} - 24529,4)$$

A literatura da área reporta grandes dificuldades no processamento de ligas deste sistema. A Figura 5.6 apresenta os padrões de difração de raios-X

das amostras processadas em forno a arco, denominadas de “botons”. Uma questão interessante, mostrada pelos padrões de difração, é que, além da formação de diferentes fases nas diferentes composições, sendo conhecida como *big-cube* [252] devido ao fato de apresentar parâmetros de rede grandes, na ordem de alguns nanômetros. A formação dessa fase se deve basicamente à alta reatividade do zircônio com o oxigênio. Sua composição química é  $Zr_4Cu_2O$  podendo ser formada ainda com pequenos teores de oxigênio. O fato de as amostras apresentarem a formação da fase *big-cube* significa uma presença ainda significativa de oxigênio, na câmara do forno, durante a fusão da liga, e isso influencia muito a formação de fase amorfa, nas seguintes etapas do processo, toda vez que essa formação compete com das outras fases cristalinas, incluindo a *big-cube*.

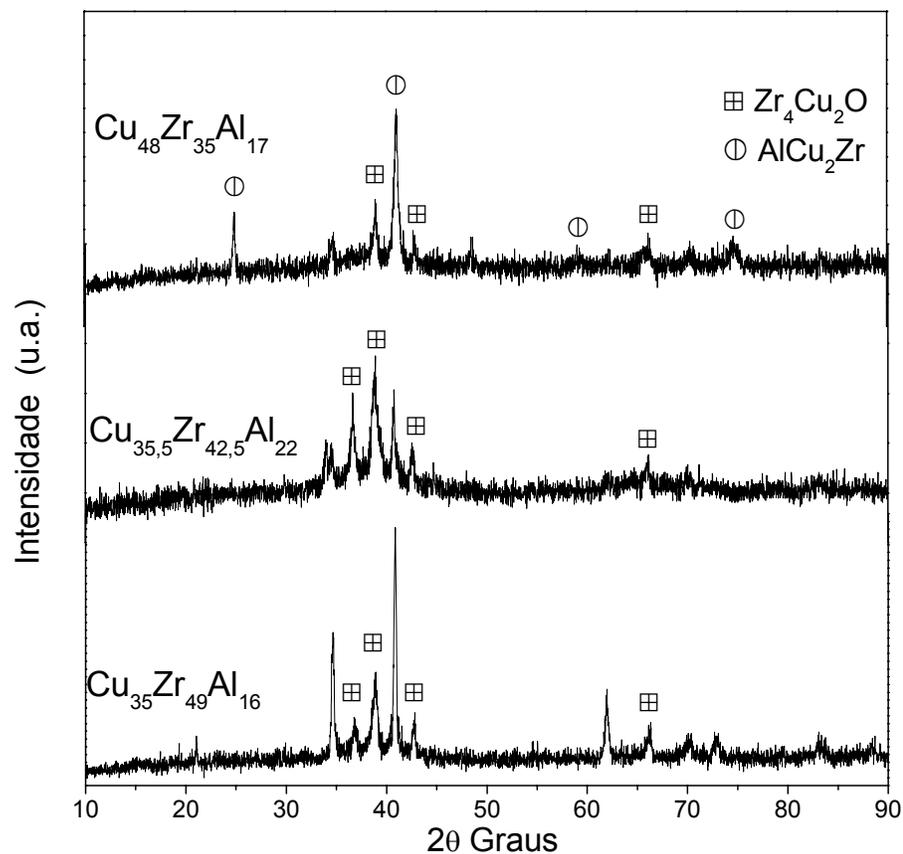


Figura 5.6 Difratomogramas de raios-X de amostras processadas em forno a arco mostrando a formação da fase *big-cube*.

A Figura 5.7 apresenta os padrões de difração de raios-X das fitas processadas por *melt-spinning*. Usando-se os mesmos parâmetros de processo, observa-se que as amostras com composições  $\text{Cu}_{35}\text{Zr}_{49}\text{Al}_{16}$  (A1) e  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{17}$  (A3) apresentam padrões de difração característicos da estrutura amorfa, com um único halo, centrado em  $2\theta \approx 39^\circ$ , para a primeira liga, e de aproximadamente  $39,5^\circ$  para a segunda. Nenhum pico de difração é observado. Por outro lado, a liga  $\text{Cu}_{35,5}\text{Zr}_{42,5}\text{Al}_{22}$  (A2), além de apresentar o halo típico de estrutura amorfa, com centro em  $2\theta \approx 38,5^\circ$ , mostra um pequeno pico que corresponde ao pico principal da fase *big-cube*, a mesma que influencia fortemente na TFA desta liga e também no seu comportamento de cristalização, como será visto nos termogramas de DSC.

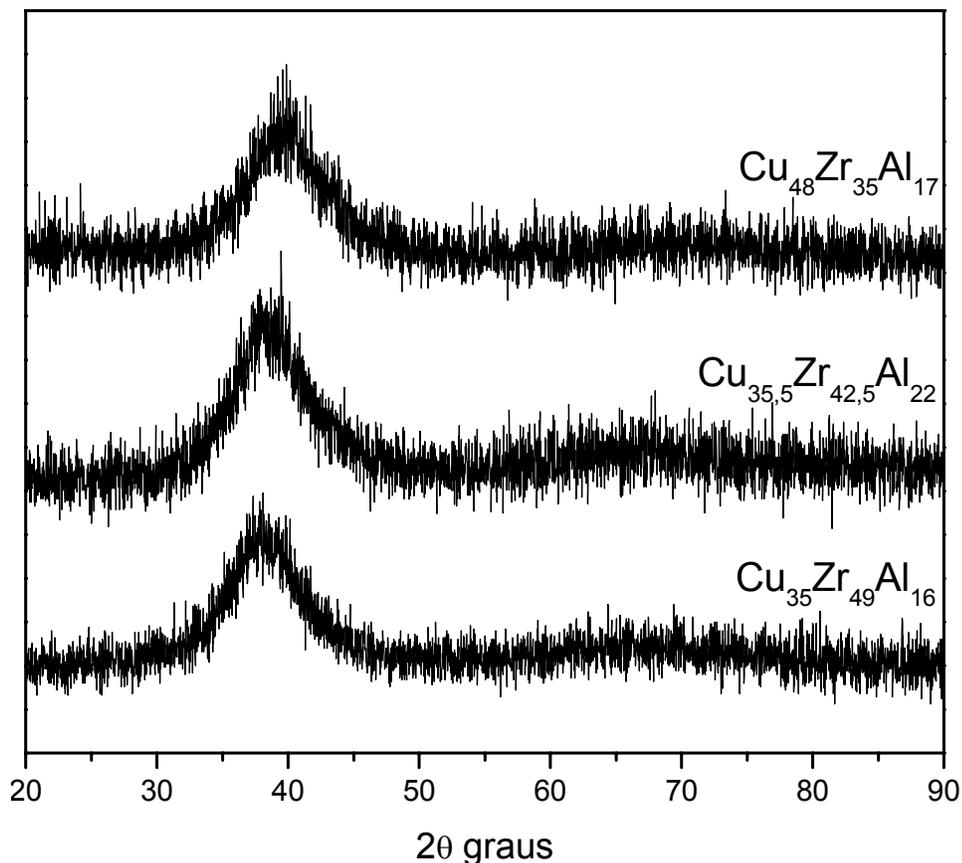


Figura 5.7 Padrões de difração das amostras em forma de fita processadas por *melt-spinning*.

A Figura 5.7 apresenta os termogramas das ligas em estudo. Foram realizadas três medidas de partes diferentes das amostras para garantir a reprodutibilidade das medições e ser observada a homogeneidade química. As três ligas apresentaram claras transições, vítrea e de cristalização, permitindo a avaliação da estabilidade térmica e da TFA com os parâmetros térmicos durante o aquecimento. A liga rica em cobre apresenta a mais alta estabilidade térmica com  $\Delta T_x = 60$  K, seguida pelas ligas ricas em zircônio, com a liga de composição nominal  $\text{Cu}_{35,5}\text{Zr}_{42,5}\text{Al}_{22}$  mostrando o menor valor. Convém ressaltar que essa liga mostrou, ainda, a presença do óxido  $\text{Zr}_4\text{Cu}_2\text{O}$ , que não foi suprimida totalmente pela alta taxa de resfriamento imposta pelo *melt-spinning*. O fato de o intervalo de líquido super-resfriado ser menor nesta liga leva a inferir que houve uma forte influência do oxigênio.

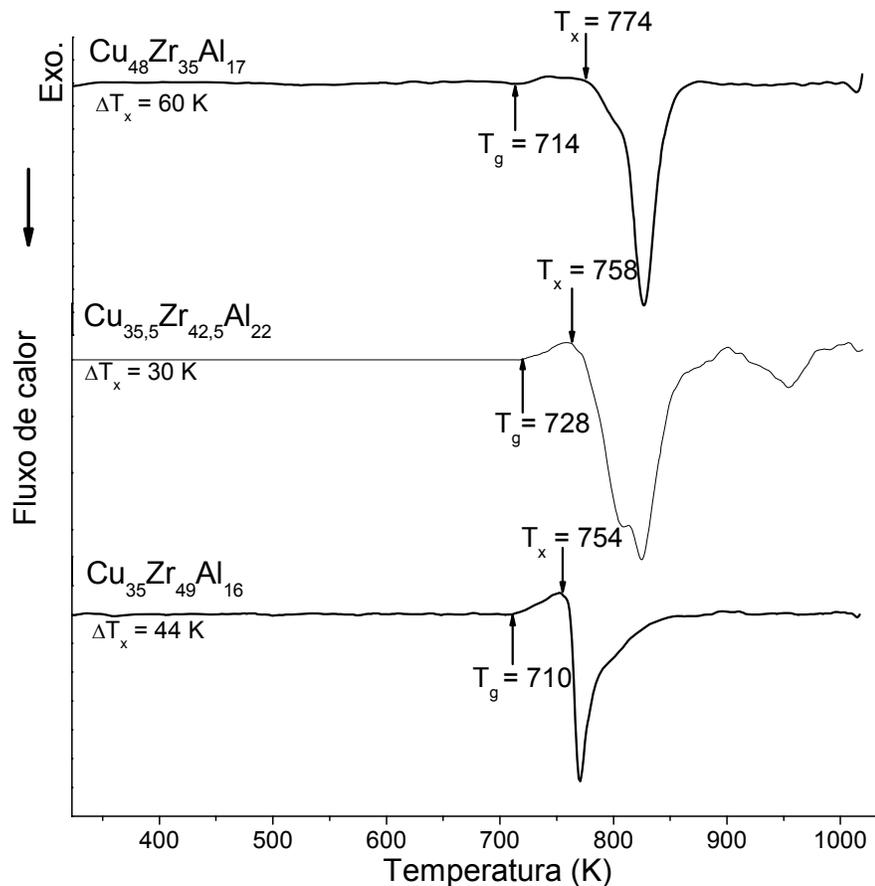


Figura 5.8 Termogramas de DSC das ligas ternárias do sistema Cu-Zr-Al. As medidas foram realizadas com taxa de aquecimento de 40 K/min. .

Diversos estudos, como o feito por Gebert et al. [252], mostraram uma redução sistemática do líquido super-resfriado com o aumento no teor de oxigênio, e outros mais recentes indicaram que a eliminação dos teores residuais de oxigênio mediante métodos eletrolíticos [79] aumenta fortemente a TFA de ligas onde elementos altamente reativos são os principais precursores. Mas isso não se reflete em sistemas em que elementos menos reativos são os principais precursores. Portanto, se infere que o oxigênio diminui fortemente a TFA intrínseca das ligas neste sistema. Isto é refletido nas características térmicas da liga rica em cobre e mostra que à medida que o conteúdo de cobre aumenta, neste sistema de ligas, uma maior tolerância do oxigênio é tolerada.

