

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

**CONFORMAÇÃO POR SPRAY DA LIGA FORMADORA DE FASE AMORFA
 $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$**

Luiz Fernando Bonavina

São Carlos
2008

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

**CONFORMAÇÃO POR SPRAY DA LIGA FORMADORA DE FASE AMORFA
 $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$**

Luiz Fernando Bonavina

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

Orientador: Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami
Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos
2008

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2005), Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2002).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LUIZ FERNANDO BONAVINA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 07 DE AGOSTO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI
ORIENTADOR
UFSCAR/PPGCEM/DEMA

PROF. DR. CLAUDEMIRO BOLFARINI
UFSCAR/PPGCEM/DEMA

PROF. DR. CARLOS TRIVEÑO RIOS
UFSCAR/DEMA

PROF. DR. MARCELO FALCÃO DE OLIVEIRA
EESC/USP

DR. CONRADO RAMOS MOREIRA AFONSO
LNLS

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio em todas as horas.

À Cintia, pela compreensão e carinho.

Ao Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami pelo incentivo, ensinamentos e por ter me dado à oportunidade de crescimento pessoal e profissional.

À FAPESP pelo suporte financeiro através da bolsa de doutorado e projeto temático.

Ao grupo de pesquisa, laboratórios de solidificação, fundição e materiais nanocristalinos,

Ao LCE e LAMiel pelo suporte na área de microscopia eletrônica e preparação de amostras.

Ao grupo de pesquisas Física de los Materiales II, coordenado pela Prof. Dra. Maria Dolores Baró Mariné da Universitat Autònoma de Barcelona pela oportunidade de realização de doutorado sanduíche. À CAPES/DGU pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM e ao DEMa pelo suporte.

A todos os colegas de laboratório que sempre me ajudaram em todos os momentos.

RESUMO

O trabalho de tese de doutorado buscou contribuir com a busca pela produção de metais amorfos com dimensões da ordem de milímetros ou mesmo centímetros através do processamento de conformação por spray para a liga ternária $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$. Primeiramente a liga foi processada através da técnica de solidificação rápida de “melt-spinning” para produção de fitas e uma vez confirmada a adequação dos procedimentos usados para a preparação da liga por comparação com os dados da literatura, a liga foi processada com a variação de parâmetros visando o aumento da fração de partículas sólidas no processo de deposição no equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar. A caracterização dos pós “overspray” e dos depósitos foi feita através de difratometria de raios-X (DRX), por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) em conjunto com microanálise por dispersão de energia de raios-X (EDS) e por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de dureza e compressão. A formação de somente 35% de fração amorfa mesmo em partículas da faixa granulométrica de 5-20 μm de diâmetro indica que o pó overspray sofreu nucleação heterogênea que presente no processo, eleva a taxa crítica de resfriamento para a supressão do processo de cristalização. A presença de alta fração de partículas solidificadas, na região periférica do cone de atomização não foi suficiente para a completa amorfização das partículas, fato esse confirmado na região com 0,5 mm de espessura do depósito, onde a formação de material amorfo alcançou apenas 10,6%, indicando, como no caso dos pós, que ocorreu nucleação heterogênea, pois a literatura reporta 1,5 mm de espessura para essa liga. A obtenção de depósito com estrutura amorfa necessita de um sistema de conformação por spray que possibilite uma alta razão G/M e que todo o processo aconteça em atmosfera controlada.

SPRAY FORMING OF GLASS FORMER Fe₆₆B₃₀Nb₄ (%at.) ALLOY

ABSTRACT

The goal of this doctoral thesis was to contribute to the technology of amorphous metals production with dimensions of the order of millimeters or centimeters through the process of spray forming for the ternary Fe₆₆B₃₀Nb₄ alloy. First the alloy has been rapidly solidified by "melt-spinning" to produce ribbons and by its comparison with those data from the literature, confirm the adequacy of the procedures used. Then the alloy has been processed by spray forming with the changing of processing parameters for increasing the fraction of solid particles in the deposition. The characterization of both the overspray powders and the deposits have been performed by combination of X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) with microanalyses by dispersion of X-ray energy (EDS) and also differential scanning calorimetry (DSC). Mechanical properties were evaluated by testing the hardness and compression resistance. The formation of only 35% of amorphous volume fraction of particles in the size range of 5-20 μ m in diameter indicates that the heterogeneous nucleation have been present in the overspray powder solidification and therefore leading to an increasing of the critical cooling rate necessary to suppress the crystallization process. The deposition under high volume fraction of already fully solidified particles fraction observed in the peripheral area of the atomization cone was not enough to guarantee the formation of bulk amorphous parts which has been confirmed in the peripheral area with 0.5 mm in thickness of the deposit, where the formation of amorphous phase reached only 10.6%. Considering that the literature reported 1,5 mm thick fully amorphous sample, here, as in the case of powders, the heterogeneous nucleation has been present. The production of deposit with high amount of amorphous structure needs a spray forming equipment capable of a high ratio G/M and that the whole process can be performed under controlled inert atmosphere.

PUBLICAÇÕES

Periódicos Indexados / Congressos Internacionais:

- BONAVINA, L. F.; BOLFARINI, C.; BOTTA-FILHO, W. J.; D'ALMEIDA E. R.; KIMINAMI, C. S.; Microstructural Characterization of Spray Formed $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ alloy. Aceito para publicação no Journal of Alloys and Compounds em 08/07/2008.
- KIMINAMI, C. S.; SOUZA, A. C.; BONAVINA, L. F.; LIMA, L. R. P. A.; BOLFARINI, C.; BOTTA-FILHO, W. J.; Effect of composition on the corrosion resistance and thermal stability of amorphous Fe-Cr-M-B (M=Mo, Nb). Aceito para o 13th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials, Dresden – Alemanha 24-29 agosto de 2008.
- RIOS, C. T.; BONAVINA, L. F.; BOLFARINI, C.; BOTTA-FILHO, W. J.; Microstructure and compressive behavior of an Al-Fe-Cr-Ti alloy processed by spray forming. Aceito para o 13th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials, Dresden – Alemanha 24-29 agosto de 2008.
- BONAVINA, L. F.; BOLFARINI C.; BOTTA-FILHO, W. J.; KIMINAMI, C. S.; Microstructure of atomized $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ alloy. Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology. Rio de Janeiro – Brazil, 07-10 novembro de 2007.
- BONAVINA, L. F.; RIOS, C. T.; BOLFARINI C.; BOTTA-FILHO, W. J.; KIMINAMI, C. S.; Spray Forming of Quasicrystalline former $Al_{93}Fe_3Cr_2Ti_2$ alloy. III Workshop on Metastable and Nanostructured Materials. Rio de Janeiro- Brazil, 05-08 junho de 2006.

Congressos Nacionais:

- BONAVINA, L. F.; MELLE, A.K.; BOLFARINI, C.; BOTTA-FILHO, W. J.; KIMINAMI, C. S. Atomização e deposição da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ (at.%). Submetido ao 18º CBECIMat, Porto de Galinhas – Brasil, 24-28 Nov. 2008.
- SILVA, D. R.; FRANCO, I. P., BONAVINA, L. F.; BOLFARINI, C.; BOTTA-FILHO, W. J.; KIMINAMI, C. S. Elaboração e processamento de ligas Ti-Cu-Ni de grande volume com estrutura amorfa. CBECIMat, Porto de Galinhas – Brasil, 24-28 Nov. 2008.
- BOLFARINI C.; D'ALMEIDA E. R.; BONAVINA, L. F.; NASCIMENTO M. F.; BOTTA-FILHO, W. J.; KIMINAMI, C. S; Processamento, caracterização e resistência ao desgaste de ferro fundido branco alto cromo conformado por spray. ABM 15-19 Nov. 2007.
- BONAVINA, L. F.; RIOS, C. T.; BOLFARINI C.; BOTTA-FILHO, W. J.; KIMINAMI, C. S; Spray Forming of Quasicrystalline former $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$ alloy. CBECIMat, Foz do Iguaçu – Brasil, 15-19 Nov. 2006.
- BONAVINA, L. F.; RIOS, C. T.; BOLFARINI C.; BOTTA-FILHO, W. J.; KIMINAMI, C. S; Influência do processamento na amorfização da liga $[(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$. CBECIMat, Foz do Iguaçu – Brasil, 15-19 Nov. 2006.
- BONAVINA, L. F.; RIOS, C. T.; BOLFARINI C.; BOTTA-FILHO, W. J.; KIMINAMI, C. S; Desenvolvimento de ligas do sistema Ti-Cu-Ni visando alta capacidade de formação de estrutura amorfa. CBECIMat, Foz do Iguaçu – Brasil, 15-19 Nov. 2006.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Ligas metálicas amorfas de grande volume (<i>bulks</i>).....	7
3.2 Capacidade de Formação de Estrutura Amorfa ou Vítreas.....	13
3.3 Análise da viabilidade de Conformação por Spray de Ligas Amorfizáveis à base de Fe.....	22
3.3.1 Taxa crítica de resfriamento.....	22
3.3.2 Processo de Conformação por Spray.....	25
3.3.9 Taxa de resfriamento no pó “overspray”.....	34
3.3.10 Temperatura máxima do depósito e a Taxa de resfriamento no depósito.....	35
3.4 Ligas vítreas de grande volume (<i>bulks</i>) a base de ferro.....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 Materiais.....	47
4.2 Métodos.....	48
4.2.1 Preparação dos elementos para a fusão.....	51
4.2.2 Preparação da liga em forno a arco elétrico.....	51
4.2.3 Processamento das ligas por “melt-spinning”.....	52
4.2.4 Processamento em molde de cobre escalonado.....	53
4.2.5 Conformação por Spray.....	54
4.2.6 Separação Granulométrica dos Pós.....	61

4.2.7	Caracterização Microestrutural dos Depósitos.....	61
4.2.8	Análise de Raios-X.....	62
4.2.9	Análise Térmica (DSC).....	62
4.2.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	63
4.2.11	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	63
4.2.12	Microdureza Vickers.....	64
4.2.13	Ensaio de Compressão.....	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.3	Conformação por Spray da liga Fe ₆₆ B ₃₀ Nb ₄ (%at.) – Obtenção do Depósito.....	73
5.3.1	Conformação por Spray 1 (CS1).....	73
5.3.2	Conformação por Spray 2 (CS2).....	80
5.3.3	Conformação por Spray 3 (CS3).....	91
6	DISCUSSÕES GERAIS	105
7	CONCLUSÕES	109
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	111
APÊNDICE A	113
9	BIBLIOGRAFIA.....	127

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Ligas Amorphas à base de ferro com espessuras maiores ou iguais a 1mm reportadas pela literatura. t é a espessura da amostras reportada, T_x (K) é a temperatura de cristalização, ΔT_x (K) o intervalo de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_g - T_x$) e σ_f (MPa) a tensão de fratura.	43
Tabela 3.2 Ligas Amorphas à base de ferro na forma de fitas com espessuras menores que 1mm reportadas pela literatura. T_x (K) é a temperatura de cristalização, ΔT_x (K) o intervalo de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_g - T_x$) e σ_f (MPa) a tensão de fratura.	45
Tabela 4.1 Parâmetros utilizados durante o processamento CS1 da liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$	58
Tabela 4.2 Parâmetros utilizados durante o processamento CS2 da liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$	59
Tabela 4.3 Parâmetros utilizados durante o processamento CS3 da liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$	61
Tabela 5.1 Valores de Entalpia (J/g) envolvidos no processo de cristalização da fase amorfa dos pós.	84
Tabela 5.2 Resultados obtidos das medidas de porosidade em função da distância de vôo das partículas.	91
Tabela 5.3 Resultados da fração de porosidade em função da distância radial.	102
Tabela 5.4 Resultados do ensaio de compressão de amostra do depósito central obtido na CS3.	103
Tabela 6.1 Parâmetros experimentais e resultados obtidos para a liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ (%at) processada através da conformação por spray.	106
Tabela A1 Valores das entalpias de formação de fase amorfa, compostos intermetálicos e o parâmetro γ^*	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 Gráfico da variação do volume específico em função da temperatura mostrando a diferença de comportamento de cristalização entre metais amorfos e metais vítreos. [8].	10
Figura 3.2 Liga vítrea de La deformada até 15.000% [9].	10
Figura 3.3 Soldagem de um metal vítreo à base de Pd através da passagem de corrente. [9].	11
Figura 3.4 Curva de tensão deformação da liga vítrea $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ em comparação a liga cristalina à base de titânio adaptada da referência [11].	11
Figura 3.5 Resistência típica e limites elásticos para vários materiais adaptado da referência [11].	12
Figura 3.6 Relação entre a taxa crítica de resfriamento para a formação de estrutura amorfa, R_c , e espessura máxima da amostra processável, $t_{m\acute{a}x}$, com a temperatura de transição vítrea reduzida, $T_{rg} = T_g/T_m$, adaptada da referência [17].	18
Figura 3.7 Combinação entre elementos para a composição de ligas fáceis em formar vidro. ETM e LTM são metais de transição dos grupos IV-VI e VI-VIII respectivamente [31].	22
Figura 3.8 Correlações entre características térmicas das ligas e a Tendência de Formação de Estrutura Amorfa, TFA, adaptada da referência [34].	23
Figura 3.9 Representação esquemática do processo de conformação por spray.	26
Figura 3.10 Evolução da fração das partículas já solidificadas com a distância axial (distância de vôo) para diferentes graus de superaquecimento do metal (T_v) [41].	28
Figura 3.11 Evolução da velocidade axial da partícula em função da distância axial [41].	29
Figura 3.12 Evolução da temperatura das gotas em função da distancia axial (distância de vôo) para partículas com diferentes diâmetros [41].	30
Figura 3.13 Influência da razão G/M na temperatura do depósito. [41].	31
Figura 3.14 Densidade de probabilidade (P) em função do diâmetro das gotas atomizadas com a variação da razão G/M para a liga Fe-6%Si [41].	32

Figura 3.15 Evolução da temperatura do depósito para 3 distâncias radiais (0cm, 4cm e 8cm) [41].	33
Figura 3.16 Trajetória das gotas ao longo da distância axial e da distância radial para diferentes diâmetros [41].	34
Figura 3.17 Taxa de resfriamento (K/s) imposto pelo gás de atomização em função do diâmetro da partícula (μm) [41].	35
Figura 3.18 Temperatura do depósito em função do tempo para diferentes alturas (z) em relação ao substrato, comparado com valores teóricos e experimentais para a liga Fe-6%Si [41].	36
Figura 4.1 Padrão de difração de ligas amorfas a base de Fe mostrando a diferença no diâmetro máximo da barra em função da variação de composição [50].	49
Figura 4.2 Fluxograma das atividades e metodologia utilizada.	50
Figura 4.3 Forno a Arco utilizado na preparação das ligas com sistema de alto vácuo e atmosfera controlada.	52
Figura 4.4 Ilustração esquemática do processo “melt-spinning” para a produção de fitas amorfas.	53
Figura 4.5 (a) melt-spinning com adaptação para processamento em molde de cobre escalonado e (b) foto do molde de cobre com cavidade escalonada após preenchimento com a liga $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$.	54
Figura 4.6 Câmara do equipamento de conformação por spray, com “tundish” posicionado na parte de cima da câmara sendo aquecido antes do processamento e substratos posicionados no interior da câmara.	55
Figura 4.7 Fotos mostrando a alteração de 350mm para 500mm na distância do bocal de atomização ao substrato.	56
Figura 4.8 Desenho esquemático do substrato com cinco discos de 80mm de diâmetro cada um e as respectivas alturas em relação ao bocal de atomização.	57
Figura 4.9 Fotos mostrando a alteração de 350mm para 700mm na distância do bocal de atomização ao substrato.	60
Figura 5.1 Termograma da fita da liga $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ processada no equipamento de “melt-spinning”.	65
Figura 5.2 Difratoograma da fita da liga $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ processada no equipamento de “melt-spinning”.	66

Figura 5.3 Termogramas de amostras das regiões com 2, 4, 6 e 8 mm de diâmetro da amostra coquilhada.....	67
Figura 5.4 Difratoograma de amostras das regiões com 2, 4, 6 e 8 mm de diâmetro da amostra coquilhada.....	68
Figura 5.5 Microestrutura das amostras das regiões com 2, 4, 6 e 8 mm de diâmetro da amostra coquilhada: a) região com 2 mm (BSE), b) região com 4 mm (SE), c) região com 6 mm (SE) e d) região com 8 mm de espessura (SE).	69
Figura 5.6 Foto da fita da liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ obtida com espessura média de 30 μm e largura média de 1,8mm.	70
Figura 5.7 Difratoograma da fita da liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ processada em melt-spinning.....	71
Figura 5.8 Termogramas da fita da liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ processada em melt-spinning.....	72
Figura 5.9 Microestruturas de MEV (SE) para observação da superfície do pó “overspray” na faixa granulométrica de 20-45 μm	74
Figura 5.10 Termogramas do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 20-45 e 45-70 μm	75
Figura 5.11 Padrões de difração de raios-X do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 20-45 e 45-70 μm	76
Figura 5.12 Fotos: (a) sistema de substrato com cinco discos com alturas diferentes em relação ao bocal de atomização para estudo dos parâmetros de processo e (b) depósitos formados por deposição em Conformação por Spray.	76
Figura 5.13 Termogramas dos depósitos com diferentes distâncias de vôo até os substratos do processo de conformação por spray.....	77
Figura 5.14 Padrões de difração de raios-X dos depósitos com diferentes distâncias de vôo do bocal de atomização até os substratos do processo de conformação por spray.	78
Figura 5.15 Microestruturas de MEV observadas nos depósitos com diferentes distâncias de vôo até os substratos do processo de conformação por spray. (a)500 (SE), (b)521 (SE), (c)530 (BSE), (d)540 (BSE) e (e)556 mm (BSE). É ilustrada também na figura (f) a morfologia dos poros (SE).	79

- Figura 5.16 Microestruturas de MEV (BSE) observadas na superfície do pó “overspray” nas faixas granulométricas de (a) 5-20, (b) 20-45, (c) 45-70, (d) 70-106, (e) 106-180 e (f) > 180 μm 81
- Figura 5.17 Microestruturas de MEV (BSE) mostrando a secção das partículas do pó “overspray” na faixa granulométrica de 20-45 μm 82
- Figura 5.18 Padrões de difração de raios-X do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 5-20, 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm 83
- Figura 5.19 Termogramas do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 5-20, 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm 84
- Figura 5.20 Fração de fase amorfa do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 5-20, 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm 85
- Figura 5.21 Fotos do depósito central formado na deposição por Conformação por Spray. 85
- Figura 5.22 Termogramas dos depósitos com diferentes distâncias de vôo até os substratos do processo de conformação por spray. 86
- Figura 5.23 Padrões de difração de raios-X dos depósitos com diferentes distâncias de vôo do bocal de atomização até os substratos do processo de conformação por spray. 87
- Figura 5.24 Microestruturas de MEV (BSE) observadas nos depósitos com diferentes distâncias de vôo até os substratos do processo de conformação por spray. (a) 500 mm, (b) 521 mm, (c) 530 mm, (d) 540 mm e (e) 556 mm. É ilustrada também a morfologia dos poros (f) (SE). 88
- Figura 5.25 Ensaio de compressão de 4 amostras do depósito da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ obtido por conformação por spray. 90
- Figura 5.26 Medida de microdureza do depósito 1 central obtido na CS2 da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ (at. %). 90
- Figura 5.27 Microestruturas de MEV (BSE) mostrando a superfície do pó “overspray” nas faixas granulométricas de (a) 20-45, (b) 45-70, (c) 70-106 e (d) 106-180 μm e seção transversal, (e) 20-45 e (f) 45-70 μm 93
- Figura 5.28 Microestruturas de MEV (BSE) mostrando a presença das fases $\text{Fe}-\alpha$, fase clara, Fe_2B , fase escura e a fase facetada mais clara FeNb das partículas do pó “overspray” na faixa granulométrica de 20-45 μm 94
- Figura 5.29 Padrões de difração de raios-X do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm 95

Figura 5.30 Termogramas do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μ m.....	96
Figura 5.31 Fotos do depósito periférico formado na deposição por Conformação por Spray, CS3.	96
Figura 5.32 Padrões de difração de raios-X dos depósitos 1 com espessura de 4.0mm e depósito 2 com espessuras de 0.5mm e 1.0mm do processo de conformação por spray CS3.....	97
Figura 5.33 Termograma dos depósitos 1 com espessura de 4.0mm e depósito 2 com espessuras de 0.5mm, 1.0mm e 4.0mm do processo de conformação por spray CS3.	98
Figura 5.34 Microestruturas de MEV (BSE) observadas nos depósitos com diferentes distâncias de vôo até os substratos do processo de conformação por spray. (a)4mm base, (b)4mm superior, (c)1.0mm, (d)1.0mm, (e)0.5mm e (f)0.5mm.....	100
Figura 5.35 (a) Imagem em campo claro obtida por MET de fase amorfa da região do depósito com 0,5mm de espessura e (b) correspondente padrão de difração.	101
Figura 5.36 (a) Imagem em campo claro obtida por MET de uma região que apresenta fase cristalina e (b) correspondente padrão de difração de área selecionada.....	101
Figura 5.37 Ensaio de compressão de 4 amostras do depósito da liga Fe ₆₆ B ₃₀ Nb ₄ obtido por conformação por spray.....	103
Figura 5.38 Valores de microdureza do depósito (a) central com 5 mm de espessura e (b) periférico com espessura variando de 1mm a 0,5mm obtidos na CS3 da liga Fe ₆₆ B ₃₀ Nb ₄	104
Figura A1 Diagrama de equilíbrio ternário Fe-B-Nb, com isoterma a 800°C [89].	117
Figura A2 Representação esquemática do diagrama ternário Fe-B-Nb, com os triângulos onde $\lambda = 0.1$ (em vermelho), domínio (amarelo) utilizado nos cálculos do parâmetro γ^* e tons de cinza com valores de λ	118
Figura A3 Foto do equipamento de solidificação rápida “Splat-Cooler”.	121
Figura A4 (a) Técnica “splat-cooling” (desenho esquemático); (b) câmara; (c) foto de um disco produzido por solidificação rápida.....	121
Figura A5 Difractogramas das ligas Fe ₆₀ B ₁₈ Nb ₂₂ , Fe ₅₇ B ₂₀ Nb ₂₃ , Fe ₄₈ B ₂₁ Nb ₃₁ , Fe ₄₇ B ₂₅ Nb ₂₈ e Fe ₄₅ B ₂₄ Nb ₃₁ processadas por meio de solidificação rápida. .	123

Figura A6 Termograma obtido por meio da análise de DSC das ligas $\text{Fe}_{60}\text{B}_{18}\text{Nb}_{22}$, $\text{Fe}_{57}\text{B}_{20}\text{Nb}_{23}$, $\text{Fe}_{48}\text{B}_{21}\text{Nb}_{31}$, $\text{Fe}_{47}\text{B}_{25}\text{Nb}_{28}$ e $\text{Fe}_{45}\text{B}_{24}\text{Nb}_{31}$ processadas por de solidificação rápida..... 124

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BF	“ <i>Bright-Field</i> ” (Campo-Claro)
BSE	“ <i>Backscattered electron</i> ” (elétrons retro-espalhados)
C_p	Capacidade Calorífica do Material à Pressão Constante
Critério γ	Critério termodinâmico gama
Critério λ	Critério topológico lambda
DF	“ <i>Dark-Field</i> ” (Campo-Escuro)
DRX	Difratometria (ou Difração) de Raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
E	Módulo de Young
E_A	Energia de Ativação do Processo de Cristalização
E_{Ai}	Energia de Ativação do i-ésimo Estágio de Cristalização
E_{AG}	Energia de Ativação para o Crescimento de Fases Cristalinas
E_{AN}	Energia de Ativação para a Nucleação de Fases Cristalinas
EDS	“ <i>Energy Dispersive Spectrometry</i> ” (Espectrometria por Dispersão de Energia)
ETM	Early Transition Metal
G_C	Energia Livre de Gibbs do Estado Sólido Cristalino de Equilíbrio
G_L	Energia Livre de Gibbs do Estado Líquido
H_C	Entalpia do Estado Sólido Cristalino
H_L	Entalpia do Estado Líquido
H_{amorfo}	Entalpia do Estado Amorfo
$H_{\text{cristalino}}$	Entalpia do Estado Cristalino
HV	Microdureza Vickers
I	Taxa de Nucleação Homogênea
JCPDS	“ <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> ”
k_B	Constante de Boltzmann
LTM	Late Transition Metal
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	“ <i>Melt-Spinning</i> ”
N_0	Número de Avogrado
PA	Pureza Absoluta
R	Constante Universal dos Gases
R_c	Taxa crítica de resfriamento
SAD	“ <i>Selected Area Diffraction</i> ” (Difração de Área-Selecionada)
SE	“ <i>Secondary electron</i> ” (elétrons secundários)
SSS	Soluções Sólidas Supersaturadas
T	Temperatura (Kelvin)
$T_{\text{ejeção}}$	Temperatura de Ejeção do Metal Líquido no Processo “ <i>melt-spinning</i> ”
T_{fim}	Temperatura Final de Pico em Curva Calorimétrica
TFA	Tendência à Formação de Amorfo
T_g	Temperatura de Transição Vítea
t_i	Tamanho de partículas, segundo Equação de Scherrer
$T_{\text{início}}$	Temperatura de Início de Pico em Curva Calorimétrica
T_m	Temperatura <i>liquidus</i> da Composição Investigada

T_m	Temperatura <i>liquidus</i> do Material
T_p	Temperatura de Pico em Curva Calorimétrica
T_r	Temperatura Reduzida (T/T_m)
T_x	Temperatura de Cristalização
U	Velocidade de Crescimento de um Núcleo Cristalino Esférico
V	Volume Atômico
v_R	Velocidade de Rotação da Roda do equipamento “ <i>melt-spinner</i> ”
Z_c	Espessura crítica teórica
%at.	Porcentagem Atômica
\varnothing	Diâmetro da Roda do Equipamento “ <i>melt-spinner</i> ”
ΔG	Energia Livre de Cristalização
ΔH	Varição de Entalpia no Processo de Solidificação/Fusão
$\Delta H_{\text{crescimento}}$	Entalpia (calor) de Crescimento
$\Delta H_{\text{cristalização}}$	Entalpia (calor) de Cristalização
ΔH_m	Entalpia (calor) de Mistura entre Duas Espécies Químicas
$\Delta H_{\text{nucleação}}$	Entalpia (calor) de Nucleação
$\Delta H_{\text{relativa}}$	Entalpia Relativa de Cristalização
ΔH_{total}	Entalpia (calor) Total de Cristalização
ΔH_x	Entalpia (calor) de Cristalização
ΔS	Varição Entrópica do Processo de Solidificação/Fusão
ΔS_m	Entropia de Mistura do Sistema Líquido
T_{rg}	Super-Resfriamento Reduzido $(T_m - T)/T_m$
ΔT_x	Intervalo de Estabilidade do Estado Líquido Super-Resfriado
$\alpha\text{-Fe}$	Fase Primária de Ferro cristalino
β	Taxa de Aquecimento Utilizada nos Ensaios de DSC
η	Viscosidade do Material
λ	Comprimento de Onda da Radiação – X
ρ	Densidade do Material
σ	Tensão Interfacial Cristal/Líquido
σ_F	Resistência à Fratura

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Desde que Duwez P. em 1960 [1], descobriu a possibilidade de formação de estrutura amorfa em ligas metálicas por resfriamento rápido (da ordem de 10^6 K/s) do metal líquido, esse novo material, “METAL AMORFO”, tem tido uma atenção especial pelos pesquisadores de todo o mundo. Chegando a quase 50 anos de estudos e desenvolvimento, a utilização de metal amorfo já é realidade para diversas ligas. Empregando-se técnicas e processos como “melt-spinning” e “planar flow casting”, por meio dos quais fitas de espessuras inferiores a 50 μ m e larguras de até 300 mm são produzidas, diversas ligas à base de Fe e de Co com estrutura amorfa, cujas propriedades magnéticas são superiores às dos materiais convencionais, estão sendo aplicadas em núcleos de transformadores, cabeçotes de gravadores, sensores etc. A grande barreira para a ampliação do uso desses materiais, por exemplo, para exploração de suas excelentes propriedades mecânicas, está no desenvolvimento de processos e composições que permitam a produção de peças de grande volume, ainda mantendo a estrutura amorfa que lhes confere propriedades inovadoras.

Os metais amorfos possuem propriedades mecânicas superiores às dos metais cristalinos. Suas propriedades são advindas da homogeneidade composicional e pela ausência de regiões de ordenamento de longo alcance, ou seja, não apresentam grãos e discordâncias. Assim os clássicos mecanismos de deformação das ligas metálicas por movimento de discordâncias não acontecem. A deformação plástica das ligas amorfas e vítreas ocorre por bandas de cisalhamento. Peças de grande volume com estrutura amorfa apresentam atributos com grande perspectiva de aplicação industrial, pois possuem alta resistência mecânica e alta resiliência, boa resistência ao desgaste e permite conformação no estado viscoso, intervalo no qual o metal apresenta viscosidade da ordem de 10^7 Poise, permitindo conformação. A capacidade de processamento de metais por meio do estado líquido super-resfriado abre várias oportunidades para o processamento termoplástico não acessível a materiais metálicos convencionais. A relativa baixa viscosidade do metal vítreo no intervalo de líquido superesfriado permite

conformação e forjamento, bem como moldes de precisão em componentes near-net-shape similares aos dos processos utilizados para plásticos.

O alto limite de deformação elástica (ϵ_{el}) de metais vítreos combinado com um alto limite de elasticidade (σ_y) e tenacidade faz desses metais candidatos ideais para aplicações onde a armazenagem de alta densidade de energia elástica é necessária. O desafio é conseguir materiais amorfos de volume cada vez maiores.

Os recentes desenvolvimentos na temática “metais amorfos” com a descoberta de um grande número de ligas formadoras de fases amorfas sob taxas de resfriamento relativamente baixas, permitindo assim a produção de amostras em dimensões de milímetros ou até mesmo de centímetros, oferecem novas oportunidades para aplicações de engenharia. Nesse contexto, são importantes estudos que contribuam para a busca de produção de ligas amorfas com dimensões da ordem de milímetros, ou mesmo, de centímetros por meio do desenvolvimento de composições e tecnologia para preparação e processamento delas em dimensões e geometrias adequadas. Além dos processos mais usuais de fundição em molde metálico, o processo de Conformação por Spray se apresenta com perspectivas promissoras para o processamento de depósitos envolvendo quilogramas de metal e, conseqüentemente, obtenção de material com dimensões de centímetros.

No processo de conformação por spray, deposição com alta fração de partículas já solidificadas durante o vôo até o substrato, conseguidas pelo uso de alta razão G/M e/ou alta distância axial entre o bocal de atomização e substrato, e baixo superaquecimento são condições necessárias para o sucesso na obtenção de depósito com estrutura amorfa. Porém, existe uma desvantagem inerente do processamento realizado com estas condições, que é a alta fração de porosidade apresentada pelos depósitos. No entanto, a porosidade pode ser eliminada através da conformação mecânica realizada numa temperatura entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_x), ou seja, no intervalo de líquido superesfriado.

Apesar de algumas limitações a literatura apresenta vários sucessos no uso do processo de conformação por spray para processamento de ligas

amorfizáveis. Alguns bons exemplos são aqui destacados. O primeiro é um depósito com cerca de 7 kg e com cerca de 76% de fração volumétrica de fase amorfa, foi relatado para a liga Al-Y-Ni-Co [2]. Nesse processamento um alto valor de razão G/M foi utilizado, $10.0\text{m}^3/\text{kg}$, e a deposição foi processada com uma alta fração de partículas sólidas, em torno de 70 a 85%. Um outro trabalho com importante resultado foi o que se refere à obtenção de um depósito de 3 mm de espessura completamente amorfo da liga $\text{Fe}_{77}\text{Nd}_{15}\text{B}_8$ [3]. Nesse processo, foi utilizada uma pressão de argônio de 6.0MPa. Um trabalho bastante importante realizado no equipamento do DEMa com a liga $\text{Fe}_{63}\text{Nb}_{10}\text{Al}_4\text{Si}_3\text{B}_{20}$ [4] gerou um depósito de forma gaussiana, com 20mm de espessura, na maior região, e outro com 1mm na menor região. A razão G/M utilizada foi de $0,25\text{ m}^3/\text{kg}$ utilizando-se a pressão máxima permitida pelo equipamento, 1,0MPa. Embora, na região espessa, a microestrutura tenha sido totalmente cristalina, na região periférica; de 1mm, foi verificado uma quantidade de fase amorfa de cerca de 68% em volume. Estes fatos incentivam o estudo do potencial do processo de conformação por spray na obtenção de material com estrutura amorfa para ligas à base de ferro.

2 OBJETIVOS

Estudar o potencial do processamento de conformação por spray na obtenção de metais amorfos com grande volume (maciços) utilizando o processamento por conformação por spray da liga ternária $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Ligas metálicas amorfas de grande volume (*bulks*)

A vitrificação de um líquido requer um resfriamento rápido o suficiente para que seja evitado um grau de cristalização significativo, permitindo que a configuração atômica, sem ordem a longo alcance do estado líquido seja “congelada”. Metais fundidos possuem ligação atômica não-direcional e, portanto, o rearranjo atômico ocorre muito rápido, mesmo em condições bem super-resfriadas, abaixo de sua temperatura de solidificação em equilíbrio. Assim sendo, altíssimas taxas de resfriamento ($> 10^5$ K/s) devem ser geralmente impostas para que metais amorfos possam ser formados.

Desde que Duwez em 1960 [1], conseguiu pela primeira vez a produção de metais amorfos a partir de resfriamento de ligas Au-Ge pela técnica splat cooling, novos métodos de preparação têm sido desenvolvidos, muitas composições de ligas amorfas têm sido identificadas e suas propriedades caracterizadas. Ligas amorfas possuem propriedades únicas advindas de uma característica bastante especial e particular, que é a ausência de regiões de ordenamento de longo alcance e também da homogeneidade composicional.

As ligas amorfas, não apresentando ordenação atômica de longo alcance, não apresentando grãos, não apresentam, portanto, discordâncias e tampouco contornos de grão. Assim sendo, os clássicos mecanismos de deformação das ligas metálicas por movimento das discordâncias e interação destas com os contornos de grão, precipitados e entre elas mesmas, não acontecem. A deformação plástica da liga amorfa ocorre por bandas de cisalhamento, que em número reduzido de planos, após atingirem um elevado nível de tensão (elevado limite de escoamento da ordem de até 1 GPa), escorregam. Esse mecanismo leva a uma necessidade, para a ocorrência de uma deformação plástica, de rompimento de um número elevado de ligações atômicas, levando assim a um limite de escoamento altíssimo, da ordem de até 1 GPa [5]. A resistência mecânica assim como plasticidade pode ser aumentada com a nanocristalização, isto é, a cristalização parcial da estrutura amorfa onde cristais em tamanhos nanométricos são formados na matriz

amorfa. Para a exploração industrial dessa característica de propriedade, produtos em dimensões de milímetros ou centímetros com versatilidade de formas seriam desejados. Contudo, durante quase 30 anos, a produção de ligas amorfas ficou restrita a pequenas espessuras como fitas, arames e pós (com espessuras e diâmetros da ordem de 25-30 μ m), devido às altas taxas de resfriamento (excedendo 10⁴ K/s) necessárias para a obtenção de uma estrutura amorfa. As ligas com as menores taxas críticas de resfriamento, da ordem de 10² K/s, eram baseadas em metais nobres como a platina e o paládio. Por quase uma década, o maior volume de liga amorfa foi aquela reportada em 1982 por Drehman *et al.* [6] para a liga Pd₄₀Ni₄₀P₂₀. Essa amostra tinha uma forma de “botão” com dimensões de 5.5mm e 9.0mm para a menor e maior espessura, respectivamente, e foi produzida por um método cuidadoso de fusão do metal envolto com fluxo para a eliminação de heterogeneidades, sendo a taxa de resfriamento utilizada da ordem de 10 K/s. Em 1991, Inoue e colaboradores da Tohoku University no Japão descobriram que, com diversas ligas multicomponentes, poderiam ser produzidos, com taxas de resfriamento relativamente baixas, 1 K/s, volumes amorfos com espessuras de até 30 mm para a liga ZrAlNiCu [7] e de até 40 mm para a liga PdNiCuP [8].

Peças de grande volume de ligas com estrutura amorfa apresentam alguns atributos com grandes perspectivas de aplicações industriais. Algumas características identificadas até agora incluem resistência mecânica e tenacidade superiores, viscoplasticidade isotrópica, redução de fricção em sistemas deslizantes, boa resistência ao desgaste e, principalmente, a capacidade de conformação no estado viscoso, isto é, conformação *net-shape* e moldagem por injeção [9]. Essa última característica é a causa para a euforia associada às ligas amorfas de grande volume e é devida à característica de apresentar um intervalo de temperatura 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), intervalo no qual a liga se comporta como líquido viscoso, com a viscosidade de aproximadamente 10⁷ Poise (no metal sólido, a viscosidade é de aproximadamente 10¹³ Poise). Isso implica que as ligas podem ser

conformadas por processos *near-net-shape* abrindo possibilidades de consolidação de pós atomizados amorfos, em tarugos, por extrusão a quente, e a fabricação de formas complexas e intrincadas por moldagem por injeção com a manutenção da estrutura amorfa [10].

Merece destaque, aqui, a diferença de denominação entre “metais amorfos” e “metais vítreos”. Os primeiros são aquelas ligas sólidas com estrutura amorfa que, quando aquecidas, iniciam a cristalização antes de se atingir a temperatura T_g , não tendo, portanto, o acima mencionado *intervalo de temperatura de líquido super-resfriado*, ΔT_x ; os segundos são as ligas sólidas com estrutura amorfa que, quando aquecidas, iniciam a cristalização à temperatura acima da temperatura T_g , apresentando, portanto, a característica de poderem ser conformados no estado de metal líquido super-resfriado. A figura 3.1 ilustra o comportamento do metal vítreo e metal amorfo quando aquecidos.

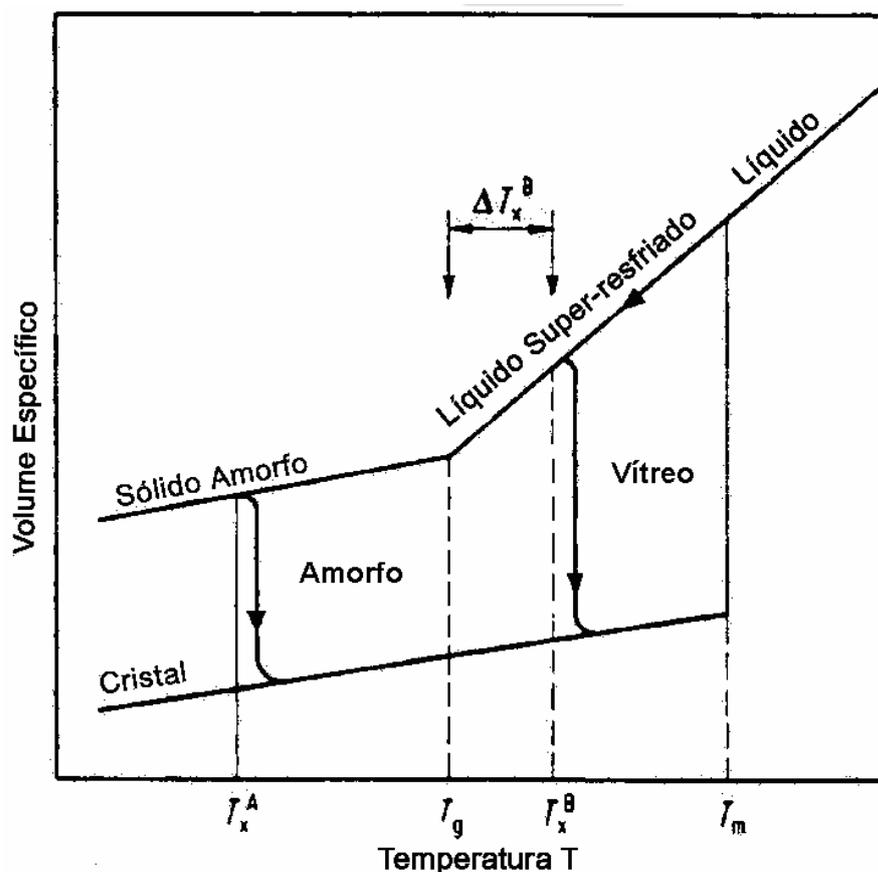


Figura 3.1 Gráfico da variação do volume específico em função da temperatura mostrando a diferença de comportamento de cristalização entre metais amorfos e metais vítreos. [11].

As ligas vítreas de grande volume exibem alta resistência à tração, boa ductilidade, alta energia elástica, alta energia de fratura de impacto, alta resistência à corrosão e boas propriedades magnéticas [12]. Além disso, quando aquecidas na região de líquido super-resfriado, podem ser deformadas em várias formas aproveitando o comportamento de fluxo viscoso. A viscosidade no intervalo de líquido super-resfriado, conforme já discutido, é da ordem de 10^7 Pas e permite a conformação near-net-shape e possibilita a fabricação de formas complexas por moldagem por injeção ou forjamento. Dois exemplos muito interessantes mostram essa superplasticidade. O primeiro é um alongamento extremamente grande que excede 15000%, e o segundo, a soldagem de metais como ilustram a figura 3.2 e a figura 3.3.

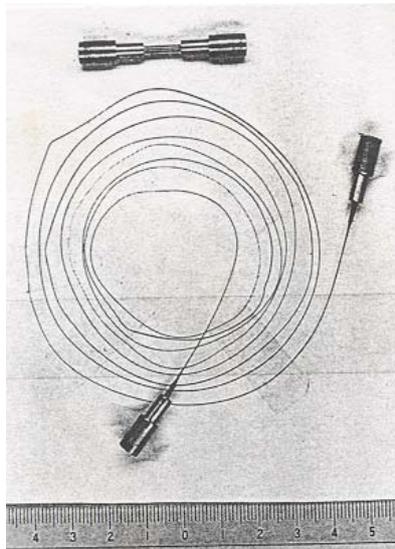


Figura 3.2 Liga vítrea de La deformada até 15.000% [12].

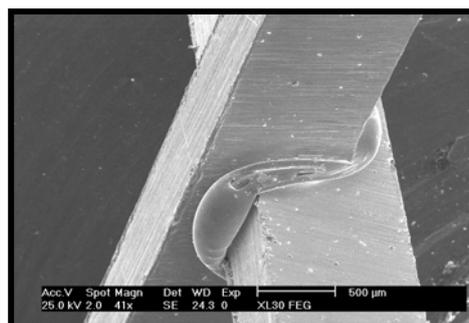
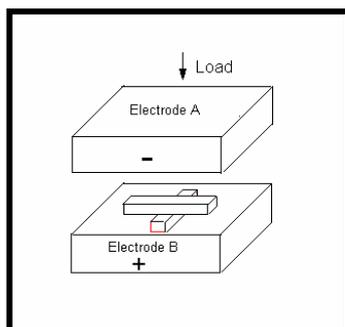


Figura 3.3 Soldagem de um metal vítreo à base de Pd através da passagem de corrente. [12]

O limite de deformação elástica de metais vítreos é da ordem de 2%, superior ao das ligas cristalinas que apresentam limites de deformações elásticas menores ou iguais a 1%. Como consequência, o limite de resistência mecânica dessas ligas é relativamente alto, em tensão e compressão [13].

A resiliência é uma das propriedades mecânicas mais importantes. É a capacidade que o material apresenta de armazenar energia na região elástica. Uma alta resistência mecânica somada a uma alta elasticidade reflete em uma alta resiliência. Ela é medida pela área sob a região elástica da curva tensão versus deformação. Na figura 3.4 observa-se que a diferença no valor de resiliência entre uma liga cristalina à base de titânio e uma liga vítrea à base de zircônio é muito grande. Conseqüentemente a capacidade de o material absorver energia é muito alta.

