

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

**NOVAS LIGAS FORMADORAS DE FASE AMORFA DO SISTEMA Ni-Nb-Zr E
SEU COMPORTAMENTO MECÂNICO**

Fabricio Simão dos Santos

São Carlos
2011

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

**NOVAS LIGAS FORMADORAS DE FASE AMORFA DO SISTEMA Ni-Nb-Zr E
SEU COMPORTAMENTO MECÂNICO**

Fabricio Simão dos Santos

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

Orientador: Dr. Cláudio Shyinti Kiminami

Agência Financiadora: CNPq / FAPESP / CAPES

São Carlos

2011

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

S237nL

Santos, Fabricio Simão dos.
Novas ligas formadoras de fase amorfa do sistema Ni-Nb-
Zr e seu comportamento mecânico / Fabricio Simão dos
Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
125f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2011.

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

CDD: 669 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Carlos e Regina, pelo incentivo e compreensão.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2007), Engenheiro de
Materiais pela UFSCar (2004).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
FABRICIO SIMÃO DOS SANTOS
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 15 DE ABRIL DE 2011.

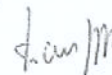
BANCA EXAMINADORA:



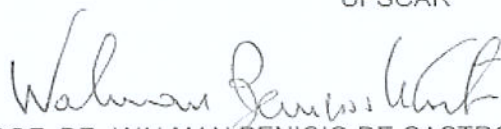
PROF. DR. CLÁUDIO SHYINTI KIMINAMI
ORIENTADOR
UFSCAR



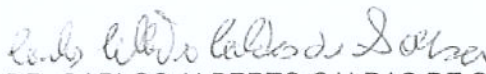
PROF. DR. ALBERTO MOREIRA JORGE JÚNIOR
UFSCAR



PROF. DR. WALTER JOSÉ BOTTA FILHO
UFSCAR



PROF. DR. WALMAN BENICIO DE CASTRO
UFMG



PROF. DR. CARLOS ALBERTO CALDAS DE SOUZA
UFBA

AGRADECIMENTOS

A Deus por possibilitar a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Cláudio Shyinti Kiminami pela orientação, contribuição e incentivo.

À minha família pelo apoio e compreensão.

Ao pós-doutorando Luis César Rodríguez Aliaga, ao Dr. Luiz Fernando Bonavina e à doutoranda Gisele Ferreira de Lima pela força, amizade e contribuições técnico-científicas.

Ao aluno Michel Issao Miyamoto pela valiosa ajuda nas atividades de laboratório.

À técnica Amanda Thaís Lopes pela amizade e auxílio nas atividades em laboratório.

A todas as pessoas do DEMa, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao pessoal da *Universitat Autònoma de Barcelona* (UAB), especialmente à Profa. Dra. Maria Dolors Baró, ao Prof. Dr. Santiago Suriñach, ao Prof. Dr. Jordi Sort e à doutoranda Jordina Fornell, pelo acolhimento e auxílio durante o estágio em Barcelona.

À UFSCar, ao DEMa e ao PPGCEM pela infra-estrutura e acolhimento durante o doutorado.

À Rhodia, pelo apoio e compreensão na finalização deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche.

Ao CNPq e à FAPESP, pela concessão das bolsas de doutorado.