Embora as composições das ligas A1 e A2 sejam muito próximas, a primeira liga cristaliza em um único evento, com um pico de reação exotérmica que se inicia em 481°C e finaliza em aproximadamente 590°C. Já a segunda apresenta uma reação exotérmica que se inicia em 485°C e finaliza em aproximadamente 598°C. Entretanto, neste longo intervalo de transição, existem dois picos, com mínimos em 540 e 560 °C, correspondentes a duas diferentes fases. Por outro lado, observa-se que existe um terceiro evento de cristalização em, aproximadamente, 640°C, em uma transição longa que finaliza, aproximadamente, a 700°C. Importante destacar que maiores estudos correspondentes à identificação das fases não foram realizados durante a elaboração desta tese, pois o enfoque não é o estudo de cristalização das ligas, embora seja de alta relevância, e, sim, analisar a TFA das ligas.

Dos parâmetros usados para avaliar a TFA das ligas metálicas, a partir de dados obtidos durante o aquecimento do vidro, os mais conhecidos são  $T_{rg}$  [10], e  $\gamma$  [13,239]. A informação experimental associa valores de  $T_{rg} = 0,6$  e  $\gamma = 0,40$  com a formação de MAGV. Lu e Liu [13,239] têm reportado a correlação quantitativa entre  $T_{rg}$  e a taxa crítica de resfriamento dos vidros metálicos, tal que um valor de 0,35 corresponde a uma taxa de resfriamento crítica estimada de  $8,2 \times 10^3 \text{ K.s}^{-1}$ . Assumindo-se que essa correlação se cumpre para todos os sistemas, a taxa crítica de resfriamento para a liga  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{35}\text{Al}_{17}$  é muito menor que uma taxa crítica de resfriamento de *melt-spinning*, tornando-a apropriada

para formar MAGV desde que se elimine, ao máximo, o teor de oxigênio, durante o processamento.

A Tabela 5.3 resume os diversos parâmetros térmicos da avaliação da TFA das três novas composições. A análise comparativa delas fica difícil devido à variação no teor dos elementos precursores; entretanto, observa-se que essas ligas não obedecem aos parâmetros tradicionais de avaliação de TFA. No entanto, se a predição de Lu e Liu [13] for correta, tais composições podem, teoricamente, formar estrutura totalmente amorfa até aproximadamente 4,5mm. Isso vem reforçado também pelo comportamento forte do líquido com índice de fragilidade acima de 20.

Tabela 5.3 Parâmetros térmicos das fitas do sistema Cu-Zr-Al processadas por *melt-spinning*.

<i>Liga</i>	$T_g$ (K)	$T_x$ (K)	$T_l$ (K)	$T_{rg}$	$\Delta T_x$ (K)	$\gamma$	<i>Zce</i> (mm)	<i>Rc</i> (K/s)	$D^*$	$\gamma^*$
Cu <sub>48</sub> Zr <sub>35</sub> Al <sub>17</sub>	714	774	1143	0,625	60	0,417	9,978	3,050	18,033	3,116
Cu <sub>35,5</sub> Zr <sub>42,5</sub> Al <sub>22</sub>	728	758	1168	0,623	30	0,399	4,711	25,146	21,816	3,910
Cu <sub>35</sub> Zr <sub>49</sub> Al <sub>16</sub>	710	754	1185	0,599	44	0,398	4,518	28,123	26,077	4,039

## 6 Conclusões

A extensão para sistemas ternários do modelo termodinâmico  $\gamma^*$ , proposto originalmente para sistema binários, foi apresentada e validada pelos dados experimentais da literatura para o sistema Cu-Zr-Al.

Os resultados comparativos da correlação entre a máxima estrutura amorfa alcançada experimentalmente em função dos parâmetros tradicionais  $\gamma$ ,  $T_{rg}$  e  $\Delta T_x$  não indicaram sua presença neste sistema, , entretanto a correlação com o parâmetro termodinâmico  $\gamma^*$  foi positiva, evidenciando o melhor desempenho deste parâmetro na determinação da TFA.

Foram identificadas três novas composições formadoras de estrutura amorfa, sendo a soma dos elementos Cu e Al superior ao teor de Zr. Uma característica fundamental dessas novas ligas é o elevado teor de Al, acima de 15% at. Muito superior a todas aquelas anteriormente reportadas na literatura.

O uso combinado do modelo termodinâmico  $\gamma^*$  com o critério  $\lambda$  para ligas do sistema Ni-Ti se mostrou ferramenta bastante poderosa para a seleção de ligas com altas TFA; composições que satisfizeram simultaneamente os dois critérios se mostraram com maiores TFAs, quando comparadas com aquelas que satisfizeram somente um dos critérios.

Composições de ligas do sistema Ni-Nb-B, obedecendo a ambos os critérios, mostraram aumento progressivo na TFA em função da magnitude de  $\gamma^*$ . Ligas deste sistema obedecem ao critério  $\lambda$  na predição do comportamento de cristalização e apresenta um aumento no parâmetro de fragilidade na medida em que  $\gamma^*$  aumenta.

O uso combinado de ambos os modelos se mostrou ferramenta bastante poderosa na seleção de ligas com a maior TFA nos três sistemas estudados, indicando que podem ser aplicados em todos os sistemas, independentemente do caráter metálico dos elementos precursores da liga.

A magnitude do parâmetro  $\gamma^*$  não tem caráter absoluto; é relativo a cada sistema de ligas, não podendo ser comparado à magnitude do parâmetro em outros sistemas, o que conduz à natureza somente qualitativa do critério termodinâmico.



## 7 Sugestões Para Trabalhos Futuros

Um dos critérios empíricos recentemente evidenciados na literatura foi o das constantes elásticas dos elementos de liga, sendo de fundamental relevância que o elemento base apresente um elevado valor do módulo volumétrico, e os elementos solutos, um valor de módulo de cisalhamento o mais alto possível. Neste trabalho de tese, o critério das “constantes elásticas” foi usado na seleção do terceiro elemento de liga, tendo como base o binário Ni-Nb. Como discutido anteriormente, o boro apresenta maior valor de módulo de cisalhamento que o silício, tornando-o, deste modo, um melhor soluto para este sistema. Contudo, composições testadas experimentalmente em ambos os sistemas ternários, Ni-Nb-Si e Ni-Nb-B, foram localizadas em regiões diferentes, não se tendo, deste modo, uma observação clara da influência do módulo de cisalhamento. Neste contexto, propõe-se, para um futuro trabalho, intensificar os estudos em ambos os sistemas com idênticas composições de liga.

Outras sugestões apresentadas são:

- Minimizar a presença de oxigênio das ligas durante a sua preparação no forno a arco. Um dos métodos viáveis é fundir os elementos precursores junto a  $B_2O_3$  e, posteriormente, remover cuidadosamente o óxido remanescente antes de se processar em forma de *bulks*.
- Realizar os estudos de cristalização das novas composições para se ter um quadro físico completo de todas as ligas estudadas.
- Processar amostras volumosas das ligas  $Cu_{48}Zr_{35}Al_{17}$  e  $Ni_{60,14}Nb_{36,86}B_3$ .
- Formular a teoria física do critério  $\lambda$ , quando aplicado a compostos intermetálicos.
- Introduzir uma componente cinética no modelo  $\gamma^*$ .



## 8 Referências Bibliográficas

- 1 KIM, Y. H.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. Ultrahigh tensile strengths of  $\text{Al}_{88}\text{Y}_2\text{Ni}_9\text{M}_1$  (M = Mn or Fe) amorphous alloys containing finely dispersed fcc-al particles. **Materials Transactions JIM**, 31 (1990) 747.
- 2 KIM, Y. H.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. Increase in mechanical strength of Al-Y-Ni amorphous alloys by dispersion of nanoscale fcc-al particles. **Materials Transactions JIM**, 32 (1991) 331.
- 3 TURCHI, P. E.; SCHAWARZ, R. B.; PEREPEZKO, J. H. Symposium on structure and properties of bulk amorphous alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A- Physical Metallurgy and Materials Science** 29A (1998) 1775.
- 4 INOUE, A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates. **Materials Transaction JIM**, 36 (2002) 866.
- 5 KAWAMURA, Y.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. Mechanical properties of amorphous alloy compacts prepared by a closed processing system. **Scripta Metalurgica et Materialia** 29 (1993) 25.
- 6 INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, 48 (2002) 279.
- 7 PEKER, A.; JOHNSON, W. L. A highly processable metallic glass:  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ . **Applied Physics Letters**, 63 (1993) 2342.
- 8 INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; KIMURA, H. Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous  $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$  Alloy Cylinder of 72 mm in diameter. **Materials Transaction JIM**, 38 (1997) 179.
- 9 JONES, R. A. L.; Glasses with liquid-like surfaces. **Nature Materials**, v. 2 (2003) 645.
- 10 TURNBULL, D. Under what conditions can a glass be formed?. **Contemporary Physics**, 10 (1969) 473.

- 11 LU, Z. P. et al. The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses. **Scripta Materialia**, 42 (2000) 667.
- 12 CHEN, H. S. Glassy metals. **Reports Progress in Physics**, 43 (1980) 353.
- 13 Lu, Z. P.; Liu, C. T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. **Acta Materialia**, 50 (2002) 3501.
- 14 INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys. **Materials Science and Engineering A**, 375–377 (2004) 16.
- 15 TURNBULL, D. Formation of crystal nuclei in liquid metals. **Journal of Applied Physics**, 21 (1950) 1022.
- 16 KIM, D.; LEE, B. J.; KIM, N. Thermodynamic approach for predicting the glass forming ability of amorphous alloys. **Intermetallics**, 12 (2004) 1103.
- 17 WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glass. **Materials Science Engineering R**, 44 (2004) 45.
- 18 HOFFMAN, J. D. Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes. **Journal of Chemical Physics**, 29 (1958) 1192.
- 19 THOMPSON, C. V.; SPAEPEN, F. On the approximation of the free energy change on crystallization. **Acta Metallurgica**, 27 (1979) 1855 - 1859.
- 20 JONES, D. R. H.; CHADWICK, D G. A. Expression for the free energy of fusion in homogeneous nucleation of solid from pure melts. **Philosophical Magazine**, 24 (1971) 995.
- 21 LÖFFLER, J. F. Bulk Metallic Glasses. **Intermetallics**, 11 (2003) 529.
- 22 SENKOV, O. N.; MIRACLE, D. B.; MULLENS, H. M. Topological criteria for amorphization based on a thermodynamic approach. **Journal of Applied Physics**, 97 (2005) 103502.
- 23 GAVRICHEV, K. S. et al. The absolute entropy of  $\text{Ni}_{0.667}\text{Zr}_{0.333}$  and  $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$  amorphous alloys. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 16 (2004) 1995 – 2002.
- 24 L. XIA, et al. Binary Ni–Nb bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, 99 (2006) 026103.