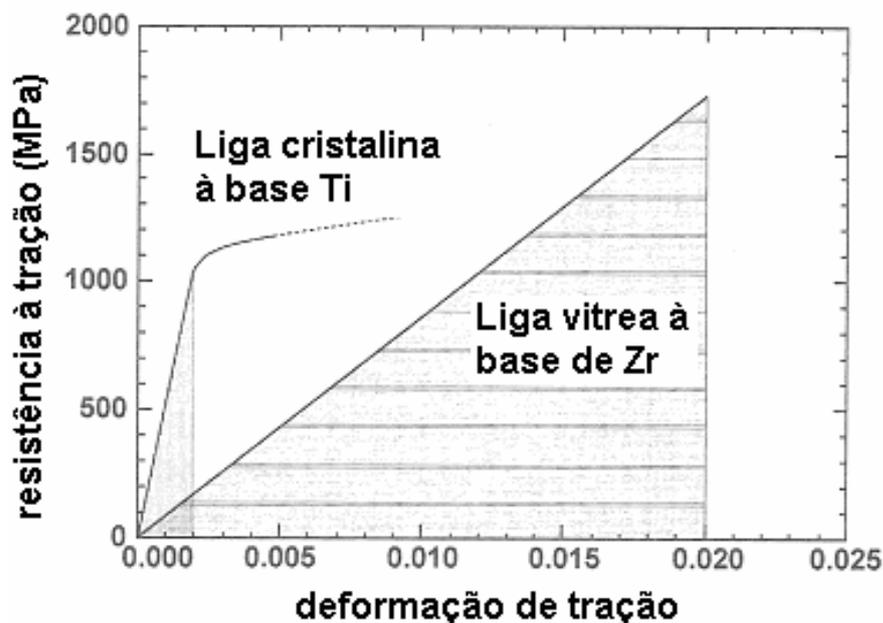


Figura 3.4 Curva de tensão deformação da liga vítrea $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{20}$ em comparação a liga cristalina à base de titânio adaptada da referência [14].

A resistência mecânica das ligas amorfas é comparada à dos melhores aços, porém, com menor densidade, possibilitando peças mais leves, e, ainda,

possui um limite de elasticidade comparado aos polímeros. De acordo com a figura 3.5 [14].

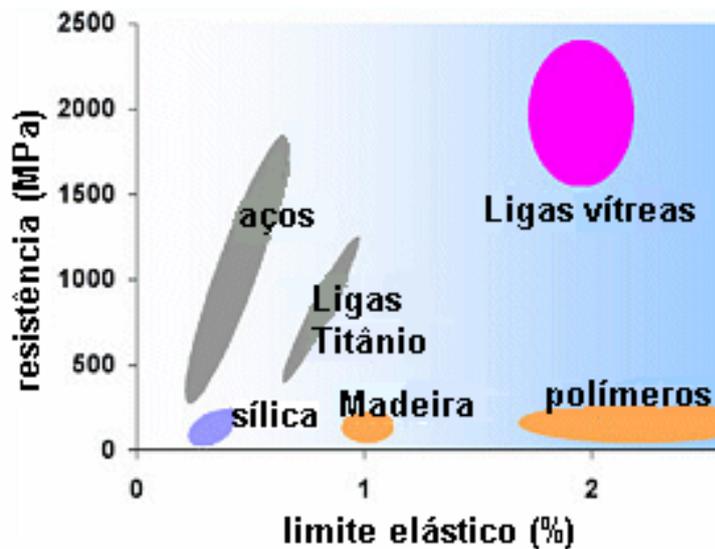


Figura 3.5 Resistência típica e limites elásticos para vários materiais adaptado da referência [14].

O alto limite de deformação elástica (ϵ_{el}) de metais vítreos combinado com um alto limite de elasticidade (σ_y) e tenacidade faz desses metais candidatos ideais para aplicações onde a armazenagem de alta densidade de energia elástica é necessária. A máxima densidade de energia elástica, $\sigma_y \epsilon_{el}/2$ ($= Y \epsilon_{el}^2/2$ em tensão) é quatro vezes mais alta a dos materiais cristalinos convencionais. Esta propriedade tem motivado o uso de metais vítreos de grande volume em tacos de golfe, Mizuno Sports, Maruman Golf e Bridgestone Sports, tacos de beisebol da empresa Rawlings™, parte de raquetes de tênis da marca Head™, molas de alto desempenho etc [15]. A combinação de alta resistência, elasticidade, dureza e resistência ao desgaste têm aberto mercado para diversos campos e produtos, como produtos eletrônicos, carcaça de telefone celular, equipamentos esportivos, instrumentos cirúrgicos, implantes e outros serviços médicos. As aplicações estão sendo feitas em dobradiças de telefones celulares da empresa Sony™, celulares de luxo da marca Vertu™ e outros componentes eletrônicos, como carcaças de notebooks e palms, com a vantagem de apresentar, aproximadamente, 2.5 vezes a resistência de uma

liga de titânio comumente usada e 1.5 vezes a dureza de um aço inoxidável. Relógios com caixa de metal amorfo da Tag Heuer™ Micro timer, brincos, anéis e canetas começaram por volta de 2003 a serem comercializados, pois o material possibilita produzir design mais complicado, apresenta dureza 3-4 vezes maior que a platina convencional, resistência a arranhão e ótimo acabamento superficial. A NASA também usa em sua espaçonave GENESIS um coletor de vento solar (radiação, partículas que o sol emite) feito de metal vítreo [15]. Nas áreas biomédicas, os metais vítreos estão sendo aplicados em próteses e equipamentos cirúrgicos. São biocompatíveis e apresentam excelente resistência ao uso, alta relação resistência/peso em comparação ao titânio e aços inoxidáveis. São oportunos na área de cirurgia oftálmica, em que instrumentos e processos estão sendo desenvolvidos para melhor servir pacientes que necessitam de cirurgia de catarata. Essas aplicações são realizadas, pois a indústria requer, cada vez mais, leveza e produtos resistentes, sendo que nesses casos, as ligas amorfas são utilizadas por apresentar a propriedade de transferência pura de energia com menos vibração e 10 vezes mais elasticidade em comparação aos melhores supermetais, além da capacidade de se poder fazer peças mais leves com igual ou maior resistência mecânica.

A capacidade de processamento de metais por meio do estado líquido super-resfriado abre várias oportunidades para o processamento termoplástico não acessível a materiais metálicos convencionais. A relativa baixa viscosidade do metal vítreo no intervalo de líquido superesfriado permite conformação e forjamento, bem como moldes de precisão em componentes near-net-shape similares aos dos processos utilizados para plásticos. O desafio é conseguir materiais amorfos de volume cada vez maiores, e um estudo da capacidade de formação de estrutura amorfa se faz necessário.

3.2 Capacidade de Formação de Estrutura Amorfa ou Vítreo

Uma liga metálica de fácil amorfização é aquela em que a nucleação e/ou crescimento de fases cristalinas é severamente restrita, ou eventualmente anulada por completo, durante o resfriamento a partir do estado líquido, e cuja

amorficidade pode ser mantida após a solidificação. O critério de tendência à formação de fases amorfas de uma liga metálica está associado a parâmetros termodinâmicos e cinéticos do material que provocam as restrições necessárias aos processos de nucleação e crescimento.

Inoue [16] propõe três regras empíricas básicas para a confecção de ligas que apresentam facilidade em formar vidro.

- 1 - Sistemas multicomponentes, que consistem de ligas com três ou mais elementos.
- 2 - Diferença de raios atômicos acima de 12% para os três principais elementos da liga.
- 3 - Entalpia de mistura bastante negativa entre os três principais elementos da liga.

As regras têm sua explicação física baseada numa otimização da ocupação espacial dos átomos em meio ao líquido proporcionada por espécies químicas de tamanhos diferentes, o que é geralmente descrito como "*dense random packing*" ou empacotamento aleatório denso. Através dessa otimização espacial, as interações atômicas são maximizadas, de modo que a viscosidade (η) do material e a tensão interfacial cristal/líquido aumentam. A condição de entalpia de calor de mistura (ΔH_m) negativo está associada à interação atrativa de pares atômicos, corroborando o aumento de η na medida em que a separação de pares atômicos que se atraem é dificultada pela otimização espacial das interações atrativas.

A presença de grande número de elementos químicos na composição favorece a formação de fases amorfas, à medida que proporciona um número grande de configurações atômicas, distintas em geral das configurações de equilíbrio em fases cristalinas, que devem ser alteradas durante a cristalização. Termodinamicamente, a consequência de vários elementos presentes na composição é aumentar a entropia de mistura do sistema líquido (ΔS_m).

Em geral, o conceito de tendência à formação de fases amorfas é intuitivamente visualizado como sendo uma propriedade da liga metálica que se manifesta durante o resfriamento do material a partir do estado líquido. Uma liga de fácil amorfização seria então aquela que, durante o resfriamento a partir

do estado líquido utilizando taxas de resfriamento menores possíveis, não sofreria o fenômeno de cristalização. Segundo essa idéia, os motivos para a não-cristalização podem ser explicados de duas maneiras distintas e complementares, que levam em conta aspectos cinéticos e termodinâmicos.

Segundo o aspecto termodinâmico, a não-cristalização durante o resfriamento pode ser explicada por uma condição de pequena diferença de energia livre ΔG entre o estado líquido G_L (inicial) e o estado cristalino de equilíbrio G_C (final), $\Delta G = G_C - G_L$. Como se sabe, a força motriz para a solidificação convencional de ligas metálicas é justamente ΔG , que, ao ser reduzida, diminui a tendência à cristalização. Lembrando-se que ΔG pode ser definida por $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde ΔH é a variação de entalpia no processo de solidificação/fusão ($\Delta H = H_C - H_L$) e ΔS é a variação entrópica do mesmo processo ($\Delta S = S_C - S_L$), vê-se que a diminuição de ΔG passa necessariamente pela diminuição de ΔH e/ou aumento de ΔS .

Redução de ΔH ocorre quando a interação entre as espécies químicas envolvidas na composição da liga a ser resfriada é atrativa. Essa interação atrativa pode ser mais formalmente descrita pelo *coeficiente de interação química* v [17] entre duas espécies químicas quaisquer, cujo valor é negativo para interações atrativas. O valor negativo de v introduz um fator de redução no valor de ΔH ($\Delta H_m < 0$), resultando uma redução de ΔG e aumento na tendência de amorfização (aumento de TFA).

Segundo o aspecto cinético, a não-cristalização durante o resfriamento ocorreria para o caso de mobilidade atômica severamente restrita durante o tempo em que o metal atravessa a faixa de temperaturas entre o estado líquido (T_m) e o estado vítreo (T_g). Em outras palavras, a difusão atômica para a formação de núcleos e posterior crescimento seria mais lenta do que o necessário, de modo que a viscosidade (η) do material atingiria um valor limite¹ a partir do qual os átomos não mais conseguiriam se deslocar e formar núcleos (ou provocar crescimento de núcleos *preexistentes*).

¹ Na temperatura de transição vítrea (T_g) o 'valor limite' de viscosidade é atingido, 10^{13} Poise para metais.

Para que a velocidade de deslocamento dos átomos seja inferior àquela necessária para a formação de núcleos antes de a viscosidade-limite ser atingida, a taxa de resfriamento deve ser elevada o suficiente, e/ou a interação química entre os elementos deve ser tal que a mobilidade de uns em relação aos outros seja muito pequena. Pares atômicos de elevada interação atrativa tendem a ficar “presos” uns aos outros, por forças eletrostáticas e/ou ligações químicas, de modo que a sua separação em processos de resfriamento é dificultada pela atração mútua. A difusividade das espécies químicas é diminuída, e η é aumentada.

A atração química entre dois ou mais elementos quaisquer, válida também no estado líquido do material, origina o que se conhece por *ordenamento químico de curto alcance* da fase líquida. Esse ordenamento é consequência da existência de ligações químicas preferenciais entre determinados pares atômicos, de acordo com a magnitude de sua interação atrativa. O ordenamento químico de curto alcance é responsável pela formação de “clusters” (pequenos grupos ordenados de átomos), na fase líquida. Tais “clusters” podem ser preservados durante o resfriamento rápido do metal líquido e se tornam fundamentais para impedir o rearranjo atômico necessário à formação de fases cristalinas [18, 19]. Dada a grande afinidade química entre determinados pares atômicos, o processo de difusão para a formação de cristais passaria a envolver a movimentação cooperativa de grupos de átomos sem a ruptura de ligações químicas internas a esses grupos, o que dificulta bastante o processo de cristalização [30].

De acordo com aspectos estruturais, verifica-se a presença da variável σ , a tensão interfacial cristal/líquido. Um aumento de σ tem o significado físico de dificultar o surgimento da interface cristal/líquido, o que durante o resfriamento a partir do líquido significa dificultar a nucleação de fases cristalinas. O aumento de σ é conseguido pela otimização de ocupação espacial dos átomos no estado líquido, descrita em outra ocasião como sendo o “*dense random packing*”. Aqui se frisa a inter-relação entre os diversos parâmetros e abordagens utilizados para descrever a tendência à formação de amorfos, TFA, pois um aumento no empacotamento aleatório denso acontece

pela combinação dos efeitos de diferença de tamanhos atômicos, pela presença de vários elementos e interação atrativa entre os componentes de uma liga metálica de alta TFA.

Atualmente, existem duas frentes para o desenvolvimento de material com estrutura amorfa: 1) novas rotas de processamento visando consolidação de pós ou fitas com a manutenção da estrutura amorfa após o processamento e 2) desenvolvimento de novas ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa, TFA, isto é, com baixas taxas críticas de resfriamento para a supressão do processo de nucleação e crescimento no metal fundido e a conseqüente solidificação com estrutura amorfa.

A figura 3.6 apresenta um levantamento que mostra a relação entre a taxa crítica de resfriamento para formação de estrutura amorfa, R_c , e a espessura máxima da amostra processável, $t_{m\acute{a}x}$, com a temperatura de transição vítrea reduzida, $T_{rg} = T_g/T_m$ [20]. Observa-se que a TFA, expressa por R_c baixa e $t_{m\acute{a}x}$ grande, é diretamente proporcional ao valor de T_{rg} ; também é importante verificar que as ligas com maiores TFA são as LIGAS VÍTREAS.

Segundo Lu [21] há uma relação muito mais estreita entre o quociente determinado por $T_x/(T_g+T_l)$ do que o determinado por T_g/T_m , pois a T_l (temperatura “liquidus”) traduz também o tipo de liga, se eutética, próxima ou distante da composição eutética; O que se busca, na verdade, é a obtenção de ligas com menores taxas mínimas críticas de resfriamento, altos valores de T_g/T_m ou $T_x/(T_g+T_l)$ e maiores espessuras da amostra obtida.

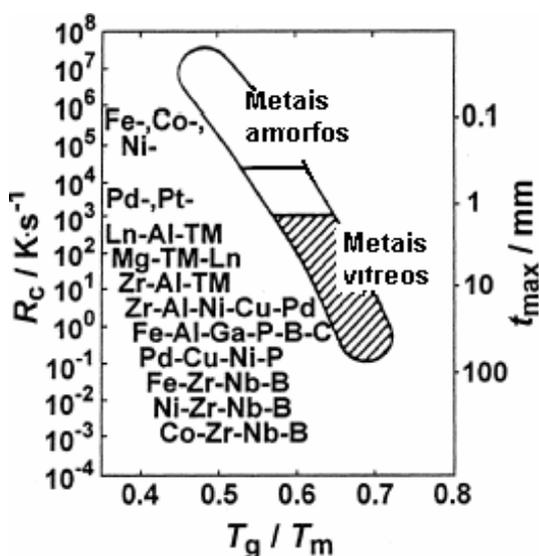


Figura 3.6 Relação entre a taxa crítica de resfriamento para a formação de estrutura amorfa, R_c , e espessura máxima da amostra processável, $t_{\text{máx}}$, com a temperatura de transição vítrea reduzida, $T_{rg} = T_g/T_m$, adaptada da referência [20].

Um parâmetro importante que expressa a estabilidade do líquido super-resfriado é o intervalo de temperatura do líquido super-resfriado, ΔT_x . A existência de uma grande diferença de temperatura entre T_g e T_x , ou seja, grande ΔT_x , mais uma vez se deve à existência de uma estrutura atômica bastante compacta no líquido devido às diferenças de tamanho atômico e grande entalpia de mistura entre os elementos, o que dificulta a difusão às longas distâncias e, conseqüentemente, a cristalização.

Embora haja grandes avanços na área [22], nenhum modelo definitivo para prever a melhor composição para amorfização foi ainda proposto. Modelos gráficos baseados em tentativas de expressar os aspectos topológicos em nível atômico têm sido recentemente propostos [23, 24], mas nenhuma previsão sobre o modo de cristalização pode ser feita. O uso de modelamento termodinâmico computacional tem sido capaz de somente *a posteriori* explicar comportamentos experimentais observados e as respectivas reações de cristalização em alguns sistemas binários [25].

Em 1984, Egami e Waseda [26] propuseram um modelo de instabilidade topológica (*) que descreveu com sucesso a concentração mínima de soluto para amorfização pelo resfriamento rápido de um número de ligas binárias. Esse modelo e demais variações que vem sendo desenvolvidas são detalhadas no **apêndice A**, por não ser parte central desse trabalho de tese.

Com o objetivo de explicar de uma maneira quantitativa o critério de TFA, Ma D. [27] construiu um diagrama de formação de amorfos que não mostrava apenas a dependência da composição na TFA, mas que também fazia referência à evolução microestrutural como uma função da taxa de crescimento (ou da velocidade da frente de solidificação que varia com a taxa de resfriamento) e à composição. Com base no diagrama, Ma D. [27] implementou a estratégia fundamentada na microestrutura que pôde guiar as pesquisas experimentais, para, eventualmente, se obter a melhor composição para a formação de materiais vítreos e amorfos em um dado sistema de ligas -

nesse caso o sistema utilizado foi Zr-Cu-Al. Essa estratégia se baseava na competição entre a formação da fase amorfa e o crescimento da fase cristalina, que controla a TFA, e uma fase amorfa irá se formar se a T_g for mais alta que a temperatura de crescimento de uma possível fase cristalina, determinada pela temperatura de equilíbrio termodinâmico menos o super-resfriamento requerido para o crescimento dessa fase. Por meio do monitoramento da evolução microestrutural com a composição e da eliminação das fases primárias, é possível chegar à melhor composição para a formação de fases amorfas em determinados sistemas.

Um trabalho recente de Miracle D. B. [22], publicado em 2004, apresenta um modelo estrutural para vidros metálicos. Nesse modelo, um eficiente empacotamento de átomos, com um átomo de soluto no centro e átomos de solvente ao redor, é disposto na posição onde se encontrariam os átomos que formariam uma “célula unitária” de um sistema cúbico de face centrada (cfc) ou um sistema hexagonal compacto. Esses dois sistemas são usados, pois preenchem mais eficientemente os espaços na célula unitária.

A relação entre os raios atômicos do soluto e do solvente fornece um parâmetro que favorece ou prejudica a formação de um cluster. Uma maior razão favorece a formação de um cluster com maior número de coordenação, que forma um cluster com menos espaço livre. Já uma menor razão entre os raios atômicos, favorece a formação de cluster com número de coordenação menor. O cluster que deve ser escolhido é aquele que possui menos espaço livre, ou seja, aquele que apresenta o maior número de coordenação, que permite um maior fator de empacotamento.

Apesar da influência do tamanho atômico e do efeito químico que aparece pela existência de átomos de solvente apenas nos primeiros “vizinhos” mais próximos (número de coordenação) de clusters eficientemente empacotados, com átomo de soluto no centro, o modelo prevê uma importante contribuição. Com balanços das forças químicas na estrutura, é esperada uma regra para estabelecer a estabilidade estrutural dos vidros metálicos. Sendo assim, mesmo topologicamente equivalente, mas com solutos quimicamente

distintos, os elementos podem apresentar diferentes efeitos na estabilidade de uma estrutura amorfa.

O modelo não é completamente capaz de prever uma composição com a descrição quantitativa das interações químicas. É necessário definir quanto os solutos são topologicamente equivalentes, mas quimicamente distintos, para que possam melhorar ou inibir a estabilidade vítrea.

A capacidade de prever consistentemente o número de átomos de soluto nos primeiros “vizinhos” de um típico átomo de solvente e de reproduzir a concentração atômica em uma ampla faixa de composições de vidros metálicos fornece uma validação conveniente e é um notável avanço do modelo.

Yavari A. R. [28], em janeiro de 2006, mostrou em experimentos e simulações que, em escala nanométrica, “clusters” de átomos podem se interconectar nos materiais amorfos e formar “superclusters” altamente estruturados.

Sheng H. W. [29], também em janeiro de 2006, reportou o desenvolvimento de um novo modelo, na tentativa de prever as composições mais propícias à formação de estrutura amorfa em ligas com composições próximas ao eutético. Esse modelo foi construído com base na estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) por simular uma alta densidade de empacotamento de “clusters” e por ser o empacotamento cúbico mais denso possível. Segundo esse autor, vidros metálicos podem exibir em sua estrutura regiões de ordenação de curto alcance com dimensões da ordem de 1 a 1.5 nanômetros, e um típico átomo metálico apresenta diâmetro em torno de 0.3 nanômetros, dando recentemente a idéia de que os “clusters” de átomos podem se interconectar para gerar uma ordem de médio alcance. Porém, para manter a desordem de longo alcance, ou seja, o estado amorfo do material, um fator de tensão deve ser introduzido no modelo para limitar a coerência da rede na escala de 1 a 1.5 nm. Esse fator de tensão adicionado não deixa que o modelo considere uma estrutura atômica composta por esferas, mas sim por esferas deformadas, que tornam a estrutura ainda mais complexa. A ordem de médio alcance não é atingida sob condições de contorno em pequenos sistemas [29], ou seja, não se sabe claramente como acontece a conexão entre

os clusters, e não é observada uma repetição do ordenamento de ordem de médio alcance.

A importância da diferença de tamanhos entre os átomos que compõem a liga é sustentada pelo critério de formação de vidros exposto por Egami [30]. Simulações computacionais recentes indicam que a compactação atômica é o fator preponderante em relação à interação química para a formação de vidros metálicos, [31] embora o efeito da interação atômica se torne significativa quando combinado com a compactação. Além disso, a formação de compostos intermetálicos de estrutura complexa, aliada a uma entalpia muito negativa para a formação de certos tipos de pares atômicos, dificulta ainda mais a cristalização [32]. Todos esses fatores levam a um grande aumento da viscosidade do líquido que, na temperatura de fusão, para as ligas fáceis em formar vidro chega a ser 3 ordens de grandeza maior do que a viscosidade de líquidos metálicos monoatômicos [33].

As ligas formadas pela combinação de elementos por meio das regras empíricas básicas podem ser agrupadas segundo peculiaridades dos elementos em relação à sua posição na tabela periódica, como mostra a figura 3.7 [34]. Uma exceção às três regras é o grupo V. Só há diferença de raio atômico maior que 10% para os pares Pd-P e (Cu,Ni)-P, e a entalpia de mistura só é bastante negativa em relação ao P, Pd, Cu e Ni, entre os quais ela é quase zero.

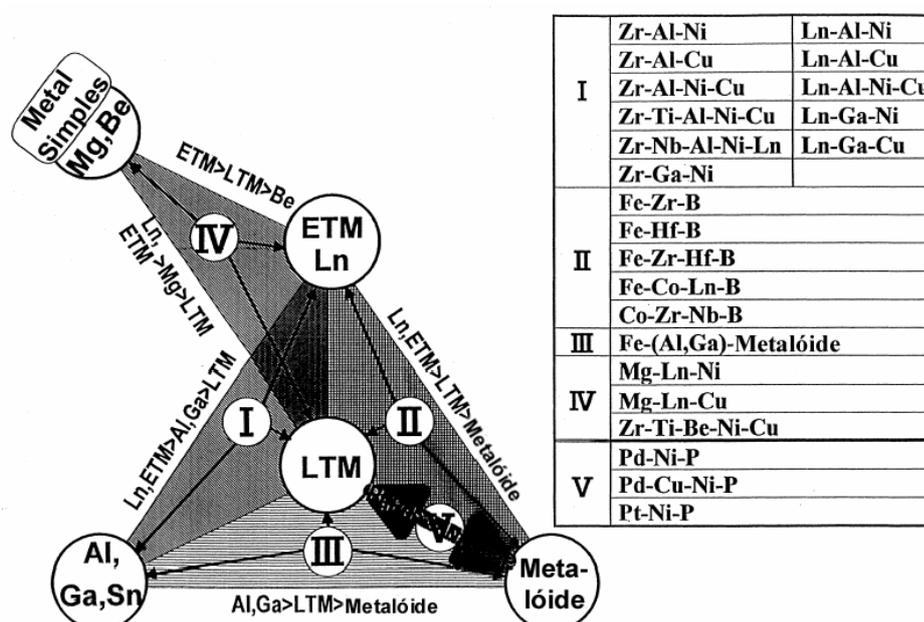


Figura 3.7 Combinação entre elementos para a composição de ligas fáceis em formar vidro. ETM e LTM são metais de transição dos grupos IV-VI e VI-VIII respectivamente [34].

Recentemente, Xi [35, 36] reportou-se a estudos sobre o mecanismo de formação de vidros de ligas binárias do ponto de vista termodinâmico em alguns sistemas, mais especificamente Ni-Nb [35] e Cu-Hf [36]. O detalhamento desse critério também faz parte do **apêndice A**.

3.3 Análise da viabilidade de Conformação por Spray de Ligas Amorfizáveis à base de Fe

Embasado nos estudos sobre TFA, este capítulo discute a viabilidade do processo de conformação por spray, dando atenção a vários parâmetros envolvidos no processo e fazendo uso de outros resultados positivos alcançados.

3.3.1 Taxa crítica de resfriamento

Um parâmetro muito importante que mede a TFA, relacionado diretamente à vitrificação do líquido, é a taxa crítica de resfriamento R_c , que é a mínima taxa de resfriamento necessária para levar o metal líquido a solidificar sem a formação de fase cristalina durante o resfriamento. Quanto menor é R_c , maior a TFA de uma liga; porém, esse parâmetro é difícil de ser medido experimentalmente para taxas maiores que 10K/s, e teoricamente se fazem algumas estimativas tendo em conta a questão cinética envolvida na transformação de fase do sistema. A figura 3.8 apresenta, de maneira resumida, a correlação das características térmicas de ligas com a TFA.

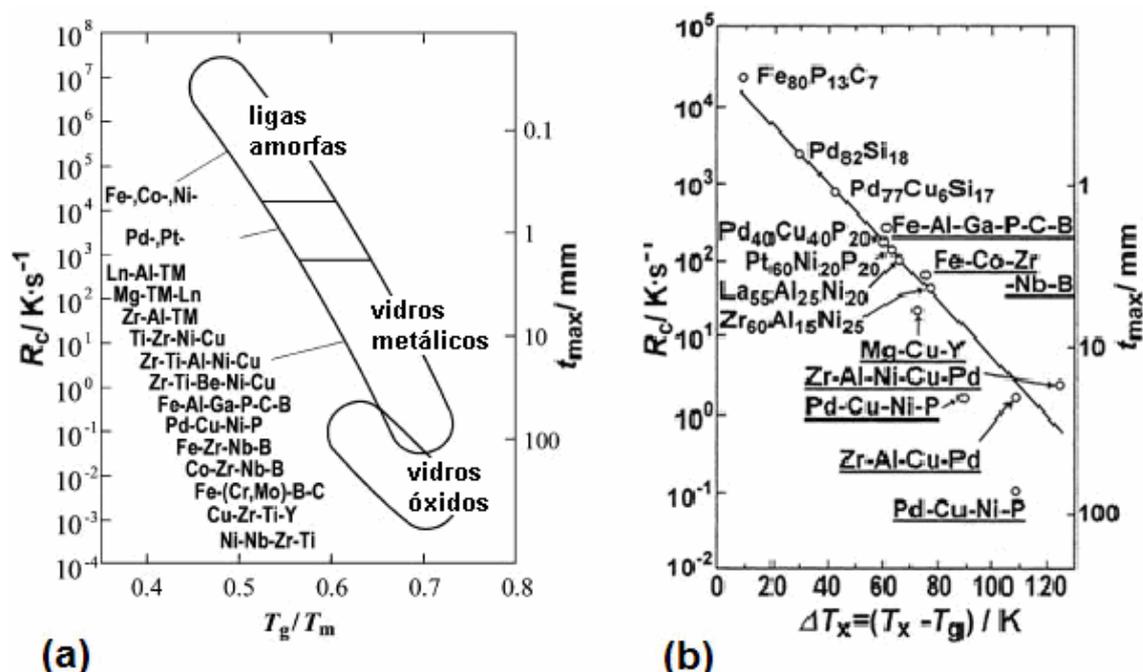


Figura 3.8 Correlações entre características térmicas das ligas e a Tendência de Formação de Estrutura Amorfa, TFA, adaptada da referência [37].

Dos gráficos da figura 2.8, vê-se que a espessura máxima de vidros metálicos encontra-se entre 1mm a 100mm. Observa-se, também, que as ligas com maiores espessuras possuem menores valores de taxa crítica de resfriamento.

Os vidros metálicos de grande volume são ligas que apresentam alta TFA, ou seja, formam estrutura amorfa sob taxas de resfriamento bastante baixas, inferiores a $10^2 K/s$, que permitem a produção de amostras espessas, com dimensões na escala de milímetros ou mesmo centímetros, com estrutura totalmente amorfa.

De acordo com as condições necessárias para a formação de metais amorfos, devem-se escolher ou desenvolver novas ligas com alta TFA, isto é, ligas com taxas críticas de resfriamento mais baixas. O desenvolvimento de novas ligas à base de Fe é apoiado em alguns resultados conseguidos como o exemplo de Peker e Johnson, que desenvolveram a família de vidros Zr-Ti-TM-Be, TM = Cu, Ni, com taxas de resfriamento abaixo de $1 K \cdot s^{-1}$ e regiões de líquido super-resfriado até 135 K. Entre essas ligas, está a $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$, conhecida como "vitrealloy 1" [38], até agora

detentora da mais alta TFA nesse sistema particular, com a menor taxa de resfriamento crítico. Em 1997, o grupo de Inoue [39], fazendo estudos de substituições químicas na liga Pd-Ni-P, observou-se que a substituição de 30% Ni por Cu resulta em altos níveis de TFA, tornando possível processarem-se amostras de até 72 mm de espessura. A família Pd-Cu-Ni-P é o sistema metálico com a mais alta TFA conhecida até agora.

A dificuldade encontrada na escolha da melhor liga para o processamento em conformação por spray se encontra no conhecimento da taxa crítica de resfriamento necessária para a amorfização da liga relacionada com parâmetros cinéticos e termodinâmicos. O parâmetro $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$, 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 [21] se cumpre para todos os sistemas, o parâmetro γ pode ser usado nas estimativas da taxa de resfriamento crítica teórica (R_c) e da espessura crítica teórica (Z_c) das ligas.

É importante ressaltar que os parâmetros termodinâmicos são determinados a partir de dados teóricos e, por isso, não depende da taxa de aquecimento ou resfriamento, como no caso dos parâmetros γ , T_{rg} e ΔT_x .

Johnson [40] 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 [21, 41], que relacionam R_c e Z_c com o parâmetro γ através das expressões 1 e 2, respectivamente:

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

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

A utilização dessas relações entre taxa de resfriamento e estimativa de diâmetro máximo (Z_c) deve levar em consideração algumas discrepâncias em função do uso de técnicas de processamento diferentes para se preparar amostras e, também, porque a equação implica em somente moderada capacidade de predição.

Um exemplo de taxa crítica de resfriamento para a formação de material amorfo foi medida para uma liga à base de Fe de fácil formação de fase amorfa usando-se a técnica de fundição em forma de cunha combinada com a medição direta da temperatura e elementos finitos de análise de transferência de calor. Para uma liga com composição nominal $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$, a taxa crítica de resfriamento medida fica na faixa de 140-190 K/s. Essa baixa taxa crítica de resfriamento indica que tais ligas poderiam ser produzidas em processos de conformação por spray, porém, esse sistema apresenta elementos como C e Y que dificultariam o trabalho com quilogramas de metal no processo de conformação por spray prejudicando o controle de composição [42].

Um estudo detalhado baseado em um liga Fe-6%Si foi processada no equipamento de Conformação por Spray do DEMa - UFSCar serviu de ferramenta para a análise da viabilidade do processamento por spray apresentado a seguir.

3.3.2 Processo de Conformação por Spray

O processo de conformação por spray (CS), também denominado de fundição por spray ou deposição por spray, é a atomização de um fluxo de metal líquido por meio da injeção de um gás inerte a alta pressão, que passa pelo bocal atomizador (figura 3.9). Esse bocal é composto por vários furos concêntricos cujo direcionamento dos jatos coincide com o centro do tubo pelo qual o metal líquido flui. Quando o fluxo de metal líquido entra em contato com o gás inerte a alta velocidade, ocorre a formação de um spray cônico em uma variada gama de tamanhos de gotas, as quais são impulsionadas para baixo da região de atomização em alta velocidade. As gotas de metal líquido em pleno vôo podem, ainda, ser dissociadas em gotas de tamanhos menores até alcançar um tamanho mínimo de equilíbrio. As gotas líquidas são submetidas, durante essa etapa, a uma alta taxa de resfriamento. Desta forma, passam a coexistir no spray gotas líquidas, parcialmente solidificadas e completamente sólidas, o que gera um spray de gotas com dimensões

micrométricas, as quais são impelidas velozmente, em forma de cone, para baixo da região de atomização. Um substrato metálico ou cerâmico é posicionado abaixo da trajetória do spray interrompendo-a, coletando as gotas metálicas sólidas, parcialmente solidificadas e líquidas, gerando uma pré-forma coerente e quase totalmente densa, de acordo com uma distribuição gaussiana das partículas [43]. Ligas depositadas através de spray usualmente exibem alguma solubilidade sólida estendida ou fases metaestáveis, incluindo a amorfa, devido à alta taxa de resfriamento imposta (10^3 - 10^5 K/s), taxas essas atingidas pelas partículas em voo [43]. Pelo movimento contínuo do substrato em relação ao atomizador enquanto a atomização prossegue, o depósito pode tomar diversas formas, gerando: tarugos, tubos ou fitas dependendo da movimentação imposta ao substrato na conformação por spray;

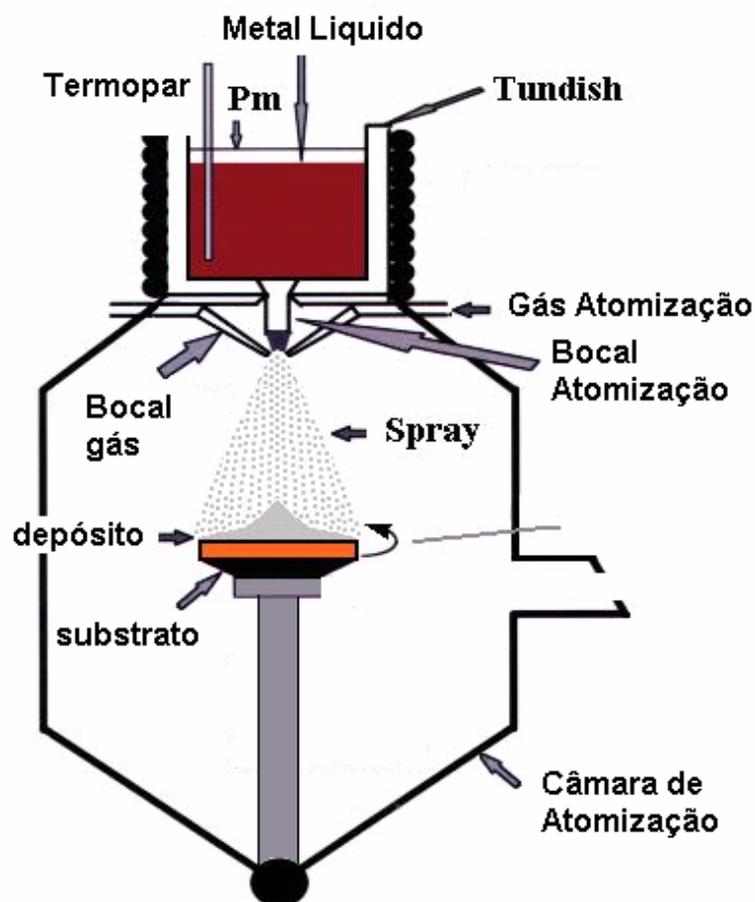


Figura 3.9 Representação esquemática do processo de conformação por spray.

Diversos são os parâmetros de processo que devem ser bem controlados: temperatura de vazamento, distância do bocal de atomização ao substrato, forma e tamanho do bocal de atomização, tipo e pressão do gás. Esses parâmetros foram estudados por J.Cáceres em sua dissertação de mestrado [44], onde foi feita modelagem matemática da etapa de deposição no processo de conformação por spray e experimentos numa liga Fe-Si. Baseados nesse estudo, os parâmetros mais importantes relacionados à Taxa de Resfriamento, que é o item importante no escopo do presente projeto de tese, são detalhados a seguir:

3.3.3 Temperatura de superaquecimento

A figura 3.10 mostra curvas obtidas por simulação [44] indicando a variação da fração sólida do spray na direção axial (distância entre o bocal de atomização e o substrato) do cone atomização com a temperatura de superaquecimento do metal (T_v). Com o aumento do superaquecimento tem-se o aumento do calor contido no metal líquido que leva a um decréscimo da quantidade partículas já solidificadas na deposição sobre o substrato. As curvas indicam também que essa quantidade de partículas já solidificadas aumenta à medida que a distância axial aumenta o que é esperado, pois as partículas têm mais tempo de vôo para resfriamento antes do impacto com o substrato.

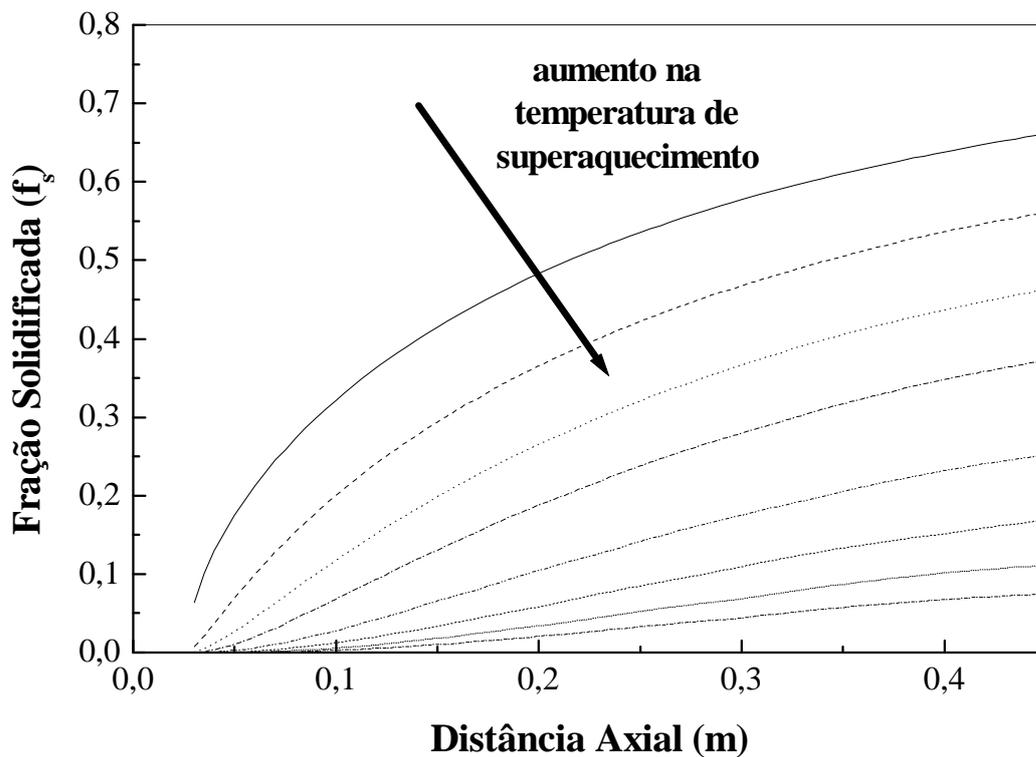


Figura 3.10 Evolução da fração das partículas já solidificadas com a distância axial (distância de vô) para diferentes graus de superaquecimento do metal (T_v) [44].

3.3.4 Forma e tamanho do bocal de atomização

A importância da forma e do tamanho do bocal de atomização está diretamente relacionada ao fluxo de metal líquido; o diâmetro interno do bocal de atomização é um controlador do fluxo de metal líquido do processo. Esse parâmetro influencia, assim como a pressão do gás (como será discutido abaixo), o diâmetro médio das gotas, que é uma característica importante no processo. A figura 3.11 [44] apresenta uma simulação para a variação da velocidade das partículas ao longo do vô (distância axial) dependendo do seu tamanho. Observa-se que a velocidade da partícula aumenta drasticamente com a diminuição do seu tamanho.

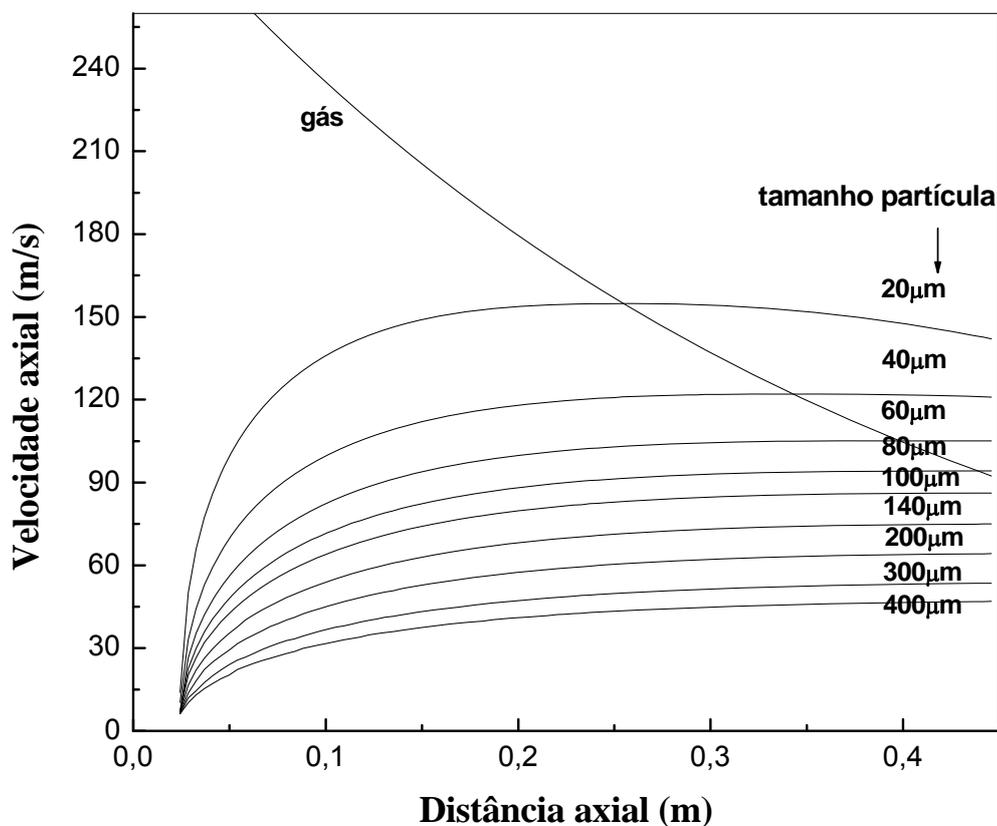


Figura 3.11 Evolução da velocidade axial da partícula em função da distância axial [44]

3.3.5 Distância do bocal de atomização ao substrato

A figura 3.12 mostra os resultados de simulação para a evolução da temperatura em vários diâmetros de gotas durante o vôo entre o bocal de atomização em direção ao substrato (distância axial) [44]. Como a área específica para a convecção do calor para o resfriamento das partículas, assim como a sua velocidade, aumenta com a diminuição do tamanho das partículas (vide figura 3.11), tem-se um aumento da taxa de resfriamento com a diminuição do tamanho das partículas. Observa-se que, para cada liga, tem-se uma distância mínima entre o bocal de atomização e o substrato para que uma partícula de determinado tamanho se solidifique.