RESUMO

As ligas amorfizáveis de grande volume ou maciças à base de Ni apresentam boa combinação de propriedades, com altos valores de resistência mecânica e dureza, boa ductilidade e excelente resistência à corrosão. Essas ligas têm sido utilizadas em recentes aplicações tecnológicas, por exemplo, em sensores de pressão e em motores com microengrenagens. Especificamente, as ligas Ni-Nb-Zr com estrutura amorfa apresentam, além de boas propriedades mecânicas, excelente resistência à corrosão em meio ácido pela formação de um filme passivo rico em Nb e Zr. Nesse contexto, a proposta do presente trabalho é o desenvolvimento de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa (TFA) do sistema Ni-Nb-Zr pela aplicação do critério topológico λ combinado com a diferença de eletronegatividade média, $\overline{\Delta e}$, e sua caracterização mecânica por nanoindentação. Foram selecionadas as ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ e $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8,5}\text{Zr}_{12,5}$, produzidas na forma de fita por *melt-spinning* e de cunha por fundição em molde de cobre. As amostras foram caracterizadas por espectrometria de massa por ionização acoplada por plasma (ICP-MS), microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), difratometria de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e nanoindentação. Os resultados do processamento de amostras em forma de cunha apontaram maior TFA para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, que apresentou 60% de fração amorfa para uma espessura de 200 μm e 23% para espessura de 320-480 μm . A liga $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ apresentou a segunda maior TFA, possibilitando a obtenção de 14% de fração amorfa para uma espessura de 240 μm . A dureza e o módulo elástico reduzido das amostras de fita aumentaram na seguinte seqüência: $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5} < \text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22} < \text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$. A liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ apresentou maior dureza, maior módulo elástico e menor energia plástica na forma de cunha do que na forma de fita, o que pode ser atribuído ao maior volume livre contido na estrutura da fita. A tensão de escoamento em compressão ($\sigma_{y,C}$) da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ foi estimada em 2,5 e 3,2 GPa em forma de fita e de cunha, respectivamente.

NEW AMORPHIZABLE ALLOYS FROM Ni-Nb-Zr SYSTEM AND ITS MECHANICAL BEHAVIOR

ABSTRACT

Ni-based amorphizable alloys in the bulk form show a good combination of properties, with high mechanical strength and hardness, good ductility and excellent corrosion resistance. These alloys have been used in recent technological applications, for example, in pressure sensors and micro-g geared motors. Particularly, Ni-Nb-Zr alloys with amorphous structure show, in addition to good mechanical properties, excellent corrosion resistance in acid medium due to the formation of a Nb- and Zr-rich passive film. In this context, the purpose of this project is to develop Ni-Nb-Zr alloys with high glass-forming ability (GFA) by using the topological λ criterion combined with the average electronegativity difference, $\overline{\Delta e}$, and to carry out its mechanical characterization by nanoindentation. $\text{Ni}_{45.5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31.5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17.5}\text{Zr}_{25.5}$ and $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8.5}\text{Zr}_{12.5}$ alloys were selected and produced in the form of melt-spun ribbons and copper mold cast wedges. The samples were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and nanoindentation. Results from the processing of wedge samples revealed the highest GFA for the $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ alloy, which presented 60% of amorphous fraction for a thickness of 200 μm and 23% for thickness of 320-480 μm . The alloy $\text{Ni}_{45.5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31.5}$ showed the second highest GFA, making possible to obtain 14% of amorphous fraction for a thickness of 240 μm . The hardness and reduced elastic modulus of the ribbon samples increased in the following order: $\text{Ni}_{45.5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31.5} < \text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22} < \text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17.5}\text{Zr}_{25.5}$. For the $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ alloy, it was attained higher hardness and elastic modulus and lower plastic energy for the wedge compared to the ribbon, which can be ascribed to the higher amount of free volume in the structure of the amorphous ribbon. The compressive yield stress ($\sigma_{y,c}$) of this alloy was estimated to be 2.5 and 3.2 GPa for ribbon and wedge, respectively.

PUBLICAÇÕES E APRESENTAÇÕES

- SANTOS, F. S.; SORT, J.; FORNELL, J.; BARÓ, M. D.; SURIÑACH, S.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J.; KIMINAMI, C. S. Mechanical behavior under nanoindentation of a new Ni-based glassy alloy produced by melt-spinning and copper mold casting. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 43, p. 2251-2257, 2010.
- SANTOS, F. S.; KIMINAMI, C. S.; BOLFARINI, C.; DE OLIVEIRA, M. F.; BOTTA, W. J. Evaluation of glass forming ability in the Ni-Nb-Zr alloy system by the topological instability (λ) criterion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 2, p. 313-315, 2010.
- MIYAMOTO, M. I.; SANTOS, F. S.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J.; KIMINAMI, C. S. Solidificação rápida da liga formadora de fase amorfa Ni₅₀Nb₂₈Zr₂₂ através de fundição em coquilha por sucção. Co-autor de trabalho apresentado no: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, realizado em Campos do Jordão – SP, em novembro de 2010.
- MIYAMOTO, M. I.; SANTOS, F. S.; FRANCO, I. P.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J.; KIMINAMI, C. S. Processamento de ligas vítreas de grande volume à base de Ni e Ti por técnicas de fundição por injeção e sucção – um estudo comparativo. Co-autor de trabalho apresentado no: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, realizado em Campos do Jordão – SP, em novembro de 2010.
- SANTOS, F. S.; FRANCO, I. P.; MIYAMOTO, M. I.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J.; KIMINAMI, C. S. Processing of Ni- and Ti-based bulk metallic glasses by injection- and suction-casting techniques – a comparative study. Autor de trabalho apresentado no: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, realizado no Rio de Janeiro – RJ, em setembro de 2009.