- 25 BOOM, R.; DE BOER, F. R.; MIEDEMA, A. R. On the heat of mixing of liquid alloys – I. **Journal of the Less-Common Metals**, 45 (1976) 237
- 26 XIA, L. et al. The glass forming ability of Cu-rich Cu-Hf binary alloys. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 18 (2006) 3543.
- 27] XIA, L. et al. Thermodynamic modeling of glass formation in metallic glasses. **Applied Physics Letters**, 88 (2006) 171905.
- 28 UHLMANN, D. R. A kinetic treatment of glass formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 7 (1972) 337.
- 29 BUSHC, R. The thermophysical properties of bulk metallic glass-forming liquids (Overview). **Journal JOM**, 52 (7) (2000) 39.
- 30 BUSCH, R.; BAKKE, E.; JOHNSON, W. L. Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  bulk metallic glass forming alloy. **Acta Materialia**, 46 13 (1998) 4725.
- 31 UHLMANN, D. R. Glass Formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 25 (1971) 42.
- 32 ULMANN, D. R. A kinetic treatment of glass formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 7 (1972) 237.
- 33 CAHN, R. W.; HAASEN, P. Physical Metallurgy, Fourth, Revised and Enhanced Edition, Elsevier Science BV, 1996, pg 1818.
- 34 CARGILL, G. S. Structural investigation of noncrystalline nickel-phosphorus alloys. **Journal of Applied Physics**, 41 (1970) 12.
- 35 BERNAL, J. D. A Geometrical approach to the structure of liquids. **Nature** 183 (1959) 141.
- 36 EGAMI, T.; WASEDA, Y. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 64 (1984) 113.
- 37 BOUDREAUX, D. S.; GREGOR, J. M. Structure simulation of transition metal-metalloid glasss. **Journal of Applied Physics**, 48 (1977) 152.
- 38 EGAMI, T.; AUR, S. Local atomic structure of amorphous and crystalline alloys: Computer simulation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 89 (1988) 60.
- 39 EGAMI, T. Formation and deformation of metallic glasses: Atomistic theory. **Intermetallics**, 14 (2006) 882.

- 40 MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. Topological criterion for metallic glass formation. **Materials Science and Engineering A**, 347 (2003) 50.
- 41 YAN, Z. J. et al. Evaluation of the optimum solute concentration for good glass forming ability in multicomponent metallic glasses. **Materials Research Bulletin**, 38 (2003) 681.
- 42 SADO, J. F. Use of regular polytopes for the mathematical description of the order in amorphous structures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 44 (1981) 1 - 16.
- 43 SÁ LISBOA, R. D. et al. Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys. **Applied Physics Letters**, 86, (2005) 211904.
- 44 KIMINAMI, C. S. et al. Topological instability as a criterion for design and selection of easy glass-former compositions in metallic systems. submetido para publicação a **Matérias Transactions JIM** outubro 2006.
- 45 MIRACLE, D. B. A structural model for metallic glasses. **Nature Materials**, vol 3 (2004) 697.
- 46 MIRACLE, D. B. The efficient cluster packing model – An atomic structural model for metallic glasses. **Acta Materialia**, xx (2006) xx.
- 47 YAVARY, A. R. Solving the puzzle of eutectic compositions with “Miracle glasses”. **Nature Materials**, vol. 4 (2004) 104.
- 48 WANG, X. et al. Geometric structure of Bergman clusters related to bulk amorphous alloys and quasicrystals. **Philosophical Magazine**, vol. 84 n. 8 (2004) 825.
- 49 SHENG, H. W. et al. Atomic packing in short to medium order in metallic glasses. **Nature**, 439 (2006) 419.
- 50 TURNBULL, D. Amorphous solid formation and interstitial solution behavior in metallic alloy systems. **Journal de physique**, 35 (1974) C4.1-C4.10.
- 51 YAVARI, A. R. Small volume change on melting as a new criterion for easy formation of metallic glasses. **Physics Letters**, 95A (1983) 165.
- 52 ZIELINSKI, P. G.; MATYJA, H. Influence of Liquid Structure on Glass Forming Tendency. Rapidly Quenched Metals. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge. (1976) 237.

- 53 SOMMER, F. Association model for the description of the thermodynamic functions of liquid alloys. **Z. Metallkunde**, 73 (1982) 72.
- 54 HAASEN, P.; JAFFEE, R. I. Amorphous Metals and semiconductors. proceedings of an international Workshop, Coronado, California, USA, may. 1985. pag.178.
- 55 PEREPEZKO, J. H.; WILDE, G. Amorphization and alloy metastability in undercooled systems. **Journal of Non-Crystalline Solids** 274 (2000) 271.
- 56 CAHN, J. W. Obtaining inferences about relative stability and metastable phase sequences from phase diagrams. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 1, n. 2 (1980) 27.
- 57 XU, D.; DUAN, G.; JONSON, W. L. Unusual glass forming ability of bulk amorphous alloys based on ordinary metal copper. **Physical Review Letters**, 92 vol 24 (2004) 245504.
- 58 FU, H. M. et al. The effect of Gd addition on the glass-forming ability of Cu–Zr–Al alloy. **Scripta Materialia**, 55 (2006) 147.
- 59 JIN, K.; LÖFFLER, J. F. Bulk metallic glass formation in Zr-Cu-Fe-Al alloys. **Applied Physics Letters**, 86 (2005) 241909.
- 60 YUAN, G.; INOUE, A. The effect of Ni substitution on the glass-forming ability and mechanical properties of Mg–Cu–Gd metallic glass alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 387 (2005) 134.
- 61 SUNG, D. et al. Enhancement of the Glass Forming Ability of Cu-Zr-Al Alloys by Ag Addition. **Metals and Materials International**, v. 10, n. 6 (2004) 575.
- 62 KIM, Y.C. et al. Enhanced glass forming ability and mechanical properties of new Cu-based bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, xxx (2006) xxx.
- LEE, SW. et al. Crystallization-induced plasticity of Cu–Zr containing bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, 54 (2006) 349.
- 63 GUO, F. Q.; POON, S. J.; SHIFLET, G. J. Glass formability in Al-based multinary alloys. **Mater Science Forum**, 331-337 (2000) 31.
- 64 LU, Z. P.; LIU, C. T. Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: Review. **Journal of Materials Science**, 39 (2004) 3965.

- 65 F. Q. GUO, F. Q. et al. Role of atomic size on glass formability and thermal stability of Al-based amorphous alloys. **Materials Transactions JIM**, 41 (2000) 1406.
- 66 HU, L. et al. Thermodynamic basis for cluster kinetics: Prediction of the fragility of marginal metallic glass-forming liquids. **The Journal Physics Chemistry B**, 110 (2006) 21950.
- 67 TANAKA, H. Roles of local icosahedral chemical ordering in glass and quasicrystal formation in metallic glass formers. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 15 (2003) L491.
- 68 XI, X. K. et al. On the criteria of bulk metallic glass formation in MgCu-based alloys. **Intermetallics**, 13 (2005) 638.
- 69 PARK, E. S. et al. Effect of the substitution of Ag and Ni for Cu on the glass forming ability and plasticity of  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$  alloy. **Scripta Materialia**, 54 (2006) 1569.
- 70 ZHANG, W.; INOUE, A. Thermal stability and mechanical properties of Cu-based  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45-x}\text{Hf}_x\text{Al}_5$  bulk glassy alloys. **Materials Transactions JIM**, 44 (2003) 2220.
- 71 MEN, H.; PANG, S.J.; ZHANG, T. Glass-forming ability and mechanical properties of  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50-x}\text{Ti}_x$  alloys. **Materials Science and Engineering A**, 408 (2005) 326.
- 72 MEN, H.; KIM, W. T.; KIM, D. H. Glass formation and crystallization behavior in  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10-x}\text{Gd}_x$  ( $x = 0, 5$  and  $10$ ) alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 337 (2004) 29
- 73 JIANG, Q. K. et al. Centimeter-sized ( $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}$ )-based bulk metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, 424 (2006) 179.
- 74 CAI, A. et al. An expression for the calculation of Gibbs free energy difference of multi-component bulk metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, xxx (2006) xxx
- 75 WANG, D.; TAN, H.; LI, Y. Multiple maxima of GFA in three adjacent eutectics in Zr–Cu–Al alloy system - A metallographic way to pinpoint the best glass forming alloys. **Acta Materialia**, 53 (2005) 2969.

- 76 CHEN, J. et al. Metallographic analysis of Cu–Zr–Al bulk amorphous alloys with yttrium addition. **Scripta Materialia**, 54 (2006) 1351.
- 77 BASU, Y.; RANGANATHAN, S. Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials **Sadhana**, v. 28 (2003) 783.
- 78 INOUE, A.; KAISHA, K.; GIKEN, M. United States Patent No 5740854, apr. 21, 1998.
- 79 CASTELLERO, A. et al. Improvement of the glass-forming ability of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  and  $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$  alloys by electro-desoxidation of the melts. **Scripta Materialia**, 55 (2006) 87.
- 80 TAMURA, T. et al. Electromagnetic vibration process for producing bulk metallic glasses. **Nature Materials**, vol.4 (2005) 289.
- 81 TELFORD, M. The case for bulk metallic glass. **Materialstoday**, march 2004, pag. 36.
- 82 CHEN, H. S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. **Acta Metallurgica**, 22 (1974) 1505.
- 83 DREHMAN, A. J.; GREER, A. L. Kinetics of crystal nucleation and growth in  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  glass. **Acta Metallurgica**, 32 (1984) 323.
- 84 INOUE, A. et.al. Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  alloy. **Materials Transactions JIM**, 34 (1993) 1234.
- 85 XING, L. Q. et al. Alloys of high glass-forming ability. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 205–207 (1996) 597.
- 86 NISHIYAMA, N.; INOUE, A. Direct comparison between critical cooling rate and some quantitative parameters for evaluation of glass-forming ability in Pd-Cu-Ni-P alloys. **Materials Transactions JIM**, 43 (2002) 1913.
- 87 INOUE, A. et al. Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method, **Materials Transactions JIM** 33 (1992) 937.
- 88 LI, Y.; LIU, H. Y.; JONES, H. Easy glass formation in magnesium-based Mg-Ni-Nd alloys. **Journal of Materials Science**, 31 (1996) 1857
- 89 MA, H.; XU, J.; MA, E. Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and high strength. **Applied Physics Letters**, 83 (2003) 2793.

- 90 MEN, H.; KIM D.H. Fabrication of ternary Mg-Cu-Gd bulk metallic glass with high glass-forming ability under air atmosphere. **Journal of Materials Research**, 18 (2003) 1502.
- 91 Xi, X. K. et al. Glass-forming Mg-Cu-RE (RE = Gd, Pr, Nd, Tb, Y, and Dy) alloys with strong oxygen resistance in manufacturability. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 344 (2004) 105.
- 92 LIN X. H.; JOHNSON, W. L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, 78 (1995) 6514.
- 93 ZHANG, T.; INOUE, A. Thermal and mechanical properties of Ti-Ni-Cu-Sn amorphous alloys with a wide supercooled liquid region before crystallization. **Materials Transactions JIM**, 39 (1998) 1001.
- 94 HE, G.; ECKERT, J.; HAGIWARA, M. Glass-forming ability and crystallization behavior of Ti-Cu-Ni-Sn-M (M=Zr, Mo, and Ta) metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, 95 (2004) 1816.
- 95 WANG, X. et al. Bulk amorphous  $Ni_{75-x}Nb_5M_xP_{20-y}B_y$  (M=Cr, Mo) alloys with large supercooling and high strength. **Materials Transactions JIM**, 40 (1999) 1130.
- 96 MUKHERJEE, S. et al. Thermophysical properties of Ni-Nb and Ni-Nb-Sn bulk metallic glass-forming melts by containerless electrostatic levitation processing. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 337 (2004) 21
- 97 HABAZAKI, H. et al. Preparation of corrosion-resistant amorphous Ni-Cr-P-B bulk alloys containing molybdenum and tantalum. **Materials Science and Engineering A**, 304-306 (2001) 696
- 98 INOUE, A.; SHINOHARA, Y.; GOOK, J.S. Thermal and magnetic properties of bulk Fe-based glassy alloys prepared by copper mold casting. **Materials Transactions JIM**, 36 (1995) 1427
- 99 INOUE, A. et al. Mechanical properties of Fe-based bulk glassy alloys in Fe-B-Si-Nb and Fe-Ga-P-C-B-Si systems. **Journal of Materials Research**, 18 (2003) 1487.
- 100 SHEN, T. D.; SCHWARZ, R. B. Bulk ferromagnetic glasses prepared by flux melting and water quenching. **Applied Physics Letters**, 75 (1999) 49.