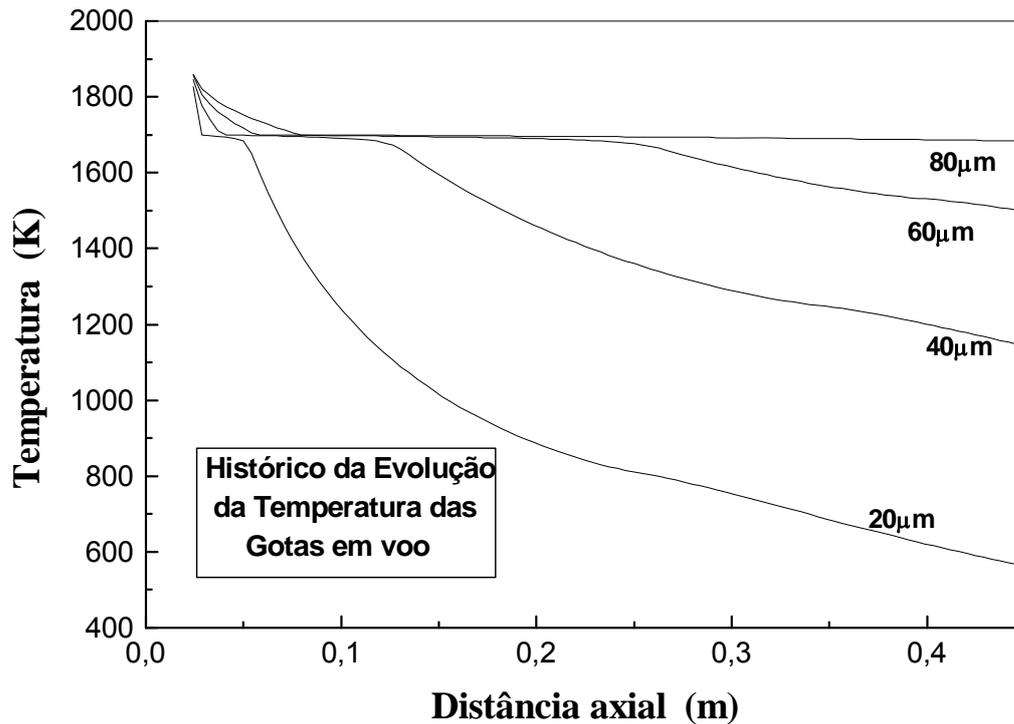


Figura 3.12 Evolução da temperatura das gotas em função da distancia axial (distância de vôo) para partículas com diferentes diâmetros [44].

3.3.6 Tipo e pressão do gás

O tipo de gás e sua pressão são dois parâmetros bastante importantes. A taxa de resfriamento depende do tipo de gás: o argônio apresenta um valor de condutividade térmica de 0,000177 W/cm.K; o nitrogênio 0,000259 W/cm.K; e o hélio, 0,00152 W/cm.K. Considerando-se somente a questão da taxa de resfriamento, o hélio é que levaria a uma taxa maior. A pressão tem importância na medida em que ela influencia o tamanho médio de partícula e a velocidade das partículas.

Para o equipamento de conformação por spray do DEMa/UFSCar o controle de pressão é realizado por equipamento pneumático, abastecido por 10 cilindros de alta pressão, de gás (com pureza alta), que possui uma válvula redutora de pressão com entrada de 20 MPa e saída de 1,0 MPa. Portanto, nesse equipamento a pressão é limitada ao valor de 1,0 MPa.

3.3.7 Razão gás-metal

Um parâmetro bastante importante e geralmente utilizado nas publicações para caracterizar um processo de conformação por spray é a razão entre a taxa volumétrica ou mássica de gás de atomização e a taxa volumétrica ou mássica de metal fundido vazado pelo bocal de vazamento, normalmente expresso simplesmente como “razão gás-metal” ou “razão G/M”.

As trocas térmicas entre o fundido e os extratores de calor, que são o gás de atomização e o substrato, são controladas pela razão G/M. Quanto maior for a razão G/M, maior será a velocidade das gotas, e, portanto, maior será a perda de calor por convecção para o gás de atomização e conseqüentemente maior será a taxa de resfriamento. Também se tem que com o aumento da razão G/M, diminui o tamanho médio de partículas; essas duas conseqüências geram enfim um processo de deposição com uma maior fração de gotas completamente sólidas que atingem o substrato.

A influência da razão G/M na temperatura do depósito é mostrada na figura 3.13 [44]. A maior fração de partículas já solidificadas e, portanto, com menor quantidade de calor contido leva a uma menor temperatura máxima atingida pelo depósito.

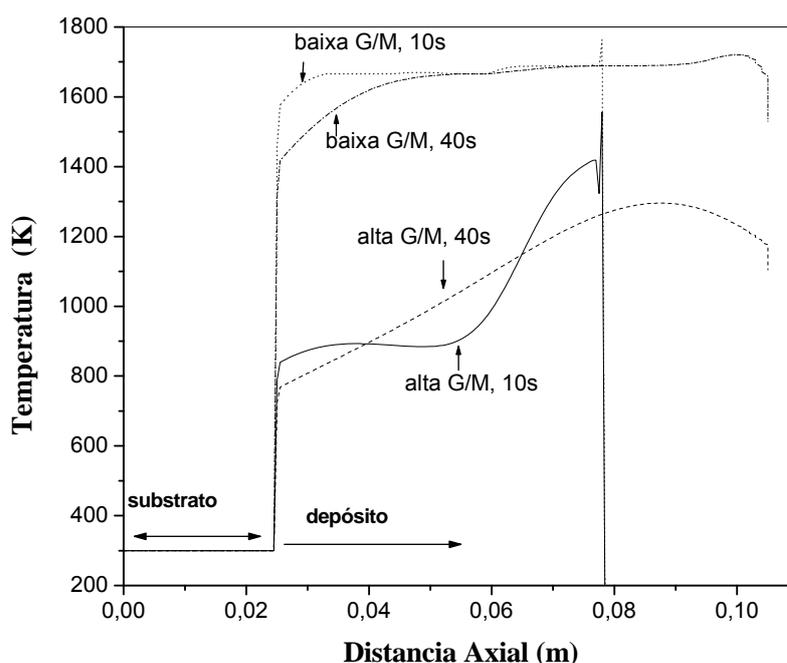


Figura 3.13 Influência da razão G/M na temperatura do depósito [44].

O aumento da razão G/M leva a uma diminuição dos tamanhos das partículas atomizadas [44]. Essa observação é fisicamente consistente, pois o aumento da razão G/M significa que o fluxo mássico do metal diminuiu em relação ao mássico do gás, ou que o fluxo mássico do gás aumentou em relação ao mássico do metal, resultando, então, em uma maior energia potencial do gás para a quebra do fluxo do metal em partículas (figura 3.14).

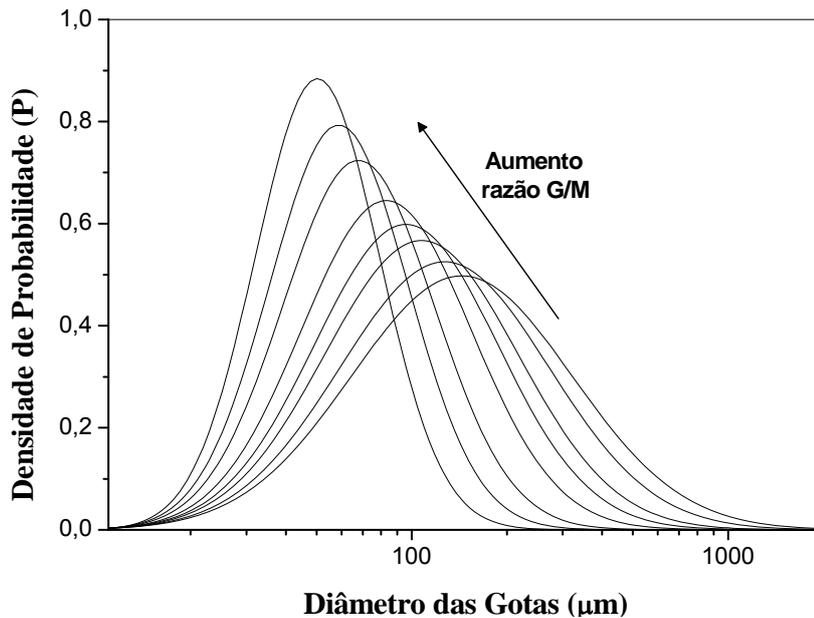


Figura 3.14 Densidade de probabilidade (P) em função do diâmetro das gotas atomizadas com a variação da razão G/M para a liga Fe-6%Si [44].

3.3.8 Distância radial

Outro importante parâmetro é a distância radial, ou seja, o deslocamento do centro do bocal. Os depósitos que apresentam um formato de uma curva gaussiana, ou seja, sua altura varia com a distância radial, e apresenta conseqüentemente uma variação nas características de deposição. A figura 3.15, mostra a evolução da temperatura do depósito para 3 distâncias radiais do centro do depósito (0cm, 4cm e 8cm) e 3 alturas para cada distância radial, respectivamente (4cm, 3cm e 1.1cm), já que as alturas variam em relação à distância radial devido à forma do depósito [44]. A figura 3.16 mostra a trajetória das gotas ao longo da distância axial e da distância radial para diferentes diâmetros [44]. Pode-se observar que, quanto maior a distância

radial do centro do depósito, mais alta é a taxa de resfriamento. Esse aumento é resultante dos fatos do tamanho médio de partícula e também de o volume mássico de metal diminuir ao longo do eixo radial, do centro para a periferia. Quanto mais periférico do cone de atomização menor é o tamanho médio de partícula, conforme mostra a figura 3.16. Esse fato acarreta que nessa zona periférica, as partículas, tendo menor tamanho e, portanto, maiores velocidades, tiveram alta taxa de resfriamento sendo maior a fração de partículas já solidificadas que as outras zonas centrais. Também o fato de o volume mássico de metal decrescer do centro do cone para a periferia leva a que, na zona periférica, haja menos massa (mais fino) e havendo mais partículas já solidificadas, aquece menos e tem maior taxa de resfriamento. Da simulação apresentada no caso específico do estudo da ref. [44], observa-se que a taxa de resfriamento do depósito com distância radial de 8cm é cerca de 2 vezes maior que a taxa de resfriamento do depósito sem deslocamento algum - distância radial igual a 0cm.

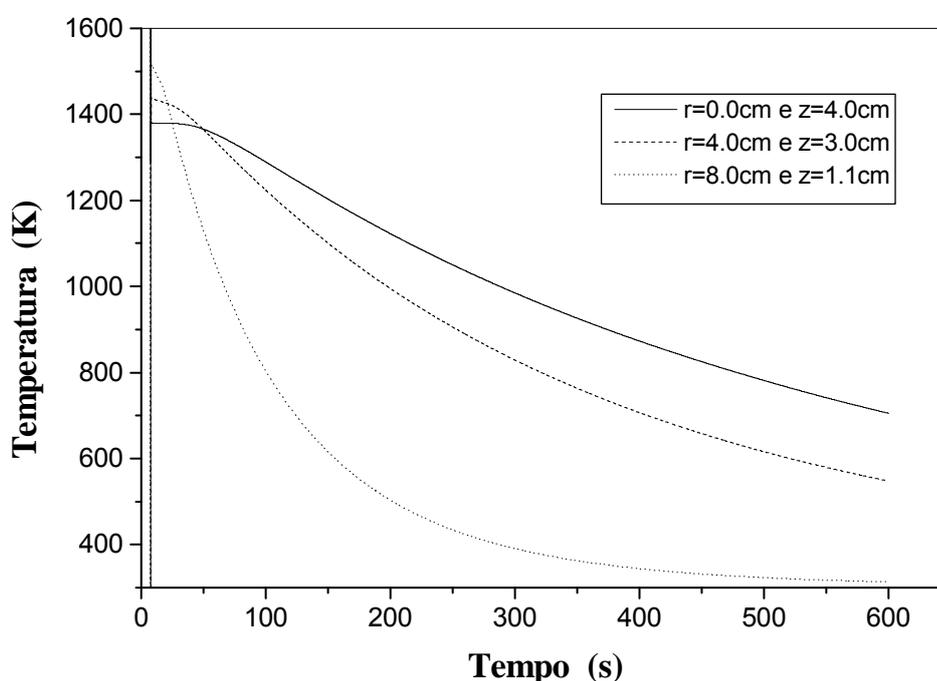


Figura 3.15 Evolução da temperatura do depósito para 3 distâncias radiais (0cm, 4cm e 8cm) [44].

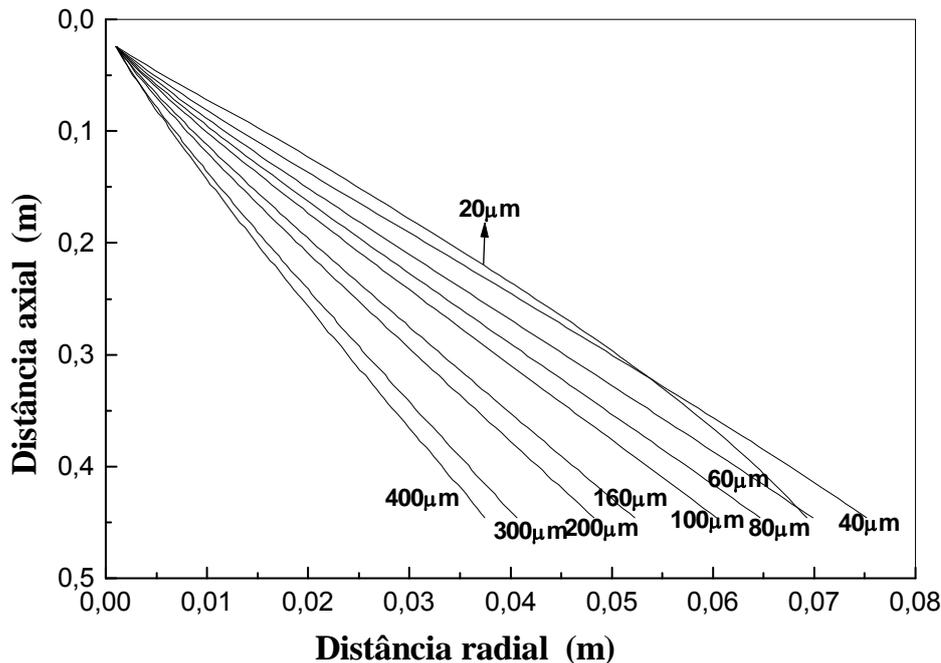


Figura 3.16 Trajetória das gotas ao longo da distância axial e da distância radial para diferentes diâmetros [44].

3.3.9 Taxa de resfriamento no pó “overspray”

A taxa de resfriamento varia de acordo com o tamanho da partícula e os parâmetros controladores desse tamanho podem ser resumidos na razão G/M.

A figura 3.17 apresenta uma simulação da variação da taxa de resfriamento com o tamanho da partícula. Para o caso específico simulado na referência, as partículas típicas de atomização, que estão na faixa de 5 a 100 μm de diâmetro, as taxas de resfriamento são da ordem de 5×10^4 a 5×10^6 K/s [44]. Essas taxas de resfriamento são bastante altas, comparáveis àquelas a que são submetidas fitas solidificadas rapidamente pela técnica de “melt-spinning”.

Portanto, para que pós atomizados formem estrutura amorfa, é importante que os parâmetros que governam o tamanho médio de partículas que podem ser resumidos na razão G/M devem ser altos o suficiente e a distância de voo, isto é, a distância axial entre o bocal de atomização e o substrato deve ser grande o suficiente para permitir a solidificação das partículas.

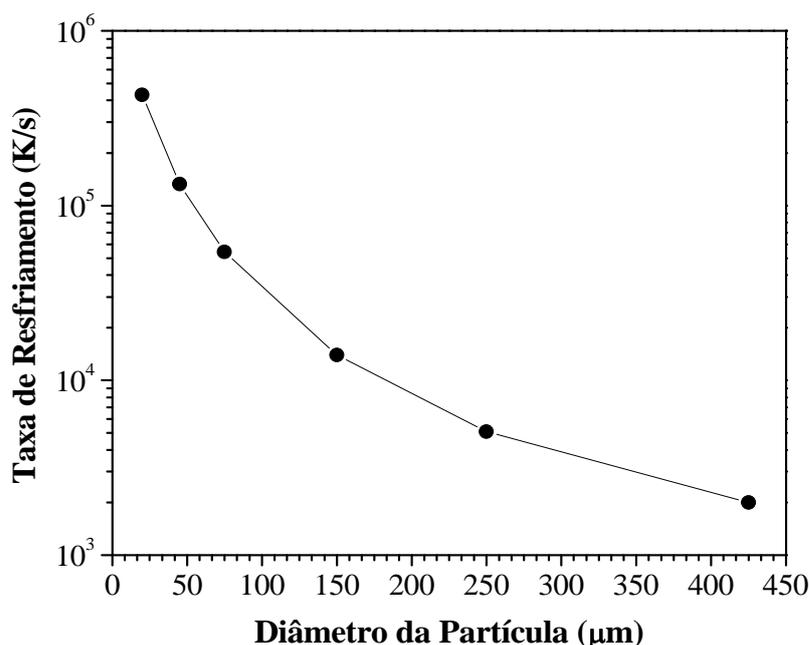


Figura 3.17 Taxa de resfriamento (K/s) imposto pelo gás de atomização em função do diâmetro da partícula (μm) [44].

3.3.10 Temperatura máxima do depósito e a Taxa de resfriamento no depósito

Quanto à deposição, há duas questões importantíssimas: a temperatura máxima que atinge o depósito durante o processo e a taxa de resfriamento do depósito.

Essa temperatura máxima que atinge o depósito durante o processo é importante, pois um aquecimento acima da temperatura de cristalização da liga fará que as partículas solidificadas rapidamente durante o vôo e, portanto amorfas, se cristalizem na deposição. Essa temperatura é fundamentalmente determinada pelo balanço volumétrico entre as partículas já sólidas, semi-sólidas e líquidas que vêm constituir o depósito. Esse balanço é variável localmente abaixo do cone de atomização, assim como é variável pela razão gás-metal, distância do bocal de atomização e substrato e pela temperatura de superaquecimento da liga. A taxa de resfriamento do depósito tem que ser superior ao valor crítico, para que a fração líquida presente no processo solidifique com estrutura amorfa.

A figura 3.18 apresenta curvas de resfriamento de duas regiões do depósito (um junto ao substrato e outro a 5mm do substrato) para liga Fe-6%Si [44]. A temperatura máxima alcançada é bastante elevada (1100 – 1300K), pois no estudo realizado o processo de deposição foi feito para maximizar a fração de partículas ainda líquidas para a minimização da porosidade. Como será mostrado no capítulo 3.4, tipicamente, as ligas à base de Fe amorfizáveis têm temperatura de cristalização na faixa de 750-850K, indicando que nesse processamento essas ligas teriam tido as eventuais partículas amorfizadas durante o voo, cristalizadas na deposição.

O que pode ser observado ainda, é que as taxas de resfriamento variam muito pouco com a posição em relação ao substrato de aço refrigerado. Isso indica o papel preponderante do resfriamento por convecção do gás de atomização que sopra sobre o substrato em relação ao resfriamento por condução para o substrato. O valor médio da taxa de resfriamento é de cerca de 2K/s. Nota-se que esse relativo baixo valor se deve provavelmente ao fato de o processo de deposição ter sido feito com alta fração de partículas ainda líquidas, partículas essas que aumentaram a quantidade de calor a ser extraído do depósito.

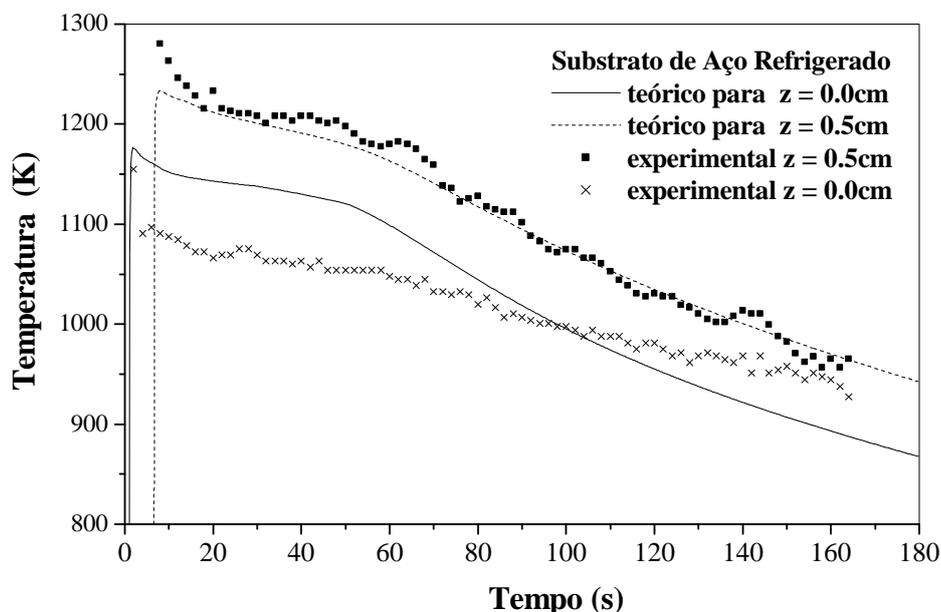


Figura 3.18 Temperatura do depósito em função do tempo para diferentes alturas (z) em relação ao substrato, comparado com valores teóricos e experimentais para a liga Fe-6%Si [44].

Tomando-se como base o valor de taxa de resfriamento de 2K/s e confrontando-se com a figura 3.18, as ligas que nas condições de processamento da referência [44] teriam perspectiva de formação de depósito com estrutura amorfa seriam aquelas com as quais foram produzidas amostras por fundição em coquilha com dimensões na escala de 10 mm.

Entretanto, a literatura apresenta vários sucessos no uso do processo de conformação por spray para processamento de ligas amorfizáveis. O sucesso no processamento de depósito conformado por spray, depósito este com cerca de 7kg e com cerca de 76% de fração volumétrica de fase amorfa, foi relatado para a liga Al-Y-Ni-Co [2]. Nesse processamento um alto valor de razão G/M foi utilizado, $10.0\text{m}^3/\text{kg}$, e a deposição foi processada com uma alta fração de partículas sólidas, em torno de 70 a 85%. A quantidade e forma da porosidade presente, cerca de 9% e de forma irregular, confirmam essa estimativa, uma vez que a quantidade de partículas ainda líquidas durante a deposição não foi suficiente para preencher os espaços entre as partículas já sólidas. Os autores reportam que foi possível reconhecer partículas amorfas que atingiram o depósito na forma já sólida, indicando que a baixa quantidade de partículas ainda líquidas que atingiram o depósito não elevou a temperatura do depósito acima da temperatura de cristalização da liga. Também os autores, observando que a fração cristalina se concentra naquelas regiões formadas pelas partículas ainda líquidas que atingiram o depósito, indicam que a taxa de resfriamento imposto a ele foi inferior àquela crítica para a formação de estrutura amorfa. A TFA dessa liga Al-Y-Ni-Co não é muito alta, tendo sido reportada a produção de fitas totalmente amorfas pelo processo de melt-spinning (taxa de resfriamento da ordem de 10^3K/s) até a espessura de $720\mu\text{m}$ [2]. Analisando-se os resultados descritos acima frente aos parâmetros de processo na conformação por spray discutidos no início do presente capítulo, são possíveis algumas considerações: A alta razão gás-metal realmente explica a alta fração de partículas totalmente sólidas que atingiram o depósito durante a deposição e a estrutura amorfa delas pode ser explicada pelo seu tamanho reduzido pela alta razão G/M e por terem tamanho inferior à espessura da fita amorfa reportada ($720\mu\text{m}$). Os autores nada comentam sobre o superaquecimento e a

distância entre o bocal de atomização e o substrato utilizado que também influenciam o processo de deposição.

Um trabalho com importante resultado foi o que se refere à obtenção de um depósito de 3mm de espessura completamente amorfo da liga $Fe_{77}Nd_{15}B_8$ [3]. Nesse processo, foi utilizada uma pressão de argônio de 6.0MPa. Comparando-se com o equipamento de conformação por spray do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, a limitação fica por conta da pressão máxima disponível que é de 1,0MPa.

Um trabalho bastante importante foi realizado no equipamento do DEMA por Afonso e co-autores [4]. Nesse trabalho, foi produzido um depósito de forma gaussiana, com 20mm de espessura, na maior região, e outro com 1mm na menor região. A razão G/M utilizada foi de 0,25 utilizando-se a pressão máxima permitida pelo equipamento de 1,0MPa. Embora, na região espessa, a microestrutura tenha sido totalmente cristalina, na região periférica; de 1mm, concluiu-se que a quantidade de fase amorfa foi de cerca de 68% em volume. Os autores explicam a formação de estrutura amorfa nessa região periférica ao fato de as partículas da periferia serem de tamanho menores e, portanto, a fração de partículas já sólidas que atingem essa região serem bastante superiores às da região central, fato comprovado pelo estudo de porosidade realizado (região periférica com alta porosidade de forma irregular; região central com baixa porosidade).

Resumindo, são condições necessárias para o sucesso na obtenção de depósito com estrutura amorfa:

- I. Que o processo de deposição com alta fração de partículas já solidificadas durante o voo até o substrato, possa ser conseguido pelo uso de alta razão G/M e/ou alta distância axial entre o bocal de atomização e substrato, e baixo superaquecimento. A desvantagem da porosidade poderia ser eliminada pela conformação mecânica para a eliminação da porosidade realizada numa temperatura entre T_g e T_x (intervalo de temperatura em que a liga se comporta como um líquido super-resfriado, com viscosidade de aproximadamente 10^7 Poise, baixo em relação ao sólido com aproximadamente 10^{13} Poise).

- II. Que a TFA da liga seja alta o suficiente para que a taxa de resfriamento da pequena fração líquida presente no depósito seja amorfizada.

No entanto, considerando-se o equipamento do Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar onde a pressão de atomização máxima é bem inferior à dos utilizados nos estudos reportados pela literatura (1 MPa contra 10 MPa) e que a distância de vôo axial inicialmente era limitada a 500 mm, tem-se que a condição I poderia ser alcançada, assim como o foi por Afonso e co-autores [4], na região periférica do cone de atomização. Um baixo superaquecimento nem sempre é possível, uma vez que, tipicamente, as ligas formadoras de fase amorfas se caracterizam por apresentarem alta viscosidade no estado fundido, o que dificulta o vazamento através do bocal de atomização, exigindo, geralmente, altos superaquecimentos.

3.4 Ligas vítreas de grande volume (bulks) a base de ferro

Na literatura, há um grande volume de artigos que fazem referência a propriedades magnéticas de ligas amorfas, principalmente àquelas à base de ferro, explicada pelo fato de as primeiras ligas amorfas que encontraram aplicações industriais na década de setenta devido às suas propriedades de magneto mole excepcionais terem sido as à base de ferro. Entretanto, o objetivo principal do projeto são ligas amorfas de grande volume, com altas propriedades mecânicas. Em menor número, porém, existem ligas à base de ferro com altíssimas propriedades mecânicas e isso incentiva a busca de novas composições que forneçam ótimas propriedades. As ligas Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si) [37, 45], Fe-(Co, Ni)-(Zr,Nb,Ta)-B [46] e Fe-(Zr,Hf)-B [47, 48] são reportadas pela literatura como tendo alta capacidade de formação de estrutura amorfa. As duas primeiras foram processadas na forma de cilindros fundidos em moldes de cobre em diâmetros de 2 a 6 mm, com estrutura amorfa [37, 46], e a terceira foi processada na forma de cilindros com diâmetro de 8 mm por meio de extrusão a quente de pós amorfos, resultando em estrutura amorfa com pequena quantidade de fase ccc-Fe [47]. Essas ligas apresentam faixa de

intervalo de super-resfriamento relativamente larga (isto é, diferença entre temperatura de transição vítrea, T_g e temperatura de início de cristalização, T_x , acima de 50 graus). Esse intervalo de super-resfriamento torna-se bastante interessante pela possibilidade de as ligas serem deformadas mecanicamente nesse intervalo onde a cristalização da fase amorfa ainda não ocorre, e a viscosidade é bastante baixa por estar acima de T_g . Essas ligas apresentam ainda propriedades boas de magneto mole com alta saturação magnética (0.96 a 1.15 T), baixa coercividade (1.1 a 6.4 A/m) e alta permeabilidade (7000 a 25000 a 1 kHz em temperatura ambiente). Essas propriedades são comparáveis ou mesmo superiores às das ligas amorfas Fe-Si-B comerciais. As ligas Fe-Zr-B apresentam também altíssima dureza e alta resistência à corrosão [47].

Para essas ligas à base de Fe, a presença de átomos das classes dos ETM (“Early Transition Metals”) e LTM (“Late Transition Metals”) (Al,Ga), (Nb,Zr), (Cr,Mo,W), age de modo a coordenar os átomos de Fe prioritariamente aos átomos de menor tamanho, ou seja, a classe dos metalóides (Si,P,C,B). Como as fases de equilíbrio para tais ligas geralmente incluem a formação de intermetálicos do tipo $Fe_x(P,C,B)$, com $x = 2$ ou 3 , além da fase majoritária Fe- α , os ETM e LTM criam barreiras para a difusão dos átomos dos semimetais em direção ao Fe, para a formação dos respectivos intermetálicos.

O resultado desses fatores é a formação de ligas com largos intervalos de líquido super-resfriado (ΔT_x), da ordem de 50 a 90 K. Outros parâmetros que medem a tendência à formação de fases vítreas e amorfas dessas ligas são: $R_c = 10^2 - 10^3$ K/s, que é a taxa mínima requerida para a amorfização completa do metal ou liga, e quanto menor for a R_c para a liga, maior será a sua TFA. O que todos esses parâmetros para avaliação da TFA das ligas ferromagnéticas traduzem, na verdade, é o aumento brusco da viscosidade para os líquidos super-resfriados. Esse aumento é atribuído ao alto grau de denso empacotamento aleatório (AGDEA). O denso empacotamento aleatório consiste em múltiplos elementos, com diferença significativa nos raios atômicos (pelo menos 12%) e altos valores do calor de mistura negativo, ou seja, correspondem aos pré-requisitos para a formação de fase amorfa.

Dois trabalhos publicados em 2004 tiveram um grande impacto no que diz respeito a ligas vítreas à base de ferro com altíssimas propriedades mecânicas, pois abriu interessantes perspectivas para a aplicação de ligas amorfas à base de ferro como materiais estruturais. O primeiro, publicado pelo grupo de Inoue [49] da Tohoku University - Japão, reporta-se ao sucesso na produção de amostras cilíndricas de até 5 mm de diâmetro totalmente amorfas por meio da fundição em molde de cobre de ligas do sistema $[(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$. Os limites de ruptura em ensaios de resistência mecânica atingiram os valores de 3.900 a 4.250 MPa, com módulo de elasticidade de 190 a 210 GPa, elasticidade de 0,02 e dureza Vickers da ordem de 1.150 a 1220 HV. O segundo elaborado pelo grupo de Liu [50], da Oak Ridge National Laboratory – EUA, refere-se ao sucesso na produção de amostras cilíndricas de até 12 mm de diâmetro totalmente amorfas por meio da fundição em molde de cobre de ligas do sistema $[\text{Fe}_{67.1-a-b-c}\text{Cr}_a\text{Co}_b\text{Mo}_c\text{Mn}_{11,2}\text{C}_{15,8}\text{B}_{5,9}]_{98,5}\text{Y}_{1,5}$, onde $4 < a < 10$; $b < 6$; $12,5 < c < 14$. A resistência à compressão atingiu valores de até 3.000 MPa, com módulo de elasticidade de 257 GPa e dureza Vickers da ordem de 1.224 HV.

Uma dificuldade encontrada no processamento de novas ligas à base de Fe é a alta pureza dos elementos de liga e as condições de processamento de alto custo. Alguns traços de oxigênio e outras impurezas podem induzir à nucleação heterogênea e reduzir a TFA drasticamente.

Ligas vítreas do sistema Fe-Cr-Mo-C-B-Er-Me (Me=Al, Be, In, Nb, Ni e Pb) com alto teor de Fe (>58 at.%) têm sido sintetizadas com total sucesso. Os aços amorfos estruturais podem ser obtidos na forma completamente amorfa, com diâmetro de 8 milímetros, usando-se elementos metálicos de pureza industrial e apresentando boa TFA. O módulo de elasticidade dos aços amorfos estruturais é muito maior que o das ligas amorfas à base de Zr e de Cu [51]

A taxa crítica de resfriamento para a formação de material amorfo foi medida para a liga $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$; a taxa crítica para formação de estrutura totalmente amorfa foi medida como sendo 190 K/s; para taxas entre 140 e 190 K/s, uma estrutura com fase amorfa e fases cristalinas foi encontrada [42].

Stoica M. [52], em 2006, produziu amostras completamente amorfas no sistema ternário do tipo FeNbB, com conteúdo de B por volta de 30% e Nb 4% atômico. Essas composições foram primeiramente obtidas em 1993, quando foram observadas fases nanocristalinas em meio a matriz amorfa. Usando-se desenvolvimentos recentes, o novo ternário amorfo de grande volume, $\text{Fe}_{66}\text{Nb}_4\text{B}_{30}$, foi obtido por fundição em molde de cobre. A temperatura de cristalização, T_x , aumenta drasticamente pela adição de Nb na composição base $\text{Fe}_{64}\text{B}_{36}$. Os valores medidos para T_x são 522°C para $\text{Fe}_{64}\text{B}_{36}$, 633°C para $\text{Fe}_{65}\text{Nb}_3\text{B}_{32}$, 642°C para $\text{Fe}_{65.7}\text{Nb}_{3.5}\text{B}_{30.8}$ e 637°C para $\text{Fe}_{68}\text{Nb}_4\text{B}_{28}$. Uma explicação para o aumento de T_x maior que 100K pela adição de 3-4% atômico de nióbio pode ser a lenta difusividade atômica do átomo de Nb durante a rejeição da nucleação da fase cristalina. O raio atômico do boro é de 0.098 nm, do ferro é de 0.126 nm e o do nióbio é de 0.146 nm.

A temperatura de cristalização de ligas vítreas de grande volume é mais baixa que a medida em fitas com composições similares ou em fitas com a mesma composição (900K encontrado por Itoi e Inoue [53]). A diferença entre os resultados da barra e da fita é causada não apenas pela pequena diferença na composição, mas também pelo diferente grau de relaxação como resultado da diferença na taxa de resfriamento durante a solidificação; na técnica de melt-spinning, a taxa de resfriamento é de 10^5 – 10^6 K/s, enquanto que, para fundição em molde de cobre, a taxa de resfriamento é de 100–500 K/s. A região de líquido super-resfriado com $\Delta T_x = 31\text{K}$ e a temperatura de transição vítrea reduzida de 0.58 são valores característicos de ligas com boa TFA [54].

As tabelas 3.1 e 3.2 apresentam um sumário das ligas com estrutura amorfa à base de Fe, que foram reportadas pela literatura.

Tabela 3.1 Ligas Amorfãs à base de ferro com espessuras maiores ou iguais a 1mm reportadas pela literatura. t é a espessura da amostras reportada, T_x (K) é a temperatura de cristalização, ΔT_x (K) o intervalo de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_g - T_x$) e σ_f (MPa) a tensão de fratura.

	Composição (%at) Liga Amorfa à base de Fe	$t_{máx}$ (mm)	T_x (K)	ΔT_x (K)	T_g $/T_m$	σ_f (MPa)	Ref.
1	$(Fe_{0.75}Si_{0.05}B_{0.20})_{96}Nb_4$	1.5	880	45	0.57	3400	[49]
2	$[(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	2.0	877	45	0.57	3900	[49]
3	$[(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	2.5	880	50	0.58	4170	[49]
4	$[(Fe_{0.7}Co_{0.3})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	3.5	878	50	0.59	4200	[49]
5	$[(Fe_{0.6}Co_{0.4})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	4.0	875	50	0.59	4250	[49]
6	$[(Fe_{0.5}Co_{0.5})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	5.0	870	50	0.59	4210	[49]
7	$(Fe_{44.3}Cr_5Co_5Mo_{12.8}Mn_{11.2}C_{15.8}B_{5.9})_{98.5}Y_{1.5}$	12.0	835	60	0.61	3000	[50]
8	$[(Fe_{0.8}Co_{0.1}Ni)_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	2.5		55	0.606	4225	[55]
9	$[(Fe_{0.6}Co_{0.1}Ni_{0.3})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	3.0		60	0.608	4070	[55]
10	$[(Fe_{0.6}Co_{0.2}Ni_{0.2})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	4.0		65	0.611	4160	[55]
11	$[(Fe_{0.6}Co_{0.3}Ni_{0.1})_{0.75}B_{0.20}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$	4.0		65	0.613	4200	[55]
12	$Fe_{60}Cr_{10}Mo_9C_{13}B_6Er_2$	8.0	848	40	0.557		[51]
13	$Fe_{64}Cr_{10}Mo_9C_{15}Er_2$	5.0	850	47	0.562		[51]
14	$Fe_{65}Cr_9Mo_8C_{10}B_6Er_2$	5.0	823	27	0.552		[51]
15	$Fe_{60}Cr_{10}Mo_9C_{10}B_6Er_2Ni_3$	8.0	827	29	0.558		[51]
16	$(Fe_{60}Cr_{10}Mo_9C_{13}B_6Er_2)_{98}In_2$	4.0	840	30	0.572		[51]
17	$(Fe_{60}Cr_{10}Mo_9C_{10}B_6Er_2)_{98}Pb_2$	5.0	851	43	0.573		[51]
18	$(Fe_{60}Cr_{10}Mo_9C_{10}B_6Er_2)_{98}Al_2$	8.0	846	36	0.574		[51]
19	$(Fe_{60}Cr_{10}Mo_9C_{10}B_6Er_2)_{98}Ni_2$	8.0	834	38	0.567		[51]
20	$(Fe_{60}Cr_{10}Mo_9C_{10}B_6Er_2)_{98}Nb_2$	5.0	835	46	0.556		[51]
21	$(Fe_{60}Cr_{10}Mo_9C_{10}B_6Er_2)_{98}Be_2$	8.0	843	50	0.567		[51]
22	$Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_2C_{15}B_6$	3.2	623	48	0.523		[42]
23	$Fe_{66}Nb_4B_{30}$	1.5	876	31	0.58	4000	[52]
24	$Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$	2.0	887	73			[56]
25	$Fe_{56}Co_7Zr_{10}Mo_5W_2B_{15}$	6.0	962	64	0.63		[56]
26	$Fe_{75}Ga_5P_{12}C_4B_4$	1.0	768	37			[57]
27	$Fe_{65}Co_{10}Ga_5P_{12}C_4B_4$	4.0	773	50			[57]

28	$\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$	1.5	770	48	0.60		[57]
29	$\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{Ga}_2\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$	2.0	775	60	0.60	2685	[58]
30	$\text{Fe}_{61.5}\text{Co}_{10}\text{Si}_{10}\text{B}_{13.5}\text{Nb}_4\text{Cu}_1$	1.0	850	30	0.60		[59]
31	$\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_8\text{Nb}_2\text{B}_{20}$	2.0	913	85			[60]
32	$\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{C}_{5.75}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3$	1.0	807	59			[61]
33	$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	2.0	685	42			[62]
34	$\text{Fe}_{59.4}\text{Co}_{9.1}\text{Gd}_{3.5}\text{Nb}_3\text{B}_{25}$	2.0		106			[63]
35	$\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$	5.0	780	50			[64]
36	$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{10}\text{B}_5\text{P}_{10}$	1.2	945	70			[65]
37	$\text{Fe}_{44}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{18}\text{B}_6$	1.2	932	62			[65]
38	$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$	1.2	980	90			[65]
39	$(\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{0.10}\text{B}_{0.15})_{98}\text{Nb}_2$	1.0	870	58	0.57		[66]
40	$(\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{0.10}\text{B}_{0.15})_{96}\text{Nb}_4$	1.5	885	50	0.61		[66]
41	$(\text{Fe}_{69}\text{Mn}_{26}\text{Cr}_5)_{68}\text{Zr}_4\text{Nb}_4\text{B}_{24}$	3.0	698	85		3000	[67]
42	$(\text{Fe}_{70}\text{Mn}_{30})_{65}\text{Zr}_4\text{Nb}_4\text{Mo}_3\text{B}_{24}$	4.0	692	87		4000	[67]
43	$\text{Fe}_{74}\text{Al}_4\text{Sn}_2\text{P}_{10}\text{Si}_4\text{B}_4\text{C}_2$	2.0	756	16			[68]
44	$\text{Fe}_{74}\text{Al}_4\text{Sn}_2\text{P}_{11}\text{B}_4\text{C}_4\text{Si}_1$	2.0	753	22			[68]
45	$\text{Fe}_{65.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$	3.0	817	66			[69]
46	$\text{Fe}_{67.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{Ga}_2\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$	2.0	811	59			[69]
47	$\text{Fe}_{69.5}\text{Cr}_4\text{Mo}_4\text{P}_{12}\text{C}_5\text{B}_{5.5}$	1.5	794	47			[69]
48	$\text{Fe}_{77}\text{Al}_{2.1}\text{Ga}_{0.9}\text{P}_{8.4}\text{C}_5\text{B}_2\text{Si}_{2.6}$	3.0	772	40			[70]
49	$\text{Fe}_{20}\text{Co}_{43}\text{Ta}_{5.5}\text{B}_{31.5}$	2.0	982	72		5185	[71]
50	$\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_6\text{Nb}_{2.5}\text{Mo}_{1.5}\text{B}_{20}$	1.0	833	90			[72]
51	$\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_6\text{Nb}_{2.5}\text{Ti}_{1.5}\text{B}_{20}$	1.0	823	85			[72]
52	$\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_6\text{Nb}_{2.5}\text{Ta}_{1.5}\text{B}_{20}$	1.0	853	85			[72]
53	$\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{7.5}\text{Nb}_{2.5}\text{B}_{20}$	1.0	853	80			[72]
54	$\text{Fe}_{60.3}\text{Co}_{9.2}\text{Nd}_3\text{Dy}_{0.5}\text{Nb}_2\text{B}_{25}$	1.2		87			[73]
55	$\text{Fe}_{72}\text{Nb}_4\text{Si}_4\text{B}_{20}$	2.0		40			[74]
56	$(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{72}\text{Nb}_4\text{Si}_4\text{B}_{20}$	4.0		50			[74]
57	$\text{Fe}_{50.7}\text{Y}_{1.5}\text{Cr}_{14.5}\text{Mo}_{13}\text{C}_{14.8}\text{B}_{5.5}$	2.3	624	49	0.523		[75]

Tabela 3.2 Ligas Amorphas à base de ferro na forma de fitas com espessuras menores que 1mm reportadas pela literatura. T_x (K) é a temperatura de cristalização, ΔT_x (K) o intervalo de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_g - T_x$) e σ_f (MPa) a tensão de fratura.

	Composição (%at) Liga Amorfa à base de Fe	T_x (K)	ΔT_x (K)	σ_f (MPa)	Ref.
1	Fe₈₀B₂₀	746	—	2120	[76]
2	Fe₇₅Zr₅B₂₀	867	54	2430	[76]
3	Fe₇₀Zr₁₀B₂₀	956	83	2710	[76]
4	Fe₆₅Zr₁₅B₂₀	964	60	2460	[76]
5	Fe₇₀Zr₈Nb₂B₂₀	961	91	3440	[76]
6	Fe₇₀Zr₆Nb₄B₂₀	955	94	3490	[76]
7	Fe₇₀Zr₄Nb₆B₂₀	927	73	2700	[76]
8	Fe₇₀Zr₂Nb₈B₂₀	905	67	2520	[76]
9	Fe₇₀Nb₁₀B₂₀	906	62	2450	[76]

Dezenas de grupos de pesquisa dos mais qualificados centros de pesquisa em materiais no mundo competem na busca de explorar todas as possibilidades de composições e processos disponíveis para chegar-se a produtos que tenham aplicações úteis e vantajosas por meio das propriedades superiores inerentes às ligas amorfas à base de Fe. A aplicação poderia ser ampliada se a limitação da dimensão do produto fosse superada; assim composições com taxas críticas de resfriamento cada vez menores são buscadas para se atingir esse objetivo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

A liga de estudo deste trabalho foi a de composição nominal $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ reportada pela literatura [52], como possuidora de boa TFA, expressa pelo sucesso na produção de amostras com 1,5 mm de espessura com estrutura amorfa. Como já comentado anteriormente, nas condições de processamento em conformação por spray da referência [44], em que se buscou alta fração de partículas líquidas para diminuição da porosidade, a taxa de resfriamento do depósito é da ordem de 2K/s, que comparando com a figura 2.6, essa taxa exigiria espessuras mínimas em torno de 10 mm. Porém o sucesso na obtenção de um depósito de 7 kg com cerca de 76% de fração volumétrica de fase amorfa, relatado para a liga Al-Y-Ni-Co [77], que não apresenta alta TFA, mostrou que a formação de fase amorfa ocorre na etapa de vôo das partículas, antes de atingir o depósito, e que a alta fração de partículas sólidas e a baixa fração de partículas líquidas que atingiram o depósito não elevou a temperatura do depósito acima da temperatura de cristalização da liga. Portanto, a liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ mesmo não sendo a com maior TFA dentre todas as ligas de grande volume com estrutura amorfa levantadas da literatura, foi escolhida por ser a única ternária, fato que permite a aplicação dos critérios de seleção, critério λ e critério γ^* . Além desse motivo, estudos preliminares com outras ligas também foram fundamentais para a escolha dessa liga. A liga de composição $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ que possui melhor TFA, expressa pela produção de amostras com 5 mm de espessura foi descartada pela dificuldade de preparação. A variação de massa da liga $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ foi de 0,74% e da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ 0,19%. No processamento em melt-spinning, determinados elementos como o Si, reagem com o cadinho de sílica, fato que não ocorre com a liga ternária, tudo isso em conjunto com a análise do comportamento térmico, comparando os resultados obtidos com valores da literatura. Considerando também o fato de que no processamento de conformação por spray se trabalha com quilogramas de material, dificultando ainda mais o acerto na composição. O estudo de novas composições é apresentado no **apêndice A**.