- SANTOS, F. S.; SORT, J.; FORNELL, J.; BARÓ, M. D.; SURINACH, S.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J.; KIMINAMI, C. S. Mechanical behavior under nanoindentation of a new Ni-based glassy alloy produced by melt-spinning and copper mold casting. Autor de trabalho apresentado no: EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES, realizado em Glasgow, Reino Unido, em setembro de 2009.

- SANTOS, F. S.; SORT, J.; FORNELL, J.; BARÓ, M. D.; SURINACH, S.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J.; KIMINAMI, C. S. Mechanical behaviour under nanoindentation of new Ni-based amorphous alloys produced by rapid solidification. Autor de trabalho apresentado no: WORKSHOP ON METASTABLE AND NANOSTRUCTURED MATERIALS, realizado na Cidade do México, em agosto de 2009.

- MIYAMOTO, M. I.; SANTOS, F. S.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J.; KIMINAMI, C. S. Processamento de ligas amorfas de grande volume do sistema Ni-Nb-Sn. Autor de trabalho apresentado no: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, realizado em Porto de Galinhas – PE, em novembro de 2008.

- SANTOS, F. S.; KIMINAMI, C. S.; BOLFARINI, C.; DE OLIVEIRA, M. F.; BOTTA, W. J. Evaluation of glass forming ability in the Ni-Nb-Zr alloy system by the topological instability (λ) criterion. Autor de trabalho apresentado no: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS, realizado em Buenos Aires, Argentina, em julho de 2008.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES E APRESENTAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Tendência de formação de estrutura amorfa	3
2.1.1 Critério λ	9
2.1.2 Critério $\overline{\Delta e}$	12
2.1.3 Critério combinado $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$	14
2.2 Deformação de vidros metálicos	14
2.3 Nanoindentação de vidros metálicos	20
2.4 Ligas de grande volume à base de Ni com estrutura amorfa	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 Materiais	45
3.2 Métodos	45
3.2.1 Produção dos lingotes em forno a arco	45
3.2.2 Produção das fitas por <i>melt-spinning</i>	47
3.2.3 Produção de cunhas por sucção	48
3.2.4 Análise estrutural por DRX	50
3.2.5 Análise química por ICP-MS	51
3.2.6 Análise química por MEV/EDS	51
3.2.7 Análise térmica por DSC	51
3.2.8 Testes de nanoindentação	52

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1	Aplicação dos critérios λ e $\overline{\Delta e}$	55
4.2	Lingotes	59
4.3	Fitas produzidas por melt-spinning	61
4.3.1	Análise química por ICP-MS	61
4.3.2	Análise estrutural por DRX	62
4.3.3	Análise térmica por DSC	63
4.4	Bulks produzidos por fundição por sucção	69
4.4.1	Análise química por EDS	69
4.4.2	Análise estrutural por DRX	70
4.4.3	Análise térmica por DSC	76
4.5	Nanoindentação	85
5	CONCLUSÕES	95
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	97
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
	APÊNDICE A	113
	ANEXO A	119
	ANEXO B	125