- 101 HILDAL K.; SEKIDO N.; PEREPEZKO J. H. Critical cooling rate for  $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$  bulk metallic glass formation. **Intermetallics**, vol. 14 (2006) 898-902.
- 102 SHEN, B. et al. Bulk glassy Fe-Co-Ga-P-C-B alloys with high glass-forming ability, high saturation magnetization and good soft magnetic properties. **Materials Transactions JIM**, v. 41 n.12 (2000) 1675-1678.
- 103 SHEN, J. et al. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBY alloy. **Applied Physics Letters**, 86 (2005) 151907.
- 104 INOUE, A.; SHEN, B. L.; CHANG, C.T. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in  $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$  system. **Acta Materialia**, 52 (2004) 4093.
- 105 ZHANG, T. YAMAMOTO, T.; INOUE, A. Formation, thermal stability and mechanical properties of  $(\text{Cu}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.1})_{100-x}\text{M}_x$  (M=Fe,Co,Ni) bulk glassy alloys. **Materials Transactions JIM**, 43 (2002) 3222.
- 106 PARK, E.S.; KIM, W.T.; KIM, D.H. The effect of in addition on the glass-forming ability in Cu-Ti-Zr-Ni-Si metallic glasses. **Materials Transactions JIM**, 45 (2004) 2693.
- 107 INOUE, A. et al. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti-Be system. **Materials Transactions JIM**, 42 (2001) 1800.
- 108 ZHANG, Y.; TAN, H.; LI, Y. Bulk glass formation of 12 mm rod in La-Cu-Ni-Al alloys. **Materials Science and Engineering, A** 375-377 (2004) 436.
- 109 GUO, F.Q.; POON, S.J.; SHIFLET, G.J. Metallic glass ingots based on yttrium. **Applied Physics Letters**, 83 (2003) 2575.
- 110 SENKOV, O. N.; MIRACLE, D. B.; SCOTT, J. M. Development and characterization of Ca-Mg-Zn-Cu bulk metallic glasses. **Intermetallics**, 14 (2006) 1055.
- 111 WEI, Y. X. et al. Erbium- and cerium-based bulk metallic glasses. **Scripta Materialia**, 54 (2006) 599.
- 112 LI, S. et al. A bulk metallic glass based on heavy rare earth gadolinium. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 351 (2005) 2568.

- 113 NISHIYAMA, N.; INOUE, A. Glass-forming ability of Pd<sub>42.5</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>7.5</sub>P<sub>20</sub> alloy with a low critical cooling rate of 0.067 K/s. **Applied Physics Letters**, 80 (2002) 568.
- 114 PONNAMBALAM, V.; POON, S.J.; SHIFLET, G.J. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter. **Journal of Materials Research**, 19 (2004) 1320
- 115 LU, Z. P. et al. Structural Amorphous Steels. **Physical Review Letters**, 92 (2004) 245503
- 116 LUO, C. Y. et al. Making amorphous steel in air by rare earth microalloying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 352 (2006) 185
- 117 INOUE, A. ZHANG, T.; TAKEUCHI, A. Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe–TM–B (TM = IV–VIII group transition metal) system. **Applied Physics Letters**, 71 (1997) 464.
- 118 INOUE, A. et al. New bulk amorphous Fe-(Co,Ni)-M-B (M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W) alloys with good soft magnetic properties. **Journal of Applied Physics**, 83 (1998) 6326.
- 119 INOUE, A. et al. New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility. **Japanese Journal of Applied Physics**, 27 (1988) L2248.
- 120 INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region. **Materials Transactions JIM**, 30 (1989) 965.
- 121 INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region. **Materials Transactions JIM**, 31 (1990) 177.
- 122 ZHANG, T.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. Amorphous (Ti, Zr, Hf)-Ni-Cu ternary alloys with a wide supercooled liquid region. **Materials Science and Engineering A**, 181-182 (1994) 1423.
- 123 INOUE, A.; SHIBATA, T.; ZHANG, T. Effect of additional elements on glass transition behavior and glass formation tendency of Zr-Al-Cu-Ni alloys. **Materials Transactions JIM**, 36 (1995) 1420.

- 124 INOUE, A.; GOOK, J. S. Fe-based ferromagnetic glassy alloys with wide supercooled liquid region. **Materials Transactions JIM**, 36 (1995) 1180.
- 125 INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; MATSUDA, T. Preparation of bulk glassy Pd<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> Alloy of 40 mm in diameter by water quenching. **Materials Transactions JIM**, 37 (1996) 181.
- 126 SCHWARZ, R. B.; HE, Y. Formation and properties of bulk amorphous Pd-Ni-P alloys. **Materials Science Forum**, 235-238(1997) 231.
- 127 INOUE, A. et al. New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloys with wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties. **Materials Transactions JIM**, Vol.38 No.4 (1997) 359.
- 128 HE, Y.; SHEN, T.D.; SCHWARZ, R.B.; Bulk amorphous metallic alloys: synthesis by fluxing techniques and properties. **Metallurgical and Materials Transactions**, (1998) 1795.
- 129 ZHANG, T; INOUE, A. Thermal and mechanical properties of Ti-Ni-Cu-Sn amorphous alloys with a wide supercooled liquid region before crystallization. **Materials Transactions JIM** 39 (1998) 1001.
- 130 PANG, S.; et al.; New Fe-Cr-Mo-(Nb, Ta)-C-B glassy alloys with high glass-forming ability and good corrosion resistance, **Materials Transactions JIM** 42 (2001) 376.
- 131 SHEN, B.; INOUE, A. Bulk amorphous Fe-Ga-P-B-C alloys with a large supercooled liquid region. **Materials Transactions JIM**, 41 (2000) 873.
- 132 ZHANG, W.; INOUE, A. Formation and magnetic properties of bulk glassy Fe-Co-Nd-Dy-B alloys with high boron concentrations. **Materials Transactions JIM**, 41 (2000) 1679.
- 133 ZHANG, T.; INOUE, A. Ti-based amorphous alloys with a large supercooled liquid region. **Materials Science and Engineering A**, 304-306 (2001) 771.
- 134 INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent progress in bulk glassy alloys. **Materials Transactions JIM**, 43 (2002) 1892.
- 135 NAKAMURA, T. et al. Structural study of amorphous Fe<sub>70</sub>M<sub>10</sub>B<sub>20</sub> (M=Cr, W, Nb, Zr and Hf) alloys by X-ray diffraction. **Materials Transactions JIM**, vol. 42 (2001) 1530

- 136 INOUE, A. et al. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti-Be system. **Materials Transactions JIM**, 42 (2001) 1800.
- 137 SENKOV, O. N. SCOTT, J. M. in MRS Symposia Proceedings No.806 Materials Research Society, Warrendale, PA, (2003) 145.
- 138 AMIYA, K.; INOUE, A. Formation and thermal stability of Ca-Mg-Ag-Cu bulk glassy alloys. **Materials Transactions JIM**, 43 (2002) 2578.
- 139 GUO, F. Q.; POON, S. J.; SHIFLET, G. J. Enhanced bulk metallic glass formability by combining chemical compability and atomic size effects. **Journal of Applied Physics**, 97 (2004) 13512.
- 140 MA, H.; MA, E.; XU, J. A new  $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$  bulk metallic glass with strong glass-forming ability. **Journal of Materials Research**, 18 (2003) 2288.
- 141 LU, Z. P.; LIU, C. T.; PORTER, W. D. Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses. **Applied Physics Letters**, (2003) 2581.
- 142 SCHROERS, J.; JOHNSON, W. L. Ductile bulk metallic glass. **Physical Review Letters**, 93 (2004) 255506.
- 143 KIM, S. G.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. High mechanical strengths of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y amorphous alloys with significant supercooled liquid region. **Materials Transactions JIM**, 31 (1990) 929.
- 144 INOUE, A. et al. Mg-Cu-Y Amorphous Alloys with High Mechanical Strengths Produced by a Metallic Mold Casting Method. **Materials Transactions JIM**, 32 (1991) 609.
- 145 KANG, H. G. et al. Fabrication of bulk Mg-Cu-Ag-Y glassy alloy by squeeze casting. **Materials Transactions JIM**, 41 (2001) 846.
- 146 PARK, E. S. et al. The effect of Ag addition on the glass-forming ability of Mg-Cu-Y metallic glass alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 279 (2001) 154.
- 147 HASEGAWA, M. et al. Amorphous phase formation, crystallization process and metastable phase of  $La_5M_{35}Ge_{60}$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd) ternary alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 397 (2005) 149.
- 148 MATTERN, N. et al. Microstructure and thermal behavior of two-phase amorphous Ni-Nb-Y alloy. **Scripta Materialia**, 53 (2005) 271.

- 149 ZHANG, J. The effect of Y on glass forming ability. **Scripta Materialia**, 53 (2005) 183
- 150 MEN, H.; KIM, W. T.; KIM, D. H. Glass formation and crystallization behavior in  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10-x}Gd_x$  ( $x=0, 5$  and  $10$ ) alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 337 (2001) 29.
- 151 DAI, C. L. et al. A new centimeter-diameter Cu-based bulk metallic glass. **Scripta Materialia**, 54 (2006) 1403.
- 152 SCHROERS, J. Precious bulk metallic glasses for jewelry applications. **Materials Science and Engineering A**, xxx (2006) xxx.
- 153 LIU, W. Y. Formation and mechanical properties of  $Mg_{65}Cu_{25}Er_{10}$  and  $Mg_{65}Cu_{15}Ag_{10}Er_{10}$  bulk amorphous alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 397 (2005) 202.
- 154 VENKATARAMAN, S. et al. Revisiting the  $Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_8Si_1$  glass-forming alloy. **Scripta Materialia**, 54 (2006) 835.
- 155 GORSSE, S. Thermodynamic analysis of glass-forming ability in a Ca-Mg-Zn ternary alloy system. **Physical Review B**, 73 (2006) 224202.
- 156 GUO, J. et al. Glass-forming ability and fragility of  $Re_{55}Al_{25}Co_{20}$  (RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) alloys. **Scripta Materialia**, xxx (2006) xxx-xxx.
- 157 ZHENG, Q. et al. Mg-Cu-(Y,Nd) pseudo-ternary bulk metallic glasses: The effects of Nd on glass-forming ability and plasticity. **Scripta Materialia**, xxx (2006) xxx.
- 158 INOUE, A. Formation and mechanical properties of Cu-Hf-Ti bulk glassy alloys. **Journal of Materials Research**, 16 (2001) 2836.
- 159 A. INOUE, et al. Cu-based bulk glassy alloys with good mechanical properties in Cu-Zr-Hf-Ti system. **Materials Transactions JIM**, 42 (2001) 1805.
- 160 ZHANG, T.; KUROSAKA, K.; INOUE, A. Thermal and mechanical properties of Cu-Based Cu-Zr-Ti-Y bulk glassy alloys. **Materials Transactions JIM**, 42 (2001) 2042.
- 161 INOUE, A.; ZHANG, W. Bulk glassy Cu-based alloys with a large supercooled liquid region of 110 K. **Applied Physics Letters**, v. 83 n 12, (2003) 2351.