4.2 Métodos

Inicialmente foram realizados alguns “Estudos Preliminares”; o primeiro para analisar o grau de complexidade no trabalho, isto é na elaboração das ligas em suas composições especificadas e no processamento de fitas e amostras de grande volume por solidificação rápida, com as ligas multicomponentes a base de ferro formadora de estrutura amorfa. O segundo foi um estudo preliminar sobre a aplicabilidade dos critérios topológico e termodinâmico para seleção de novas composições no sistema Fe-B-Nb com alta tendência de formação de estrutura amorfa. O critério proposto por Egami [30] para instabilidade topológica foi concebido para uma solução sólida metálica substitucional. Portanto átomos intersticiais ou não metálicos que estabelecem ligações químicas com outro tipo de caráter predominante além do metálico (iônica ou covalente) não são válidos no modelo original. A aplicação desse critério no sistema Fe-B-Nb deve ser muito bem avaliada e considerando a extensão desse segundo estudo e os resultados obtidos que não tiveram impacto direto no presente trabalho de tese, os materiais, métodos e resultados do mesmo estão apresentados como Apêndice.

A liga escolhida para o primeiro dos Estudos Preliminares foi $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$, liga esta reportada na literatura, [49] como sendo possível a produção de amostra com 5mm de espessura. A literatura mostrou que pequenas variações na porcentagem dos elementos de liga alteram a TFA, figura 4.1.

Essas ligas são de elaboração muito complexa uma vez que envolvem três ou mais elementos e as respectivas taxas críticas de resfriamento para a amorfização são a variações de composição [50]. Como essas ligas incluem geralmente elementos de baixa densidade (boro, por exemplo) que podem ser deslocadas para fora do cadinho pelo arco elétrico durante fusão, e também de elementos que se oxidam facilmente, o processo de elaboração da liga por fusão em forno a arco elétrico não é trivial. No processamento em melt-spinning, essa liga reage com o cadinho de sílica, dificultando ainda mais o acerto na composição.

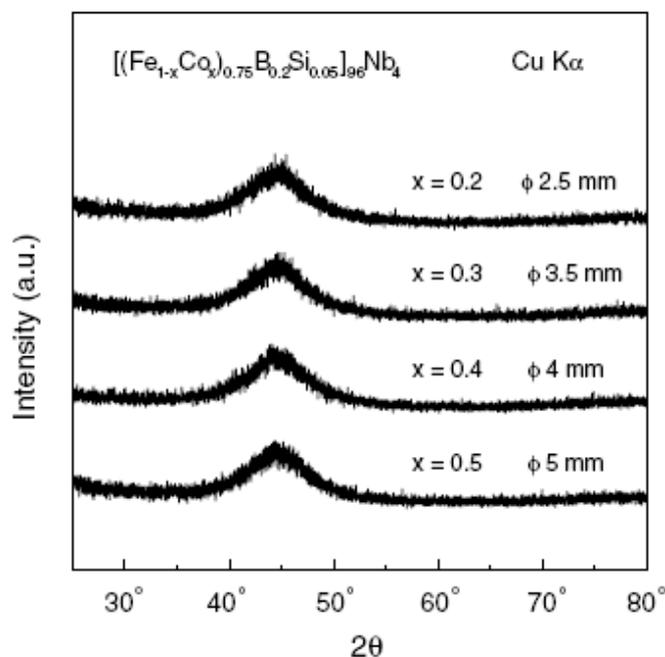


Figura 4.1 Padrão de difração de ligas amorfas a base de Fe mostrando a diferença no diâmetro máximo da barra em função da variação de composição [49].

Após o estudo com ligas multicomponentes de cinco elementos, as atividades ficaram centradas na preparação e processamento da liga ternária $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$. Depois de ser confirmada, como a liga com menor probabilidade de desvios de composição amparada no comportamento térmico das fitas obtidas em melt-spinning, a liga ternária foi processada em conformação por spray. Essa liga foi submetida a 3 processamentos de conformação por spray onde são obtidos dois tipos de material, depósitos da ordem de milímetros de espessura e pós “overspray” da ordem de microns que são separados em diferentes faixas granulométricas. Tanto o pó como o depósito é caracterizado por difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e caracterização microestrutural por MEV e MET. Os resultados são analisados, discutidos e então realizada as conclusões do trabalho. A figura 4.2 apresenta o fluxograma das atividades realizadas e metodologia utilizada.

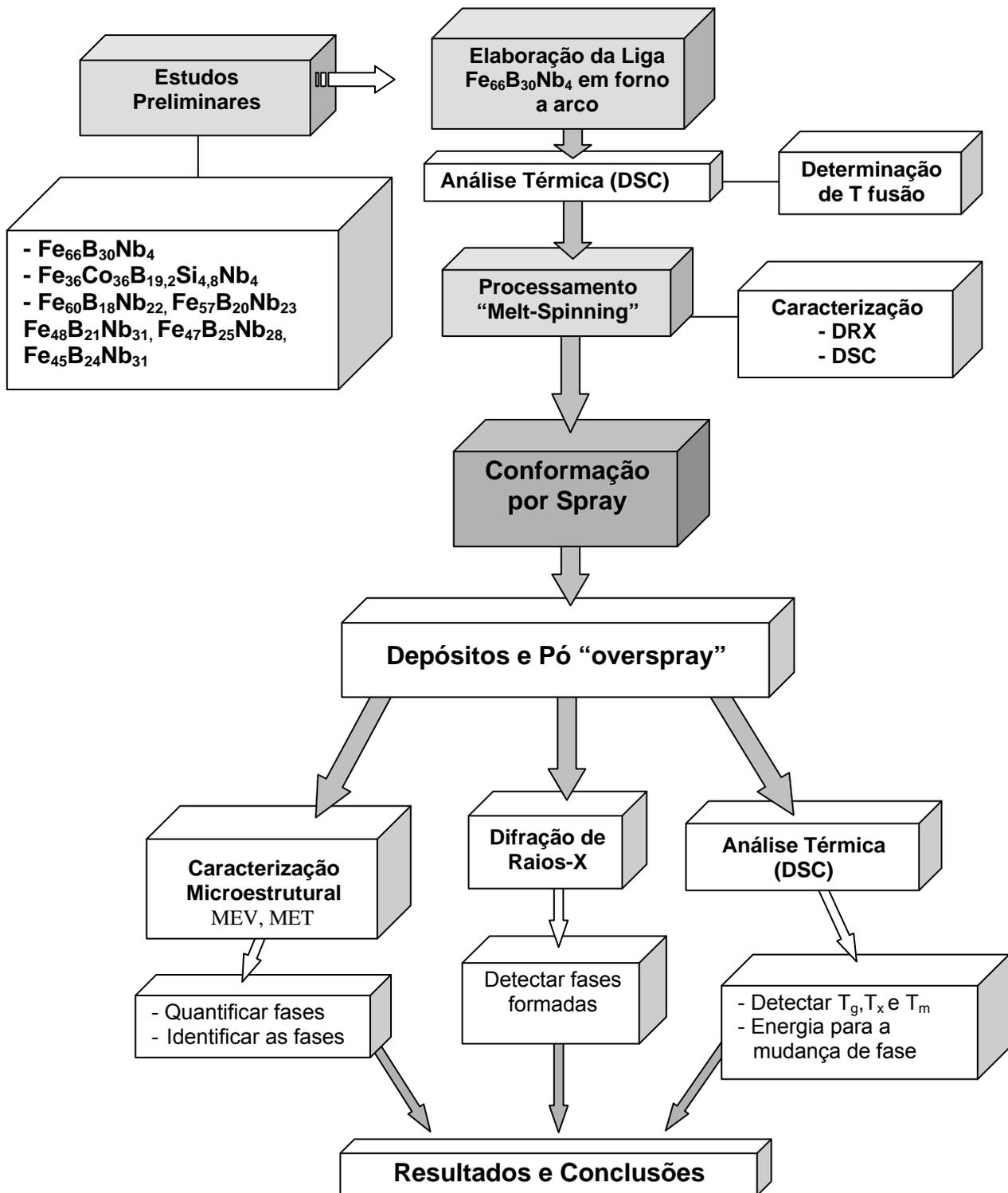


Figura 4.2 Fluxograma das atividades e metodologia utilizada.

4.2.1 Preparação dos elementos para a fusão

Antes de proceder à fusão no forno a arco, os metais puros foram decapados com soluções ácidas a fim de remover óxidos superficiais. A decapagem foi realizada logo antes da fusão. Para a preparação da liga foram utilizados elementos de alta pureza (Fe 99,97+%, Co 99,9+%, B 99,5%, Si 99,9995% e Nb 99,8%), que foram limpos para manter a mais alta pureza do material; sendo que para o Fe foi utilizada uma solução de HCl (100ml), Sb_2O_3 (2g) e $SnCl_2$ (5g); para Co foi utilizado ácido nítrico.e para decapar Nb foi utilizada uma solução de H_2SO_4 (28,5% volume), HNO_3 (28,5% volume) e HF (28,5% volume). Os elementos Si e B foram utilizados diretamente como fornecidos, sem tratamento. A solução ácida ideal para cada material foi escolhida de acordo com a capacidade para dissolver os óxidos correspondentes. O B apenas foi partido em pedaços bem pequenos para ajudar na preparação da liga.

4.2.2 Preparação da liga em forno a arco elétrico

A preparação das ligas foi realizada em forno a arco, (Arc-Melter, Hechingen D72329, figura 4.3) equipado com eletrodo não consumível de tungstênio; a partir de elementos de alta pureza, em molde de cobre, com sistema de refrigeração a água e em atmosfera controlada. A câmara do forno a arco elétrico foi limpada várias vezes, alternando alto vácuo e injetando argônio ultrapuro. Essa lavagem da câmara foi realizada no mínimo quatro vezes, antes da fusão.



Figura 4.3 Forno a Arco utilizado na preparação das ligas com sistema de alto vácuo e atmosfera controlada.

Um item muito importante é a dificuldade em preparar ligas com boro como elemento constituinte, pois este, na preparação da liga em forno a arco elétrico, ao entrar em contato com o arco, acaba se espalhando dentro da câmara, atrapalhando todo o processo, sendo necessária a interrupção e nova pesagem dos elementos. Uma alternativa é trabalhar com elementos como o Fe e o Nb, na forma de folhas que permitem o envolvimento do boro evitando o contato direto do arco elétrico num primeiro momento.

4.2.3 Processamento das ligas por “melt-spinning”

As ligas preparadas no forno a arco foram processadas em forma de fitas solidificadas rapidamente, sob taxas da ordem de $10^5 - 10^6$ K/s. O equipamento utilizado é o “melt-spinning” fabricado pela Johanna-Otto GmbH da Alemanha. A figura 4.4 ilustra esquematicamente o processo. As fitas foram utilizadas para a avaliação da capacidade de formação de fase amorfa e estudo do processo de cristalização. O equipamento tem sistema de vácuo mecânico e turbo molecular, aquecimento indutivo, rotação da roda de cobre de até 1500 rpm, controle de temperatura do metal fundido por pirômetria ótica e permite o controle preciso da pressão de ejeção. Para o processamento das

ligas no presente projeto, os diversos parâmetros, tais como temperatura de superaquecimento, temperatura de vazamento, velocidade da roda de cobre, pressão de vazamento, distância e ângulo do cadinho em relação à superfície da roda de cobre e quantidade de liga, foram estabelecidos devido à experiência do grupo no processamento de ligas por esse processo.

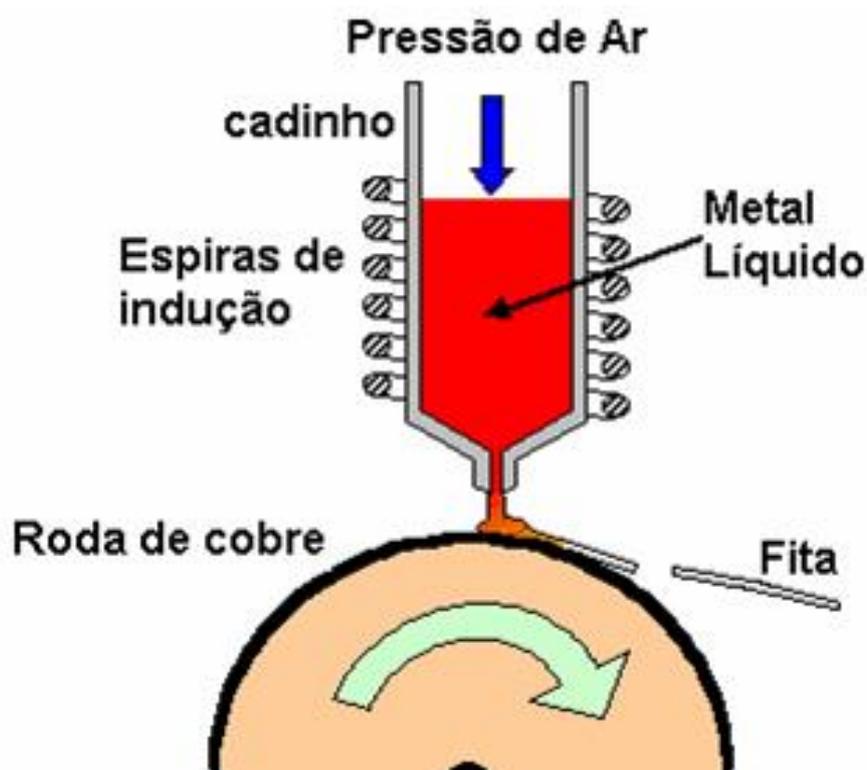


Figura 4.4 Ilustração esquemática do processo “melt-spinning” para a produção de fitas amorfas.

4.2.4 Processamento em molde de cobre escalonado

Após o processamento e confirmação da formação de estrutura com fase amorfa na fita processada em “melt-spinning”, foi realizado então o processamento de fundição por injeção em coquilha de cobre com geometria escalonada com cilindros concêntricos de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mm de diâmetro e 10 mm de altura para cada diâmetro. Esse processo de injeção foi realizado no equipamento de “melt-spinning” fazendo-se uso de algumas adaptações para a colocação da coquilha de cobre, como mostrado na figura 4.5.



Figura 4.5 (a) melt-spinning com adaptação para processamento em molde de cobre escalonado e (b) foto do molde de cobre com cavidade escalonada após preenchimento com a liga $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$.

4.2.5 Conformação por Spray

O processamento foi realizado no equipamento de conformação por spray do laboratório de fundição do DEMa/UFSCar (figura 4.6). A liga foi fundida em cadinho revestido com refratário sílico-aluminoso por indução com lança de argônio sobre o metal fundido. O gás atomizador utilizado foi o nitrogênio (N_2) com pressão em torno de 1,0 MPa, pressão máxima suportada pelo equipamento.

No processamento das ligas, foram utilizados valores máximos permitidos pelo equipamento disponível para a razão G/M - razão gás-metal, onde G é o fluxo de massa (kg/min) e M o fluxo de massa do metal fundido (kg/min). Alto valor de G/M tende a produzir gotículas mais finas, e maior fração de partículas já totalmente solidificadas atinge o substrato. Esse parâmetro é crítico, pois, conforme já discutido na revisão bibliográfica (cap.2.3) a presença de fase amorfa no depósito só é obtida com valores altos de G/M, uma vez que somente nessas condições as gotículas sendo de menor tamanho, solidificam sob maiores taxas de resfriamento durante o voo assim como a deposição sendo com alta fração de partículas já totalmente solidificadas e amorfas, a temperatura máxima de aquecimento do depósito durante a sua formação pode ser mantido abaixo da temperatura de cristalização (T_x) garantindo assim a

manutenção da estrutura amorfa das partículas totalmente sólidas que atingem o depósito.



Figura 4.6 Câmara do equipamento de conformação por spray, com “tundish” posicionado na parte de cima da câmara sendo aquecido antes do processamento e substratos posicionados no interior da câmara.

Foram realizados três experimentos de conformação por spray (CS) no presente trabalho, para o primeiro, denominada de CS1 foram feitas algumas alterações no sistema de CS do Laboratório de Fundição do DEMa/UFSCar com o objetivo de aumentar a fração de partículas sólidas na deposição. Conforme indicado pelos estudos realizados anteriormente, as providências tomadas foram de aumentar a distância axial (distância entre o bocal de atomização e o substrato) e fazer uma nova configuração do substrato com o objetivo de coletar amostras na zona com a distância radial máxima. Na máxima distância radial são coletadas partículas da zona periférica do cone de atomização onde as partículas são de menores tamanhos e a fração de partículas já solidificadas que atingem o substrato é maior. A distância do bocal de atomização ao substrato foi aumentada de 350mm para 500mm (figura 4.7) e o novo substrato, de aço (figura 4.8) foi construído com uma geometria de 5 discos de 80mm de diâmetro, cada um com uma distância

relativa até o bocal de atomização, sendo 1)500, 2)521, 3)530, 4)540 e 5)556mm.

A distância radial, ou seja, o deslocamento entre o bocal atomizador e o substrato central foi de 6 cm, com o objetivo de se obter depósitos não gaussianos e visando à redução de formação de “overspray” e de não-aderência de partículas à superfície de deposição.

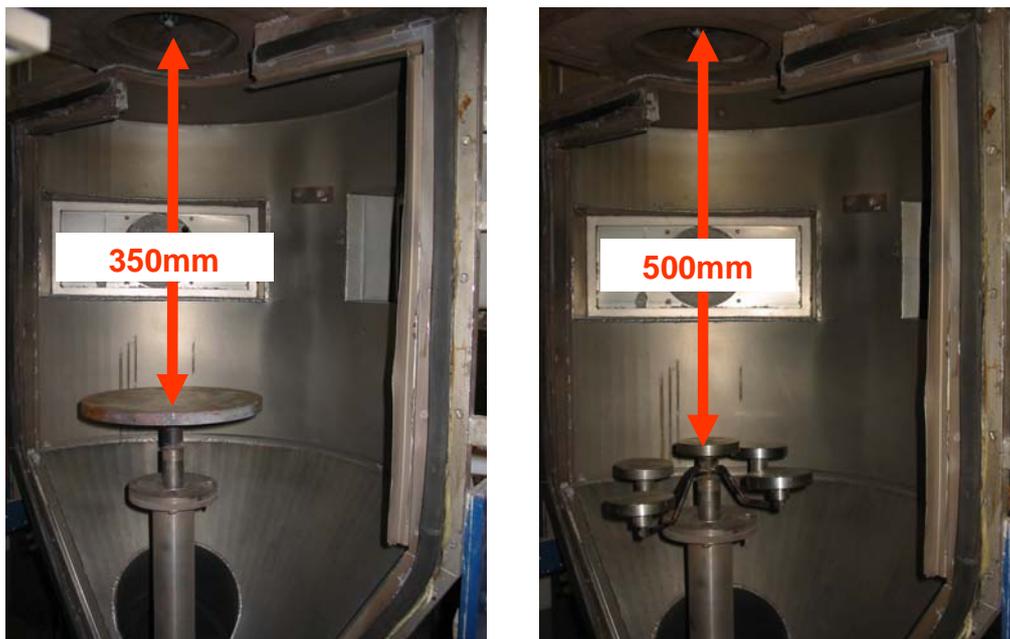


Figura 4.7 Fotos mostrando a alteração de 350mm para 500mm na distância do bocal de atomização ao substrato.

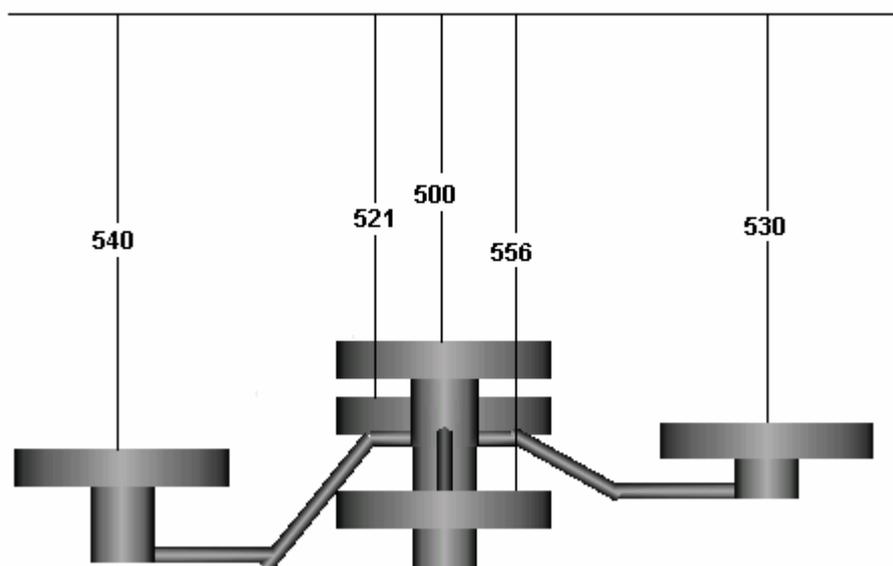


Figura 4.8 Desenho esquemático do substrato com cinco discos de 80mm de diâmetro cada um e as respectivas alturas em relação ao bocal de atomização.

A liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ foi fundida por aquecimento indutivo em cadinho de alumina disposto em um forno de fabricação Inductotherm, modelo VIP Power-Trach, com uma fonte de energia de 50 kVA de potência e frequência de 3,2 kHz, alojado ao lado da câmara de atomização do equipamento de Conformação por Spray. Os elementos de liga foram colocados em uma ordem de acordo com a densidade e temperatura liquidus de cada elemento, para facilitar a homogeneidade da liga, sendo que os mais leves foram dispostos na parte inferior.

Após a fusão da liga, retirou-se a escória e monitorou-se a temperatura do banho antes do vazamento através de um pirômetro, que permite a leitura numa faixa de temperatura de 200-1800°C. A temperatura de fusão da liga foi fixada em 1180°C e foi superaquecida a 1700°C, no momento em que foi vazada para o cadinho de grafite (“tundish”) disposto no topo da câmara, e, por último, vazada através do bocal atomizador. A alta temperatura de vazamento da liga se deve ao fato de evitar o entupimento do bocal de atomização devido à alta viscosidade dessas ligas, como sempre foi observado e contando com a experiência de vários processos que já realizados pelo grupo de trabalho. Esse aumento do superaquecimento deveria ser evitado, porém para não perder o

processamento e avaliar as perspectivas de utilização desse processo para essa liga com outras condições, com parâmetros melhor avaliados, esse processamento assim foi realizado. Antes do vazamento, o “tundish” foi pré-aquecido próximo a 1500°C por meio de uma chama de gás butano para evitar queda de temperatura no metal líquido a ser atomizado.

Os parâmetros utilizados para o processamento CS1 da liga Fe₆₆B₃₀Nb₄ encontram-se na tabela 4.1. O suprimento de gás para a atomização e o seu controle foram feitos por um equipamento pneumático abastecido por quatro cilindros de alta pressão, que possui uma válvula redutora de pressão de entrada de 20 MPa para 1,0 MPa (pressão máxima de projeto suportada pelo equipamento).

Tabela 4.1 Parâmetros utilizados durante o processamento CS1 da liga Fe₆₆B₃₀Nb₄.

Parâmetros do Processo	Fe ₆₆ B ₃₀ Nb ₄
Taxa de Fluxo de Gás - N₂ (m³/min)	3,84
Taxa de Fluxo de Metal (kg/min)	8
Razão Gás Metal - G/M (m³/Kg)	0,48
Distância de Vôo (mm)	500
Carga Atomizada (kg)	2,0
Temperatura de Vazamento (°C)	1700

Foi considerada importante a caracterização do pó “overspray” para avaliar a possibilidade de obtenção de depósito da ordem de mm com presença de fase amorfa.

Para o segundo processamento, denominado de CS2 foram ajustados também alguns parâmetros com o objetivo de aumentar a fração de partículas sólidas na deposição. Os parâmetros que foram melhores ajustados considerando os resultados obtidos no primeiro processamento são:

1. Temperatura de vazamento, ou seja, foi diminuído o superaquecimento da liga visando a obtenção de maior fração de partículas já solidificadas na periferia do depósito. A dificuldade foi conseguir controlar a temperatura de superaquecimento a um valor mínimo na qual o metal fundido apresentasse uma viscosidade suficientemente baixa que não acarretasse no entupimento do bocal de atomização, pois este é um problema comum nas ligas amorfizáveis.
2. A maior viscosidade devido a um menor superaquecimento leva a uma diminuição da taxa de fluxo de metal e conseqüentemente a razão gás/metál é aumentada.
3. Lançar grande fluxo de argônio sobre o banho metálico para tentar minimizar possíveis oxidações dos elementos.

Os outros parâmetros, como configuração do substrato e distancia de vôo foram mantidas neste segundo processamento. Os parâmetros utilizados na CS2 para a liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ encontram-se na tabela 4.2. O suprimento de gás para a atomização e o seu controle foram feitos por um equipamento pneumático abastecido por quatro cilindros de alta pressão, que possui uma válvula redutora de pressão de entrada de 20 MPa para 1,0 MPa (pressão máxima de projeto suportada pelo equipamento).

Tabela 4.2 Parâmetros utilizados durante o processamento CS2 da liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$.

Parâmetros do Processo (CS2)	$Fe_{66}B_{30}Nb_4$
Taxa de Fluxo de Gás - N_2 (m^3/min)	3,84
Taxa de Fluxo de Metal (kg/min)	6,4
Razão Gás Metal - G/M (m^3/Kg)	0,60
Distância de Vôo (mm)	500
Carga Atomizada (kg)	1,6
Temperatura de Vazamento ($^{\circ}C$)	1500

O terceiro processamento em conformação por spray, CS3, foi realizado com alterações nos parâmetros tiradas das análises dos resultados alcançados na CS1 e CS2. O objetivo das alterações, assim como nas alterações anteriores da CS2, foi o de se atingir um maior valor da razão gás/metálico, diminuindo a temperatura de vazamento, o que aumenta a viscosidade e, portanto diminui o fluxo de metal líquido por intervalo de tempo e, além disso, aumentar a distância de vôo para que as partículas tenham mais tempo para atingirem o substrato já solidificadas.

A distância do bocal de atomização ao substrato foi aumentada de 350mm (CS1) para 500mm (CS2) e neste novo processamento para 700mm (CS3), como mostra a Figura 4.9, mantendo a mesma geometria dos substratos.

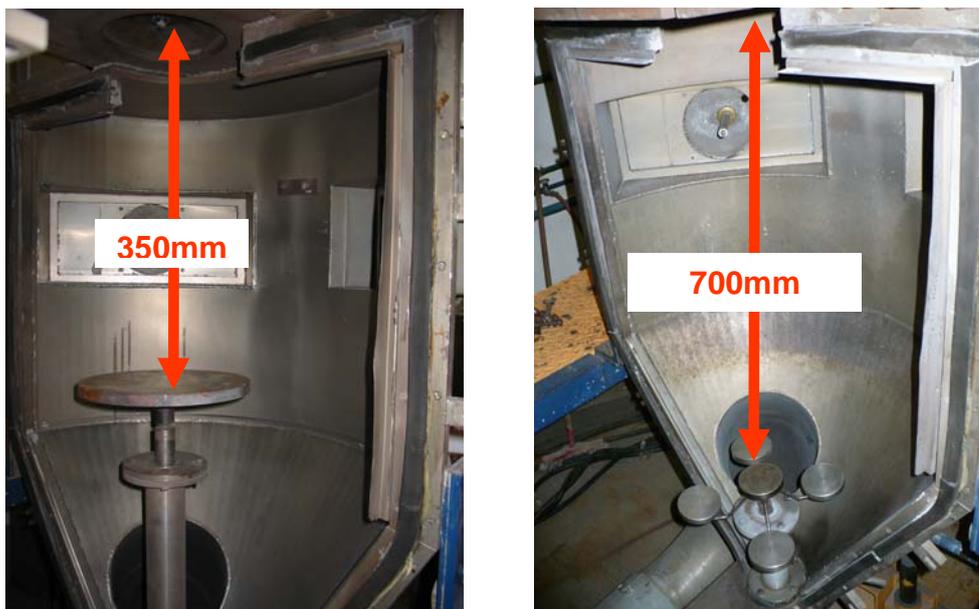


Figura 4.9 Fotos mostrando a alteração de 350mm para 700mm na distância do bocal de atomização ao substrato.

Os parâmetros utilizados na CS3 para a liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ encontram-se na tabela 4.3. O suprimento de gás para a atomização e o seu controle foram feitos por um equipamento pneumático abastecido por quatro cilindros de alta pressão, que possui uma válvula redutora de pressão de entrada de 20 MPa para 1,0 MPa (pressão máxima de projeto suportada pelo equipamento).

Tabela 4.3 Parâmetros utilizados durante o processamento CS3 da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$.

Parâmetros do Processo (CS2)	$\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$
Taxa de Fluxo de Gás - N_2 (m^3/min)	3,84
Taxa de Fluxo de Metal (kg/min)	5,4
Razão Gás Metal - G/M (m^3/Kg)	0,71
Distância de Vôo (mm)	700
Carga Atomizada (kg)	1,8
Temperatura de Vazamento ($^\circ\text{C}$)	1450

4.2.6 Separação Granulométrica dos Pós

Os pós “overspray” foram peneirados por meio de peneiramento ultra-sônico e classificados em diferentes faixas granulométricas nos seguintes tamanhos: >300, 300-180, 180-106, 106-75, 75-45, 45-20, 20-5 μm . O equipamento utilizado para o peneiramento foi o ATM Sonic Sifter. Nesse equipamento, a separação das partículas é feita por peneiramento com vibração ultra-sônica. O tempo de peneiramento foi de 10h. O objetivo da separação granulométrica foi possibilitar a análise do efeito do tamanho de partícula na taxa de resfriamento do pó, uma vez que é sabido que partículas de tamanhos menores são submetidas a taxas de resfriamento superiores àquelas das de tamanhos maiores.

4.2.7 Caracterização Microestrutural dos Depósitos

A primeira etapa no processo de caracterização microestrutural foi a preparação metalográfica. O corte das amostras dos depósitos foi feito por eletro-erosão a frio, um processo indicado na usinagem de formas complexas em materiais condutores elétricos, especialmente aqueles de alta dureza, e de dimensões diminutas, difíceis de serem usinados por processos tradicionais de

usinagem.. O embutimento a frio foi feito com uma resina polimérica, devido à necessidade de manter-se o histórico térmico das amostras submetidas a condições de fora do equilíbrio durante o processamento de conformação por spray. Para o lixamento, foram utilizadas lixas de 240, 320, 400, 600, 1200 e 1500 mesh. Para o polimento, utilizou-se alumina (Al_2O_3) de granulometria 1 e $0,3\mu\text{m}$.

4.2.8 Análise de Raios-X

A difração por raios-X (DRX) foi feita para os depósitos e pós em algumas faixas de tamanhos, após a separação granulométrica. A análise foi feita em um difratômetro da marca Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) e utilização de um monocromador, que serve para eliminar o efeito da fluorescência do material nos resultados. Alguns ensaios foram realizado em um difratômetro da marca Siemens modelo D5005 com radiação de cobalto, no período em que o difratômetro com tubo de cobre esteve em manutenção. É importante destacar que os valores do ângulo 2θ são menores na radiação de Mo ($\lambda=0,712\text{\AA}$). Os difratogramas foram analisados pela comparação dos ângulos dos picos de difração com a base de dados do “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS), utilizando-se o software EVA versão 7.0. Após a indexação dos picos por meio do software, fez-se também, para aumentar a confiabilidade da análise, uma comparação manual dos difratogramas de raios-X com os dados das fichas cristalográficas das possíveis fases a serem encontradas no material.

4.2.9 Análise Térmica (DSC)

A análise de DSC foi realizada para a confirmação ou não da presença de fase amorfa nas amostras. Alguns parâmetros determinados pelos termogramas de DSC foram a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x) e a temperatura de fusão (T_m). A fração volumétrica da fase amorfa foi determinada quantitativamente pela comparação da energia de cristalização do termograma da amostra com as das

respectivas fitas totalmente amorfas de mesma composição. As análises de DSC foram realizadas no equipamento DSC 404 da Netzsch, utilizando-se cadinho de alumina (Al_2O_3), atmosfera de argônio ultra puro com aquecimento a uma taxa de $40^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1350°C .

4.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) apresenta excelente profundidade de foco, permitindo a análise de superfícies regulares e irregulares, bem como superfícies de fratura. O seu princípio é baseado nas possíveis interações que ocorrem entre o elétron e a matéria durante a incidência de um feixe de elétrons. Cada um desses eventos produz informação sobre a amostra. A detecção dos raios-X gerados pela amostra no microscópio é utilizada para identificar e quantificar os elementos presentes. Para esse caso, utilizou-se um microscópio Philips XL 30 FEG, equipado com microanálise por dispersão de raios-X, com detetor *Oxford Link tentafet x-ray*.

4.2.11 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a preparação das amostras foi utilizado um polidor iônico Bal-Tec RES 010. Amostras foram lixadas até se atingir uma espessura de $50\ \mu\text{m}$. Posteriormente são cortados discos com 3mm de diâmetro e levados ao afinador iônico, até se obter uma amostra com área fina o suficiente para que o feixe de elétrons do microscópio eletrônico de transmissão atravesse a amostra.

O estado estrutural das amostras retiradas do depósito obtido do processo de conformação por spray foi investigado utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão CM120 Philips. A voltagem de aceleração utilizada na operação do equipamento foi de 120kV . O porta-amostra utilizado foi do tipo inclinação biaxial (“double-tilt holders”).

4.2.12 Microdureza Vickers

A medida de microdureza ou dureza fornece informação sobre a resistência em relação à deformação plástica, ao desgaste, ao corte, ao risco ou à penetração de um material em outro. Medidas de microdureza são consideradas quando se empregam cargas menores que 1kgf, e as impressões são microscópicas. Para realizar as medidas de microdureza, é empregado um penetrador de diamante que é praticamente indeformável.

As medidas de microdureza foram realizadas na temperatura ambiente, com a ajuda de um microscópio óptico usado para a análise microscópica, utilizando-se uma carga de 0,200kgf. Essas medidas foram realizadas em um durômetro Stiefelmayer, equipado com cargas que vão de 0,50 até 10,0kgf. Foram realizadas segundo a norma ASTM E 384-89, porém com tempo de impressão de 20 segundos. A microdureza Vickers (HV) foi determinada utilizando-se a equação:

$$HV = \frac{1.854,4Q}{a^2} = \text{kgf/mm}^2$$

sendo, Q a carga em gramas-força, e “a” o comprimento das diagonais em μm .

4.2.13 Ensaio de Compressão

O ensaio de compressão a frio foi realizado seguindo a norma ASTM, E 9-77, em amostras obtidas de conformação por spray. Esse teste tem por finalidade determinar algumas propriedades do material, tais como: limite de resistência, limite de escoamento, tensão de ruptura, tensão máxima etc. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R, com capacidade de carga de 25000kg. As amostras foram retiradas dos depósitos e preparadas em formato de paralelepípedos, com base quadrada de 4mm e comprimento de 8mm, seguindo a norma. O formato de cilindros também é sugerido nessa norma utilizada, porém, por questões de facilidade, o formato de paralelepípedo foi o escolhido. A aplicação da força de compressão foi realizada ao longo da seção com 8mm. A velocidade de deformação no ensaio foi de 1mm/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Experimentos preliminares

5.1.1 Processamento da liga $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ (%at.)

A figura 5.1 apresenta o termograma da fita processada por “melt-spinning”. No termograma, é observada uma transição de segunda ordem, a temperatura de transição vítrea (T_g) que ocorre em 533°C e a temperatura de cristalização (T_x) em 572°C , resultando em um ΔT_x de 39°C , caracterizando-o como um metal vítreo. A temperatura de transição vítrea reduzida, $T_{rg} = T_g/T_m$, é igual a 0,56. Comparando-se esses valores aos valores da literatura [49] para a mesma composição da liga ($T_g = 547^\circ\text{C}$, $T_x = 597^\circ\text{C}$, $T_{rg} = 0,59$ e $\Delta T_x = 50^\circ\text{C}$), observa-se uma diferença de 14°C em T_g e 25°C em T_x , o que leva a uma diferença no valor de ΔT_x de 11°C e um valor de T_{rg} 5% menor. Essa diferença no comportamento térmico na cristalização pode indicar composições químicas diferentes, muito embora diferenças em análises térmicas sejam comuns devido à diferença na quantidade de amostras, à aferição dos equipamentos e, mesmo, as taxas de aquecimento nas análises.

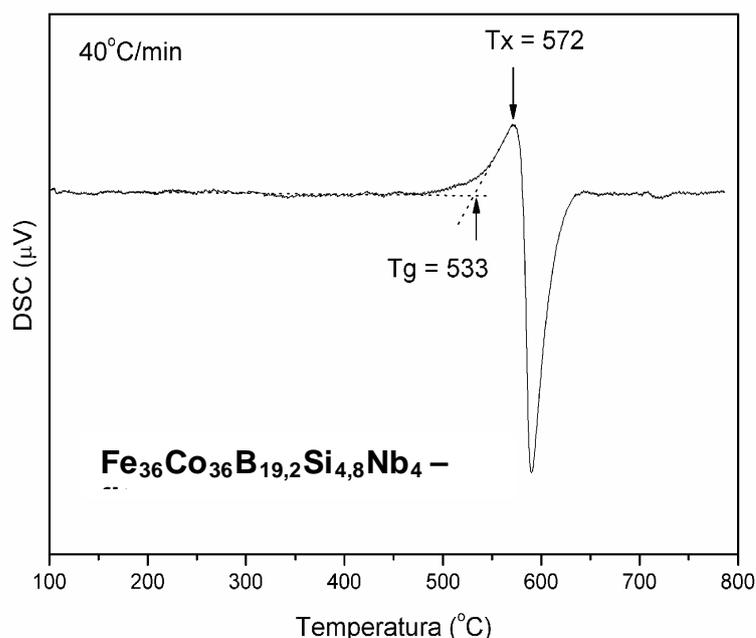


Figura 5.1 Termograma da fita da liga $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ processada no equipamento de “melt-spinning”.

O difratograma apresentado na figura 5.2 confirma que a fita processada está realmente amorfa, apresentando um “halo” característico de materiais amorfos e a ausência de picos de fases cristalinas.

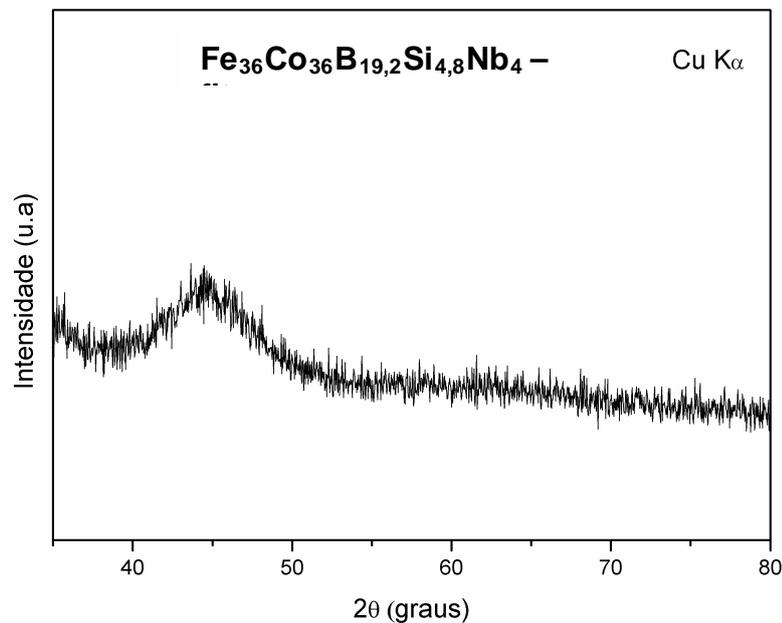


Figura 5.2 Difratograma da fita da liga Fe₃₆Co₃₆B_{19,2}Si_{4,8}Nb₄ processada no equipamento de “melt-spinning”.

A figura 5.3 apresenta os termogramas das regiões com 2, 4, 6 e 8 mm de diâmetro da amostra escalonada concêntrica. Observa-se claramente que as amostras com 4, 6 e 8 mm não apresentaram nenhum pico exotérmico característico de cristalização, indicando ausência de fase amorfa. O termograma da região com 2 mm de diâmetro apresenta uma série de inflexões na curva, que podem ser atribuídas à mudança de fases cristalinas metaestáveis, presentes nessa amostra coquilhada, dificultando a interpretação. É possível que ocorra uma reação exotérmica envolvendo pequena quantidade de energia, cuja temperatura de início, T_x é em torno de 567°C. Essa medida da região 2 não foi repetida por falta de material suficiente para a realização de todos os outros ensaios previstos. Considerando-se que os termogramas da figura 5.3 foram obtidos à taxa de aquecimento de 20K/min e o da fita (figura 5.2) a 40K/min, a temperatura T_x acima é similar ao primeiro

estágio de cristalização da fita (em torno de 572 °C), o que indica haver, na região com 2mm, fase amorfa em pequena quantidade.

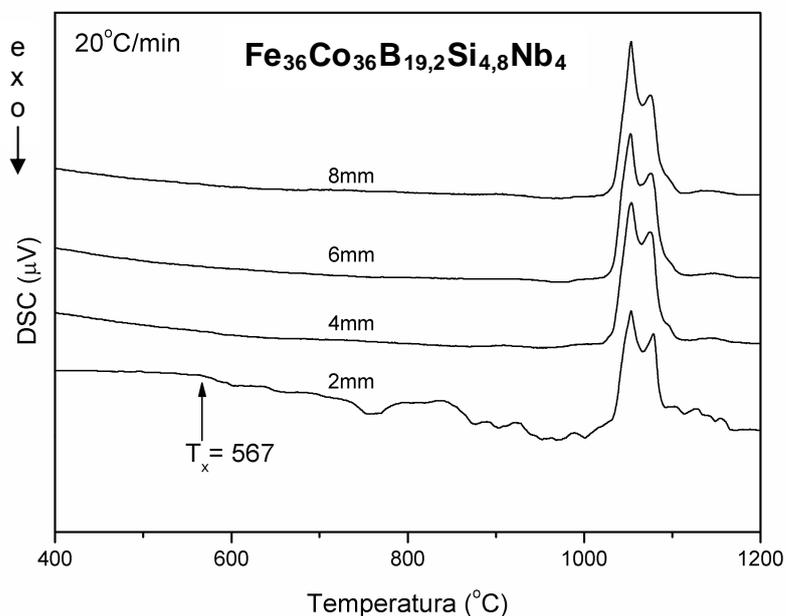


Figura 5.3 Termogramas de amostras das regiões com 2, 4, 6 e 8 mm de diâmetro da amostra coquilhada.

A figura 5.4 apresenta os difratogramas das amostras das regiões com 2, 4, 6 e 8 mm de diâmetro, que indicam difrações características de fases cristalinas. O que pode ser observado é uma diminuição na intensidade da difração característica de fases cristalinas à medida que se tem uma diminuição da espessura da amostra e conseqüentemente, um aumento na taxa de resfriamento.

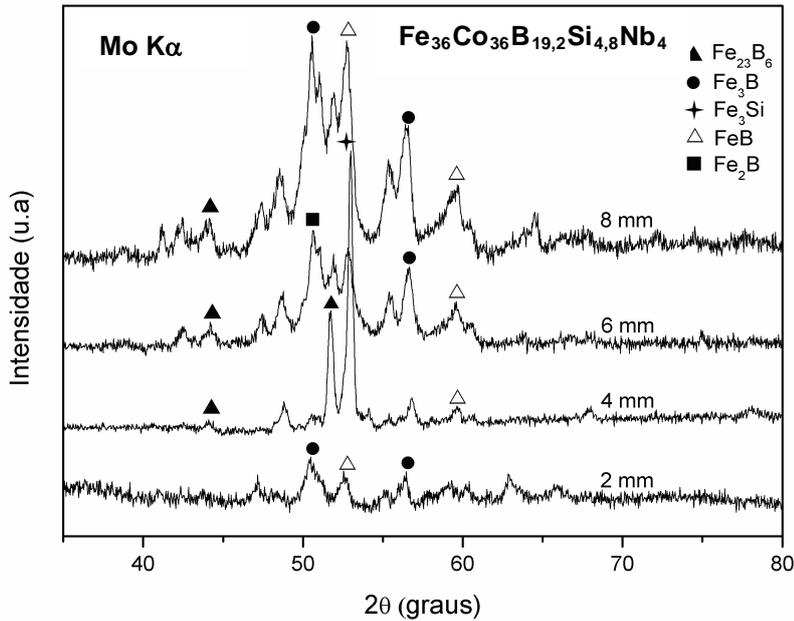


Figura 5.4 Difratoograma de amostras das regiões com 2, 4, 6 e 8 mm de diâmetro da amostra coquilhada.