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Propriedades de vidros metálicos [adaptado de 46].....	19
Tabela 3.1 – Características dos elementos químicos utilizados neste trabalho.	45
Tabela 3.2 – Soluções decapantes utilizadas neste trabalho.	46
Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados para produção das fitas por <i>melt-spinning</i>	48
Tabela 4.1 – Composição química das ligas $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$, $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ e $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$ na forma de fita, obtida por ICP-massa.	62
Tabela 4.2 – Temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_x), <i>solidus</i> (T_s) e <i>liquidus</i> (T_l), região de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_g - T_x$) e temperatura de transição vítrea reduzida ($T_{rg} = T_g / T_l$) das ligas Ni-Nb-Zr em forma de fita.	68
Tabela 4.3 – Composição química das ligas $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$, $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ e $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$, na forma de cunha.	70
Tabela 4.4 – Entalpia de cristalização e porcentagem amorfa estimada para as ligas $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$, $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ e $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$, na forma de fita e de cunha segundo várias espessuras.	82
Tabela 4.5 – Dureza (H) e módulo elástico reduzido (E_r) obtidos por nanoindentação para as ligas $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$ na forma de fita (a), $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ na forma de fita e de cunha (b) e $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$ na forma de fita (c), utilizando força máxima (F_{max}) de 10 mN.	88
Tabela A.1 – Taxas médias de resfriamento para diferentes espessuras da amostra em forma de cunha, obtidas por simulação numérica utilizando o software MAGMASOFT. (t_1, T_1) e (t_2, T_2) representam os pontos utilizados para o cálculo da taxa média de resfriamento.	117

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Espessura crítica para formação de estrutura amorfa em função do ano de descobrimento de algumas ligas [20].	4
Figura 2.2 – Diagrama esquemático do volume específico em função da temperatura sob aquecimento e resfriamento [23].	5
Figura 2.3 – Mecanismos para a estabilização do líquido super-resfriado e a alta TFA para ligas multicomponentes que satisfazem às três regras empíricas [12].	6
Figura 2.4 – Relações da taxa crítica de resfriamento (R_c) e da espessura máxima amorfa (t_{max}) com a temperatura de transição vítrea reduzida (T_g/T_i) (a) e o intervalo de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g$) (b) para ligas vítreas de grande volume [12].	7
Figura 2.5 – Ilustração simplificada da deformação por zona de transformação por cisalhamento. (a) Antes e (b) após deformação [40].	15
Figura 2.6 – Resistência mecânica e limite elástico típicos para vários materiais [22].	18
Figura 2.7 – Curvas de força-deslocamento (a), morfologia da superfície indentada obtida por MEV (b) e deformação sob a indentação (c) após testes de nanoindentação de vidros metálicos de grande volume [49].	20
Figura 2.8 – Representação esquemática de uma seção da amostra indentada, mostrando vários parâmetros utilizados na análise [50].	21
Figura 2.9 – Curvas tensão-deformação de cilindros com 1 mm de diâmetro amorfo das ligas $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_5$ e $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ em compressão [76].	27
Figura 2.10 – Curvas tensão-deformação de barras com 1 mm de diâmetro amorfo das ligas $Ni_{61}Zr_{28}Nb_7Al_4$ e $Ni_{61}Zr_{22}Nb_7Al_4Ta_6$ em compressão [84].	31
Figura 2.11 – Difrátogramas de raios X da liga $Ni_{60}Nb_{30}Ta_{10}$ na forma de fita produzida por <i>melt-spinning</i> e de barra com 2 mm de diâmetro [97].	36
Figura 2.12 – Curva tensão-deformação e superfície de fratura de barra com 2 mm de diâmetro amorfo da liga $[(Ni_{0,6}Fe_{0,4})_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$ em compressão [109].	39
Figura 2.13 – Curva tensão-deformação da liga vítrea $Ni_{60}Pd_{20}P_{17}B_3$ em compressão [112].	41
Figura 2.14 – Difrátograma de raios X e aspecto superficial das ligas $Ni_{60}Pd_{20}P_{20}$ e $Ni_{60}Pd_{20}P_{17}B_3$ [113].	42