- 162 ZHANG, W.; INOUE, A. Thermal stability and mechanical properties of Cu-Hf-Al base bulk glassy alloys with a large supercooled liquid region of over 100K. **Materials Transactions JIM**, vol. 44, No. 11 (2003) 2346.
- 163 QIN, C. New Cu-Zr-Al-Nb Bulk glassy alloys with high corrosion resistance. **Materials Transactions JIM**, 45(6) (2004) 1958.
- 164 GREER, A. L. Materials science - Confusion by design. **Nature** (London) 366 (1993) 303.
- 165 INOUE, A.; ZHANG, W. Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr and Cu-Hf binary glassy alloy rods. **Materials Transactions JIM**, 45 (2) (2004) 584
- 166 INOUE, A. High-strength cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems. **Acta Materialia**, 49 (2001) 2645.
- 167 JIANG, J. Z. Is  $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{30}$  a bulk glass-forming alloy?. **Applied Physics Letters**. v. 82, n. 23 (2003) 4041.
- 168 WANG, Q. Composition optimization of the Cu-based Cu-Zr-Al alloys. **Intermetallics**, 12 (2004) 1229.
- 169 YOKOYAMA, Y.; FUKAURA, K.; INOUE, A. Formation and mechanical properties of Zr-Cu-Al bulk glassy alloys. **Materials Science and Engineering A**, 375-377 (2004) 427.
- 170 WANG, W. H.; LEWANDOWSKI, J. J.; GREER, A. L. Understanding the glass-forming ability of  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  alloys in terms of metastable. **Journal of Materials Research**, v. 20, n. 9, (2005) 2307.
- 171 YU, P. et al. Excellent glass-forming ability in simple  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ -based alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 351 (2005) 1328.
- 172 INOUE, A.; ZHANG, W. Formation, Thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk glassy alloys. **Materials Transactions JIM**, v. 43 n. 11 (2002) 2921.
- 173 DUAN, G. et al. Molecular dynamics study of the binary  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{54}$  metallic glass motivated by experiments: Glass formation and atomic-level structure. **Physical Review B**, 71 (2005) 224208.
- 174 TANG M. B. et al. Binary Cu-Zr bulk metallic glass. **Chinese Physics Letters**. v. 21 n. 5 (2004) 901.

- 175 WANG, Q. Cluster line criterion and Cu–Zr–Al bulk metallic glass formation. **Materials Science and Engineering A**, xxx (2006) xxx.
- 176 WANG, D. et al. Bulk metallic glass formation in the binary Cu–Zr system. **Applied Physics Letters**, v. 84 n. 20 (2004) 4029.
- 177 XU, D.; Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series – Cu<sub>100-x</sub>Zr<sub>x</sub> (x=34, 36, 38.2, 40 at.%) and mechanical properties of bulk Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> glass, **Acta Materialia** 52 (2004) 2621.
- 178 ECKERT, J. High strength ductile Cu-base metallic glass. **Intermetallics**, 14 (2006) 876.
- 179 LI, B.; et al. Laser welding of Zr<sub>45</sub>Cu<sub>48</sub>Al<sub>7</sub> bulk glassy alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 413 (2006) 118.
- 180 ZHANG, Q.; ZHANG, W.; INOUE, A. New Cu–Zr-based bulk metallic glasses large diameters of up to 1.5 cm. **Scripta Materialia**, 55 (2006) 711.
- 181 DUAN, G.; XU, D.; JOHNSON, W. L. High copper content bulk glass formation in bimetallic Cu-Hf system. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36 (2005) 455.
- 182 CHOI-YIM, H.; BUSCH, R.; JOHNSON, W. L. The effect of silicon on the glass forming ability of the Cu<sub>47</sub>Ti<sub>34</sub>Zr<sub>11</sub>Ni<sub>8</sub> bulk metallic glass forming alloy during processing of composites. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n 12, 7993.
- 183 QIN, C. et al. A novel Cu-based BMG composite with high corrosion resistance and excellent mechanical properties. **Acta Materialia**, 54 (2006) 3713.
- 184 QIN, C. et al. Glass Formation, corrosion behavior and mechanical properties of bulk glassy Cu-Hf-Ti-Ta alloys. **Acta Materialia**, 53 (2005) 3903.
- 185 ZHANG, Q. S. et al. Formation of bulk metallic glass *in situ* composites in Cu<sub>50</sub>Zr<sub>45</sub>Ti<sub>5</sub> alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, xxx (2006) xxx.
- 186 ZHANG, T. et al. Effects of a minor addition of Si and/or Sn on formation and mechanical properties of Cu–Zr–Ti bulk metallic glass. **Materials Science and Engineering A**, xxx (2006) xxx.

- 187 HANG, W.; INOUE, A. Formation and mechanical properties of Cu-based Cu-Zr-Ga bulk glassy alloys. **Materials Transactions JIM**, 45 (2004) 532.
- 188 YANG, L. et al. Design of  $\text{Cu}_8\text{Zr}_5$ -based bulk metallic glasses. **Applied Physics Letters**, 88 (2006) 241913.
- 189 LI, C. et al. Dynamic crystallization process in a supercooled liquid region of  $\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{15}\text{Zr}_{10}\text{Sn}_5$  amorphous alloy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 261 (2000) 108.
- 190 JIA, P. et al. A new Cu-Hf-Al ternary bulk metallic glass with high glass forming ability and ductility. **Scripta Materialia**, 54 (2006) 2165.
- 191 INOUE, A.; ZHANG, W. Formation and mechanical properties of Cu-Hf-Al bulk glassy alloys with a large supercooled liquid region of over 90 K. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 6, (2003) 1435.
- 192 LIU, B.; LIU, L. The effect of microalloying on thermal stability and corrosion resistance of Cu-based bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, 415 (2006) 286.
- 193 WANG, Z. X.; WANG, R. J.; WANG, W. H. Elastic properties of  $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$  bulk metallic glass under high pressure. **Materials Letters**, 60 (2006) 831.
- 194 WANG, Z. X. Formation and crystallization of CuZrHfTi bulk metallic glass under ambient and high pressures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 15 (2003) 5923.
- 195 LEONHARDT, M.; LÖSER, W.; LINDENKREUZ, H. G. Solidification kinetics and phase formation of undercooled eutectic Ni-Nb melts. **Acta Materialia**, v. 47 (1999) 2961.
- 196 KIM, D. H. et al. United States Patent, Patent No 6325868 B1, Dec. 4, 2001.
- 197 KUBALOVA, L. M.; FADEJEVA, V. I.; FILIPPOVA, E. Structural changes during heating of amorphous alloys Ni-Nb-B, (Ni,Co)-Nb-B. **Journal of the Less-Common Metals**, 163 (1990) L1.
- 198 KATAGIRI, H. et al. An attempt at preparation of corrosion-resistant bulk amorphous Ni-Cr-Ta-Mo-P-B alloys. **Corrosion Science**, 43 (2001) 183.

- 199 HUFNAGEL, T. C. et al. Controlling shear band behavior in metallic glasses through microstructural design. **Intermetallics**, 10 (2002) 1163.
- 200 ZHANG, W.; INOUE, A. Formation and mechanical properties of Ni-based Ni-Nb-Ti-Hf bulk glassy alloys. **Scripta Materialia**, 48 (2003) 641.
- 201 ZHANG, W.; INOUE, A. Effects of Ti on the thermal stability and glass-forming ability of Ni-Nb glassy alloy. **Materials Transactions JIM**, 43 (2002) 2342.
- 202 INOUE, A.; ZHANG, W.; ZHANG, T. Thermal stability and mechanical strength of bulk glassy Ni-Nb-Ti-Zr alloys. **Materials Transactions JIM**, v.43 n.8 (2002) pp.1952.
- 203 LEE, J. K. A Study on the development of Ni-based alloys with wide supercooled liquid region. **Materials Transactions JIM**, 42 (2001) 592.
- 204 KATAGIRI, H. Synergistic effect of three corrosion-resistant elements on corrosion resistance in concentrated hydrochloric acid. **Corrosion Science**, 43 (2001) 171.
- 205 LEE, J. K. Effects of Sn addition on the glass forming ability and crystallization behavior in Ni-Zr-Ti-Si alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 333 (2004) 212.
- 206 WANG, A. P.; WANG, J. Q. A topological approach to design Ni-based bulk metallic glasses with high corrosion resistance. **Journal of Materials Research**, vo. 22, n. 1, (2007) 1.
- 207 NA, J. H. et al. Bulk metallic glass formation in Ni-Zr-Nb-Al alloy systems. **Materials Letters**, 58 (2004) 778.
- 208 SHADOWSPEAKER, L.; BUSCH, R. On the fragility of Nb-Ni-based and Zr-based bulk metallic glasses. **Applied Physics Letters**, vol. 85 n. 13 (2004) 2508.
- 209 LOUZGUINE-LUZGINA, D.; SHIMADA, T.; INOUE, A. Ni-based bulk glassy alloys with large supercooled liquid region exceeding 90 K. **Intermetallics**. 13 (2005) 1166.
- 210 ZHANG, T., INOUE, A.; New bulk glassy Ni-based alloys with high strength of 3000MPa, **Materials Transactions JIM** 43 (2002) 708.

- 211 CHOIYIM, H.; XU, D.; JOHNSON, W. L. Ni-based bulk metallic glass formation in the Ni–Nb–Sn and Ni–Nb–Sn–X, X=B,Fe,Cu alloy systems. **Applied Physics Letters**, v. 82 n. 7 (2003) 1030.
- 212 LEE, M. H. et al. The effect of Al addition on the thermal properties and crystallization behavior of Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> metallic glass. **Materials Science and Engineering A**, 375–377 (2004) 336.
- 213 NA, J. H. et al. The effect of Ta addition on the glass forming ability and mechanical properties of Ni-Zr-Nb-Al metallic glass alloys. **Materials Science and Engineering A**, 431 (2006) 306.
- 214 YANG, H.; WANG, J.Q.; LI, Y. Strong composition-dependence on glass-forming ability in Ni-(Ti,Zr)-Si pseudo-ternary alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 422 (2006) 86.
- 215 PANG, S. et al. Bulk glassy Ni(Co)-Nb-Ti-Zr alloys with high corrosion resistance and high strength. **Materials Science and Engineering A**, 375–377 (2004) 368.
- 216 LIANG, W.Z.; SHEN, J.; SUN, J.F. Effect of Si addition on the glass-forming ability of a NiTiZrAlCu alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, 420 (2006) 94
- 217 TIEN, H. Y.; LIN, C. Y.; CHIN, T. S. New ternary Ni–Ta–Sn bulk metallic glasses. **Intermetallics**, 14 (2006) 1075.
- 218 XU, D. et al. Formation and properties of new Ni-based amorphous alloys with critical casting thickness up to 5 mm. **Acta Materialia**, 52 (2004) 3493.
- 219 JING, Q.; ZHANG, Y.; LI, Y. Composition optimization of the NiZrYAl glass forming alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, xxx (2006) xxx.
- 220 MIEDEMA, A. R.; DE BOER, F. R.; DE CHATEL, P. F. Empirical description of the role of electronegativity in alloy formation
- 221 MIEDEMA, A. R.; GINGERICH, K. A. On the formation enthalpy of metallic dimmers. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 12 n. 13 (1979) 2081.