A figura 5.5 mostra micrografias obtidas por MEV das regiões com 2, 4, 6 e 8 mm de diâmetro. A figura 5.6a mostra a microestrutura em modo de elétrons retro-espalhado (BSE) da amostra com 2 mm de diâmetro; a microestrutura é bastante homogênea, sem praticamente contrastes composicionais, indicando ser ela extremamente refinada. A figura 5.5a revela também a presença de porosidade. Nas regiões com maiores diâmetros, portanto solidificadas sob taxas de resfriamentos inferiores (figura 5.5b, figura 5.5c e figura 5.5d), pode-se observar uma microestrutura mais grosseira; gerada por elétrons secundários (SE), a estrutura dendrítica tende a ser mais grosseira à medida que o diâmetro da amostra aumenta, conforme esperado, pois se tem a redução da taxa de resfriamento.

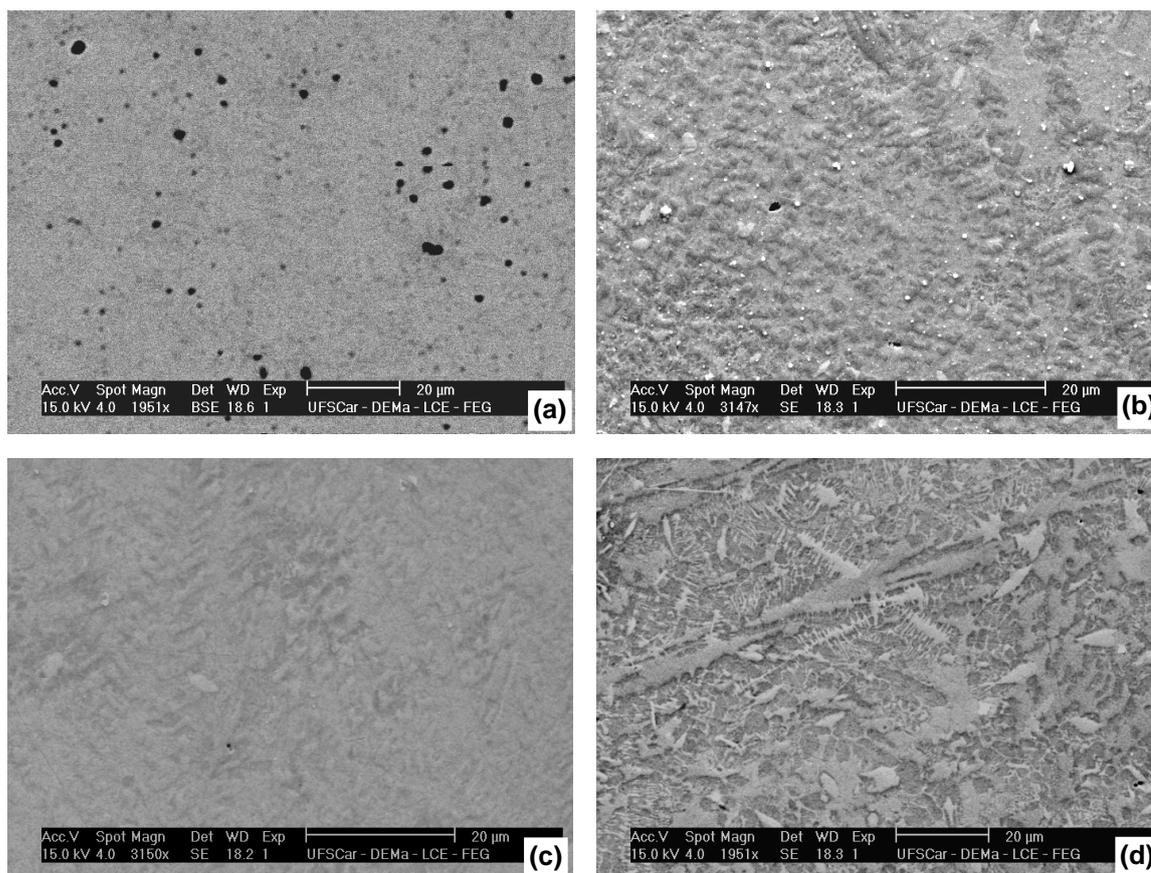


Figura 5.5 Microestrutura das amostras das regiões com 2, 4, 6 e 8 mm de diâmetro da amostra coquilhada: a) região com 2 mm (BSE), b) região com 4 mm (SE), c) região com 6 mm (SE) e d) região com 8 mm de espessura (SE).

Uma análise da composição da fita foi realizada através de MEV equipado com microanálise por dispersão, EDS (Link ISIS). O resultado foi $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{43}\text{Si}_7\text{Nb}_5$. Nesse caso, o valor da quantidade de B não é quantificado, pois essa microanálise não detecta o B, devido a que a janela do detector não permite a detecção por ser um elemento muito leve e a quantidade desse elemento ser muito pequena. Essa dificuldade em se quantificar elementos leves e em pequenas quantidades também se deve ao fato de a atmosfera residual de carbono presente na câmara ser maior que a quantidade de B existente e acaba mascarando a análise quantitativa.

Se o teor de B de 19,2% da composição nominal não for considerado, tem-se que a composição da liga normalizada desse trabalho seria de $\text{Fe}_{44,5}\text{Co}_{44,5}\text{Si}_6\text{Nb}_5$. Essa composição indica que a composição da liga elaborada não é exatamente a especificada, sendo que as principais diferenças

de composição ocorrem para os elementos Co e Si. Assim sendo, seria diferente daquela reportada por Inoue A. [57] como formadora de amostra cilíndrica com 5 mm de diâmetro. Esse fato é corroborado pelas análises térmicas já discutidas, e viria então explicar o não sucesso na preparação de amostra de grande volume com estrutura amorfa no presente estudo.

5.2 Fita da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ (%at.) obtida por processamento em melt-spinning

A figura 5.6 mostra uma foto da fita obtida em processo de melt-spinning. A largura média da fita é de 1,8mm e a espessura média, de 30 μm .



Figura 5.6 Foto da fita da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ obtida com espessura média de 30 μm e largura média de 1,8mm.

A figura 5.7 apresenta o difratograma da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ processada. O que pode ser observado é a ausência de picos característicos de fases cristalinas, apresentando somente um “halo” característico de material amorfo.

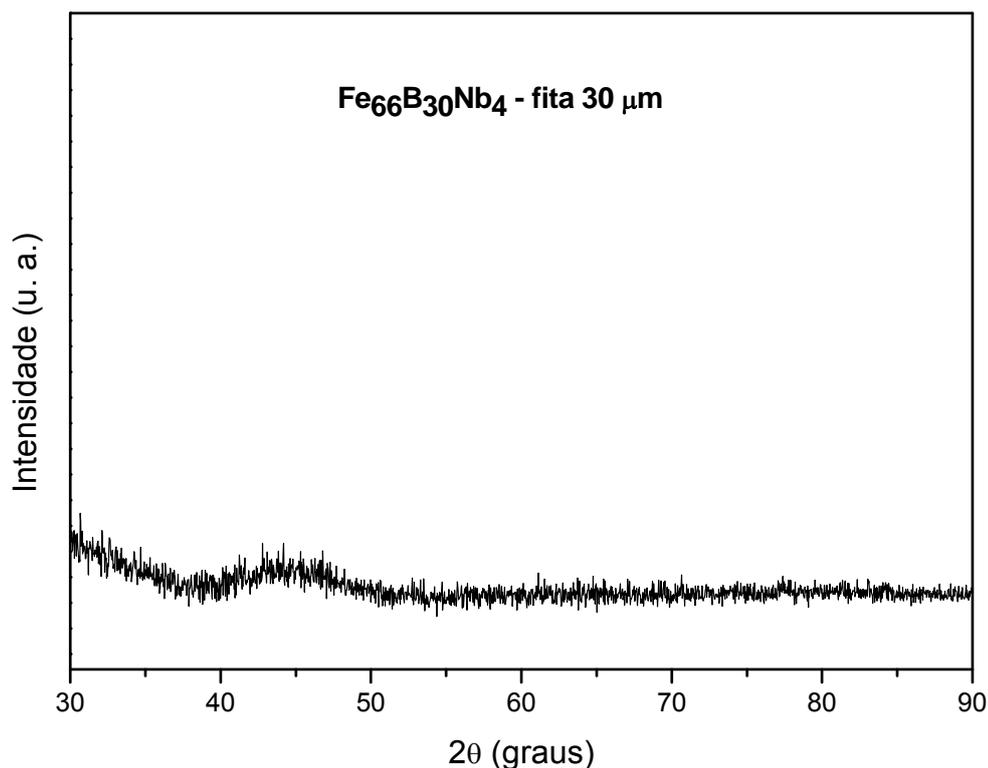


Figura 5.7 Difratoograma da fita da liga Fe₆₆B₃₀Nb₄ processada em melt-spinning.

A figura 5.8 apresenta o termograma da fita da liga Fe₆₆B₃₀Nb₄ onde é observada uma transição de segunda ordem, temperatura de transição vítrea (T_g) que ocorre em 602°C e a temperatura de cristalização (T_x) em 631°C, resultando em um ΔT_x de 29°C, caracterizando-o como um metal vítreo. A temperatura de transição vítrea reduzida, $T_{rg} = T_g/T_m$, calculada com esses valores é igual a 0,52. Comparando-se esses resultados aos valores da literatura [57] para a mesma composição da liga ($T_g = 572^\circ\text{C}$, $T_x = 603^\circ\text{C}$, $T_{rg} = 0,58$ e $\Delta T_x = 31^\circ\text{C}$), observa-se uma diferença de 30°C em T_g e 28°C em T_x , o que leva a uma diferença no valor de ΔT_x de 2°C e um valor de T_{rg} 0,064% menor. Parâmetros experimentais e diferenças de configuração de equipamento de análise térmica além de pequenas diferenças na composição química, mesmo que em porcentagens muito pequenas, podem levar a essa diferença no comportamento térmico na cristalização. Considerando-se os cuidados tomados e seguindo os procedimentos indicados pelos experimentos

preliminares realizados e, também, considerando-se o fato de o valor de ΔT_x do presente trabalho e o reportado pela literatura serem similares, com deslocamento para temperaturas maiores tanto de T_g como de T_x , os resultados indicam acerto na composição química e no processamento utilizado.

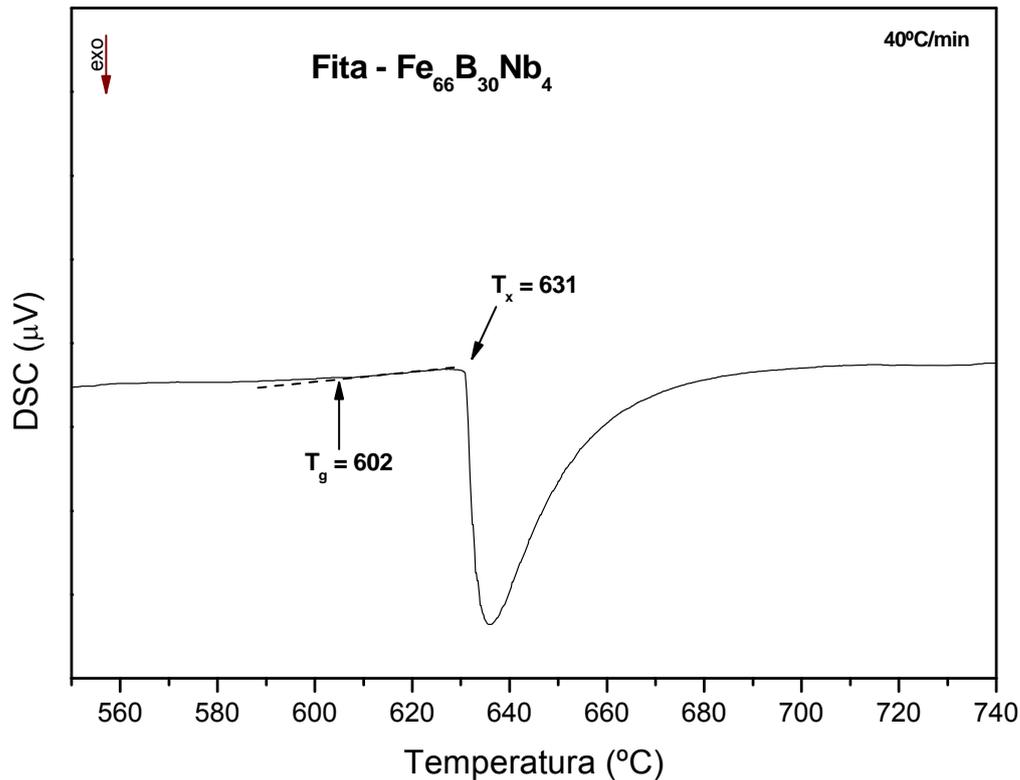


Figura 5.8 Termogramas da fita da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ processada em melt-spinning.

Os resultados da aplicação dos critérios topológico e termodinâmico para a seleção de ligas com alta TFA do sistema Fe-B-Nb são mostrados no **apêndice A**.

Para a próxima etapa de processamento, a liga de composição $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ (%at.) foi submetida ao processamento de conformação por spray, objetivo principal deste trabalho.

5.3 Conformação por Spray da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ (%at.) – Obtenção do Depósito

A obtenção de fita completamente amorfa apenas com a liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ (%at.) e a comprovação na literatura mostrando de que foi obtido 1,5mm de espessura amorfa [52], definem esta liga seria como uma interessante candidata ao processamento por conformação por spray.

5.3.1 Conformação por Spray 1 (CS1)

A figura 5.9a e a figura 5.9b mostram a morfologia superficial das partículas na faixa de 20-45 μm , e a morfologia esférica das partículas. Na figura 5.9c e figura 5.9d observam-se partículas esféricas com superfície lisa (homogênea), o que revela a presença de fase amorfa e partículas - geralmente as de maior tamanho - com morfologia ainda esférica, mas com diferenças na superfície - superfície rugosa -, o que indica a formação de fases cristalinas (microestrutura heterogênea).

A figura 5.10 apresenta os termogramas do pó "overspray" nas faixas granulométricas de 20-45 μm e 45-70 μm e mostra que o pó se encontra parcialmente amorfo, com picos exotérmicos de cristalização, com possível T_g em 564°C e $T_x = 640^\circ\text{C}$ e reações endotérmicas de fases cristalinas. A área dos picos corresponde à energia liberada na reação. À medida que aumenta a faixa granulométrica dos pós, a área total dos picos diminui e conseqüentemente, a fração de fase amorfa do pó.

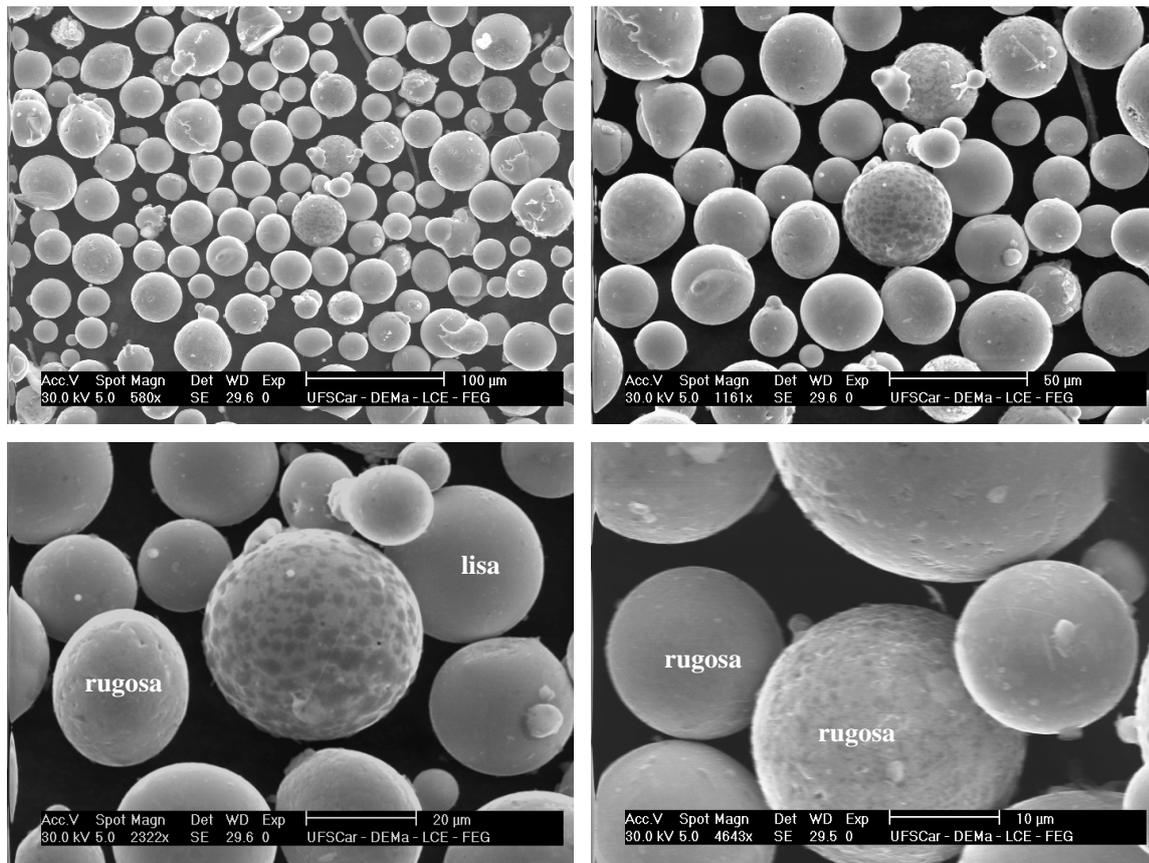


Figura 5.9 Microestruturas de MEV (SE) para observação da superfície do pó “overspray” na faixa granulométrica de 20-45µm.

Apesar de os padrões de difração do pó “overspray” apresentarem as mesmas fases encontradas nos depósitos - fases intermetálicas, Fe_2B e a fase cristalina, $Fe-\alpha$ -, tem-se uma fração de fase amorfa que fica “mascarada” pela presença de picos das fases intermetálicas.

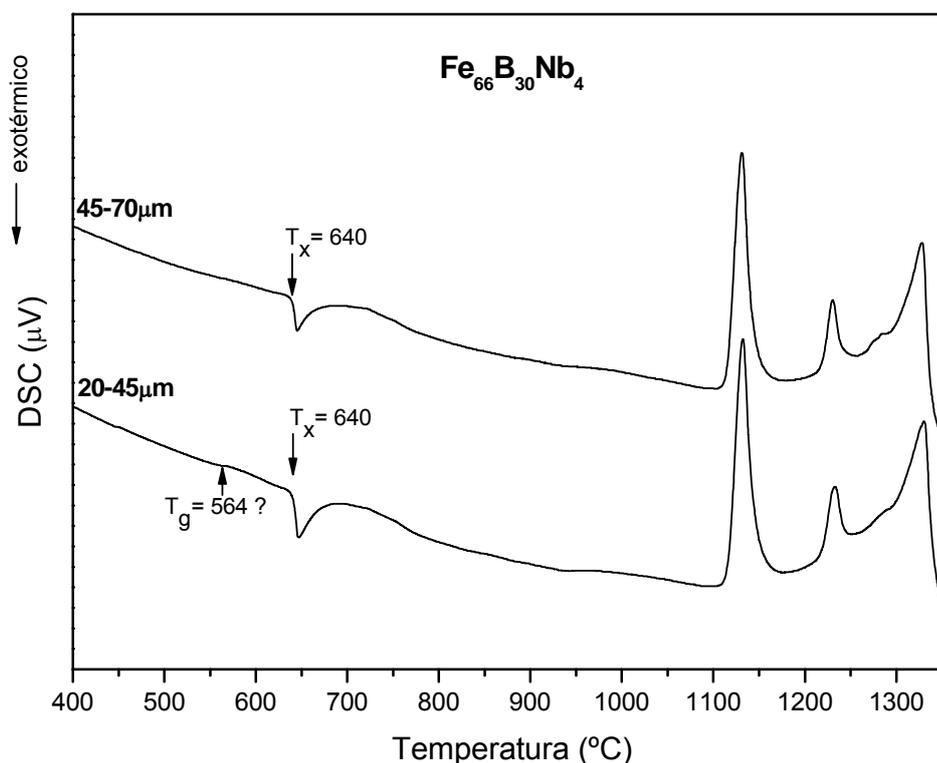


Figura 5.10 Termogramas do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 20-45 e 45-70 μm .

O difratograma dos pós de faixas granulométricas de 20-45 μm e 45-70 μm apresenta picos de fases cristalinas Fe- α aliados ao aparecimento do “halo” em torno do pico principal, figura 5.11. Essa afirmação pode ser feita, pois na análise térmica realizada por meio de calorimetria diferencial de varredura e mostrada a seguir, pode-se confirmar a presença de fase amorfa revelada por um pico exotérmico de cristalização. Em 2θ (graus) próximo a 45° nota-se, pela presença de um pequeno “halo”, característico de fase amorfa remanescente.

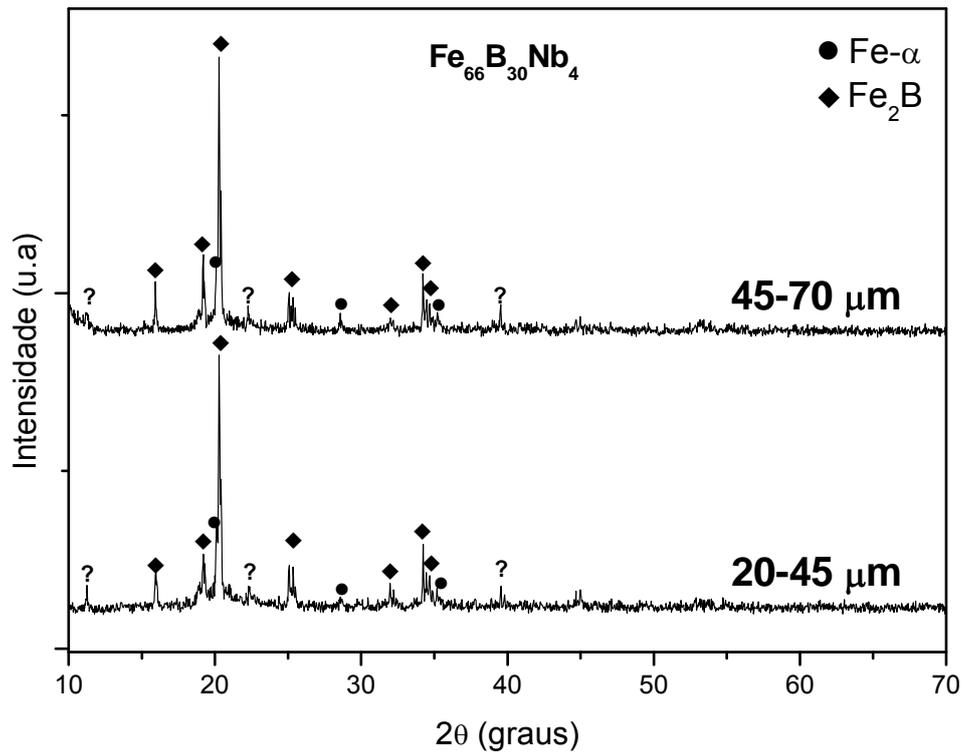


Figura 5.11 Padrões de difração de raios-X do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 20-45 e 45-70 μm .

O depósito obtido é mostrado na figura 5.12. O formato do material depositado, após processamento por conformação por “spray”, deveu-se a que o eixo central entre o bocal atomizador e o substrato receptor foi deslocado em 6 cm.



Figura 5.12 Fotos: (a) sistema de substrato com cinco discos com alturas diferentes em relação ao bocal de atomização para estudo dos parâmetros de processo e (b) depósitos formados por deposição em Conformação por Spray.

A figura 5.13 apresenta os termogramas de DSC dos depósitos. Não foram observados picos relativos a reações exotérmicas característicos de processos de cristalização de fase amorfa. Os termogramas dos depósitos mostram apenas reações endotérmicas, confirmando depósitos totalmente cristalinos.

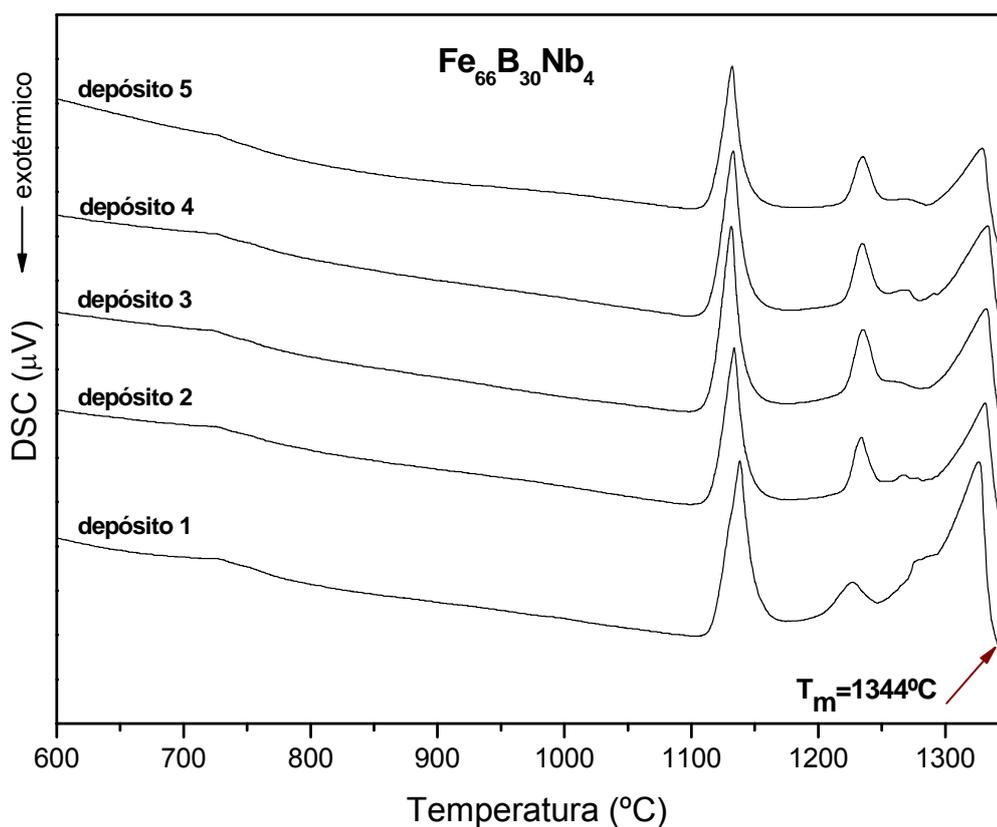


Figura 5.13 Termogramas dos depósitos com diferentes distâncias de voo até os substratos do processo de conformação por spray.

A figura 5.14 mostra os padrões de DRX de amostras dos depósitos 1, 2, 3, 4 e 5. As fases indexadas dos valores do ângulo 2θ , quando comparadas com o banco de dados JCPDS, são: as fases intermetálicas, Fe₂B e Fe₈B, e a fase cristalina Fe- α .

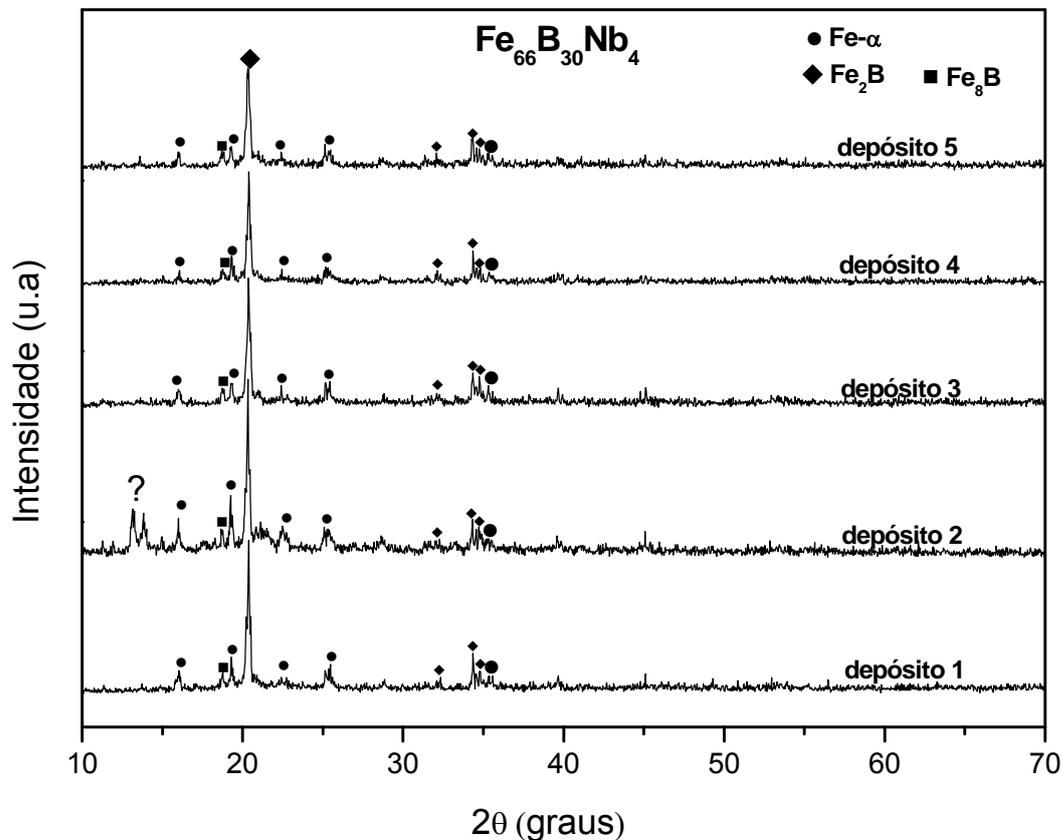


Figura 5.14 Padrões de difração de raios-X dos depósitos com diferentes distâncias de vôo do bocal de atomização até os substratos do processo de conformação por spray.

As micrografias de MEV em sinal de elétrons retro-espalhados (BSE) e elétrons secundários (SE) encontram-se ilustradas a seguir, figura 5.15. A microestrutura não revelou áreas sem contraste, ou seja, homogêneas, denotando que o depósito resultou em uma estrutura cristalina e que não ocorreu a manutenção da fase amorfa. A alta fração de partículas líquidas gera o aprisionamento de gás na microestrutura, que, por sua vez, causa o aumento da porcentagem de poros com morfologia esférica, figura 5.15f. A presença de pequena fração de poros com forma irregular na microestrutura é resultado da deposição de partículas sólidas que compuseram o depósito. As fases mostradas na microestrutura do depósito são: $\text{Fe-}\alpha$, a fase mais clara, que pôde ser determinada através da microanálise de raios-X (EDS). Outras fases presentes, mostradas no difratograma como Fe_2B e Fe_8B , não podem ser

confirmadas pela microanálise (EDS), pois essa não detecta elementos de baixo peso molecular, como B.

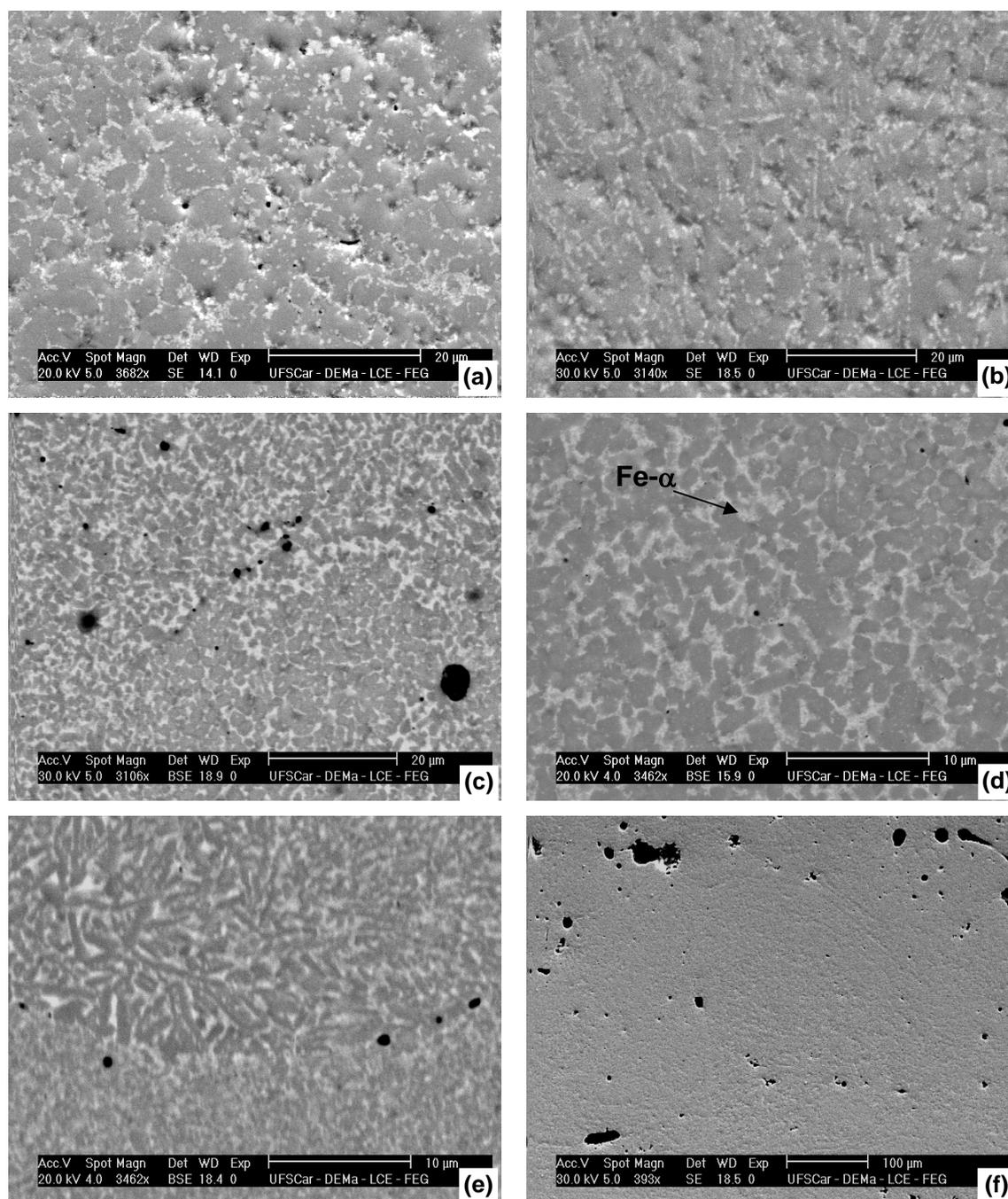


Figura 5.15 Microestruturas de MEV observadas nos depósitos com diferentes distâncias de vôo até os substratos do processo de conformação por spray. (a)500 (SE), (b)521 (SE), (c)530 (BSE), (d)540 (BSE) e (e)556 mm (BSE). É ilustrada também na figura (f) a morfologia dos poros (SE).

A ausência de fase amorfa no depósito mostra que mesmo as partículas do pó que atingiram o depósito com estrutura amorfa foram aquecidas pela

fração de gotas líquidas e pelo aquecimento do depósito que proporcionaram temperatura e tempo suficiente para a cristalização da fase amorfa.

Com relação à conformação por spray (CS1) da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$, considerando que - i) a microestrutura dos depósitos coletadas na região periférica do cone de atomização indicou uma deposição com alta fração de partículas ainda líquidas, diferentemente do esperado e desejado que é uma altíssima fração de partículas já solidificadas; ii) embora seja alta a TFA reportada na literatura para essa liga (amostra cilíndrica com 1,5mm de diâmetro), os pós “overspray” com dimensões na escala micrométrica não se apresentaram totalmente amorfos, o que indica diferença de composição química e/ou presença de heterogeneidades que induziram nucleação heterogênea; iii) foram utilizadas a vazão máxima de gás e a distância máxima entre o bocal de atomização e o substrato que o sistema de conformação por spray do DEMa/UFSCar permitia; e também que a fusão e vazamento do metal são feitos, nesse sistema, ao ar livre (não possui câmara de atmosfera controlada) – são necessários uma vazão máxima de gás muito maior e controle da atmosfera de processamento.

5.3.2 Conformação por Spray 2 (CS2)

A figura 5.16 mostra a superfície dos pós e também a variação de composição química nas partículas, utilizando-se elétrons retro-espalhados (BSE) nas faixas granulométricas de (a) 5-20, (b) 20-45, (c) 45-70, (d) 70-106, (e) 106-180 e (f) > 180 μm . Na figura 5.16a (5-20 μm) e figura 5.16b (20-45 μm) observa-se que as partículas de menores diâmetros geralmente apresentam uma superfície lisa (homogênea), que é relativa à presença de fase amorfa. Com uma diferença no aumento para cada faixa granulométrica, ou seja, faixas maiores são apresentadas com aumentos menores, na figura 5.16c (45-70 μm) e figura 5.16d (70-106 μm) nota-se a diminuição da fração de partículas que apresentam uma superfície mais lisa e homogênea, característica de fase amorfa. Já na figura 5.16e (106-180 μm) e figura 5.16f (>180 μm), observa-se a grande quantidade de partículas menores, que ficam aderidas às partículas

maiores, devido a que maiores razões gás-metal, causam maior turbulência no spray cônico de atomização. Essas partículas menores, ao entrarem em contato durante o voo com partículas maiores, por não estarem totalmente solidificadas, acabam, conseqüentemente aderindo a essas partículas. Mesmo com o peneiramento realizado para separar as faixas granulométricas, essas partículas menores acabam permanecendo unidas às maiores.

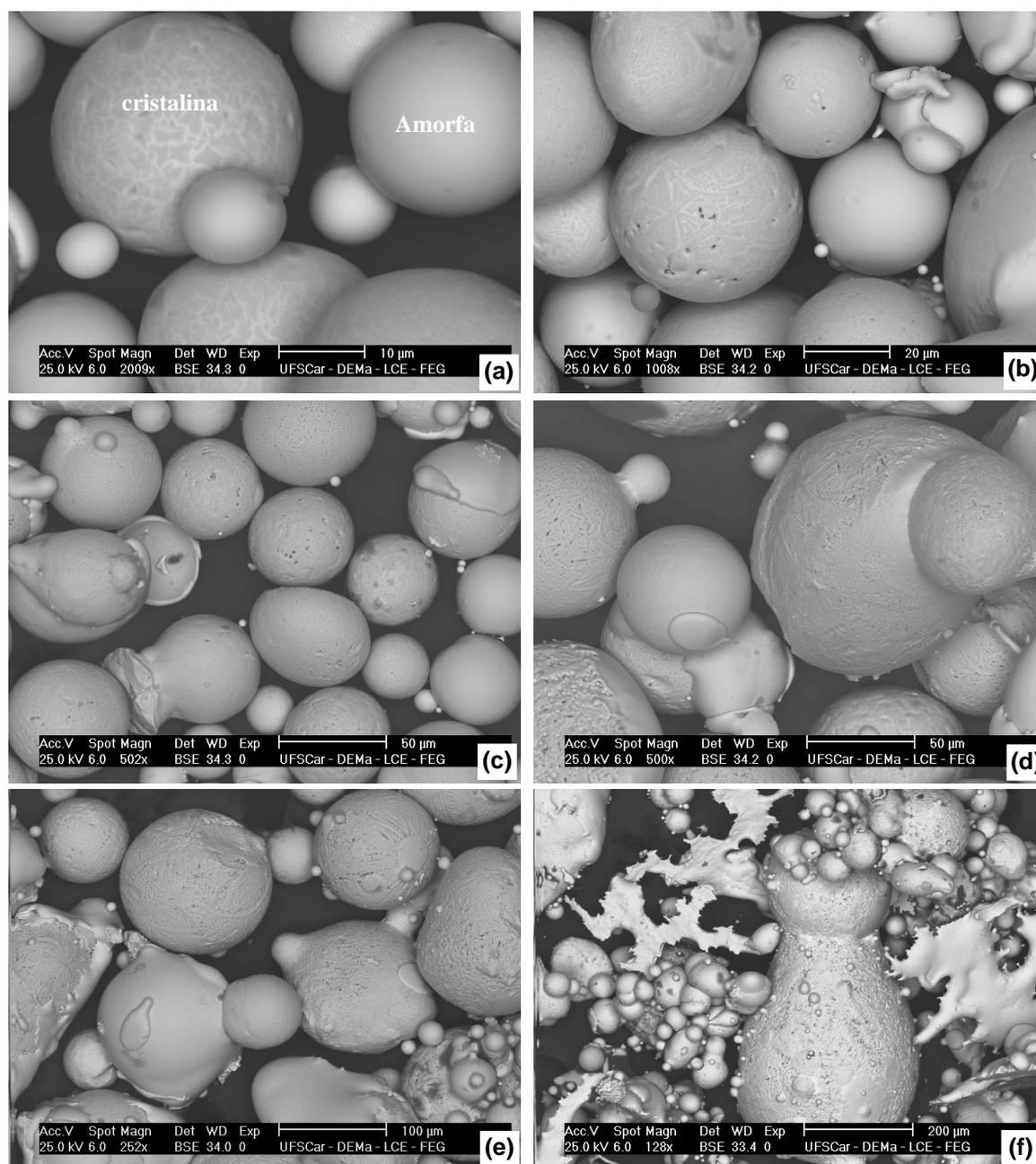


Figura 5.16 Microestruturas de MEV (BSE) observadas na superfície do pó “overspray” nas faixas granulométricas de (a) 5-20, (b) 20-45, (c) 45-70, (d) 70-106, (e) 106-180 e (f) > 180 μm.

A figura 5.17 apresenta a microestrutura das partículas seccionadas da faixa granulométrica de 20-45 μm . Nesta micrografia, observa-se que nem todas as partículas de mesmo tamanho sofrem a mesma taxa de resfriamento e conseqüentemente, não formam a mesma estrutura. Duas partículas do mesmo tamanho se solidificaram de forma diferente; uma se amorizou, sem contrastes químicos, e a outra se formou cristalina, com a presença de contraste químico de duas fases formadas na microestrutura.

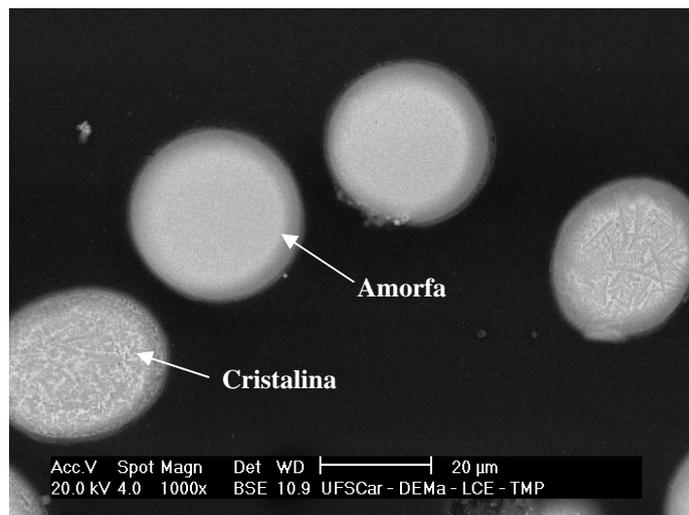


Figura 5.17 Microestruturas de MEV (BSE) mostrando a secção das partículas do pó "overspray" na faixa granulométrica de 20-45 μm .

A figura 5.18 apresenta, assim como no processamento CS1, os padrões de difração do pó "overspray" onde são observados picos correspondentes à fase intermetálica Fe_2B e a fase cristalina $\text{Fe}-\alpha$. A fração de fase amorfa fica "mascarada" pela presença de picos das fases cristalinas.

A ausência de fase amorfa no depósito mostra que, mesmo as partículas do pó que atingiram o depósito com estrutura amorfa foram aquecidas pela fração de gotas líquidas e pelo aquecimento do depósito que proporcionaram temperatura e tempo suficientes para a cristalização da fase amorfa.