Figura 3.1 – Forno a arco elétrico utilizado para produção dos lingotes.	46
Figura 3.2 – Esquema da produção das fitas por <i>melt-spinning</i>	47
Figura 3.3 – Vista frontal e detalhe da câmara do equipamento de fundição por sucção.	49
Figura 3.4 – Amostra em forma de cunha da liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ obtida por sucção em molde de cobre.	50
Figura 4.1 – Mapa de λ_{min} (em tons de cinza) para o sistema Ni-Nb-Zr, indicando as linhas em que $\lambda=0,1$ (em vermelho) e o diâmetro crítico amorfo de algumas composições da literatura [9, 10, 102-104, 106]. (a) Triângulo de composição Ni-Nb-Zr; (b) região do triângulo rica em Ni.	56
Figura 4.2 – Representação dos valores de $\overline{\Delta e}$ para o sistema Ni-Nb-Zr.	57
Figura 4.3 – Mapa do critério combinado $\lambda_{min} \cdot \overline{\Delta e}$ (em tons de cinza) para o sistema Ni-Nb-Zr, indicando o diâmetro crítico amorfo de algumas composições da literatura [9, 10, 102-104, 106] e as ligas produzidas neste trabalho. (a) Triângulo de composição Ni-Nb-Zr; (b) região do triângulo rica em Ni.	58
Figura 4.4 – Curvas de DSC dos lingotes Ni-Nb-Zr, indicando os valores das temperaturas <i>solidus</i> (T_s) e <i>liquidus</i> (T_l). Taxa de aquecimento: 20°C/min.	60
Figura 4.5 – Curva de DSC do lingote da liga $Ni_{79}Nb_{8,5}Zr_{12,5}$, indicando o valor de T_s . Taxa de aquecimento: 20°C/min.	61
Figura 4.6 – Difratogramas de raios X das fitas do sistema Ni-Nb-Zr.	63
Figura 4.7 – Curvas de DSC da liga $Ni_{79}Nb_{8,5}Zr_{12,5}$ na forma de fita. Taxa de aquecimento: 40°C/min.	64
Figura 4.8 – Curvas de DSC da liga $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$ na forma de fita, realizado em duas etapas de aquecimento subseqüentes, indicando o valor de T_x . Taxa de aquecimento: 40°C/min.	65
Figura 4.9 – (a), (b) Curvas de DSC da liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ na forma de fita, realizado em duas etapas de aquecimento subseqüentes, indicando os valores de T_g e T_x ; em (b) é apresentada visão ampliada para mostrar T_g . Taxa de aquecimento: 40°C/min.	66
Figura 4.10 – (a), (b) Curvas de DSC da liga $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$ na forma de fita, realizado em duas etapas de aquecimento subseqüentes, indicando os valores de T_g e T_x ; em (b) é apresentada visão ampliada para mostrar T_g . Taxa de aquecimento: 40°C/min.	67
Figura 4.11 – Difratogramas de raios X da liga $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$ na forma de cunha: amostra 1 (a) e amostra 2 (b).	71
Figura 4.12 – Difratogramas de raios X da liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ na forma de cunha: amostra 1 (a), amostra 2 (b) e amostra 3 (c).	72

Figura 4.13 – Difractogramas de raios X da liga $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$ na forma de cunha: amostra 1 (a) e amostra 2 (b).....	74
Figura 4.14 – Difractogramas de raios X da liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ na forma de cunha, com espessura de 200 μm , e de fita, para comparação.	76
Figura 4.15 – Termogramas de DSC da liga $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$ na forma de cunha: amostra 1 (a) e amostra 2 (b). É apresentada também a curva de DSC da amostra em forma de fita, para comparação.....	77
Figura 4.16 – Termogramas de DSC da liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ na forma de cunha: amostra 1 (a), amostra 2 (b) e amostra 3 (c). É apresentada também a curva de DSC da amostra em forma de fita, para comparação.	78
Figura 4.17 – Termogramas de DSC da liga $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$ na forma de cunha: amostra 1 (a) e amostra 2 (b). É apresentada também a curva de DSC da amostra em forma de fita, para comparação.....	80
Figura 4.18 – Termogramas de DSC da liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ na forma de fita e de cunha, realizado em duas etapas de aquecimento subseqüentes. Taxa de aquecimento: 40°C/min.	85
Figura 4.19 – Curvas de nanoindentação representando a carga (P) <i>versus</i> o deslocamento (h) para as ligas $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$ na forma de fita (a), $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ na forma de fita e de cunha (b) e $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$ na forma de fita (c), utilizando força máxima (F_{max}) de 10 mN.	86
Figura 4.20 – Curvas de nanoindentação experimentais e simuladas representando a carga (P) <i>versus</i> o deslocamento (h) para a liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ na forma de fita (a) e de cunha (b), utilizando força máxima (F_{max}) de 10 mN. As curvas simuladas foram obtidas empregando modelos de deformação elasto-plástica baseados nos critérios de escoamento de Tresca e de Mohr-Coulomb.	90
Figura 4.21 – Contornos de deformação (a, b) e de tensão circunferencial ($\sigma_{\theta\theta}$) (c, d) no plano r-z, correspondendo a $P_{max}=10mN$, obtidos por simulações por elementos finitos usando o critério de Mohr-Coulomb para a liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ na forma de fita (direita) e de cunha (esquerda).	93
Figura 4.22 – Comparação de vidros metálicos com o aço inoxidável SUS630 (17-4 PH) em diafragmas de sensores de pressão [4].....	93
Figura A.1 – Molde de cobre utilizado em simulações numéricas para estimar a taxa de resfriamento.	113
Figura A.2 – Curva de resfriamento simulada para uma espessura da cunha de 0,136 mm.	114