- 222 MIEDEMA, A. R. GINGERICH, K. A. On the enthalpy of formation diatomic Intermetallic molecules. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 12 n. 14 (1979) 2255.
- 223 MIEDEMA, A. R.; DE CHATEL, P. F.; DE BOER; F. R. Cohesion in alloys - fundamentals of a semi-empirical model. **Physica**, 100B (1980) 1.
- 224 TSAI, A. P.; INOUE, A.; MASUMOTO, T. formation of metal-metal type aluminum-based amorphous alloys. **Metallurgical Transactions A**, 19 (1988) 1369.
- 225 BAKKER, H. Enthalpies in Alloys, Miedema's Semi Empirical Model, Trans Tech Publication Ltd. Switzerland 1998.
- 226 LOPEZ, J. M.; ALONSO, J. A.; GALLEGO, L. J. Determination of the glass-forming concentration range in binary alloys from a semiempirical theory: Application to Zr-based alloys. **Physical Review B**, v. 36 n. 7 (1987) 3716.
- 227 DE BOER, F. R.; BOOM, R.; MATTENS, W. C.; MIEDEMA, A. R.; NIESEN, K.; Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys, North-Holland, Amsterdam, 1989.
- 228 TAKEUCHI, A.; INOUE, A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys. **Materials Transaction JIM**, v 41 n. 11 (2000) 1372.
- 229 ZHOU, S. H.; SCHMID, J.; SOMMER; F. Thermodynamic properties of liquid, undercooled liquid and amorphous Al-Cu-Zr and Al-Cu-Ni-Zr alloys. **Thermochimica Acta**, 339 (1999) 1.
- 230 GALLEGO, L. J.; ALONSO, J. A.; SOMOZA, J. A. Glass formation in ternary transition metal alloys. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, 2 (1990) 6245.
- 231 GONÇALVES, A. P.; ALMEIDA, M. Extended Miedema model: Predicting the formation enthalpies of intermetallic phases with more than two elements. **Physica B**, 228 (1996) 289.
- 232 CHELIKOWSKY, J. R. Microscopic basis of Miedema's theory of alloy formation. **Physical Review B**, vol. 25 n. 10 (192) 6506.

- 233 WEBER, A. W. Application of the Miedema model to formation enthalpies and crystallisation temperatures of amorphous alloys. **Journal of Physics F**, 17 (1987) 809.
- 234 NIESSEN, A.K. et al. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys II. **CHALPAD**, v.7 n. 1 (1983) 51.
- 235 SEGADADES, A. M. Diagramas de fase: Teoria e aplicação em cerâmica, São Paulo, Edgard Blucher, 1987.
- 236 INOUE, A.; ZHANG, W.; SAIDA, J. Synthesis and fundamental properties of Cu-based bulk glassy alloys in binary and multi-component systems. **Materials Transactions JIM**, v. 45 n. 4 (2004) 1153.
- 237 HACKENBERG, R. E. et al. Thermodynamics and phase equilibria of the Al-Fe-Gd metallic glass-forming system. **Acta Materialia**, 50 (2002) 2245
- 238 TANAKA, H. Relationship among glass-forming ability, fragility, and short-range bond ordering of liquids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 351 (2005) 678
- 239 LU, Z.P.; LIU, C.T. Glass formation criterion for various glass-forming systems. **Physical Review Letters**, 91 (2003) 115505.
- 240 PERERA, D. N.; TSAI, A. P. Thermal and viscoelastic properties of a strong bulk metallic glass former. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 33 (2000) 1937.
- 241 PERERA, D. N. Compilation of fragility parameters for several glass-forming metallic alloys. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 11 (1999) 3807.
- 242 CHEN, N. et al. Glassy and icosahedral phases in rapidly solidified Ti-Zr-Hf-(Fe, Co or Ni) alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 351 (2005) 2547.
- 243 WANG, X. D.; QI, M.; YI, S. Internal clusters in crystalline phases related to Zr-based bulk amorphous alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, 415 (2006) 150.
- 244 QIANG, J. B.; ZHANG, W.; INOUE, A. Formation of glassy and icosahedral phases in as-cast  $(Zr_9Ni_4)_{75}(Al_{1-x}Ti_x)_{25}$  alloys. **Scripta Materialia**, 55 (2006) 617.

- 245 SAKSL, K. et al. Evidence of icosahedral short-range order in  $Zr_{70}Cu_{30}$  and  $Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$  metallic glasses. **Applied Physics Letters**, 83 (2003) 3924.
- 246 INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, JCPDF-PCPDFWin version 2.0, August 1988
- 247 ASM INTERNATIONAL. Binary Phase Alloys Diagrams, Second Edition Plus Updates.
- 248 SENKOV, O. N.; MIRACLE, D. B. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. **Materials Research Bulletin**, 36 (2001) 2183.
- 249 VILLARS, P.; PRINCE, A.; OKAMOTO, H. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, Materials Park, OH, ASM international, 1995, vol. 3 and 5.
- 250 LOUZGUINE-LUZGIN, D. et al. Influence of thermal conductivity on the glass-forming ability of Ni-based and Cu-based alloys. **Applied Physics Letters**, 88 (2006) 251902.
- 251 STOICA, M. et al. New Ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content. **Philosophical Magazine Letters**, Impress 2006, 1-9.
- 252 DE OLIVEIRA, M. F. Efeitos do Oxigênio sobre a amorfização e cristalização da liga Zr-Cu-Al-Ni. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- 253 GEBERT, A. et al. Characteristics of slowly cooled Zr-Al-Cu-Ni bulk samples with different oxygen content. **Materials Science Forum**, 269-172 (1998) 792-802



## ANEXO A

Tabela a: Ligas a Base Cu de Diversos Sistemas.

Liga	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	T <sub>i</sub> (K)	T <sub>rg</sub>	ΔT(K)	l(mm)	Ref.
Cu <sub>47</sub> Ni <sub>8</sub> Ti <sub>34</sub> Zr <sub>11</sub>	671	717	1160	0,58	46	2,0	[89]
Cu <sub>60</sub> Hf <sub>30</sub> Ti <sub>10</sub>	725	785	1170	0,62	60	4,0	[166]
Cu <sub>60</sub> Hf <sub>25</sub> Ti <sub>15</sub>	730	795	1160	0,63	65	5,0	[166]
Cu <sub>60</sub> Zr <sub>30</sub> Ti <sub>10</sub>	714	753	1153	0,62	37	4,0	[167]
Cu <sub>60</sub> Hf <sub>20</sub> Ti <sub>20</sub>	708	743	1123	0,63	35	3,0	[166]
Cu <sub>60</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>10</sub> Ti <sub>10</sub>	721	766	-	-	45	3,0	[159]
CuZrTiY	-	-	-	-	-	-	[160]
CuZrTiBe	-	-	-	-	-	-	[160]
Cu <sub>50</sub> Zr <sub>45</sub> Al <sub>5</sub>	701	773	1149	0,61	72	3,0	[53]
Cu <sub>55</sub> Zr <sub>40</sub> Al <sub>5</sub>	723	797	1163	0,62	74	2,0	[53]
Cu <sub>60,3</sub> Zr <sub>37,2</sub> Al <sub>2,5</sub>	733	794	1185	0,619	61	3,0	[168]
Cu <sub>59,6</sub> Zr <sub>36,9</sub> Al <sub>3,5</sub>	740	802	1181	0,640	62	3,0	[168]
Cu <sub>58,7</sub> Zr <sub>36,3</sub> Al <sub>5</sub>	748	803	1179	0,645	55	3,0	[168]
Cu <sub>58,1</sub> Zr <sub>35,9</sub> Al <sub>6</sub>	760	799	1173	0,659	39	3,0	[168]
Cu <sub>40</sub> Zr <sub>50</sub> Al <sub>10</sub>					-	10,0	[169]
Cu <sub>45</sub> Zr <sub>48</sub> Al <sub>7</sub>	708	766	1186	0,597	58	8,0	[70]
Cu <sub>48</sub> Zr <sub>48</sub> Al <sub>4</sub>	689	751	1188	0,580	62	5,0	[170]
Cu <sub>47</sub> Zr <sub>47</sub> Al <sub>6</sub>	701	770	1165	0,600	69	5,0	[170]
Cu <sub>46</sub> Zr <sub>46</sub> Al <sub>8</sub>	701	783	1155	0,610	82	5,0	[171]
Cu <sub>44</sub> Zr <sub>49</sub> Al <sub>7</sub>	704	764	1184	0,595	60	5,0	[70]
Cu <sub>45</sub> Zr <sub>49</sub> Al <sub>6</sub>	704	758	1187	0,593	54	5,0	[70]
Cu <sub>46</sub> Zr <sub>48</sub> Al <sub>6</sub>	706	762	1192	0,592	56	5,0	[70]
Cu <sub>49</sub> Zr <sub>45</sub> Al <sub>6</sub>	717	764	1178	0,609	47	5,0	[70]
Cu <sub>51</sub> Zr <sub>44</sub> Al <sub>5</sub>	719	767	1189	0,605	48	5,0	[70]
Cu <sub>38</sub> Zr <sub>54</sub> Al <sub>8</sub>	692	757	1190	0,581	65	5,0	[70]
Cu <sub>36</sub> Zr <sub>56</sub> Al <sub>8</sub>	685	747	1212	0,565	62	5,0	[70]
Cu <sub>50</sub> Zr <sub>43</sub> Al <sub>7</sub>	731	792	1176	0,622	61	3,0	[57]
Cu <sub>45</sub> Zr <sub>45</sub> Al <sub>10</sub>	706	776	1159	0,610	70	3,0	[171]
Cu <sub>50</sub> Zr <sub>45</sub> Al <sub>5</sub>	714	764	1185	0,603	50	3,0(5)	[172]
Cu <sub>46</sub> Zr <sub>47</sub> Al <sub>7</sub>	705	781	1163	0,610	76	3,0	[53]
Cu <sub>52,5</sub> Zr <sub>42,5</sub> Al <sub>5</sub>	709	780	1162	0,61	71	3,0	[1]
Cu <sub>50,3</sub> Zr <sub>49,7</sub>					40	3,0	[19]
Cu <sub>50</sub> Zr <sub>42,5</sub> Al <sub>7,5</sub>	-	-	-	-	74	2,0	[172]
Cu <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	670	717	1219	0,550	47	2,0	[170]