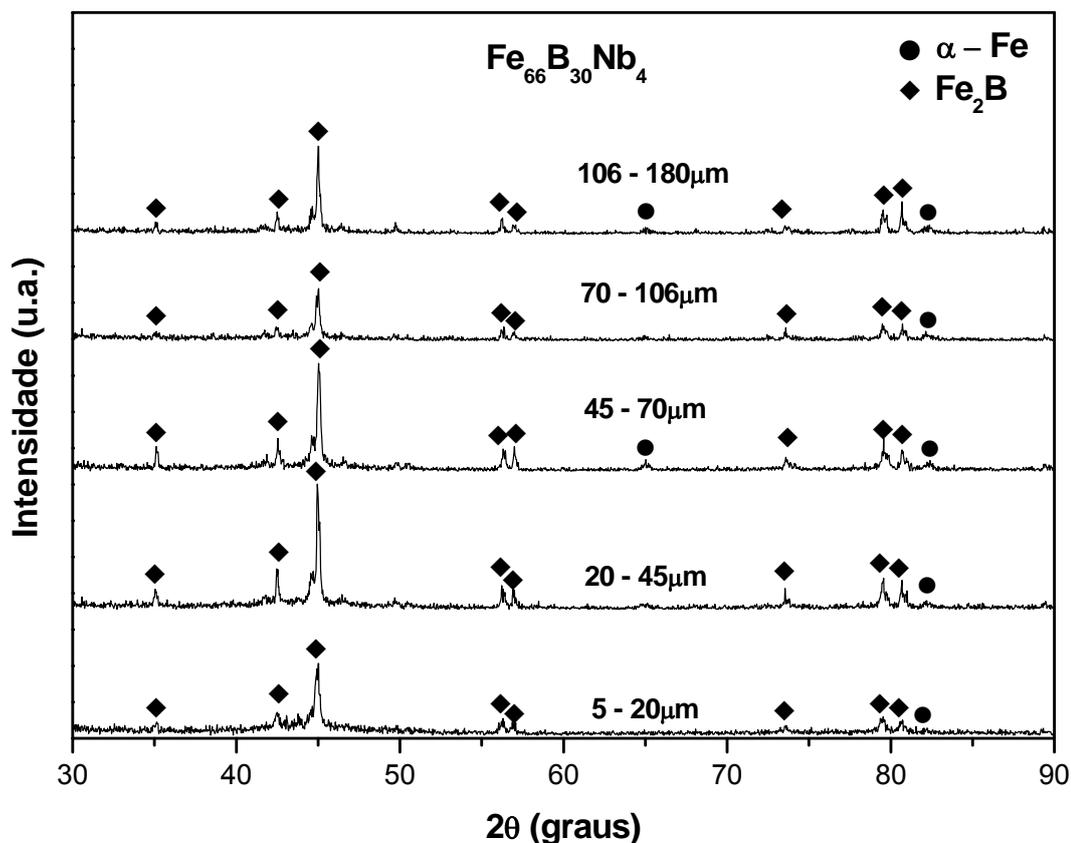


Figura 5.18 Padrões de difração de raios-X do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 5-20, 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm .

A figura 5.19 apresenta os termogramas do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 5-20, 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm e mostra que realmente, com o aumento do tamanho da partícula, a fração de fase amorfa, proporcional à área dos picos exotérmicos de cristalização, diminui. A temperatura de transição vítrea, T_g , não é muito nítida, e sua presença é apenas notada nas faixas de 5-20 μm e 20-45 μm de diâmetro, com $T_g = 605^\circ\text{C}$ e temperatura de cristalização $T_x = 638^\circ\text{C}$.

A tabela 5.1 apresenta os valores de energia envolvidos no processo de cristalização da fase amorfa dos pós. A entalpia (J/g) é proporcional à área do pico da reação, e a porcentagem de fase amorfa em cada faixa granulométrica foi calculada utilizando-se como referência uma fita completamente amorfa, cujo valor de Entalpia é igual a $-0,023337\text{J/g}$. Os resultados são mostrados abaixo.

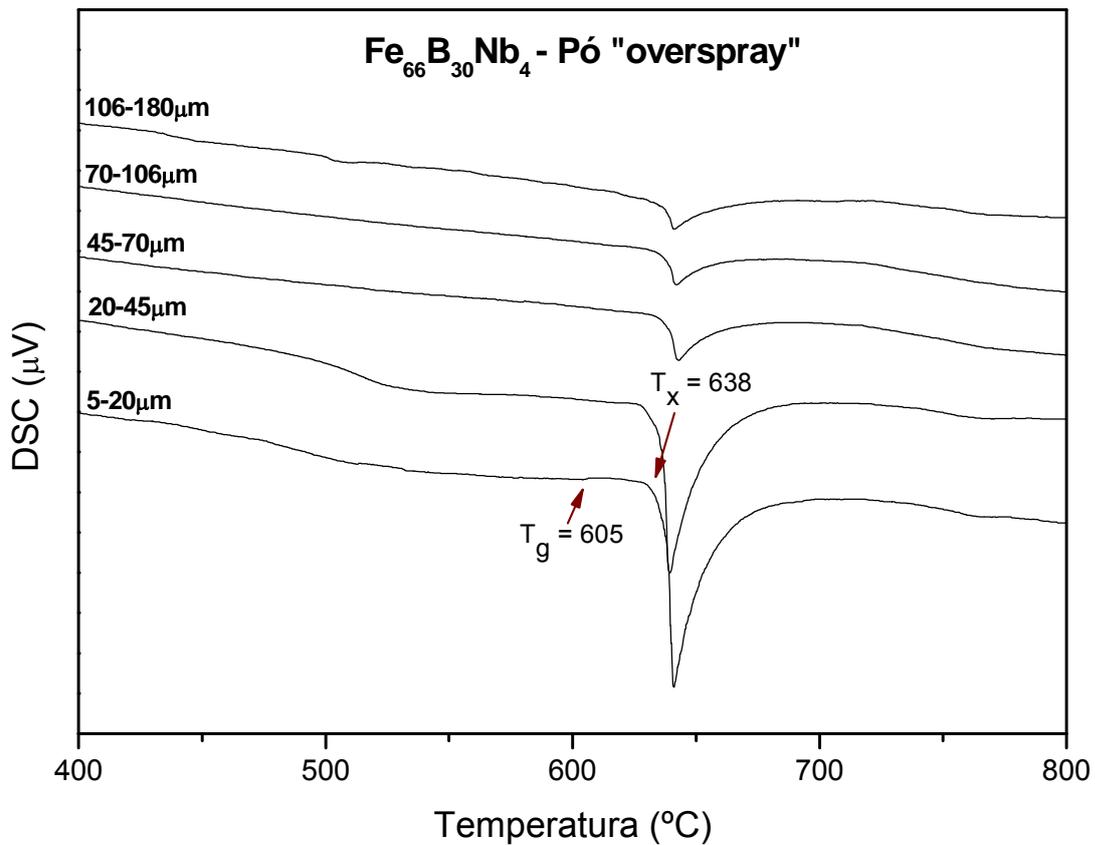


Figura 5.19 Termogramas do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 5-20, 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm .

Tabela 5.1 Valores de Entalpia (J/g) envolvidos no processo de cristalização da fase amorfa dos pós.

Faixa granulométrica (μm)	5-20	20-45	45-70	70-106	106-180
Entalpia (J/g)	-	-	-	-	-
	0,0034375	0,0015715	0,00056156	0,00038138	0,00036943

A maior porcentagem de fase amorfa obtida nos pós “overspray” fica na faixa de 5 a 20 μm de diâmetro, com 34,55%. A tendência é uma diferença de porcentagem cada vez menor à medida que aumenta o tamanho das partículas. A fração de fase amorfa em cada faixa granulométrica é mostrada na figura 5.20.

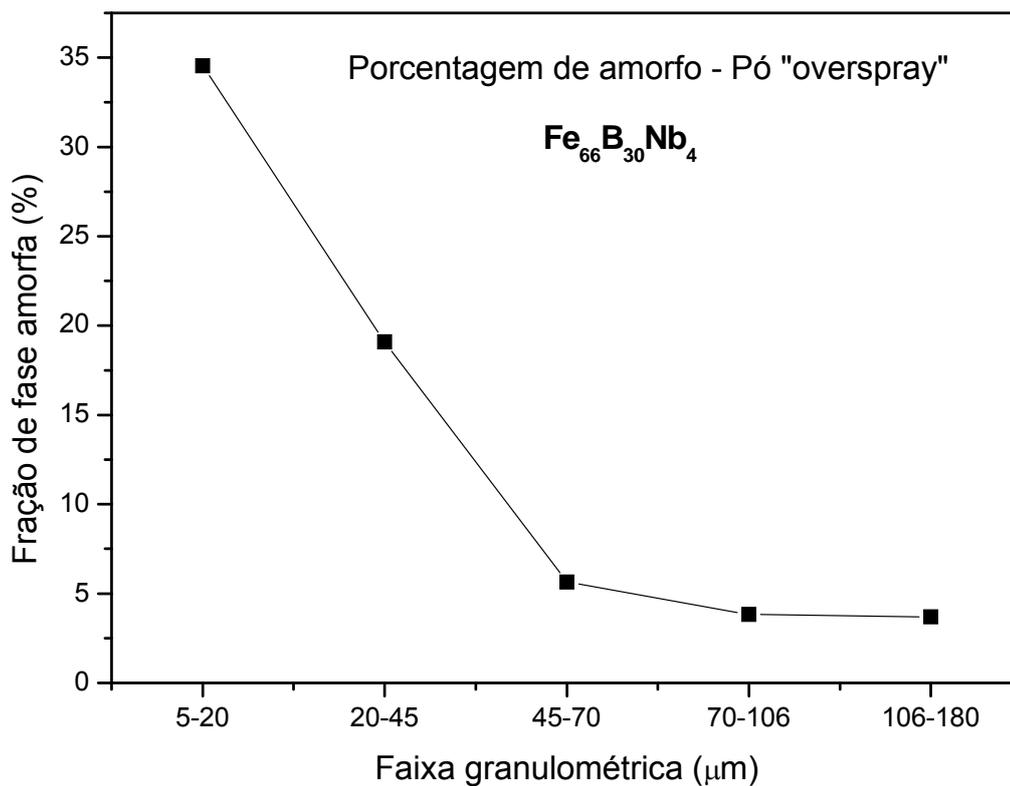


Figura 5.20 Fração de fase amorfa do pó "overspray" nas faixas granulométricas de 5-20, 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm .

O depósito central obtido é mostrado na figura 5.21. Parte dos depósitos periféricos foi arremessada para fora do substrato com a rotação dele e fraturados durante a queda na câmara de atomização. Os ensaios mecânicos foram realizados com amostras retiradas desse depósito.

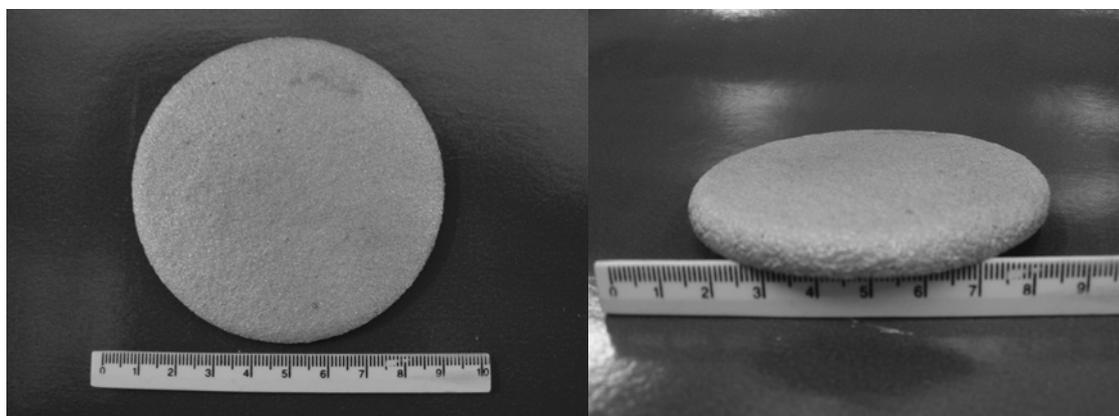


Figura 5.21 Fotos do depósito central formado na deposição por Conformação por Spray.

Os termogramas de DSC dos depósitos são mostrados na figura 5.22. A taxa de aquecimento aplicada foi de 40°C/min. Não foram observados picos relativos a reações exotérmicas, característicos de processos de cristalização de fase amorfa. Os termogramas do depósito mostram apenas reações endotérmicas, confirmando um depósito totalmente cristalino.

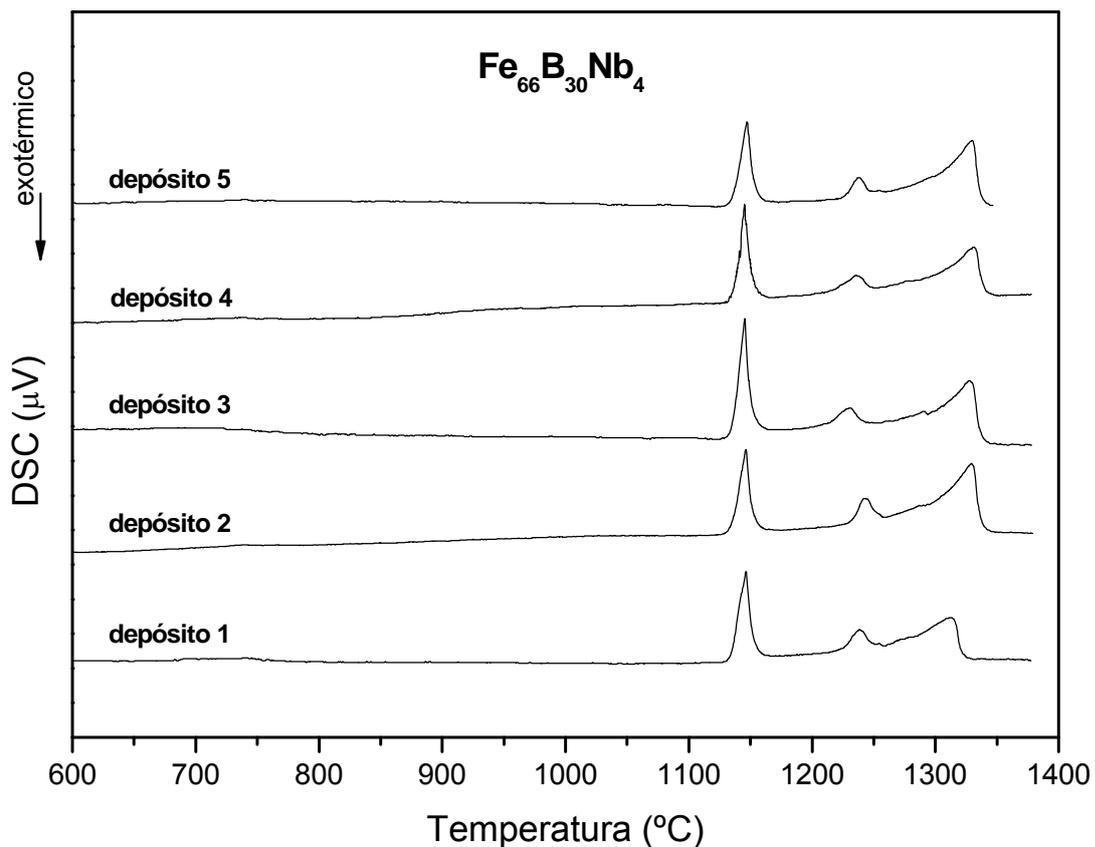


Figura 5.22 Termogramas dos depósitos com diferentes distâncias de vôo até os substratos do processo de conformação por spray.

A figura 5.23 mostra os padrões de DRX de amostras dos depósitos 1, 2, 3, 4 e 5 obtidos na CS2. As fases foram indexadas a partir do banco de dados JCPDS para os padrões de raios-X observados, para determinados valores do ângulo 2θ . As fases indexadas, comparadas com o banco de dados JCPDS, são: as fases intermetálicas, Fe_2B e a fase cristalina $\text{Fe-}\alpha$.

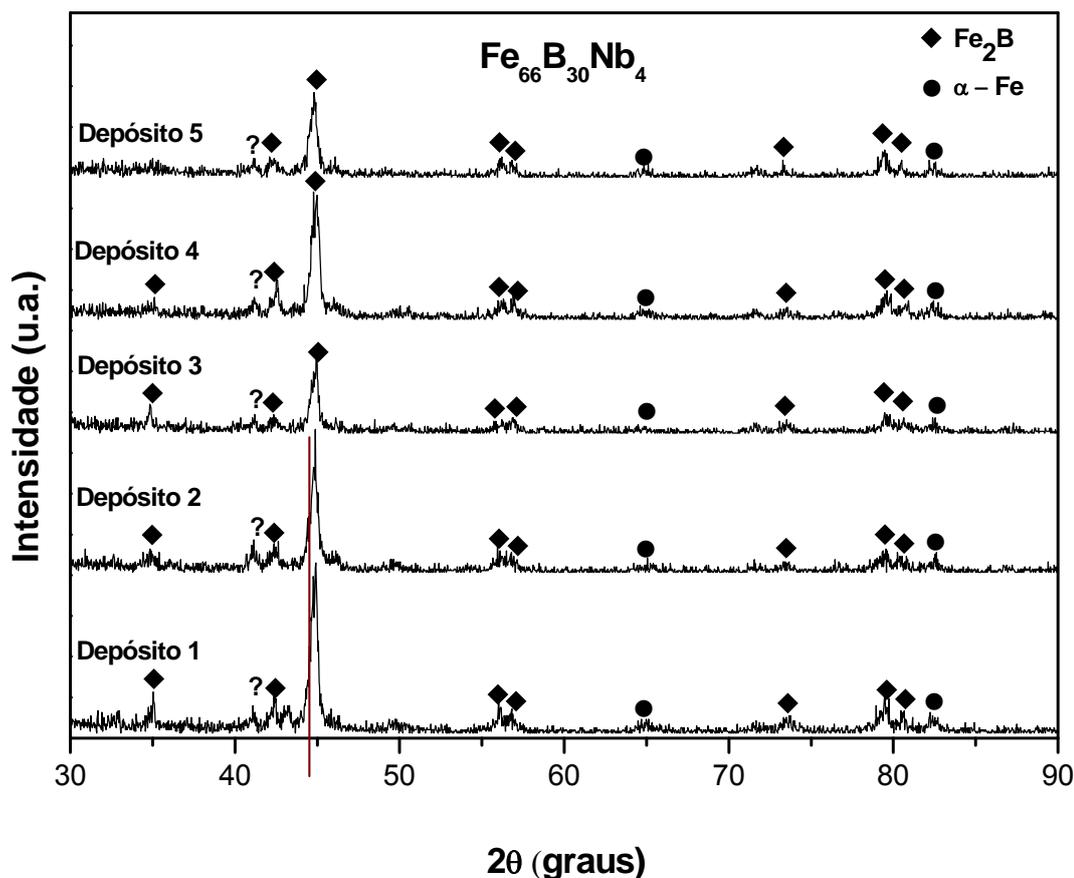


Figura 5.23 Padrões de difração de raios-X dos depósitos com diferentes distâncias de vôo do bocal de atomização até os substratos do processo de conformação por spray.

A figura 5.24 mostra as micrografias de MEV em sinal de elétrons retro espalhados (BSE) dos depósitos com diferentes alturas em relação ao bocal de atomização. A microestrutura indica a presença de duas fases, e que o depósito resultou em uma estrutura cristalina, não mantendo a fase amorfa das partículas, que se solidificaram mais rapidamente. Observa-se também que a microestrutura é praticamente a mesma independente da distância de vôo. A porosidade não muito alta, figura 5.24f, elétrons secundários (SE) em imagem de baixo aumento, indica a deposição com baixa fração de partículas sólidas (poros irregulares) e que o líquido responsável pelo preenchimento dos vazios acabou formando poros esféricos na microestrutura.

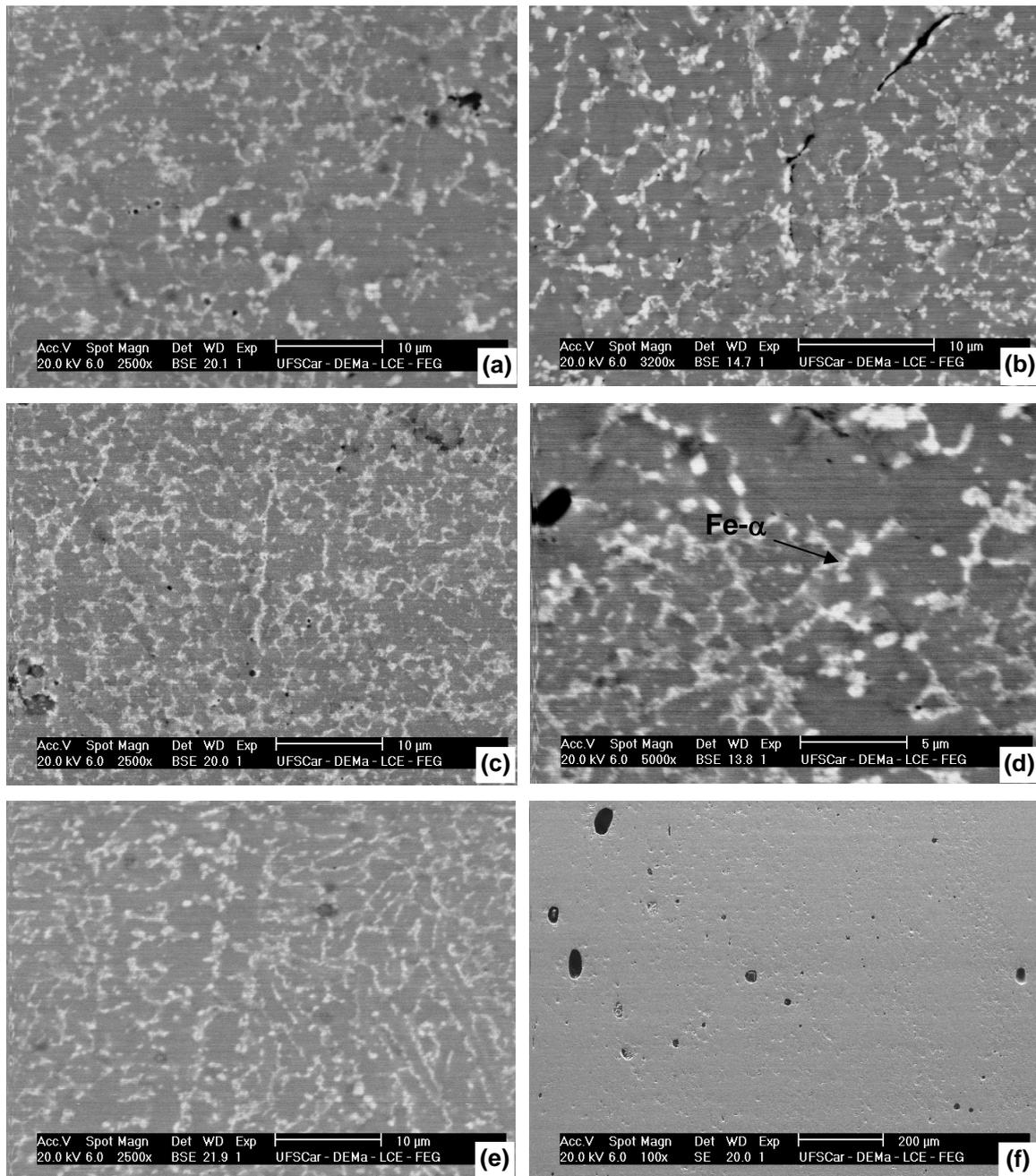


Figura 5.24 Microestruturas de MEV (BSE) observadas nos depósitos com diferentes distâncias de vô até os substratos do processo de conformação por spray. (a)500 mm, (b)521 mm, (c) 530 mm, (d) 540 mm e (e)556 mm. É ilustrada também a morfologia dos poros (f) (SE).

A figura 5.25 apresenta curvas típicas de tensão-deformação de ensaios de compressão, realizadas em amostras com dimensões de 4x4 mm² de base e de 8 mm de altura. A propriedade mais importante para os metais de baixa ductilidade é o limite de resistência. O limite de resistência à compressão é

calculado pela relação entre a carga máxima no teste e a área da seção transversal original dos corpos de prova. Estes ensaios foram realizados apenas para verificar a resistência mecânica do material, sendo que a deformação em compressão não deve ser considerada por se tratar de um tipo de ensaio não indicado muitas vezes para metais, mas que foi realizado pela limitação de obtenção de corpos de prova para outros ensaios mecânicos. Para metais frágeis a fase elástica é muito pequena, comprometendo a determinação precisa das propriedades para esta fase. Foram realizados 04 ensaios, sendo 4 amostras retiradas na verdade, com base $8 \times 4 \text{ mm}^2$ e 4mm de altura, a máxima possível para esse depósito. Observa-se que, mesmo o depósito não estando amorfo, a tensão máxima suportada pelo material é alta, média de 3,16 GPa até a fratura. Essa resistência é alta devido à baixa porosidade apresentada pelo depósito. Em muitos casos, sabe-se que a presença de fases intermetálicas reduz drasticamente as propriedades mecânicas do material, assim como a deformação também é reduzida drasticamente. Fases intermetálicas atuam como concentradores de tensão que fragilizam o material; e mesmo quando a microestrutura apresenta as fases Fe_2B , a resistência mecânica do material depositado é considerada alta.

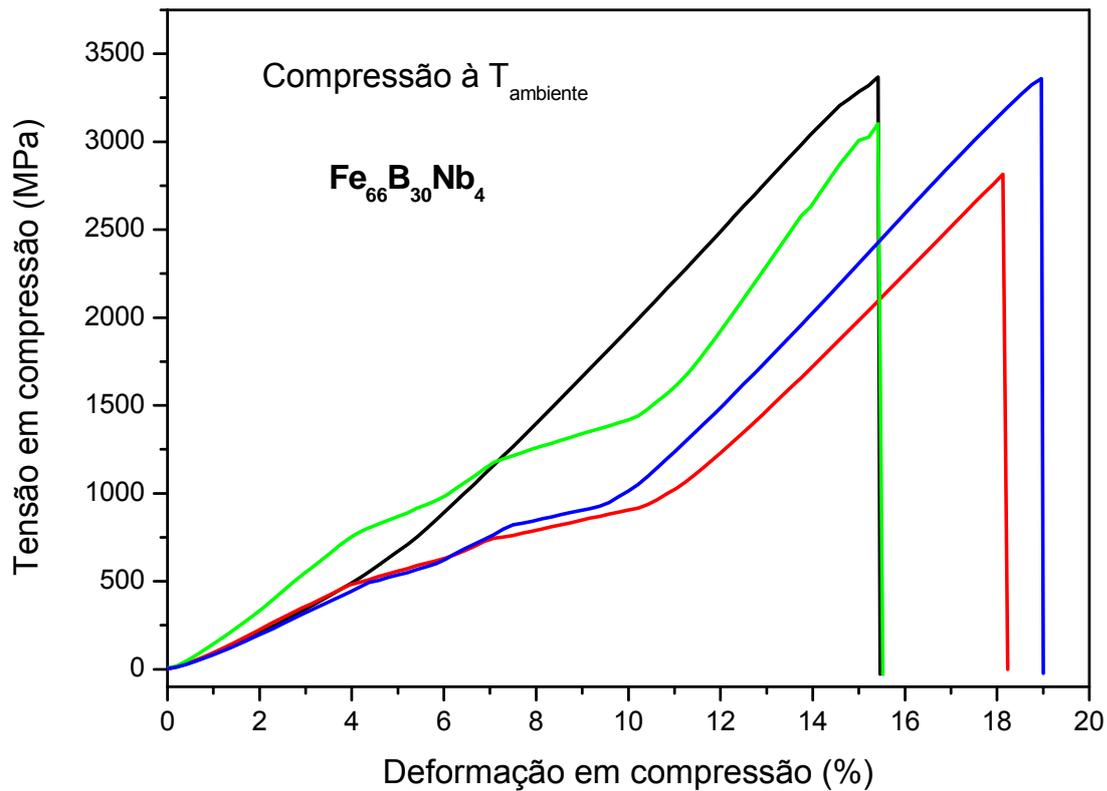


Figura 5.25 Ensaio de compressão de 4 amostras do depósito da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ obtido por conformação por spray.

A figura 5.26 mostra que a média dos valores de microdureza de amostras retiradas do depósito obtido do processo de conformação por spray é $804 \pm 77 \text{ kgf/mm}^2$ (HV). As medidas foram realizadas apenas no depósito central, pois ele apresentou condições para a preparação dos corpos de prova. Os depósitos periféricos não apresentaram condições para tal procedimento.

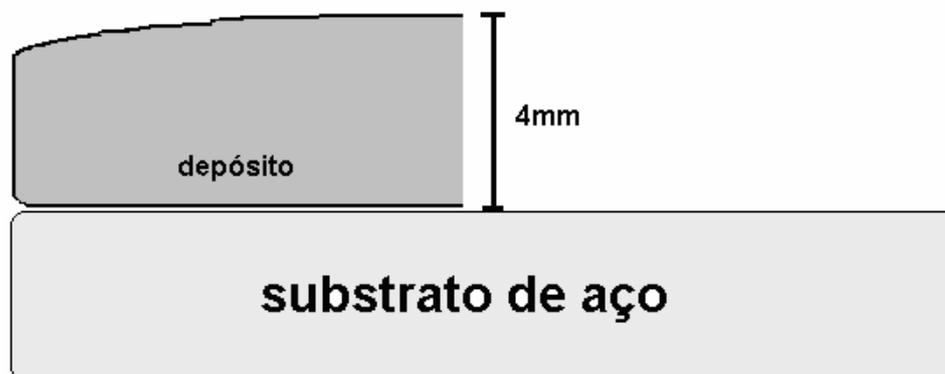


Figura 5.26 Medida de microdureza do depósito 1 central obtido na CS2 da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ (at.%).

Comparando-se os valores de dureza e resistência a fratura em compressão com uma relação linear com T_g dada por $\sigma_f = -7.2 \times 10^3 + 13.2T_g$ [78] para materiais vítreos, o valor de 3,16GPa é inferior a 4GPa dado pela relação, mostrando que a obtenção de material amorfo por esse processo teria levado a maiores valores de resistência. Se for considerada também a relação $\sigma_f = HV/3$ [79], a dureza Vickers deveria ser 12GPa, ou 1200 HV. Os valores medidos ficam bem abaixo dos projetados pela relação empírica, na média de 400HV ou 4GPa.

A tabela 5.2 mostra a porcentagem de porosidade medida nos diferentes depósitos, com variação da distância de vôo das partículas. A porcentagem de porosidade é baixa, indicando que a deposição ocorreu com alta fração de partículas líquidas e que estas formaram, como se pôde notar na figura 5.35, poros esféricos advindos de aprisionamento de gás.

Tabela 5.2 Resultados obtidos das medidas de porosidade em função da distância de vôo das partículas.

Depósito	1	2	3	4	5
Distância de vôo (mm)	500	556	540	530	521
Porosidade (%)	0,29±0,04	0,30±0,04	0,16±0,03	0,17±0,03	0,10±0,03

5.3.3 Conformação por Spray 3 (CS3)

Após peneiramento, as faixas granulométricas obtidas foram 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm . A faixa de 5-20 μm não foi obtida neste processamento, diferentemente do que ocorreu no anterior.

A figura 5.27a mostra a superfície do pó nas faixas granulométricas de (a) 20-45, (b) 45-70, (c) 70-106 e (d) 106-180 e a seção transversal das partículas (e) 20-45 μm e (f) 45-70 μm . Na figura 5.27a e na figura 5.27b, observa-se que as partículas com diâmetros próximos de 20 μm apresentam uma superfície lisa e homogênea, que é relativa à presença de fase amorfa. Na figura 5.27c e figura 5.27d observa-se que partículas maiores que 50 μm de

diâmetro dificilmente apresentam uma morfologia homogênea e lisa como nas partículas menores, caracterizando partículas cristalinas. As partículas esféricas são solidificadas durante o vôo, e a taxa de resfriamento imposta pelo gás de atomização não foi suficiente para a amorfização de grande parte das partículas. A pressão do gás não foi alta o suficiente para impor ao metal líquido a formação de gotas com menores diâmetros e, conseqüentemente, sujeitas a taxas de resfriamento maiores. Na figura 5.27e e figura 5.27f, observa-se a seção transversal das partículas na faixa de 20-45 μ m.

A figura 5.28 apresenta a microestrutura de uma partícula da faixa granulométrica de 20-45 μ m. Nessa micrografia, observa-se uma microestrutura composta das fases cristalinas Fe₂B, fase mais escura da microestrutura, presença de B, que por ser um elemento de baixo peso atômico, 10.81, gera imagens mais escuras em MEV - sinal de elétrons retro-espalhados (BSE) - pois o peso atômico do Fe é 58.93 e do Nb é 92.90. Observa-se ainda nesta microestrutura, a presença da fase FeNb (fase facetada) confirmada pela microanálise por (EDS). Por estar presente em quantidade muito pequena, já que a porcentagem de Nb na composição da liga é de 4%, esta fase não foi detectada nos ensaios de raios-X realizados.

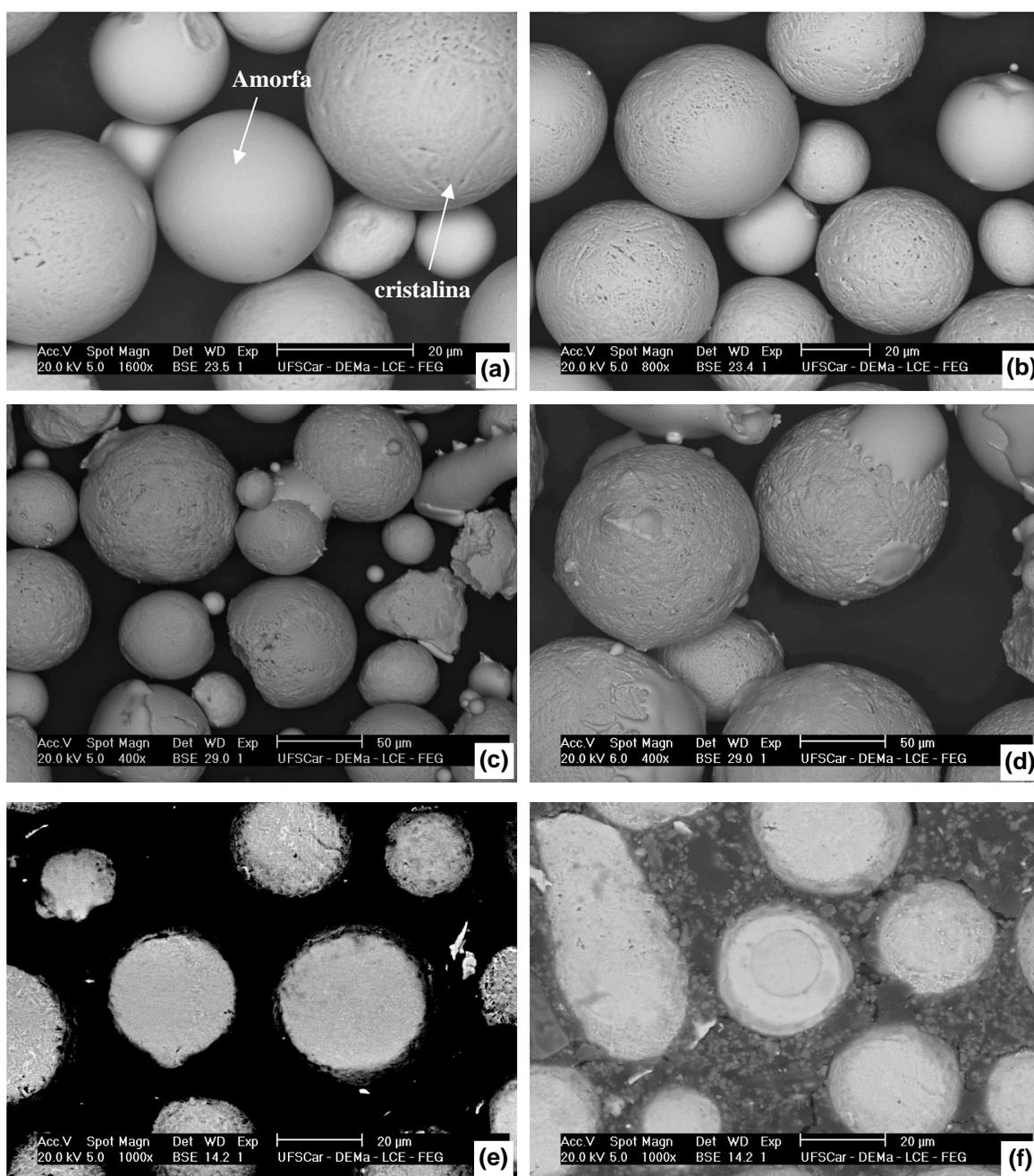


Figura 5.27 Microestruturas de MEV (BSE) mostrando a superfície do pó “overspray” nas faixas granulométricas de (a) 20-45, (b) 45-70, (c) 70-106 e (d) 106-180 μm e seção transversal, (e) 20-45 e (f) 45-70 μm.

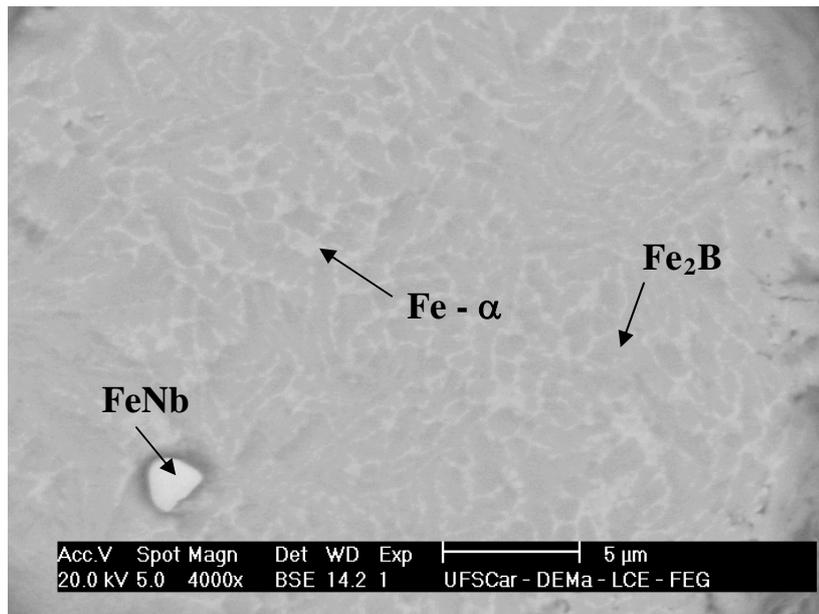


Figura 5.28 Microestruturas de MEV (BSE) mostrando a presença das fases Fe- α , fase clara, Fe₂B, fase escura e a fase facetada mais clara FeNb das partículas do pó “overspray” na faixa granulométrica de 20-45 μ m.

A figura 5.29 apresenta o difratograma dos pós de faixas granulométricas de 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μ m e estes apresentam picos de fases cristalinas Fe- α e Fe₂B aliados ao aparecimento do “halo” em torno de 2 theta, igual a 44 graus. A indexação dos picos é a mesma realizada para os pós “overspray” da CS2. O que se nota é que, com a diminuição da faixa granulométrica dos pós, a presença do “halo” é mais nítida. A confirmação da presença de fase amorfa poderia ser feita pela análise térmica, realizada por calorimetria diferencial de varredura e mostrada a seguir, porém os resultados ficaram mascarados por uma possível oxidação das partículas, e serão discutidos na seqüência.

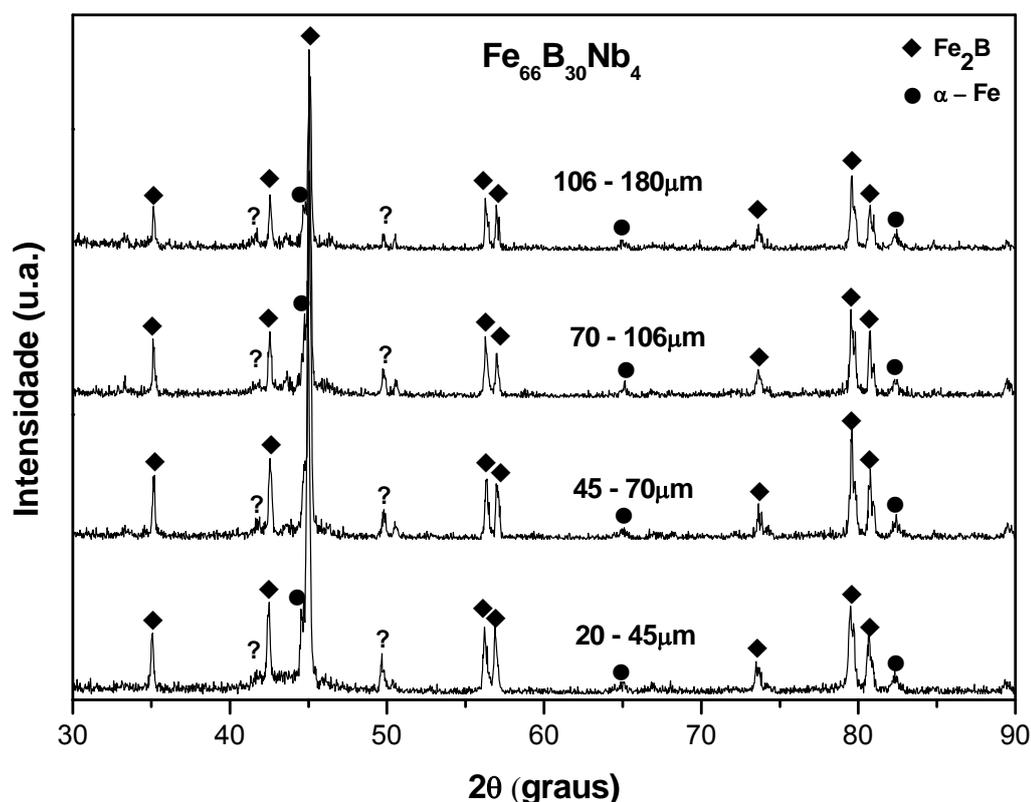


Figura 5.29 Padrões de difração de raios-X do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm .

A figura 5.30 apresenta os termogramas do pó “overspray” nas faixas granulométricas de 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm e revela uma característica diferente dos ensaios realizados para os pós dos processos anteriores. Para este terceiro processamento, os ensaios de DSC foram realizados no mesmo equipamento em que foram realizados os ensaios das amostras dos processos anteriores, inclusive com os mesmos parâmetros. O que se observou após cada ensaio realizado foram cadinhos de Al_2O_3 atacados quimicamente pelas amostras, que inviabilizaram o cálculo da fração de fase amorfa amparada na entalpia dos picos exotérmicos de cristalização. A explicação para isso pode ser oxidação dos pós, ocorrida durante o ensaio. Explicação que concorda com o fato de que faixas de granulometria menores apresentam maior área superficial e conseqüentemente, se oxidam mais. Mesmo com essa condição pode-se dizer, pelos resultados dos depósitos

periféricos que serão mostrados a seguir, que os pós formaram estrutura amorfa.

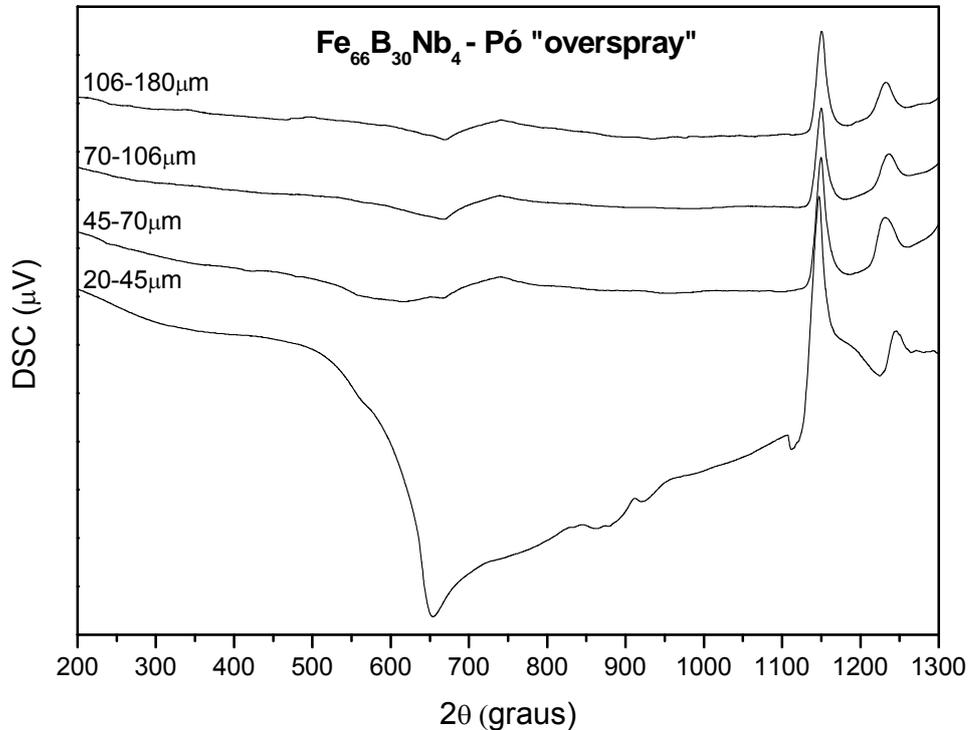


Figura 5.30 Termogramas do pó "overspray" nas faixas granulométricas de 20-45, 45-70, 70-106 e 106-180 μm .