Figura A.3 – Curva de resfriamento simulada para uma espessura da cunha de 0,195 mm.	115
Figura A.4 – Curva de resfriamento simulada para uma espessura da cunha de 0,409 mm.	115
Figura A.5 – Curva de resfriamento simulada para uma espessura da cunha de 1,000 mm.	116
Figura A.6 – Curva de resfriamento simulada para uma espessura da cunha de 2,007 mm.	116

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- A – área projetada de contato no pico de carga (μm^2)
- BMG – metal vítreo de grande volume ou maciço (*bulk metallic glass*)
- c – tensão coesiva (MPa)
- c – concentração atômica (%at)
- c^B – concentração de soluto (%at)
- c_{min}^B – concentração mínima de soluto (%at)
- D^* – parâmetro de fragilidade
- E – módulo elástico (GPa)
- e – eletronegatividade de Pauling
- E_r – módulo elástico reduzido (GPa)
- $F(h_c)$ – função de área do indentador
- H – dureza (GPa)
- h – penetração em testes de nanoindentação (nm)
- h_c – penetração de contato no pico de carga (nm)
- h_{max} – penetração máxima (nm)
- h_S – deslocamento da superfície no perímetro da região de contato (nm)
- JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- m_m – massa molar (g/mol)
- N – número de Avogadro
- P_f – fator de empacotamento atômico
- R – razão entre os raios do soluto e do solvente, r_B/r_A
- r – raio atômico (Å)
- r_A – raio atômico do solvente (Å)
- r_B – raio atômico do soluto (Å)
- R_c – taxa crítica de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$ ou K/s)
- S – rigidez de contato ($\text{mN}/\mu\text{m}$)
- S_j – concentração atômica de superfície
- T_0 – temperatura de Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
- TFA – tendência de formação de estrutura amorfa
- t_{max} – espessura máxima amorfa (mm)
- T_g – temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$ ou K)

- T_l – temperatura *liquidus* (°C ou K)
 T_{rg} – temperatura de transição vítrea reduzida
 T_s – temperatura *solidus* (°C ou K)
 T_x – temperatura de cristalização (°C ou K)
 V_{cel} – volume da célula unitária (cm³)
 V_j – volume atômico (Å³)
 V_{m0} – volume molar do solvente (cm³/mol)
 V_{mi} – volume molar do soluto (cm³/mol)
 Z – número de unidades da fórmula química por célula unitária
 β – constante geométrica do indentador
 β_{M-C} – coeficiente de fricção interna do material
 χ_i – fração atômica de um elemento
 $\overline{\Delta e}$ – diferença de eletronegatividade média
 ΔT_x – intervalo de temperatura de líquido super-resfriado (°C ou K)
 ε_{el} – limite de deformação elástica (%)
 $\dot{\varepsilon}_i$ – taxa de deformação por nanoindentação (s⁻¹)
 $\dot{\varepsilon}_u$ – taxa de deformação uniaxial efetiva (s⁻¹)
 γ – parâmetro indicativo de TFA, $T_x/(T_g+T_l)$
 γ^* – parâmetro termodinâmico para medir TFA
 $\dot{\gamma}$ – taxa de deformação por cisalhamento efetiva (s⁻¹)
 η – viscosidade (Poise)
 λ – parâmetro de instabilidade topológica
 $\lambda_{min} \cdot \overline{\Delta e}$ – critério combinado de λ_{min} e $\overline{\Delta e}$
 ν – razão de Poisson
 ρ – densidade (g/cm³)
 σ_n – tensão normal atuando no plano de cisalhamento (MPa)
 σ_y – tensão de escoamento (MPa)
 $\sigma_{y,C}$ – tensão de escoamento em compressão (MPa)
 $\sigma_{\theta\theta}$ – tensão circunferencial (MPa)
 τ_y – tensão de cisalhamento no plano de escorregamento no escoamento (MPa)