Cu <sub>46</sub> Zr <sub>54</sub>	696	746	1201	0,580	50	2,0	[173]
Cu <sub>49</sub> Zr <sub>49</sub> Al <sub>2</sub>					-	2,0	[170]
Cu <sub>45</sub> Zr <sub>55</sub>	669	719	1206	0,555	50	1,5	[174]
Cu <sub>55</sub> Zr <sub>40</sub> Al <sub>5</sub>	723	797	1166	0,620	74	3,0	[172]
Cu <sub>58,1</sub> Zr <sub>35,9</sub> Al <sub>6</sub>	760	799	1154	0,648	39	4,0	[168,175]
Cu <sub>60,3</sub> Zr <sub>37,2</sub> Al <sub>2,5</sub>	733	794	1185	0,619	61	3,0	[168]
Cu <sub>64,5</sub> Zr <sub>35,5</sub>	747	768			24	2,0	[176,177]
Cu <sub>64</sub> Zr <sub>36</sub>	787	833			46	~2,0	[177]
Cu <sub>61,8</sub> Zr <sub>38,2</sub>					56	~1,0	[177]
Cu <sub>47,5</sub> Zr <sub>47,5</sub> Al <sub>5</sub>	698	772			74	2,0	[178]
Cu <sub>48</sub> Zr <sub>45</sub> Al <sub>7</sub>	710	773			61,5	1,0	[179]
Cu <sub>50</sub> Hf <sub>45</sub> Al <sub>5</sub>	763	854	1230	0,62	91	2,0	[161]
Cu <sub>45</sub> Hf <sub>45</sub> Al <sub>5</sub> Ag <sub>5</sub>	757	867	1240	0,61	110	3,0	[162]
Cu <sub>42,5</sub> Hf <sub>45</sub> Al <sub>5</sub> Ag <sub>7,5</sub>	749	851			102	<3,0	[162]
Cu <sub>40</sub> Hf <sub>45</sub> Al <sub>5</sub> Ag <sub>10</sub>	741	840			99	<3,0	[162]
Cu <sub>45</sub> Hf <sub>45</sub> Al <sub>5</sub> Au <sub>5</sub>	777	876	1295	0,60	98	2,0	[162]
Cu <sub>45</sub> Hf <sub>45</sub> Al <sub>5</sub> Pd <sub>5</sub>	768	871	1259	0,61	101	3,0	[162]
Cu <sub>45</sub> Hf <sub>45</sub> Al <sub>5</sub> Pt <sub>5</sub>	775	871	1292	0,60	94	2,0	[162]
Cu <sub>46</sub> Zr <sub>42</sub> Al <sub>7</sub> Y <sub>5</sub>	672	772	1113	0,604	100	10,0	[57]
Cu <sub>46</sub> Zr <sub>45</sub> Al <sub>7</sub> Y <sub>2</sub>	693	770	1143	0,606	77	8,0	[57]
Cu <sub>46</sub> Zr <sub>37</sub> Al <sub>7</sub> Y <sub>10</sub>	665	743	1118	0,595	78	4,0	[57]
Cu <sub>42</sub> Zr <sub>42</sub> Al <sub>7</sub> Ag <sub>8</sub>	715	779	1218	0,590	64	1,5	[180]
Cu <sub>40</sub> Zr <sub>44</sub> Al <sub>8</sub> Ag <sub>8</sub>	711	789	1180	0,600	78	1,5	[180]
Cu <sub>38</sub> Zr <sub>46</sub> Al <sub>8</sub> Ag <sub>8</sub>	705	793	1145	0,610	88	1,5	[180]
Cu <sub>36</sub> Zr <sub>48</sub> Al <sub>8</sub> Ag <sub>8</sub>	690	791	1143	0,600	101	1,5	[180]
Cu <sub>34</sub> Zr <sub>50</sub> Al <sub>8</sub> Ag <sub>8</sub>	695	778	1147	0,600	83	1,5	[180]
Cu <sub>43</sub> Zr <sub>43</sub> Al <sub>7</sub> Ag <sub>7</sub>	722	794	1125	0,642	72	8,0	[61]
Cu <sub>45</sub> Zr <sub>43</sub> Al <sub>7</sub> Ag <sub>5</sub>	727	794	1139	0,638	67	6,0	[61]
Cu <sub>47</sub> Zr <sub>43</sub> Al <sub>7</sub> Ag <sub>3</sub>	726	793	1156	0,628	67	5,0	[61]
Cu <sub>49</sub> Zr <sub>43</sub> Al <sub>7</sub> Ag <sub>1</sub>	729	795	1170	0,623	66	4,0	[61]
Cu <sub>47</sub> Zr <sub>43</sub> Al <sub>7</sub> Be <sub>3</sub>	715	798	1139	0,628	83	6,0	[62]
Cu <sub>43</sub> Zr <sub>43</sub> Al <sub>7</sub> Be <sub>7</sub>	710	813	1126	0,631	103	12,0	[62]
Cu <sub>46</sub> Zr <sub>45</sub> Al <sub>7</sub> Gd <sub>2</sub>	679	750	1175	0,578	71	10,0	[58]
Cu <sub>46</sub> Zr <sub>44</sub> Al <sub>7</sub> Gd <sub>3</sub>	640	692	1170	0,547	52	6,0	[58]
Cu <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub>	733	791	1198	0,60	43	1,0	[166]
Cu <sub>60</sub> Hf <sub>40</sub>	769	824	1281	0,60	55	1,0	[166]
Cu <sub>55</sub> Hf <sub>45</sub>	771	830	1295	0,595	59	1,5	[165]
Cu <sub>66</sub> Hf <sub>34</sub>					51	2,0	[181]
Cu <sub>50</sub> Zr <sub>40</sub> Al <sub>5</sub> Nb <sub>5</sub>	723	773		-	50	2,0	[163]

$\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$	671	717			46	4,0	[91]
$\text{Cu}_{55}\text{Ti}_{35}\text{Zr}_{10}$	668	697			29	0,5	[91]
$\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8\text{Si}_1$						7,0	[182]
$(\text{Cu}_{0,6}\text{Hf}_{0,25}\text{Ti}_{0,15})_{98}\text{Nb}_2$	746	792	1184	0,630	46	4,0	[183]
$(\text{Cu}_{0,6}\text{Hf}_{0,25}\text{Ti}_{0,15})_{96}\text{Nb}_4$	747	789	1188	0,630	42	4,0	[184]
$(\text{Cu}_{0,6}\text{Hf}_{0,25}\text{Ti}_{0,15})_{94}\text{Nb}_6$	745	785	1190	0,630	40	4,0	[184]
$(\text{Cu}_{0,6}\text{Hf}_{0,25}\text{Ti}_{0,15})_{92}\text{Nb}_8$	745	783	1198	0,630	38	2,5	[184]
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Ti}_5$	-	-	-	-	-	1,5	[185]
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{42,5}\text{Ti}_{7,5}$	677	717	1152	0,590	40	5,0	[186]
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_{0,425}\text{Ti}_{0,075})_{99}\text{Si}_1$	683	731	1141	0,600	48	6,0	[186]
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_{0,425}\text{Ti}_{0,075})_{99}\text{Sn}_1$	683	730	1140	0,600	47	6,0	[186]
$(\text{Cu}_{0,5}\text{Zr}_{0,425}\text{Ti}_{0,075})_{98,8}\text{Sn}_{0,6}\text{Si}_{0,6}$	682	734	1141	0,600	52	7,0	[186]
$\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{42,5}\text{Ga}_{2,5}$	709	762	1199	0,591	53	1,0	[187]
$\text{Cu}_{57,5}\text{Zr}_{37,5}\text{Ga}_5$	745	785	1241	0,600	40	1,0	[187]
$\text{Cu}_{57,5}\text{Zr}_{40}\text{Ga}_{2,5}$	723	776	1198	0,604	53	1,5	[187]
$\text{Cu}_{42,5}\text{Zr}_{40}\text{Ga}_{7,5}$	744	777	1218	0,611	33	1,5	[187]
$\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{40}\text{Ga}_5$	736	779	1193	0,617	43	2,0	[187]
$\text{Cu}_{52,5}\text{Zr}_{42,5}\text{Ga}_5$	733	777	1187	0,618	44	2,0	[187]
$(\text{Cu}_{0,618}\text{Zr}_{0,382})_{98}\text{Sn}_2$	-	-	-	-	-	3,0	[188]
$(\text{Cu}_{0,618}\text{Zr}_{0,382})_{98,5}\text{Nb}_{1,5}$	-	-	-	-	-	3,0	[188]
$(\text{Cu}_{0,618}\text{Zr}_{0,382})_{97,5}\text{Nb}_{2,5}$	-	-	-	-	-	3,0	[188]
$\text{Cu}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{15}\text{Zr}_{10}\text{Sn}_5$	735	780			45	2,0	[189]
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{33}\text{Ti}_7$	740	768	1191	0,62	28	3,0	[151]
$\text{Cu}_{54}\text{Ag}_6\text{Zr}_{33}\text{Ti}_7$	709	738	1135	0,62	29	6,0	[151]
$\text{Cu}_{46,4}\text{Ag}_{11,6}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_7$	689	732	1119	0,62	43	6,0	[151]
$\text{Cu}_{44,25}\text{Ag}_{14,75}\text{Zr}_{35}\text{Ti}_6$	693	730	1112	0,62	37	8,0	[151]
$\text{Cu}_{44,25}\text{Ag}_{14,75}\text{Zr}_{36}\text{Ti}_5$	700	734	1115	0,63	34	10,0	[151]
$\text{Cu}_{49}\text{Hf}_{42}\text{Al}_9$	778	863	1249	0,622	85	10,0	[190]
$\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{42,5}\text{Al}_{7,5}$	781	836	1239	0,630	55	3,0	[191]
$\text{Cu}_{52,5}\text{Hf}_{40}\text{Al}_{7,5}$	779	833	1236	0,630	54	3,0	[191]
$\text{Cu}_{50}\text{Hf}_{43}\text{Al}_7$	774						[191]
$(\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{11}\text{Ti}_{34}\text{Ni}_8)_{99,5}\text{Cr}_{0,5}$	697	734			37	3,0	[192]
$(\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{11}\text{Ti}_{34}\text{Ni}_8)_{99,5}\text{Mo}_{0,5}$	684	736			52	3,0	[192]
$(\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{11}\text{Ti}_{34}\text{Ni}_8)_{99,5}\text{W}_{0,5}$	673	739			66	3,0	[192]
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$	754	797	1189	0,630	43	3,0	[193,194]

**Tabela b: Ligas a Base Ni de Diversos Sistemas.**

Liga	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	T <sub>l</sub> (K)	T <sub>rg</sub>	ΔT <sub>x</sub> (K)	l(mm)	Ref.
NiNbB							[197]
Ni <sub>55</sub> Nb <sub>40</sub> P <sub>5</sub>	910*	952			42	2,0	[198]
(Ni <sub>60</sub> Nb <sub>35</sub> Ta <sub>5</sub> ) <sub>95</sub> P <sub>5</sub>	-	998			-	2,0	[198]
(Ni <sub>60</sub> Nb <sub>15</sub> Ta <sub>25</sub> ) <sub>95</sub> P <sub>5</sub>	962	1040			78	<2	[198]
(Ni <sub>60</sub> Nb <sub>10</sub> Ta <sub>30</sub> ) <sub>95</sub> P <sub>5</sub>	975	1050			75	<2	[198]
(Ni <sub>60</sub> Nb <sub>5</sub> Ta <sub>35</sub> ) <sub>95</sub> P <sub>5</sub>	1010	1060			50	<2	[198]
NiNbTiHf							[199, 200]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>25</sub> Ti <sub>15</sub>	859	906			47	1,5	[201]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Ti <sub>15</sub> Zr <sub>5</sub>	841	898		0,610		2,0	[202]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>15</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>15</sub>						<2	[202]
Ni-Zr-Ti-Sn							[203]
Ni-Cr-(Mo, Ta)-P-B							[97]
Ni <sub>55</sub> Cr <sub>15</sub> Ta <sub>5</sub> Mo <sub>5</sub> P <sub>16</sub> B <sub>4</sub>	753	797				1,0	[204]
Ni <sub>60</sub> Cr <sub>10</sub> Ta <sub>5</sub> Mo <sub>5</sub> P <sub>16</sub> B <sub>4</sub>	723	774				1,0	[204]
Ni <sub>65</sub> Cr <sub>5</sub> Ta <sub>5</sub> Mo <sub>5</sub> P <sub>16</sub> B <sub>4</sub>	691	748				~1	[204]
Ni <sub>59,5</sub> Nb <sub>40,5</sub>	-		-	-	-	2,0	[195]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub>		687				1,0	[195]
Ni <sub>59</sub> Zr <sub>20</sub> Ti <sub>16</sub> Si <sub>5</sub>	830	876	1304	0,636	46	2,0	[205]
Ni <sub>59</sub> Zr <sub>20</sub> Ti <sub>16</sub> Si <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub>	821	877	1272	0,645	56	3,0	[205]
Ni <sub>59</sub> Zr <sub>20</sub> Ti <sub>16</sub> Sn <sub>5</sub>	819	854	1288	0,636	35	1,0	[205]
Ni <sub>57</sub> Zr <sub>20</sub> Ti <sub>18</sub> Si <sub>5</sub>				0,640			[205]
Ni <sub>57</sub> Zr <sub>20</sub> Ti <sub>12</sub> Si <sub>5</sub> V <sub>6</sub>	559,7	603,8	-	-	44	1,0	[196]
Ni <sub>57</sub> Zr <sub>20</sub> Ti <sub>15</sub> Si <sub>5</sub> Cr <sub>3</sub>	546	593	-	-	47	1,0	[196]
Ni <sub>57</sub> Zr <sub>20</sub> Ti <sub>15</sub> Si <sub>5</sub> Mn <sub>3</sub>	564	601,6	-	-	36	1,0	[196]
Ni <sub>57</sub> Zr <sub>20</sub> Ti <sub>18</sub> P <sub>5</sub>	583	630	-	-	46,2	2,0	[196]
Ni <sub>59,5</sub> Nb <sub>33,6</sub> Sn <sub>6,9</sub>	881	931	-	0,650	50	3,0	[96]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>36</sub> Sn <sub>3</sub> B <sub>1</sub>	882	940	-	-	58	3,0	[96]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>35</sub> Zr <sub>5</sub>	859	915			56	2,0	[206]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>37</sub> Sn <sub>3</sub>	895	937	-	-	42	2,0	[96]
Ni <sub>62,5</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>7,5</sub> Ti <sub>10</sub>	862	926	1435	0,601	64	1,5	[200]
Ni <sub>61</sub> Zr <sub>28</sub> Nb <sub>7</sub> Al <sub>4</sub>	848	898	1348	0,629	50	1,0	[207]
Ni <sub>57</sub> Fe <sub>3</sub> Nb <sub>35</sub> Sn <sub>5</sub>	864	881	-	-	17	2,0	[96]
Ni <sub>60</sub> (Nb <sub>40</sub> Ta <sub>60</sub> ) <sub>34</sub> Sn <sub>6</sub>	901,5	957,8	-	-	56		[208]
(Ni <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub> ) <sub>95</sub> Al <sub>5</sub>	∅	714	-	-	-	1,0	[96]
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>38</sub>	892	932	-	0,60	40	2,0	[24]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>10</sub> Zr <sub>15</sub> Ti <sub>15</sub>	830	872	-	-	42		[209]
Ni <sub>52,5</sub> Nb <sub>10</sub> Zr <sub>15</sub> Ti <sub>15</sub> Pt <sub>7,5</sub>	846	935	-	-	89	2,0	[209]