Um depósito periférico obtido é mostrado na figura 5.31. Parte dos depósitos periféricos foi arremessada para fora do substrato com a rotação deste e são fraturados durante a queda na câmara de atomização.

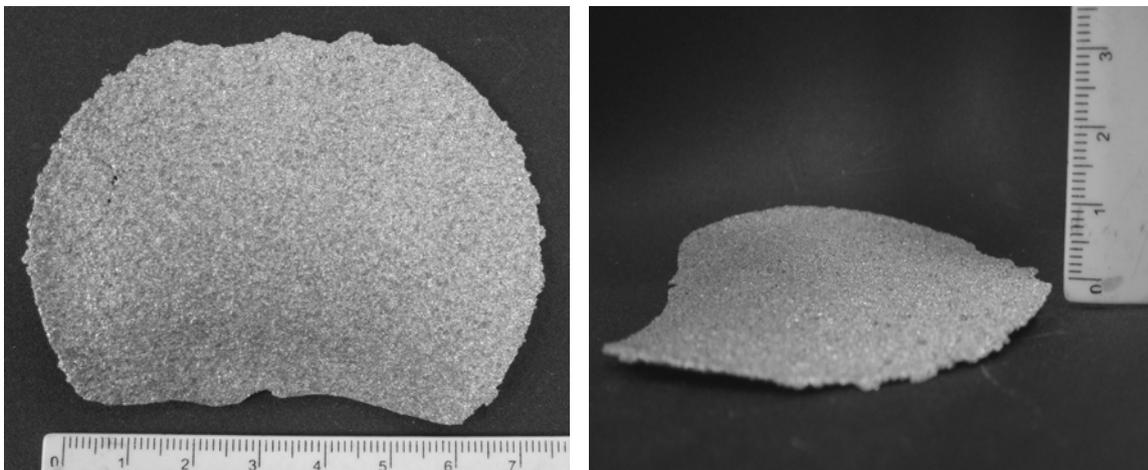


Figura 5.31 Fotos do depósito periférico formado na deposição por Conformação por Spray, CS3.

A figura 5.32 apresenta diferentes padrões de difração de amostras dos depósitos 1 e 2 obtidos na CS3. O difratograma de amostras da região periférica (0,5mm) do depósito periférico oriundo do substrato com distância de vôo de 740mm mostra um halo de fase amorfa e os picos da fase Fe- α e a fase intermetálica Fe₂B. Houve uma variação na intensidade dos picos (fase Fe- α e Fe₂B), elevando-se com o aumento da espessura quando se direciona no sentido do centro dos substratos. O aumento da intensidade dos picos deve-se à menor taxa de resfriamento à qual o pó da região central do cone de atomização é submetido.

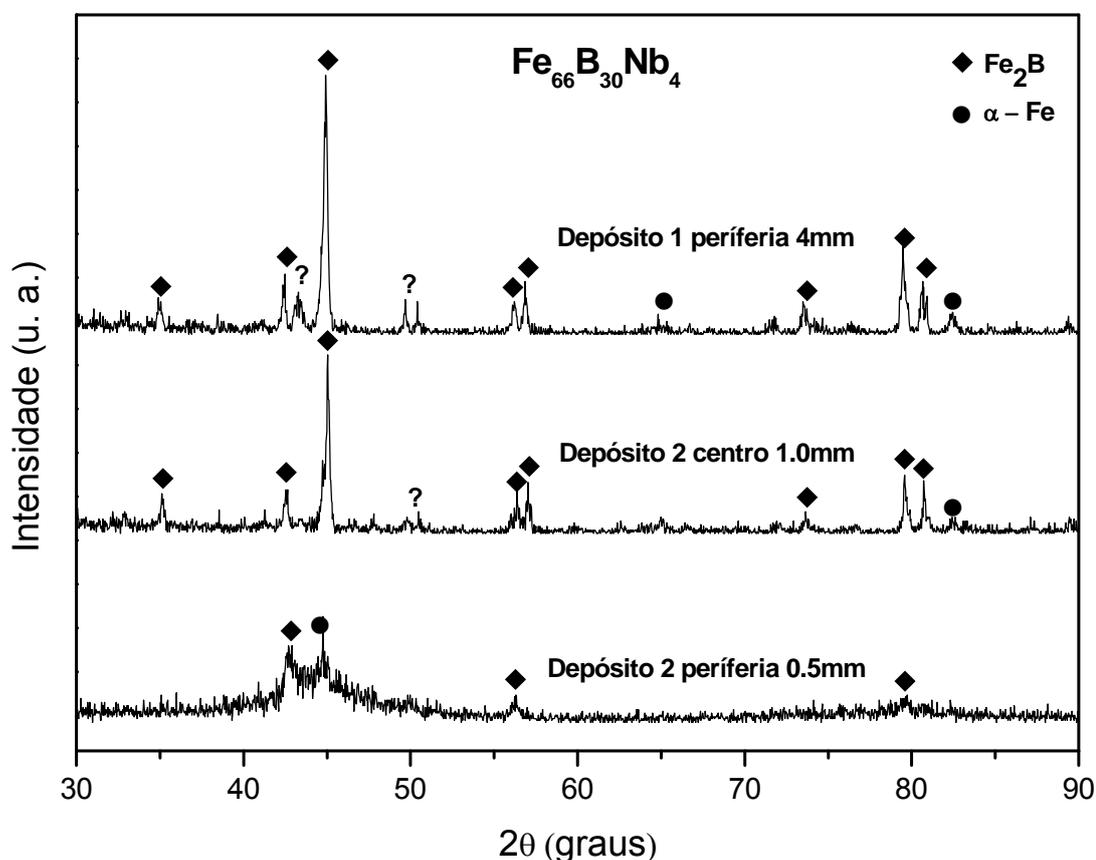


Figura 5.32 Padrões de difração de raios-X dos depósitos 1 com espessura de 4.0mm e depósito 2 com espessuras de 0.5mm e 1.0mm do processo de conformação por spray CS3.

A figura 5.33 apresenta a análise de DSC feita para dois depósitos: um originado no substrato central, com distância de vôo 700mm, e outro originado no substrato periférico com distância até o bocal de atomização de 740mm.

Não se pôde verificar de qual substrato foram formados os outros depósitos por estarem completamente fraturados devido à sua queda em razão da velocidade de giro imposta no processo, que foi de 2,3cm/s. Para o depósito central, foi realizado apenas ensaio de DSC de uma amostra, pois o depósito se formou com espessura constante sobre toda sua extensão. Para o depósito periférico, foram realizados dois ensaios de amostras tiradas da periferia, região mais fina, e da região central, mais grossa, a fim de verificar o efeito da espessura no processo de amorfização. Os termogramas de DSC dos depósitos são mostrados na figura 5.33. A taxa de aquecimento aplicada foi de 40°C/min. Para os depósitos com espessura de 4 e 1mm não foram observados picos relativos a reações exotérmicas características de processos de cristalização de fase amorfa. Já para a região periférica do depósito 2, a análise térmica revelou um pico exotérmico de cristalização de fase amorfa, T_x em 659°C e T_g em 635°C.

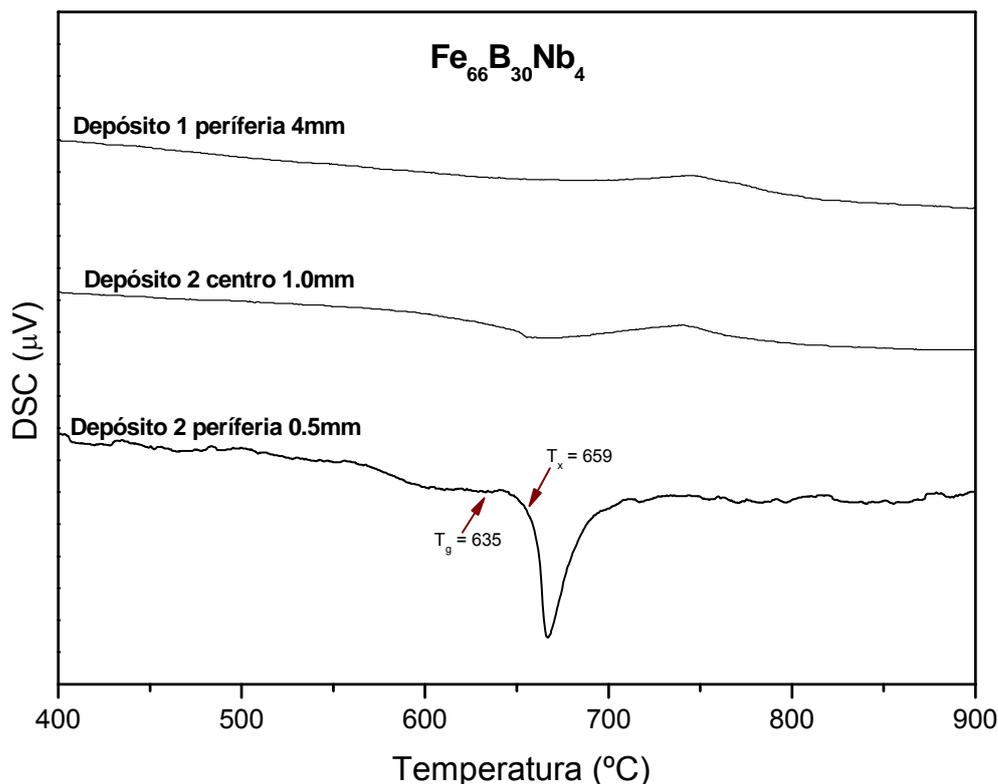


Figura 5.33 Termograma dos depósitos 1 com espessura de 4.0mm e depósito 2 com espessuras de 0.5mm, 1.0mm e 4.0mm do processo de conformação por CS3.

A figura 5.34 mostra as microestruturas de MEV em sinal de elétrons retro espalhados (BSE) dos depósitos que se formaram. Pode-se visualizar que os depósitos com 4mm de espessura, em contato com o substrato de aço figura 5.34a e a região superior do depósito, figura 5.34b apresentam uma microestrutura com a presença das fases Fe- α e Fe₂B, indicando a não-formação de fase amorfa nesses depósitos. As micrografias das figuras 5.34c e 5.34d revelam uma maior fração de porosidade - resultado da maior fração de partículas sólidas que atingem o substrato periférico - e uma microestrutura mais heterogênea com as mesmas fases Fe- α e Fe₂B devida à presença de partículas sólidas e líquidas que atingiram o substrato. A figura 5.34e revela uma microestrutura mais homogênea, porém ainda com a nítida presença de fase cristalina. A figura 5.34f mostra a porosidade do depósito com 0,5mm de espessura formado na região periférica do cone de atomização. Observa-se uma porosidade irregular, devido a uma deposição com alta fração de partículas sólidas. A dificuldade aqui está em determinar em qual região está a amorfa, enquanto que a fase cristalina Fe- α e intermetálica Fe₂B podem ser visualizadas mais facilmente. Para se determinar qual região se encontra amorfa, um ensaio de microscopia eletrônica de transmissão se tornou necessário.

A figura 5.35 apresenta os resultados da microscopia eletrônica de transmissão em micrografia de campo claro, com o seu correspondente padrão de difração de uma amostra da região com 0,5mm de espessura do depósito periférico, e confirma que a região está amorfa. Mesmo com essa técnica, fica difícil determinar qual região se encontra amorfa e qual se encontra cristalina. Na figura 5.35 tanto as regiões com cor cinza são amorfas quanto as regiões de cor escura (se encontram amorfas).

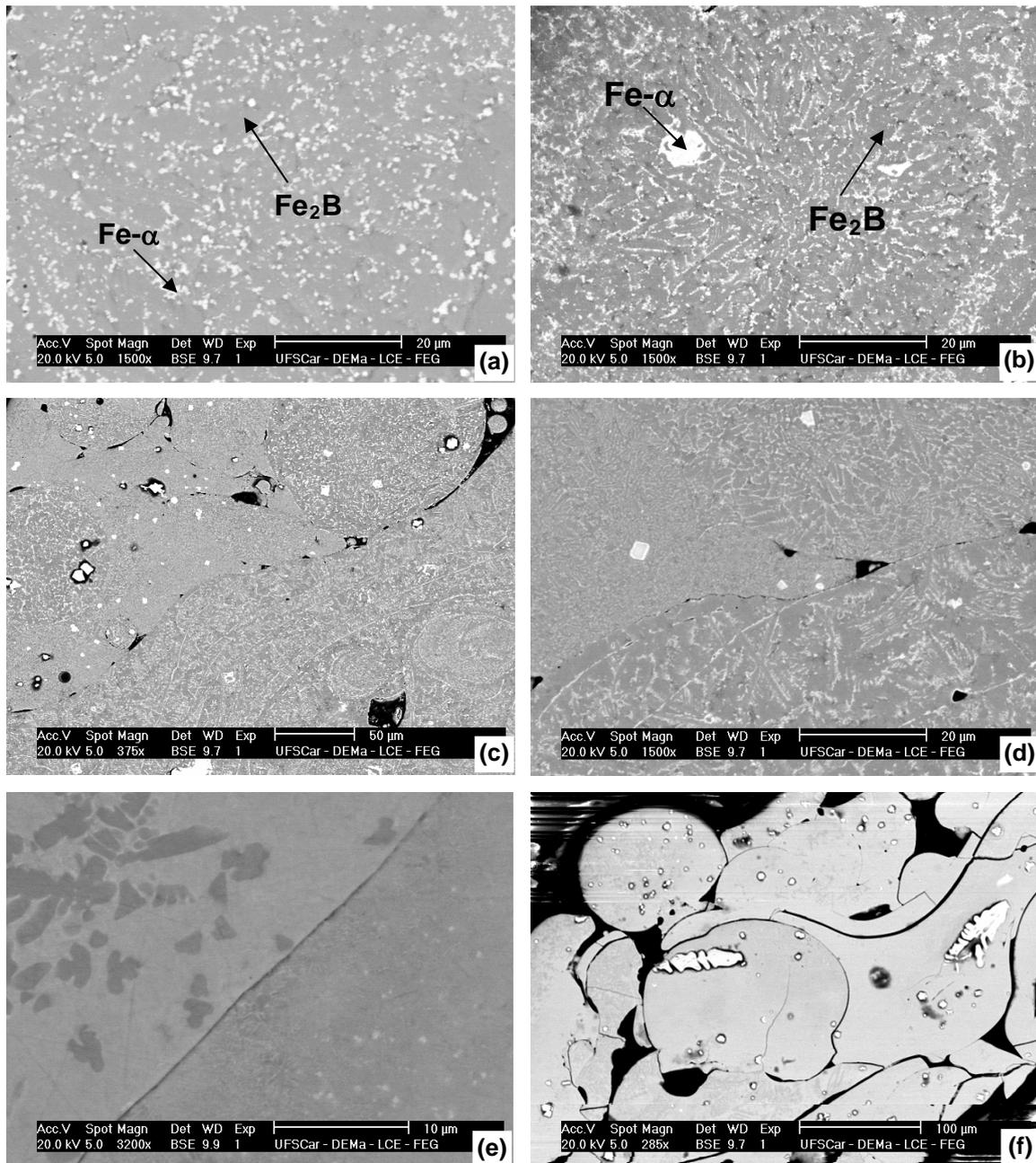


Figura 5.34 Microestruturas de MEV (BSE) observadas nos depósitos com diferentes distâncias de vô até os substratos do processo de conformação por spray. (a)4mm base, (b)4mm superior, (c)1.0mm, (d)1.0mm, (e)0.5mm e (f)0.5mm

A figura 5.36 apresenta uma micrografia de campo claro e o padrão de difração da área selecionada. O padrão de difração com anéis menos definidos, ou seja, com vários pontos de difração, indica maior porcentagem de fases cristalinas e maior tamanho de cristais.

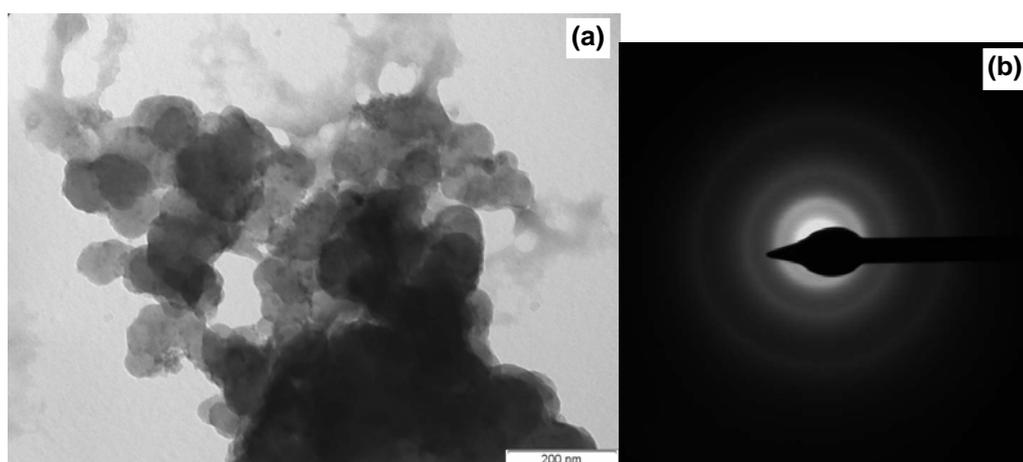


Figura 5.35 (a) Imagem em campo claro obtida por MET de fase amorfa da região do depósito com 0,5mm de espessura e (b) correspondente padrão de difração.

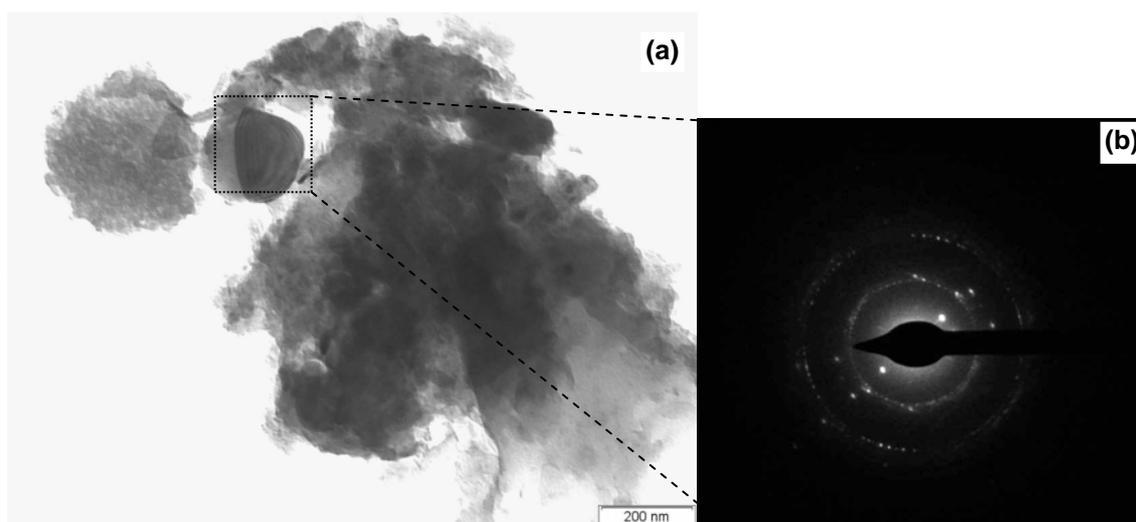


Figura 5.36 (a) Imagem em campo claro obtida por MET de uma região que apresenta fase cristalina e (b) correspondente padrão de difração de área selecionada.

A tabela 5.3 mostra a porcentagem de porosidade presente nos depósitos. No depósito central, região central do cone de atomização, com 4mm de espessura a fração de porosidade é de 6%, porcentagem igual à região de 1mm de espessura do depósito periférico, que ainda coleta uma alta fração de partículas líquidas e semi-sólidas. Na periferia do depósito com 0,5mm de espessura, a porcentagem de porosidade aumenta

consideravelmente para 15%. Esse fato é explicado pela alta fração de partículas sólidas que foram depositadas nesta região.

Tabela 5.3 Resultados da fração de porosidade em função da distância radial.

Depósito	1 (4mm)	2 (1mm)	2 (0,5mm)
Porosidade (%)	6,0 ± 1,1	6,0 ± 1,0	15,0 ± 1,3
Distância radial (mm)	0	110	160

A Figura 5.37 apresenta o comportamento do material durante o ensaio de compressão das amostras com geometria retangular extraídas do depósito obtido na terceira conformação por spray da liga $Fe_{66}B_{30}Nb_4$. As amostras utilizadas tinham dimensão de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ de base e de 6 mm de altura, mantendo a relação de 2x1 utilizada anteriormente no processamento CS2. Essa medida não pode ser igual ao ensaio anteriormente realizado, pois o depósito obtido permitiu apenas essa máxima dimensão. Assim como o depósito central obtido nos outros processamentos anteriores, nesse processamento o depósito central também não foi formado com estrutura amorfa. Na Figura 5.37 é observado que a resistência a fratura compressiva apresenta um valor médio de 2,46GPa. Mesmo com a presença de fases intermetálicas Fe_2B que atuam como concentradores de tensão que fragilizam o material, a resistência mecânica do material depositado é considerada alta.

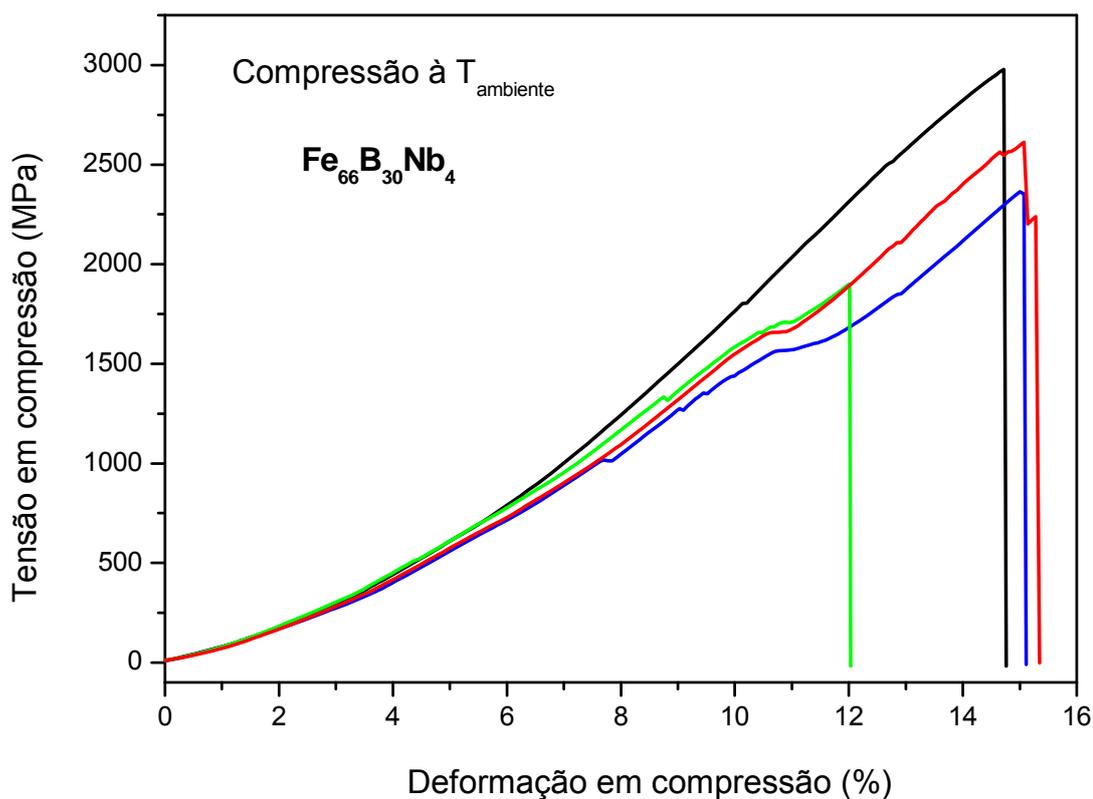


Figura 5.37 Ensaio de compressão de 4 amostras do depósito da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ obtido por conformação por spray.

A tabela 5.4 apresenta os resultados do ensaio de compressão realizado em temperatura ambiente para 4 amostras do depósito central obtido na CS3.

Tabela 5.4 Resultados do ensaio de compressão de amostra do depósito central obtido na CS3.

	Amostras	Carga máxima (N)	Tensão na carga máxima (MPa)	Tensão de escoamento a 0.2% (MPa)
	CS3-1	26803.23	2978,96	2854,28
	CS3-2	21272.65	2364,29	1565,67
	CS3-3	23498.33	2611,65	2595,98
	CS3-4	17102,55	1900,81	1703,00
Média		22169.19	2463,93	2179,74
Desvio Padrão		4070,85	452,44	640,99
Mínimo		17102.55	1900,81	1565,67
Máximo		26803.23	2978,96	2854,28

Microdureza

A figura 5.38 apresenta a média dos valores de microdureza de amostras retiradas dos depósitos obtidos do processo de conformação por spray. As medidas não apresentaram uniformidade: para o depósito 1 da região central com 5 mm de espessura, o valor de microdureza é de 603kgf/mm²; para os depósitos periféricos com 1mm de espessura, o valor é de 540kgf/mm²; e na região onde a espessura é de 0,5mm, a dureza teve média de 652kgf/mm². Há uma tendência de aumento na dureza na direção radial apesar de o depósito central apresentar uma microdureza de 603kgf/mm², e a região mais grossa do depósito periférico apresentar 540kgf/mm². A resistência mecânica aumenta na região mais fina, pois esta apresenta, além da fase cristalina Fe- α , a fase intermetálica Fe₂B. A presença de fase amorfa, apesar de em pequena porcentagem, 10,6%, em substituição às fases cristalinas aumenta a resistência mecânica do material. Considerando que a presença de T_g reflete uma natureza de ligação mais forte entre os elementos constituintes, levando a uma maior resistência mecânica.

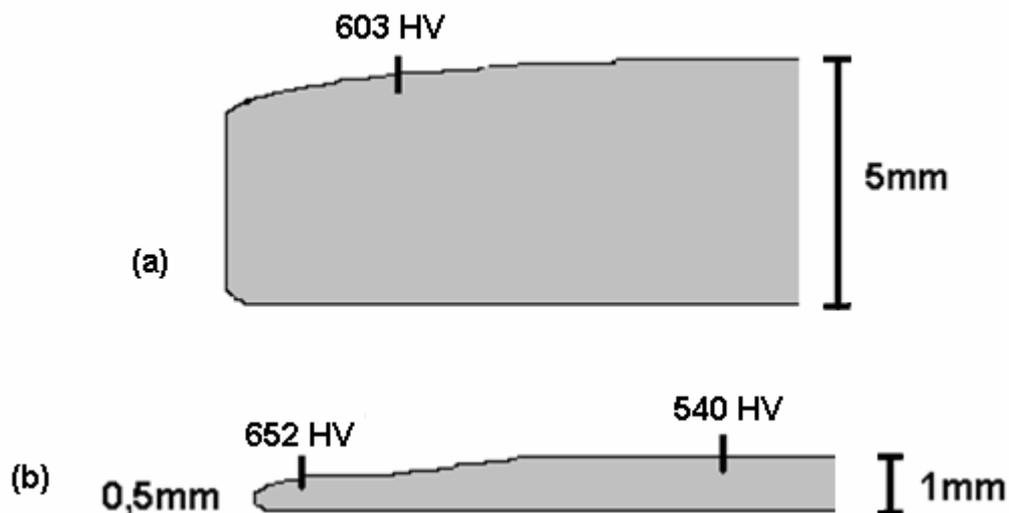


Figura 5.38 Valores de microdureza do depósito (a) central com 5 mm de espessura e (b) periférico com espessura variando de 1 mm a 0,5 mm obtidos na CS3 da liga Fe₆₆B₃₀Nb₄.

6 DISCUSSÕES GERAIS

Um ponto crítico de uma tentativa de amorfização é que diferenças na composição química levam a insucessos na formação de metais com estrutura vítrea ou amorfa. Essa situação é agravada quando se trabalha com processos que utilizam maior quantidade de material, como no caso do processo de conformação por spray, pelas razões já discutidas acima, ou seja, a presença de fornos com paredes de pós cerâmicos aglomerados e atmosfera de trabalho não controlada, portanto, em condições não ideais. Além da dificuldade de controle de composição, devida a perdas de elementos de liga por evaporação e/ou oxidação, tem-se nesse caso a provável presença no metal líquido de heterogeneidades advindas do destacamento de partes do cadinho cerâmico ou mesmo do próprio óxido dos elementos da liga. Essa última ocorrência se torna uma dificuldade pois essas heterogeneidades podem ser sítios de nucleação heterogênea induzindo assim a um processo de nucleação cuja supressão exigirá uma taxa de resfriamento muito maior do que quando ela não está presente.

Resultados da fita com a liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ e o insucesso em novas composições indicam que a composição química da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ estava correta e contraria o previsto pelos critérios de seleção de ligas utilizados (critério topológico, λ e termodinâmico, γ^*) que previam ser a composição $\text{Fe}_{48}\text{B}_{21}\text{Nb}_{31}$ o melhor TFA. O presente trabalho não teve como objetivo o estudo mais aprofundado dos dois critérios, mas, sim, a aplicação deles para o sistema de trabalho, e a afirmação que esses critérios não podem ser aplicados ao sistema ternário Fe-B-Nb deve ser dada pela equipe que trabalha nesse enfoque.

A tabela 6.1 abaixo mostra um sumário dos parâmetros experimentais e dos resultados obtidos para a liga estudada $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ processada através de conformação por spray.

Tabela 6.1 Parâmetros experimentais e resultados obtidos para a liga Fe₆₆B₃₀Nb₄ (%at) processada através da conformação por spray.

Propriedades / Material	CS-1	CS-2	CS-3
Superaquecimento, T_{sa} (°C)	1700	1500	1450
Taxa de Fluxo de Metal (kg/min)	8	6,4	5,4
Taxa de Fluxo de Gás (m³/min)	3,84	3,84	3,84
Razão Gás Metal, G/M (m³/kg)	0,48	0,60	0,71
Distância de Vôo (mm)	500	500	700
Ø Bocal de Atomização (mm)	6,0	6,0	6,0
Pó “Overspray” d₅₀ (µm)	88	60	120
% Porosidade máxima (depósito)	—	0,30	15,0
Espessura Máxima Depósito (mm)	5,5	5	4
Espessura Mínima Depósito (mm)	0,5	0,5	0,5
%máx Fase Amorfa do Depósito	—	—	10,6

Como mostrou a figura 5.20, mesmo nos pós overspray na faixa mínima de 5 a 20 microns de diâmetros – pós, esses, solidificados sob taxas máximas alcançadas - a % de partículas amorfas atingiu somente 35%, o que indica que heterogeneidades estão presentes no processo de conformação por spray. Essas heterogeneidades são advindas de partículas do material do cadinho cerâmico e, mesmo não sendo notados, estão presentes. Elas são devidas certamente, à oxidação dos elementos de liga pelo não controle da atmosfera de processamento. O produto da oxidação pode ter tamanhos nanométricos e ter ação de substrato para a nucleação heterogênea, que, assim, aumenta a taxa crítica de resfriamento para a amorfização. Tudo isso, considerando-se que para essa liga Fe₆₆B₃₀Nb₄ (%at) foi reportado 1,5mm de espessura completamente amorfa [52].

O valor do diâmetro médio das partículas (d₅₀) em cada processamento não pode ser relacionado com as variáveis de processo utilizadas, como razão G/M e temperatura de superaquecimento. Alta razão G/M leva à diâmetros médios menores, ou seja, existe maior quantidade de gás para a atomização.

Já a temperatura de superaquecimento menor leva ao aumento da razão G/M, diminuindo o d_{50} , fato esse não observado, pois com a diminuição da temperatura de vazamento a viscosidade do metal líquido aumenta e dificulta a quebra do metal líquido pela pressão de gás. Portanto, considerações isoladas da influência de cada parâmetro de processamento no diâmetro médio de partículas não devem ser consideradas.

A não-formação de partículas amorfas durante o vôo das gotículas explica porque, mesmo na região em que as condições de deposição sejam ótimas, que foi o caso da região periférica do CS3, com 0,5mm de espessura (região em que a deposição ocorreu com alta fração de partículas já totalmente solidificadas, o que é confirmado pela porcentagem de porosidade e pelo formato irregular dos poros), somente 10,6% da fração volumétrica apresentou estrutura amorfa. Assim, as partículas já solidificadas que formaram essa parte do depósito não eram necessariamente todas amorfas.

Para resolver a questão de heterogeneidades que aumentou a taxa crítica de resfriamento necessária para a supressão do processo de cristalização do metal líquido, seria preciso que o processo de fusão, atomização e deposição fosse realizado em atmosfera inerte, isto é, e que se usasse outro equipamento de processamento.

Uma outra questão importante é o fato de que, embora tenham sido realizados todos os procedimentos possíveis para que o processo de deposição fosse aquele com alta fração de partículas já sólidas - i) alto valor de razão G/M; ii) máxima distância entre o bocal de atomização e o substrato – para que o processo de deposição fosse aquele com alta taxa de resfriamento das gotículas conseguido durante o vôo, essa condição ideal só foi alcançada na região periférica de menor espessura de CS3.

Como o mostrado por Afonso [2], para a obtenção de um depósito com 76% da fração volumétrica com estrutura amorfa, depósito esse com alguns quilogramas da liga $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$, a razão gás-metal G/M utilizada foi de $10m^3/kg$, 14 vezes maior que o alcançado no presente trabalho, $0,7m^3/kg$. No sistema utilizado neste trabalho, existe uma limitação máxima de pressão de 1MPa.

7 CONCLUSÕES

- Os estudos preliminares, assim como o próprio trabalho, mostram que cuidados na decapagem, fusão em arco e em todas as etapas de processamento devem ser cuidadosamente controlados para que haja exatidão na composição química da liga.
- Os pós overspray indicam que a nucleação heterogênea está presente no processo, elevando a taxa crítica de resfriamento para a supressão do processo de cristalização. O resultado desta taxa, mesmo em partículas de 5-20 μ m de diâmetro, atinge somente 35% de fração amorfa, enquanto que a literatura reporta 1,5mm de espessura.
- As condições ideais de conformação por spray para materiais amorfos, que é a de deposição com alta fração de partículas solidificadas estejam presentes como alcançada somente na CS3 na região periférica do cone na espessura mínima (0,5mm). Estas condições estão de acordo com a distribuição de partículas por tamanho no cone e com a distância entre o bocal de atomização e o substrato do CS3, que foi a maior utilizada.
- Mesmo no depósito com 0,5mm de espessura, região periférica do cone de atomização, a formação de material amorfo não foi completa, indicando que, como no caso dos pós, ocorre nucleação heterogênea.
- Não é possível processar ligas formadoras de estrutura amorfa com o objetivo de obter depósito com estrutura metaestável sem que o sistema de conformação por spray possibilite uma alta razão G/M e sem que todo o processo aconteça em atmosfera controlada.
- A obtenção de depósitos amorfos com alta porosidade (%P=15%), devido à deposição com alta fração de gotas sólidas, mostra que é necessária uma etapa posterior de consolidação por meio de laminação a quente no ΔT_x

para gerar um produto completamente denso e com boas propriedades mecânicas.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- * Processar a liga de composição $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ utilizando-se um outro equipamento que permita aumento da pressão do gás de atomização e um aumento significativo do valor da razão G/M, da ordem de $10\text{m}^3/\text{kg}$.
- * Uso do sistema atual de processamento, mesmo com a razão G/M limitada, mas para ligas que tenham menos problemas de oxidação e a conseqüentemente menor nucleação heterogênea e altíssima TFA, por exemplo, cujo sucesso na produção de amostras por coquilhamento de algumas dezenas de milímetros tenha sido reportado.
- * Avaliar as propriedades mecânicas dos depósitos obtidos por conformação por spray da liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ e analisar a viabilidade de aplicação comparando com ligas comerciais, mesmo não apresentando estrutura amorfa.
- * Aplicação e estudos aprofundados dos critérios de seleção topológicos e termodinâmicos para seleção de ligas com alta TFA do sistema Fe-B-Nb.

APÊNDICE A

A.1 Critério de instabilidade topológica (critério λ)

Dentro da abrangência do modelo de instabilidade topológica [26], uma concentração mínima de soluto, (c_{min}^B , dado em at.%) existe no ponto em que as tensões elásticas médias em nível atômico atingem um valor mínimo ou um valor limite para a instabilidade topológica de uma fase de solução sólida cristalina da mesma composição do líquido (como é o caso de uma cristalização polimórfica em metais vítreos). A formação de estrutura amorfa para as composições acima da crítica (hipercrítica) ($c^B \geq c_{min}^B$) seria então possível, desde que uma taxa de resfriamento alto o suficiente fosse empregada para que as segregações de soluto para a ocorrência da formação da fase primária ou solidificação eutética fossem evitadas. Com base nos resultados de mais de 60 ligas binárias formadoras de estrutura amorfa reportados pela literatura, esses pesquisadores concluíram que a razão entre os raios do soluto (B) e do solvente (A), isto é, a relação de raios (r_B/r_A) pode ser empiricamente relacionada a um valor de concentração mínima de átomos de soluto necessária para formação de estrutura amorfa, c_{min}^B , através de um parâmetro de instabilidade topológica λ_0 , de tal maneira que $\lambda_0 \approx 0.1^{(*)}$:

$$\lambda_0 \equiv c_{min}^B \cdot |R^3 - 1| = c_{min}^B \cdot |(r_B/r_A)^3 - 1| \approx 0.1. \quad \text{Equação 1}$$

Posteriormente, Sá Lisboa [80] reportou que a condição de instabilidade topológica expressa por Egami e Waseda na Eq. (1) para sistemas binários poderia ser estendida para sistemas multicomponentes de ligas de Al de composição genérica $A B_{c_B} C_{c_C} D_{c_D} \dots Z_{c_Z}$, onde $B \dots Z$ representam diferentes elementos de soluto de metais de transição e/ou terras raras, com concentração atômica c_i e raio atômico r_i . Generalizando-se o cálculo de λ_0 para um novo parâmetro, λ , é obtida a equação:

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z c_i \cdot |(r_i/r_{Al})^3 - 1|. \quad \text{Equação 2}$$

As composições 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 nas vizinhanças dos compostos intermetálicos e distantes da solução sólida, os vítreos, composições com $\lambda > 0,1$. Essa observação levou a que recentemente Kiminami [81] propusesse uma extensão do modelo (CRITÉRIO λ), para que, além de ser usado para previsão do comportamento frente à cristalização por aquecimento, ele pudesse ser utilizado como ferramenta de busca de composições que mais facilmente formariam estrutura amorfa. Nesse novo trabalho [81], foi proposto que as melhores composições para a formação de estrutura amorfa estariam nas regiões onde $\lambda > 0,1$, considerando-se todas as fases cristalinas (estáveis e metaestáveis) possíveis de serem formadas. Sendo assim, as LIGAS VÍTREAS são as que teriam maiores TFA; no caso específico de composições perto de soluções sólidas, a facilidade de formação da estrutura amorfa estaria nas ligas com $\lambda = 0,1$. Assim, é proposto que as composições com $\lambda = 0,1$ sejam calculadas para todas as fases cristalinas possíveis utilizando-se a equação (2) e, assim, haverá as regiões onde as melhores composições formadoras de fase amorfa estarão.

Critério termodinâmico (critério γ^*)

No mecanismo de formação de vidros de ligas binárias do ponto de vista termodinâmico dos sistemas Ni-Nb [35] e Cu-Hf [36] são exploradas uma aproximação onde o parâmetro γ^* representa a tendência à formação de amorfos, TFA, baseado na força motriz para formação de fases. A resistência do sistema para a cristalização é considerada através de $\Delta H^{\text{int}} - \Delta H^{\text{amf}}$. As composições com alta TFA terão entalpias bastante negativas para formação da fase amorfa e uma pequena diferença de entalpia desta em relação às fases cristalinas intermetálicas, tornando possível alcançar a fase amorfa com baixas taxas de resfriamento. Nesses estudos, foram consideradas as diferenças de energia livre de formação das diferentes fases no estado sólido, e dado que

existe somente uma pequena diferença de entropia entre as fases cristalinas e amorfas negligenciou-se a contribuição da entropia propondo-se assim um novo parâmetro baseado unicamente na comparação das entalpias [82, 83], que é dado por:

$$\gamma^* = \frac{\Delta H^{amf}}{\Delta H^{int} - \Delta H^{amf}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: ΔH^{amf} – entalpia de formação de fases amorfas

ΔH^{int} – entalpia de formação de compostos intermetálicos.

Deste modo, a entalpia de formação de fase amorfa ($-H^{amor}$) é considerada como a força motriz para a formação de vidros, enquanto que a diferença ($-H^{amor} - H^{inter}$) representa a resistência do sistema à cristalização. Foi observado também que a formação de fases intermediárias metaestáveis poderia dramaticamente influenciar os resultados calculados e, dessa forma, afetar a TFA das ligas. Os autores propõem os cálculos das entalpias H^{amor} e H^{inter} segundo o modelo de Miedema [84] e, por isso, as boas composições formadoras de estrutura amorfa poderiam ser previstas, pois teriam grandes entalpias negativas para a formação de estrutura amorfa e uma pequena diferença para a formação de fases intermetálicas, sendo possível alcançar a fase amorfa ainda com baixas taxas de resfriamento. Os autores demonstram que o parâmetro γ^* mostra boa correlação com a TFA para as ligas dos sistemas binários Ni-Nb e Cu-Hf. Esse critério foi denominado de critério γ^* .

A.2 Estudos e seleção de ligas do sistema ternário Fe-B-Nb

As ligas que foram selecionadas pelos critérios λ e γ^* foram: $Fe_{60}B_{18}Nb_{22}$, $Fe_{57}B_{20}Nb_{23}$, $Fe_{48}B_{21}Nb_{31}$, $Fe_{47}B_{25}Nb_{28}$ e $Fe_{45}B_{24}Nb_{31}$. Abaixo estão apresentados os estudos e análises realizadas para essa seleção.

O uso combinado dos critérios *i) de instabilidade topológica, “critério λ ”, e *ii) a aproximação termodinâmica, “critério γ^* ” se mostrou ferramenta bastante interessante na seleção de ligas com a maior TFA em outros sistemas**

desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa [85, 86]. Com o apoio do diagrama ternário do sistema Fe-B-Nb foi localizada a posição da exata composição da $Fe_{66}B_{30}Nb_4$ que foi a composição reportada como tendo alta TFA que permitiu a produção por fundição em coquilha de um corpo cilíndrico com 1,5mm de diâmetro. Com essa localização foi possível determinar os valores correspondentes aos compostos intermetálicos, que são aquelas composições que determinam um triângulo de compatibilidade denominado aqui de domínio [87]. Composições dentro dos domínios sempre levarão à formação das três fases adjacentes, envolvendo reações eutéticas e/ou peritéticas ou ainda outras transformações. A escolha apropriada destes três compostos, binários ou ternários, para formar um domínio depende das fases presentes em cada região do diagrama de equilíbrio e de maneira geral podem ser inferidas a partir dos diagramas.

A principal questão que é encontrada nesta abordagem é desenvolver uma metodologia (expressão) que possa quantificar os valores de ΔH_{ABC}^{int} correspondentes a cada composição dentro de um determinado domínio. Neste trabalho foram realizados cálculos que determinaram a equação do plano que corresponde ao domínio, partindo dos valores de entalpia dos compostos intermetálicos BFeNb, BFe₂, e Fe, como mostrado na figura A1. Esse plano tangente aos valores das entalpias dos dois compostos intermetálicos e o Fe, forma o domínio, que governa o comportamento dos intermetálicos.