Ni <sub>50</sub> Nb <sub>10</sub> Zr <sub>15</sub> Ti <sub>15</sub> Pt <sub>7,5</sub> Cu <sub>2,5</sub>					91	2,0	[209]
Ni <sub>53</sub> Nb <sub>20</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>8</sub> Co <sub>6</sub> Cu <sub>3</sub>	846	897	1265	0,670	51	3,0	210]
Ni <sub>61</sub> Zr <sub>28</sub> Nb <sub>7</sub> Al <sub>4</sub>	848	898	1348	0,629	50	1,0	[207]
Ni <sub>57,5</sub> Zr <sub>35</sub> Al <sub>7,5</sub>	823	848	1333	0,617	25	<1	[207]
Ni <sub>57,5</sub> Zr <sub>32</sub> Nb <sub>3</sub> Al <sub>7,5</sub>	831	864	1340	0,620	33	<1	[207]
Ni <sub>60</sub> Zr <sub>28</sub> Nb <sub>7</sub> Al <sub>5</sub>	839	890	1348	0,622	51	1,0	[207]
Ni <sub>60</sub> Zr <sub>27</sub> Nb <sub>8</sub> Al <sub>5</sub>	845	897	1348	0,627	52	<1	[207]
Ni <sub>61</sub> Zr <sub>27</sub> Nb <sub>8</sub> Al <sub>4</sub>	849	899	1351	0,628	50	<1	[207]
Ni <sub>61</sub> Zr <sub>27</sub> Nb <sub>7</sub> Al <sub>5</sub>	849	900	1350	0,629	51	<1	[207]
Ni <sub>62</sub> Zr <sub>28</sub> Nb <sub>7</sub> Al <sub>3</sub>	851	895	1352	0,629	44	<1	[207]
Ni <sub>65</sub> Nb <sub>35</sub>	-	-	-	-	-	-	[211]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>35</sub> Sn <sub>5</sub>	885	943	-	-	58	~2	[211]
Ni <sub>59,35</sub> (Nb <sub>40</sub> Ta <sub>60</sub> ) <sub>34</sub> Sn <sub>6</sub>	881	908	-	-	27	-	[211]
Ni <sub>57</sub> Nb <sub>35</sub> Fe <sub>3</sub> Sn <sub>5</sub>	864	888	-	-	24	~2	[211]
(Ni <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub> ) <sub>97</sub> Al <sub>3</sub>	-	911	-	-	-	1,0	[212]
(Ni <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub> ) <sub>95</sub> Al <sub>5</sub>	-	900	-	-	-	1,0	[212]
Ni <sub>55</sub> Nb <sub>31</sub> Sn <sub>9</sub> Cu <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	~1	[94]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>15</sub> Ti <sub>15</sub>	853*	908	1396	0,611	55	~1,5	[200]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>15</sub> Ti <sub>5</sub>	860*	916	1411	0,609	56	~1,5	[200]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>12,5</sub> Ti <sub>7,5</sub>	875*	926	1452	0,603	51	<2	[200]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>10</sub> Hf <sub>5</sub> Ti <sub>25</sub>	850*	901	1394	0,610	51	~1,5	[200]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>15</sub> Hf <sub>5</sub> Ti <sub>20</sub>	827*	882	1488	0,556	55	~1,5	[200]
Ni <sub>50</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>10</sub> Ti <sub>20</sub>	843*	891	1462	0,571	57	~1,5	[200]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>5</sub> Ti <sub>15</sub>	779*	838	1433	0,544	59	~1,5	[200]
Ni <sub>50</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>5</sub> Ti <sub>25</sub>	780*	825	1401	0,557	45	~1,5	[200]
Ni <sub>55</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>5</sub> Ti <sub>20</sub>	812*	859	1363	0,596	47	~1,5	[200]
Ni <sub>55</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>10</sub> Ti <sub>15</sub>	819*	867	1397	0,586	48	~1,5	[200]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>7,5</sub> Ti <sub>12,5</sub>	848*	908	1392	0,609	60	~1,5	[200]
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>15</sub> Hf <sub>10</sub> Ti <sub>15</sub>	841*	902	1390	0,605	61	~1,5	[200]
Ni <sub>62,5</sub> Nb <sub>20</sub> Hf <sub>7,5</sub> Ti <sub>10</sub>	862*	926	1435	0,601	64	~1,5	[200]
Ni <sub>61</sub> Zr <sub>26</sub> Nb <sub>7</sub> Al <sub>4</sub> Ta <sub>2</sub>	850	904	1359	0,625	54	2,0	[213]
Ni <sub>61</sub> Zr <sub>24</sub> Nb <sub>7</sub> Al <sub>4</sub> Ta <sub>4</sub>	857	915	1371	0,625	58	2,0	[213]
Ni <sub>61</sub> Zr <sub>22</sub> Nb <sub>7</sub> Al <sub>4</sub> Ta <sub>6</sub>	867	927	1379	0,629	60	2,0	[213]
Ni <sub>61</sub> Zr <sub>20</sub> Nb <sub>7</sub> Al <sub>4</sub> Ta <sub>8</sub>	876	934	1386	0,632	58	2,0	[213]
Ni <sub>57,5</sub> Zr <sub>18,1</sub> Ti <sub>19,4</sub> Si <sub>5</sub>	809	868	1331	0,608	60	2,0	[214]
Ni <sub>57,5</sub> Zr <sub>17,4</sub> Ti <sub>19,6</sub> Si <sub>5,5</sub>	814	869	1331	0,611	61	2,0	[214]
Ni <sub>58,5</sub> Zr <sub>17,2</sub> Ti <sub>19,3</sub> Si <sub>5</sub>	826	871	1317	0,627	58	2,0	[214]
Ni <sub>58</sub> Zr <sub>17,2</sub> Ti <sub>19,3</sub> Si <sub>5,5</sub>	813	872	1331	0,610	59	2,0	[214]
Ni <sub>55</sub> Co <sub>5</sub> Nb <sub>20</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	843	893	-	-	50	1,5	[215]

Ni <sub>50</sub> Co <sub>10</sub> Nb <sub>20</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	844	893	-	-	49	1,5	[215]
Ni <sub>45</sub> Co <sub>15</sub> Nb <sub>20</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	845	893	-	-	48	1,0	[215]
Ni <sub>40</sub> Co <sub>20</sub> Nb <sub>20</sub> Ti <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub>	848	887	-	-	39	1,0	[215]
Ni <sub>42</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>25</sub> Al <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub>	748	803	1366	0,547	55	0,5	[216]
Ni <sub>42</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>22,5</sub> Al <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub> Si <sub>2,5</sub>	767	833	1367	0,561	66	2,0	[216]
Ni <sub>42</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>21,5</sub> Al <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub> Si <sub>3,5</sub>	774	846	1366	0,566	72	2,5	[216]
Ni <sub>42</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20,5</sub> Al <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub> Si <sub>4,5</sub>	763	856	1364	0,559	93	2,0	[216]
Ni <sub>42</sub> Ti <sub>19</sub> Zr <sub>22,5</sub> Al <sub>8</sub> Cu <sub>5</sub> Si <sub>3,5</sub>	780	846	1363	0,572	66	3,0	[216]
Ni <sub>62</sub> Ta <sub>36</sub> Sn <sub>2</sub>	704	762	-	-	58	~1	[217]
Ni <sub>60</sub> Ta <sub>36</sub> Sn <sub>4</sub>	689	746	-	-	57	~2	[217]
Ni <sub>58</sub> Ta <sub>36</sub> Sn <sub>6</sub>	662	723	-	-	61	>2	[217]
Ni <sub>56</sub> Ta <sub>36</sub> Sn <sub>8</sub>	638	696	-	-	58	~2	[217]
Ni <sub>54</sub> Ta <sub>36</sub> Sn <sub>10</sub>	614	671	-	-	57	~0,5	[217]
Ni <sub>62</sub> Ta <sub>32</sub> Sn <sub>6</sub>	647	704	-	-	57	~0,5	[217]
Ni <sub>60</sub> Ta <sub>34</sub> Sn <sub>6</sub>	658	720	-	-	62	~2	[217]
Ni <sub>58</sub> Ta <sub>36</sub> Sn <sub>6</sub>	662	723	-	-	61	~2	[217]
Ni <sub>56</sub> Ta <sub>38</sub> Sn <sub>6</sub>	658	721	-	-	63	~2	[217]
Ni <sub>54</sub> Ta <sub>40</sub> Sn <sub>6</sub>	652	713	-	-	61	~0,5	[217]
Ni <sub>45</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>35</sub>	725	752	-	-	27	~0,5	[218]
Ni <sub>45</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>27</sub> Al <sub>8</sub>	761	802	-	-	41	<0,1	[218]
Ni <sub>45</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>25</sub> Al <sub>10</sub>	773	818	-	-	45	2,0	[218]
Ni <sub>45</sub> Ti <sub>20</sub> Zr <sub>23</sub> Al <sub>12</sub>	783	832	-	-	49	<0,5	[218]
Ni <sub>40</sub> Cu <sub>6</sub> Ti <sub>16</sub> Zr <sub>28</sub> Al <sub>10</sub>	765	807	-	-	42	3,0	[218]
Ni <sub>40</sub> Cu <sub>5</sub> Ti <sub>17</sub> Zr <sub>28</sub> Al <sub>10</sub>	762	808	-	-	46	4,0	[218]
Ni <sub>40</sub> Cu <sub>5</sub> Ti <sub>16,5</sub> Zr <sub>28,5</sub> Al <sub>10</sub>	763	809	-	-	46	5,0	[218]
Ni <sub>39,8</sub> Cu <sub>5,97</sub> Ti <sub>15,92</sub> Zr <sub>27,86</sub> Al <sub>9,950,5</sub>	768	815	-	-	47	5,0	[218]
Ni <sub>55</sub> Zr <sub>17</sub> Y <sub>17</sub> Al <sub>11</sub>	721	768	1401	0,51	47	1,5	[219]
Ni <sub>56</sub> Zr <sub>16</sub> Y <sub>18</sub> Al <sub>9,5</sub>	716	755	1368	0,52	39	1,5	[219]

---

• Taxa de aquecimento 20 K/min