Foram realizados os cálculos de entalpia de formação de fase amorfa e entalpia de formação de compostos intermetálicos para se determinar o valor de γ^* para cada composição do sistema ternário dentro do domínio, equação:

$$\Delta H^{int} = \frac{1}{1111,09} (1481,09.x + 462,752.y - 148099) \quad \text{Equação 4}$$

Com esta equação é possível determinar qualquer valor de γ^* para qualquer composição dentro do domínio, seguindo a equação:

$$\gamma^* = \frac{-\Delta H^{amor}}{\Delta H^{amor} - \Delta H^{inter}} \quad \text{Equação 5}$$

Os resultados dos cálculos realizados seguindo o modelo termodinâmico γ^* são mostrados juntamente com os cálculos do modelo de instabilidade topológica λ .

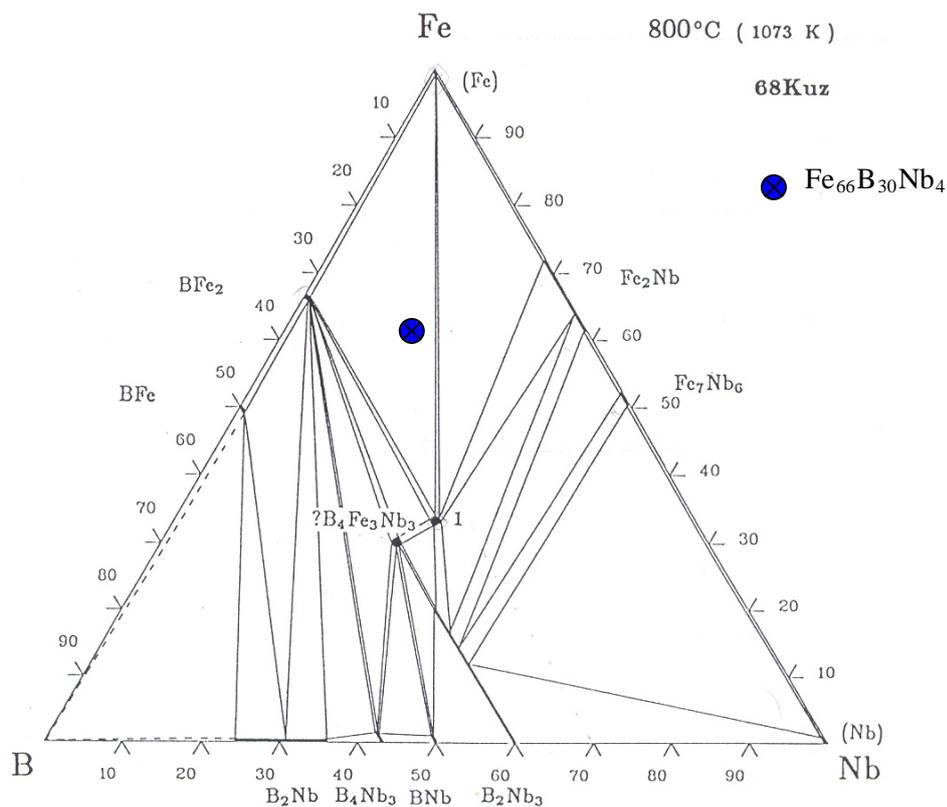


Figura A1 Diagrama de equilíbrio ternário Fe-B-Nb, com isoterma a 800°C [88].

O critério λ determina para cada composto intermetálico uma região de estabilidade topológica, sendo que fora dessa região a tendência à formação de estrutura amorfa é maior. Na linha que delimita esta região, $\lambda=0,1$, em vermelho. Para o cálculo dessa região foram levantados todas as fases intermetálicas presentes e possíveis deste sistema ternário. A determinação do volume molar das fases binárias e ternárias foi feita mediante os parâmetros determinados a partir de dados obtidos do banco de dados JCPDF [89]. A figura A2 apresenta os campos onde $\lambda = 0.1$ do sistema Fe-B-Nb. As regiões dentro dos triângulos em vermelho, $\lambda < 0,1$ são aquelas em que as fases correspondentes são topologicamente muito estáveis e a formação de vidros dificilmente será alcançada. Por outro lado, nas regiões fora destes triângulos, as composições apresentam valores de $\lambda > 0,1$, o que permite ao sistema

formar estruturas metaestáveis com maior facilidade. Os campos em tons de cinza representam os valores de λ para cada composição dentro desse sistema FeBNb. As áreas mais claras representam valores de λ maiores. Na mesma figura observa-se também o campo de domínio em amarelo determinado em função das fases BFeNb, BFe₂ e Fe. A determinação desse domínio é realizada tomando-se as fases que delimitam o campo onde a liga Fe₆₆B₃₀Nb₄ (%at.) está presente.

Observa-se que a liga Fe₆₆B₃₀Nb₄ (%at.) se situa dentro de dois campos de compostos intermetálicos, onde $\lambda < 0,1$, região onde a estabilidade de fases cristalinas é muito alta. Essa liga reportada na literatura apresenta um valor de γ^* menor que para outras ligas dentro desse domínio, apresentando assim valores de TFA menores, como mostrado na figura A2.

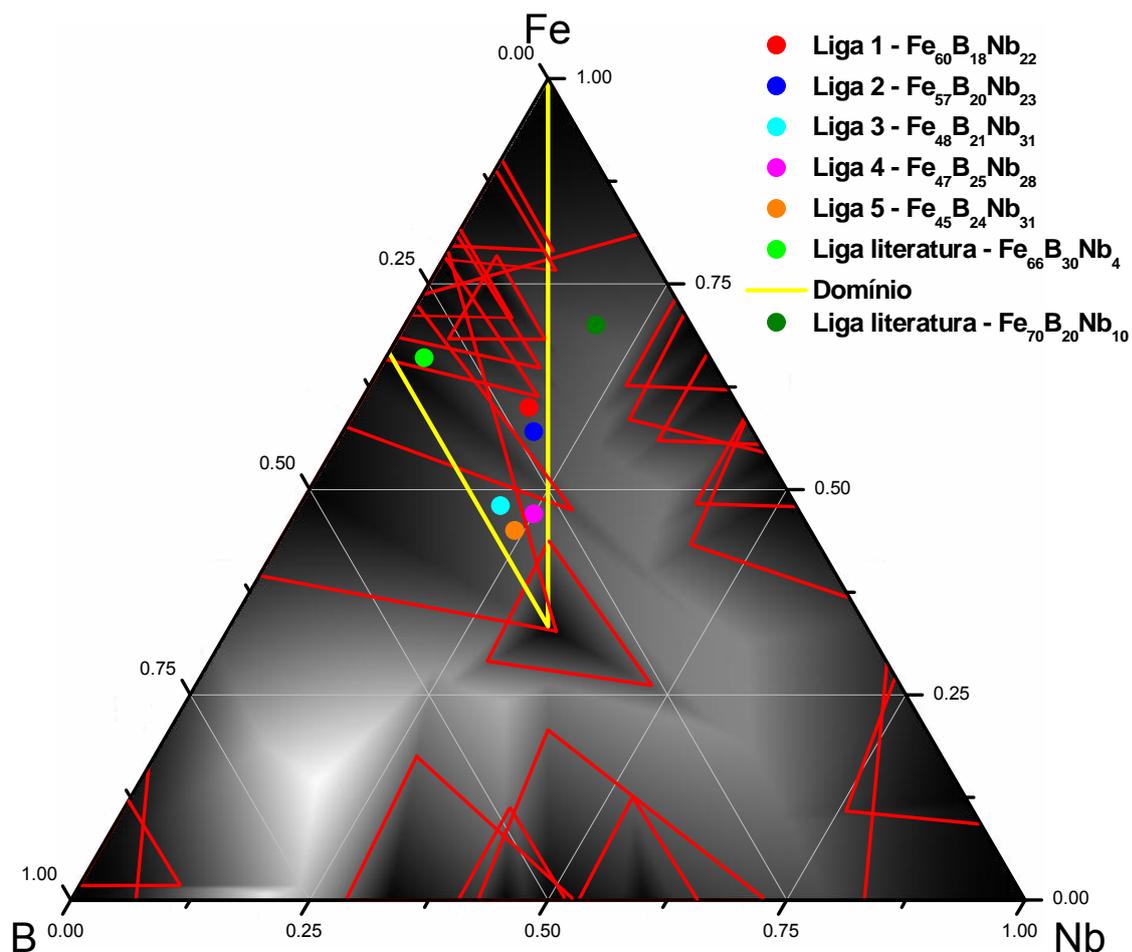


Figura A2 Representação esquemática do diagrama ternário Fe-B-Nb, com os triângulos onde $\lambda = 0.1$ (em vermelho), domínio (amarelo) utilizado nos cálculos do parâmetro γ^* e tons de cinza com valores de λ .

Estudando esse sistema com base nos dois critérios, topológico e termodinâmico a decisão tomada neste trabalho foi em princípio a de comparar as composições que apresentassem a maior TFA, calculada, com a composição reportada na literatura do mesmo sistema ternário. As ligas escolhidas para este estudo, para quais foram realizados os cálculos do parâmetro γ^* e as respectivas entalpias, todas elas dentro do campo de domínio calculado e na área onde o valor de λ é maior que 0,1, estão listadas na tabela A1. Essas ligas foram escolhidas baseadas nos maiores valores do parâmetro termodinâmico γ^* . A variação de composição para os cálculos de γ^* foi de 0,5 em 0,5 (%at.) para os três elementos.

Tabela A1 Valores das entalpias de formação de fase amorfa, compostos intermetálicos e o parâmetro γ^* .

	Liga	ΔH^{amf} (KJ/mol)	ΔH^{int} (KJ/mol)	γ^*
	<i>Fe₆₆B₃₀Nb₄</i>	<i>-34,2461</i>	<i>-43,647</i>	<i>3,643</i>
1	Fe ₆₀ B ₁₈ Nb ₂₂	-37,0630	-45,815	4,235
2	Fe ₅₇ B ₂₀ Nb ₂₃	-39,7147	-48,981	4,286
3	Fe ₄₈ B ₂₁ Nb ₃₁	-50,5343	-60,561	5,040
4	Fe ₄₇ B ₂₅ Nb ₂₈	-49,2176	-60,228	4,470
5	Fe ₄₅ B ₂₄ Nb ₃₁	-52,3245	-63,311	4,763

Observa-se da tabela A1 que a liga da literatura apresenta o menor valor de γ^* comparado às outras composições do mesmo sistema, revelando, portanto segundo os critérios proposto uma menor TFA. Este fato não foi confirmado no presente trabalho, e a explicação para isso, por não ser o objetivo principal da tese, segue como sugestão para trabalho futuro, pois para diversos casos, vários trabalhos de nosso grupo de pesquisa vêm validando esse critério. Os sistemas que vem alcançando sucesso com esses critérios são, Cu-Zr-Al, Ti-Zr-Fe-Co, Al-La-Ni, Ti-Cu-Ge e Ni-Nb-Zr entre outros.

A.3 Processamento das ligas por “splat cooling”

As ligas não foram preparadas na forma de fitas devido à dificuldade de sua fundição por indução no equipamento de “melt-spinning”, à reação do material com o cadinho de quartzo, e também, à não-fusão completa das ligas. Como alternativa, fez-se uso do processamento “splat cooling”, onde pequenas amostras (~0,1g) em formato próximo de esférico são mais facilmente levitadas e fundidas. Os experimentos de solidificação rápida foram realizados em um equipamento chamado “Splat Cooler” da marca Edmund Bühler (figura A3). Nele, uma amostra de liga previamente produzida por fusão a arco é fundida, no interior de uma bobina de corrente indutiva (figura A4a), sob atmosfera de argônio. Para cada experimento, foi feito inicialmente vácuo de aproximadamente 6×10^{-6} mbar na câmara de fusão usando-se uma bomba difusora, 3 purgas com gás argônio, e cada experimento foi realizado sob pressão de aproximadamente 400 mbar. Após a fusão da amostra, observada pelo visor frontal da câmara de fusão (figura A4b), interrompeu-se a corrente para a bobina, provocando a queda da gota do líquido. A gota atravessou um feixe de laser e o sistema de detecção enviou um sinal para a descarga de capacitores provocando a aceleração de dois pistões de cobre, um contra o outro. A gota do líquido foi prensada entre os dois pistões. As taxas de resfriamento nesse processo são da ordem de 10^6 K.s⁻¹. A amostra obtida após a solidificação rápida apresenta-se na forma de um disco (“splat”) com espessura de aproximadamente 60 µm (figura A4c). Algumas características do equipamento são: gerador de radiofrequência (3 kVA/1,8MHz) para a levitação de ligas líquidas com massas na faixa de 60 a 150mg; fusão por levitação sem contato com o cadinho, um sistema de pistões de alta velocidade acionados por solenóides, sincronização da queda do material fundido e dos pistões por meio de um feixe de laser e um sistema de alto vácuo.



Figura A3 Foto do equipamento de solidificação rápida “Splat-Cooler”.

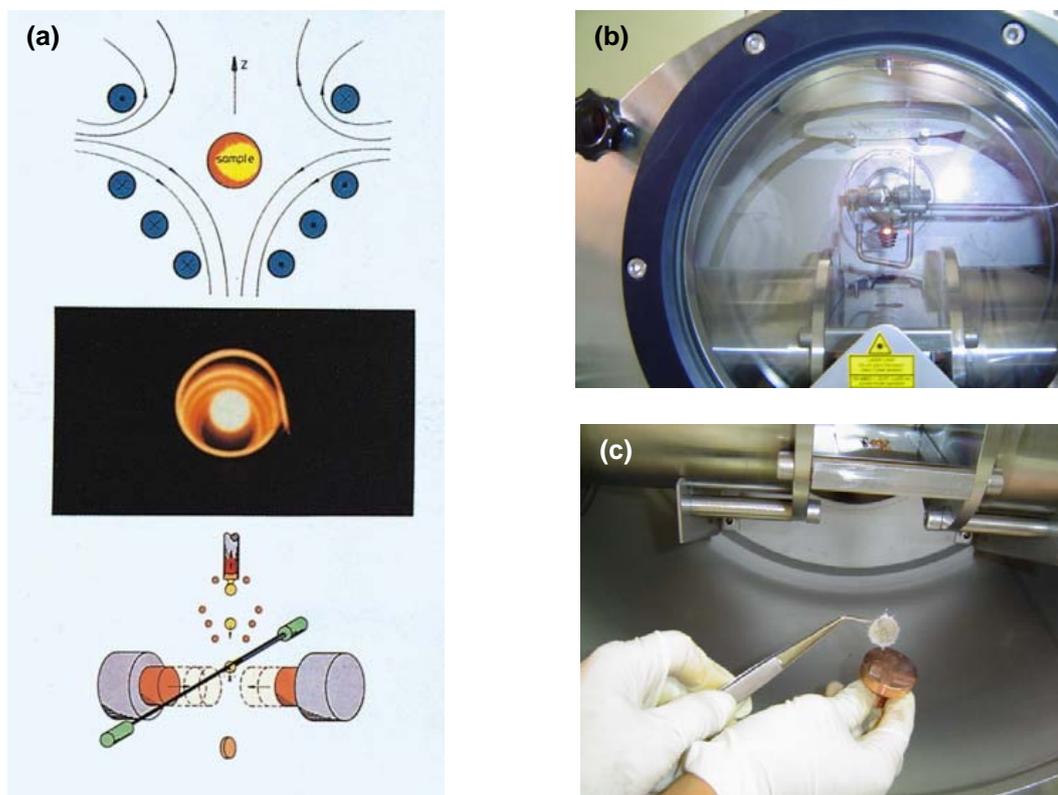


Figura A4 (a) Técnica “splat-cooling” (desenho esquemático); (b) câmara; (c) foto de um disco produzido por solidificação rápida.

A.4 Resultados da seleção de ligas baseadas nos critérios λ e γ^*

Splats das ligas $\text{Fe}_{60}\text{B}_{18}\text{Nb}_{22}$, $\text{Fe}_{57}\text{B}_{20}\text{Nb}_{23}$, $\text{Fe}_{48}\text{B}_{21}\text{Nb}_{31}$, $\text{Fe}_{47}\text{B}_{25}\text{Nb}_{28}$ e $\text{Fe}_{45}\text{B}_{24}\text{Nb}_{31}$

O principal aspecto a ser analisado foi a formação ou não de fase amorfa no processamento em “melt-spinning”. Entretanto, para as composições $\text{Fe}_{60}\text{B}_{18}\text{Nb}_{22}$, $\text{Fe}_{57}\text{B}_{20}\text{Nb}_{23}$, $\text{Fe}_{48}\text{B}_{21}\text{Nb}_{31}$, $\text{Fe}_{47}\text{B}_{25}\text{Nb}_{28}$ e $\text{Fe}_{45}\text{B}_{24}\text{Nb}_{31}$, devido à dificuldade de processamento em melt-spinning, por estas ligas reagirem quimicamente com o cadinho de quartzo e apresentarem altas viscosidades que impedem o vazamento pela abertura do cadinho, não é possível serem processadas na forma de fitas. Essas ligas foram processadas por outra técnica em que a questão de vazamento não era crítica, como é o caso do processo de “splat cooling”. O processo de “splat cooling” leva a uma taxa de resfriamento de 10^5 - 10^6 K/s, superior à taxa de 10^4 - 10^5 K/s do processo de “melt-spinning”. As amostras processadas tinham as dimensões de aproximadamente 25 mm de diâmetro com espessura variando de 130 a 170 μm . Ficou difícil precisar essas dimensões, pois as amostras se partiram em vários pedaços ao se solidificarem, por serem extremamente frágeis.

Mesmo com o uso de um processo de coquilhamento que impõe taxa de resfriamento altíssimo, da ordem de 10^4 - 10^6 K/s (os mais elevados dentre as técnicas atualmente disponíveis), as ligas propostas não formaram fase amorfa, conforme indicam os resultados de difração de raios-X e de análise térmica diferencial de varredura.

A figura A5 apresenta os difratogramas das ligas $\text{Fe}_{60}\text{B}_{18}\text{Nb}_{22}$, $\text{Fe}_{57}\text{B}_{20}\text{Nb}_{23}$, $\text{Fe}_{48}\text{B}_{21}\text{Nb}_{31}$, $\text{Fe}_{47}\text{B}_{25}\text{Nb}_{28}$ e $\text{Fe}_{45}\text{B}_{24}\text{Nb}_{31}$, que se mostraram cristalinas, com formação de fases intermetálicas e metaestáveis.

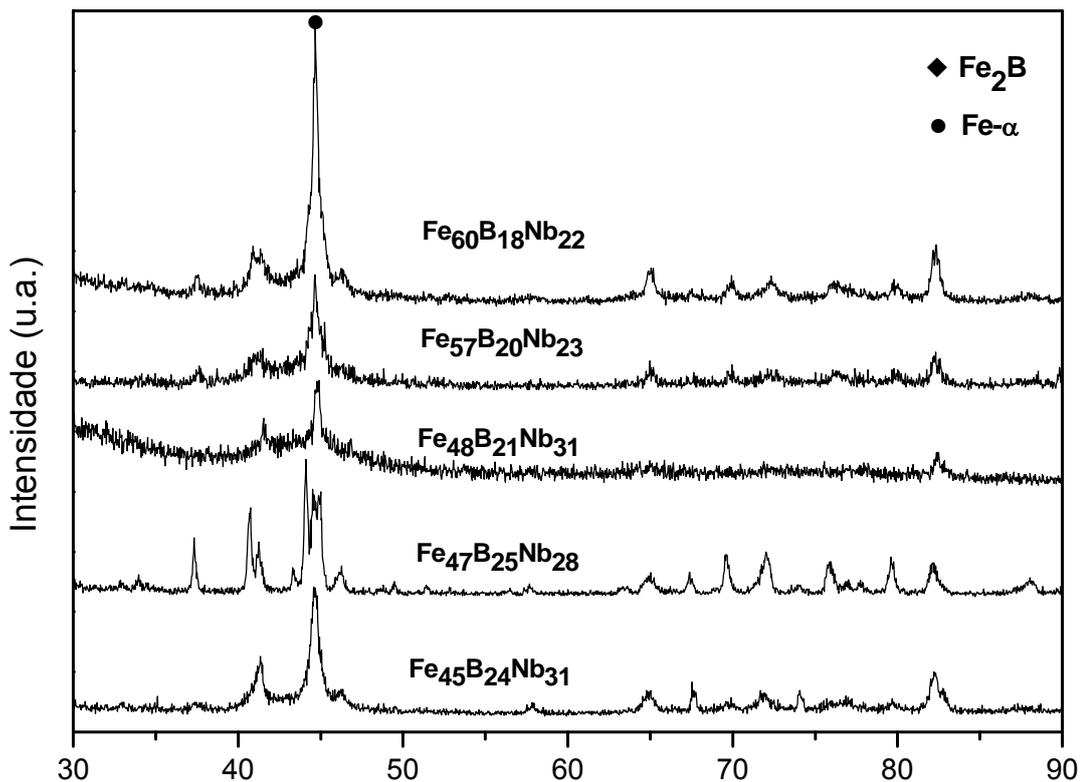


Figura A5 Difratomogramas das ligas Fe₆₀B₁₈Nb₂₂, Fe₅₇B₂₀Nb₂₃, Fe₄₈B₂₁Nb₃₁, Fe₄₇B₂₅Nb₂₈ e Fe₄₅B₂₄Nb₃₁ processadas por meio de solidificação rápida.

A figura A6 apresenta o termograma de todas as ligas e também a comparação das novas ligas propostas com a liga da literatura Fe₆₆B₃₀Nb₄, o que indica uma reação exotérmica, característica de cristalização de fase amorfa.

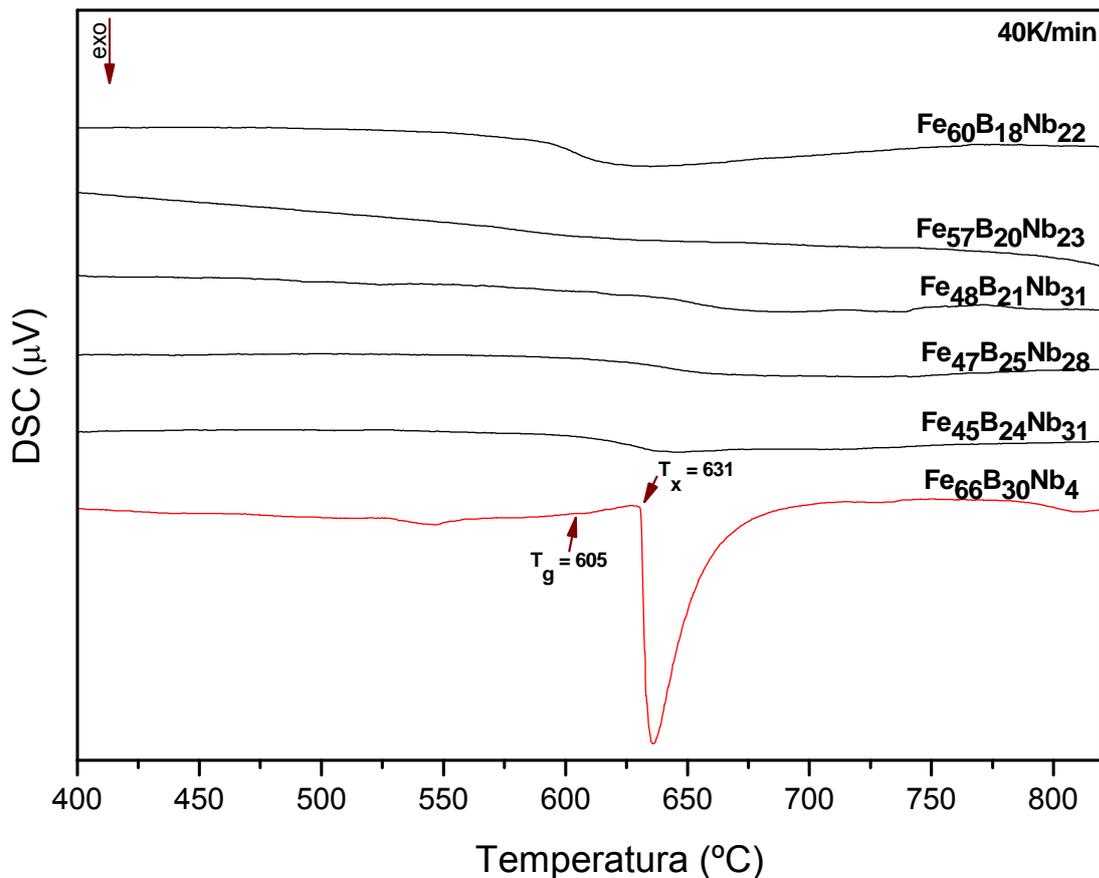


Figura A6 Termograma obtido por meio da análise de DSC das ligas $\text{Fe}_{60}\text{B}_{18}\text{Nb}_{22}$, $\text{Fe}_{57}\text{B}_{20}\text{Nb}_{23}$, $\text{Fe}_{48}\text{B}_{21}\text{Nb}_{31}$, $\text{Fe}_{47}\text{B}_{25}\text{Nb}_{28}$ e $\text{Fe}_{45}\text{B}_{24}\text{Nb}_{31}$ processadas por de solidificação rápida.

As explicações para os resultados obtidos podem ser três:

1. Os critérios λ e γ^* indicam uma hierarquia dentro das composições de um determinado sistema de liga, aquelas que apresentariam uma maior TFA. Entretanto esses dois critérios não prevêm quão alta deveria ser a taxa de resfriamento imposta para que a amorfização das ligas acontecesse (teoricamente todas as ligas, incluindo metais puros, são passíveis de serem solidificadas, a partir do estado fundido, na forma amorfa, desde que resfriados suficientemente rápido – até o presente momento, nenhum metal puro pôde ser solidificado com estrutura amorfa devido à altíssima taxa de resfriamento que seria necessária, impossível de ser atingida pela tecnologia atual, para evitar que os átomos de um único tipo – metal puro – nucleie e

cristalize). Assim, o fato de não se formar estrutura amorfa com a utilização da técnica de “splat cooling” empregada - técnica esta que, pela tecnologia atual, é a que maior taxa de resfriamento impõe ao metal fundido - não significa que as ligas não formem estrutura amorfa quando resfriadas a taxas superiores à utilizada e nem que os critérios de seleção de ligas estejam errados;

2. Uma segunda explicação poderia ser que, com a dificuldade em se conseguir as condições ideais de preparação e processamento dessas ligas, a alteração da composição química e contaminação por oxigênio tenham acontecido. Essas alterações composicionais poderiam ter levado as ligas àquelas composições fora dos indicados pelos critérios e, portanto com baixa TFA. Essa explicação é fraca na medida em que os ensaios de Espectroscopia de Dispersão de Energia de raios-X (EDS) realizados nas fitas processadas indicam, embora o elemento boro não possa ser detectado, que as composições estão corretas;

3. uma terceira explicação poderia ser que os critérios de seleção utilizados, critérios λ e γ^* , não se apliquem ao sistema Fe-B-Nb em questão. Porém, diversos trabalhos do nosso grupo do DEMa-UFSCar têm mostrado a eficiência desses critérios na seleção de composições de ligas com alta TFA. O que se nota a partir de todos esses resultados e estudos é que, na verdade, a explicação para o sucesso e ou o insucesso na elaboração de ligas com estrutura amorfa envolve muitos parâmetros e dificilmente se pode chegar a um consenso devido a eles em todas as etapas.

O fato de os resultados terem mostrado que somente a liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ formou estrutura amorfa, mesmo quando as outras ligas foram submetidas a um processo que impõe taxa de resfriamento superior (splat cooling), indica que a liga $\text{Fe}_{66}\text{B}_{30}\text{Nb}_4$ tem TFA superior. Esse resultado contraria o previsto pelos critérios de seleção de ligas utilizados (critério topológico, λ e termodinâmico, γ^*), que previam ser a composição $\text{Fe}_{48}\text{B}_{21}\text{Nb}_{31}$ o melhor TFA. Não sendo o escopo do presente trabalho o estudo desses critérios, esse resultado experimental fica para os que trabalham nesse enfoque.

9 BIBLIOGRAFIA

- 1 Klement K., Willens R.W., Duwez P., Nature, v.187 (1960) p.869.
- 2 Afonso C. R. M. et al. Amorphous Phase Formation in Spray Deposited AlYNiCo and AlYNiCoZr Alloys, Scripta Materialia, v.44 (2001) p.1625-1628.
- 3 Saito T., Takahashi S., Kuji T., Production of Amorphous Nd-Fe-B alloys by spray deposition technique Materials Science Letters, v.17 (1998) p.1007.
- 4 Afonso C. R. M., Kaufman M. J., Bolfarini C., Botta Filho W. J., Kiminami C.S., Gas Atomization of Nanocrystalline Fe₆₃Nb₁₀Al₄Si₃B₂₀ Alloy, Journal of Metastable and Nanocrystalline Material, v.20-21 (2004) p.175-182.
- 5 Inoue A., Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems, Progress in Materials Science, v.43 (1998) p.365.
- 6 Drehman A. J., Greer A. L. and Turnbull D., Bulk formation of a metallic glass: Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, Applied Physics Letters, v.41 (1982) p.716.
- 7 Inoue, A. and Zhang, T., Fabrication of bulk glassy Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method, Materials Transactions, JIM, 37(2) (1996) p.185-187.
- 8 Inoue A.; Nishiyama N. and Matsuda T. Preparation of bulk glassy Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ alloy of 40 mm in diameter by water quenching. Materials Transactions, JIM, 37(2) (1996) p.181-184.
- 9 Turchi P.E.A., Schawarz R.B. and Perepezko J.H., Symposium on Structure and Properties of Bulk Amorphous Alloys, Metallurgical and

-
- Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science, 29A (1998) p.1775-1776.
- 10 Gottschal R.J., Metallurgical and Materials Transactions A, v.29A (1998) p.1777-1778.
 - 11 Kawazoe Y., Masumoto T., Suzuki K., Inoue A., Tsai A.-P., Yu J.-Z., Aihara Jr. T., Nakanomyou T., "Phase Diagrams and Physical Properties of Nonequilibrium Alloys", subvolume A – Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys, editors J.-Z.Yu, A.-P.Tsai and T.Masumoto, Landolt-Börnstein/Springer Verlag, 1997.
 - 12 Conner R. D., Rosakis A. J., Johnson W. L., Owen D. M., Fracture toughness determination for a beryllium-bearing bulk metallic glass. Scripta Materialia, v.37 (1997) p.1373.
 - 13 Inoue A., Bulk Amorphous Alloys – Practical Characteristics and Applications, Trans Tech Publications (1999) p.1.
 - 14 Masuhr A. Busch R. and Johnson W. L., Rheometry and Crystallization of bulk metallic glass forming alloys at high temperatures. Materials Science Forum, 269-2 (1998) p.779-784 Part 2.
 - 15 <http://www.liquidmetal.com/applications>
 - 16 Inoue A, Zhang T, Takeuchi A., Ferrous and nonferrous bulk amorphous alloys, Mechanically Alloyed, Metastable and Nanocrystalline Materials part Materials Science Forum, 269-2 (1998) p.855-864.
 - 17 Gordon, P. Principles of phase diagrams in materials systems. New York: McGraw-Hill, 1968. (McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering).

-
- 18 Duhaj, P.; Svec, P. Formation of metastable phases from amorphous state. *Materials Science and Engineering*, v. A226-228 (1997) p. 245-254.
 - 19 Yavari, A. R. A new look at the kinetics of formation and the stability of metallic glasses. *CNRSLA*, n. 29, 2000.
 - 20 Inoue A., High-Strength Bulk Amorphous-Alloys with Low Critical Cooling Rates *Materials Transaction JIM*, v.36, n° 7 (1995) p.866.
 - 21 Lu z. P. and Liu C. T., A New Glass-Forming Ability Criterion for Bulk Metallic Glasses, *Acta Materialia*, v.50 (2002) p.3501.
 - 22 Miracle D. B., A structural model for metallic glasses, *Nature Materials* 3 (10) (2004) p.697.
 - 23 Miracle D. B. and Senkov O. N., Topological criterion for metallic glass formation, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v.347 (2003) p.50.
 - 24 Senkov O. N. and Miracle D. B., Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys, *Materials Research Bulletin* 36 (12) (2001) p.2183.
 - 25 Baricco M., Gaertner F., Cacciamani G., Rizzi P. and Battezzati L., Thermodynamics of homogeneous crystal nucleation in Al-RE metallic glasses, *Materials Science Forum*, 269-272 (1998) p.553.
 - 26 Egami T. and Waseda Y., Atomic size effect on the formability of metallic glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.64 (1984) p.113.
 - 27 Ma D., Tan H., Wang D. And Li Y., Strategy for pinpointing the best glass-forming alloys, *Applied Physics Letters*, v.86 (2005) 191926.

-
- 28 Yavari A. R., A new order for metallic glasses, *Nature*, v.439, 2006.
 - 29 Sheng H. W., Luo W. K., Alamgir F. M., Bai J. M. and Ma E., Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses, *Nature*, v.439/6 (2006) 419-425.
 - 30 Egami T., Universal criterion for metallic glass formation, *Materials Science and Engineering A*, v.226-228 (1997) p.261-267.
 - 31 Shimono M., and Onodera H., Geometrical and chemical factors in the glass-forming ability, *Scripta Materialia*, v.44 (2001) p.1595-1598.
 - 32 Naka M., Inoue A. and Masumoto T., Formation and Thermal-Stability Of Amorphous Phase in Transition Metal-Phosphorus Binary Alloys, *Science Reports of the Research Institutes Tohoku University*, v.A, (1981) p.184-194.
 - 33 Masuhr A., Busch R., and Johnson W. L. Thermodynamics and kinetics of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{10.0}Ni_{12.5}Be_{22.5}$ bulk metallic glass forming liquid: glass formation from a strong, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.250-252 (1999) p.566-571.
 - 34 Inoue A., Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, v.48 (2000) p.279-306.
 - 35 Xia L., Li W. H., Fang S. S., et al. Binary Ni-Nb bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics* 99 (2006) 026103.
 - 36 Xia L., Ding, D., Shan S. T. et al. The glass forming ability of Cu-rich and Cu-Hf binary alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) p.3543-3548.

-
- 37 Inoue A., Takeuchi A. Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys. *Materials Science and Engineering A*, 375–377 (2004) 16-30.
 - 38 Peker A., Johnson W. L. A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. *Applied Physics Letters*, 63 (1993) 2342.
 - 39 Inoue A., Nishiyama N., Kimura H. Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ Alloy Cylinder of 72 mm in diameter. *Materials Transaction JIM*, 38 (1997) 179.
 - 40 Lin X. H., Johnson W. L. Formation of Ti-Zr-Cu-Ni bulk metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 6514.
 - 41 Lu Z. P., Liu C. T. Glass formation criterion for various glass-forming systems. *Physical Review Letters*, 91 (2003) 115505.
 - 42 Hildal K., Sekido N. and Perepezko J. H., Critical cooling rate for $Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}Y_{2}C_{15}B_6$ bulk metallic glass formation, *Intermetallics*, v.14 (2006) p.898-902.
 - 43 Grant P.S., Spray Forming. *Progress in Materials Science*, v.39 (1995) p.497-545.
 - 44 Caceres J. A. S., Dissertação de Mestrado - Modelagem Matemática da Etapa de Atomização e Vôo das Gotas do Processo de Conformação por Spray da Liga Fe-6%Si (1998) PPGCEM/UFSCar.
 - 45 Inoue A. and Gook G.S., Fe-Based Ferromagnetic Glassy Alloys with Wide Supercooled Liquid Region. *Materials Transaction JIM*, v.36 (1995) p.1180.

-
- 46 Inoue A. and Makino A., Preparation and soft magnetic properties of Fe-based bulk amorphous alloys. *Journal de Physique IV France*, v.8 (1998) p.2.
- 47 Inoue A., Zhang T. and Itoi T., New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloys with wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties. *Materials Transaction JIM*, 38 (1997) p.359.
- 48 Kojima A., Horikiri H., Kawamura Y., Makino A., Inoue A. and Masumoto T., Soft magnetic properties of bulk nanocrystalline Fe-(Zr,Hf)-B alloys produced by extruding amorphous powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 162 (1996) p.95.
- 49 Inoue A., Shen B.L. and 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) p.4093.
- 50 Lu Z. P., Liu C. T., Thompson J. R. and Porter W. D., Structural amorphous steels. *Physical Review Letters*, v.92 (2004) p.1.
- 51 Zhao Y. H., Luo C. Y., Xi X. K., Zhao D. Q., Pan M. X. and Wang W. H., Synthesis and elastic properties of amorphous steels with high Fe content, *Intermetallics*, v.14 (2006) p.1107-1111.
- 52 Stoica M., Hajlaoui K., Lemoulec A. and Yavari A. R. New ternary Fe-based bulk metallic glass with high boron content. *Philosophical Magazine Letters*, 86 (4) (2006) p.267-275.
- 53 Itoi T. and Inoue A. Thermal stability and soft magnetic properties of Fe-Nb-B amorphous with high boron concentrations, *Materials Transactions JIM*, 40 (1999) p.643.

-
- 54 Turnbull D. Under what conditions can a Glass be formed? *Contemp. Phys.*, 10 (1969) 473-488.
- 55 Inoue A., Shen B. L. and Chang C. T., Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa, *Intermetallics*, v.14 (2006) p.936-944.
- 56 . Inoue A., Zhang T., Koshihara H., Makino A., 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*, v.83, n° 11 (1998) p.6326-6328.
- 57 Shen B. L., Koshihara H., Mizushima T., Inoue A., A. Bulk Amorphous Fe-Ga-P-B-C Alloys with a Large Supercooled Liquid Region, *Materials Transactions JIM*, v.41, n° 7 (2000) p.873-876.
- 58 Shen B., Kimura H., Inoue A., Mizushima T., Bulk Glassy Fe-Co-Ga-P-C-B Alloys with High Glass-Forming Ability, High Saturation Magnetization and Good Soft Magnetic Properties, *Materials Transactions of JIM*, v. 41, n° 12 (2000) p. 1675-1678.
- 59 Inoue A., Shen B., Kimura H. Fundamental Properties and Applications of Fe-Based Bulk Glassy Alloys, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v.20-21 (2004) p.3.
- 60 Inoue A., Makino A., Mizushima T., Ferromagnetic Bulk Glassy Alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.215-216 (2000) p.246-252.
- 61 Ikarashi K., Mizushima T., Makino A., Inoue A., Preparation of Bulk Fe-Al-Ga-P-C-B-Si Glassy Alloys in a Ringed Form by Copper Mold Casting, *Materials Science and Engineering A*, v.304-306 (2001) p.763-766.

-
- 62 Shen T.D., Schwarz R. B., Bulk Ferromagnetic Glasses in the Fe-Ni-P-B System, *Acta Materialia*, v.49 (2001) p.837-847.
- 63 Long Y., Ye R., Wan F., Glass Forming Ability and Magnetic Properties of $(\text{Fe}_{62-0.867x}\text{Co}_{9.5-0.133x})\text{Gd}_3\text{Nb}_xB_{25}$ Glassy Alloys, Presented at Ismanam 2004 (11th International Symposium on Metastable and Nanocrystalline Materials), Sendai - Japan, August 22-26 (2004).
- 64 Shen B., Kimura H., Inoue A., Omori M., Okubo A., Preparation of $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{10}\text{Ga}_5\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ Bulk Glassy Alloy with Good Soft Magnetic Properties by Spark-Plasma Sintering of Glassy Powder, *Materials Transactions of JIM*, v. 43, n° 3 (2002) p.1961-1965.
- 65 Pang S. J., Zhang T., Asami K., Inoue A., Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P Bulk Metallic Glasses with High Corrosion Resistance, *Acta Materialia*, v.50 (2002) p.489-497.
- 66 Inoue A., Shen B., Ohsuna T., Soft Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe-Si-B-Nb-Cu Rod Alloys Obtained by Crystallization of Cast Amorphous Alloys, *Materials Transactions of JIM*, v. 43, n° 9 (2002) p.2337-2341.
- 67 Ponnambalam V., Poon S. J., Shiflet G. J., Keppens V. M., Taylor R., Petculescu G., Synthesis of Bulk Metallic Glasses as Nonferromagnetic Amorphous Steels Alloys, *Applied Physics Letters*, v. 83, n° 6 (2003) p.1131-1133.
- 68 Chen F., Tsin C., Zhou S., Preparation, Formation Mechanism and Crystallization of $\text{Fe}_{74}\text{Al}_4\text{Sn}_2(\text{PSiBC})_{20}$ Bulk Amorphous Alloys, *Materials Science and Engineering A*, v.373 (2004) p.158-166.

-
- 69 Stoica M., Eckert J., Roth S., Schultz L., Preparation of Bulk Amorphous Fe-Cr-Mo-Ga-P-C-B Alloys by Copper Mold Casting, *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377 (2004) p. 399-402.
- 70 Degmova J., Roth S., Eckert J., Grahl H., Schultz L., Magnetic properties of Bulk Amorphous FeAlGaPCBSi Samples Prepared by Ball-Milling and Subsequent Hot-Pressing, *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377 (2004) p. 265-269.
- 71 Inoue A., Shen B. L., Koshiba H., Kato H., Yavari A. R., Ultra High Strength Above 5000 MPa and Soft Magnetic Properties of Co-Fe-Ta-B Bulk Glassy Alloys, *Acta Materialia*, v. 52 (2004) p. 1631-1637.
- 72 Chiriac H., Lupu N., Design and Preparation of New Soft Magnetic Bulk Amorphous Alloys for Applications, *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377 (2004) p. 255-259.
- 73 Zhang W., Long Y., Imafuku M., Inoue A., Thermal Stability and Magnetic Properties of (Fe,Co)-RE-B Glassy Alloys, Presented at Ismanam 2004 (11th International Symposium on Metastable and Nanocrystalline Materials), Sendai - Japan, August 22-26, 2004.
- 74 Urata A., Amiya K., Inoue A., Glass Forming Ability and Magnetic Properties of (Fe,Co)-B-Si-Nb Glassy Alloys, Presented at Ismanam 2004 (11th International Symposium on Metastable and Nanocrystalline Materials), Sendai - Japan, August 22-26, 2004.
- 75 Miller M. K., Liu C. T., Wright J. A., Tang W. and Hildal K., APT characterization of some iron-based bulk metallic glasses, *Intermetallics*, v.14 (2006) p.1019-1026.

-
- 76 Ma L., Inoue A., On Glass-Forming Ability of Fe-Based Amorphous Alloys, *Materials Letters*, v. 38 (1999) p.58-61.
- 77 Afonso C. R. M. et al. Amorphous Phase Formation in Spray Deposited AlYNiCo and AlYNiCoZr Alloys, *Scripta Materialia*, v.44 (2001) p.1625-1628.
- 78 Stoica M. Casting and Characterization of Fe-(Cr,Mo,Ga)-(P,C,B) Soft Magnetic Bulk Metallic Glasses (Shaker, Aachen, 2005).
- 79 Chen H.S. Glassy Metals, *Rep. Prog. Phys.* 43 (1980) 353.
- 80 Sá Lisboa R. D., Bolfarini C., Botta F. W. J. and Kiminami C. S., Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys, *Applied Physics Letters* v.86 (2005) 211904.
- 81 Kiminami C. S., Sá Lisboa R. D., Oliveira M. F., Aliaga L. C. R., Bolfarini C. and Botta F. W. J., Topological instability as a criterion for design and selection of easy glass-former compositions in metallic systems, 12. International Symposium on Metastable and Nano Materials – ISMANAM 2005.
- 82 Alonso J. A., Gallego L. J., Lopez J. M. Glass-formation in binary alloy systems-A prediction of the composition range. *Philosophical Magazine A* 58 (1988) 79-92.
- 83 Lopez J. M., Alonso J. A., Gallego L. Determination of the glass-forming concentration range in binary alloys from a semi empirical theory application to Zr-based alloys. *Journal of Physical Review B*, 36 (1987) 3716.
- 84 Miedema A. R., Chatel P. F, de Boer F. R, Cohesion in alloys, *Fundamental of a Semi-Empirical model. Physical* 100B (1980) 1.

-
- 85 Kiminami C. S., Sá Lisboa R. D., de Oliveira M. F., et al. Topological instability as a criterion for design and selection of easy glass-former compositions in Cu-Zr based systems. *Materials Transactions* 48 (2007) 1739-1742.
- 86 Aliaga, L.C.R., de Oliveira, M.F., Bolfarini C., et al. Selection of good glass former compositions in Ni-Ti system using a combination of topological instability and thermodynamic criteria. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2008) p.1932-1935.
- 87 Segadades, A. M. *Diagramas de fase: Teoria e aplicação em cerâmica*, São Paulo, Edgard Blucher (1987).
- 88 Villars, P., Prince, A., Okamoto, H. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, Materials Park, OH, ASM international (1995).
- 89 International Centre for Diffraction Data, JCPDF-Win version 2.0, August (1988).