1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta por Klement, Willens e Duwez [1] em 1960 da 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 tem tido uma atenção especial pelos pesquisadores de todo o mundo. Os metais com estrutura amorfa, por não possuírem ordenação atômica de longo alcance, não apresentam discordâncias nem grãos. Dessa forma, os mecanismos de deformação plástica nesses materiais são distintos dos mecanismos clássicos de deformação plástica em metais cristalinos que acontecem por movimento e interação de linhas de discordâncias. Na estrutura amorfa, a deformação plástica ocorre por bandas de cisalhamento que, em número reduzido de planos, após atingir um elevado nível de tensão, escorregam. Por isso, os metais com estrutura amorfa apresentam excelentes propriedades mecânicas, com alta resiliência e elevada resistência mecânica e dureza.

No entanto, durante quase 30 anos, a produção de ligas com estrutura amorfa ficou restrita a pequenas espessuras como fitas, arames e pós (com espessuras e diâmetros da ordem de 25-30 μm), devido às altas taxas de resfriamento (excedendo 10^4 K/s) necessárias para a obtenção de estrutura amorfa. Durante esse período, esses materiais foram utilizados em aplicações que exploravam suas propriedades de magneto mole, tais como em cabeçotes de gravadores e sensores de segurança.

Mais recentemente, nos anos 90, têm sido descobertas ligas com baixa taxa crítica de resfriamento, da ordem de 10 K/s ou menor, possibilitando a obtenção de estrutura amorfa de grande volume ou maciça, com espessuras de até vários centímetros [2, 3]. Neste período, tem sido iniciada a exploração das excelentes propriedades mecânicas dessa nova classe de material.

Dentre as famílias de ligas amorfizáveis de grande volume se encontram as ligas à base de Ni, que têm atraído considerável interesse e viabilizado recentes aplicações tecnológicas, por exemplo, em sensores de pressão com capacidade de suportar altas pressões mantendo alta sensibilidade e em

motores com microengrenagens de alta durabilidade [4-7]. Tais aplicações são resultantes da boa combinação de propriedades, com altos valores de resistência mecânica e dureza, boa ductilidade e excelente resistência à corrosão.

Nesse contexto, torna-se interessante o desenvolvimento de novas ligas à base de Ni com estrutura amorfa. Especificamente, as ligas do sistema Ni-Nb-Zr apresentam, além de boas propriedades mecânicas, excelente resistência à corrosão em meio ácido pela formação de um filme passivo rico em Nb e Zr [8-11].

O desenvolvimento de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa (TFA) ou, em Inglês, *glass-forming ability*, tem sido feito com base nas três regras empíricas de Inoue [12] e com o método de tentativa e erro (*pinpointing*). Recentemente, algumas ferramentas e modelos têm sido propostos. Dentre eles, se destaca o critério topológico λ , proposto pelo grupo de pesquisa em metais amorfos do DEMa-UFSCar. O critério λ permite o mapeamento das composições em que a instabilidade topológica de compostos cristalinos alcança um máximo e, portanto, melhor TFA é esperada. Tal critério tem sido combinado com um novo fator químico, a diferença de eletronegatividade média da liga, $\overline{\Delta e}$, que descreve a força de um líquido e, portanto, está relacionado com a TFA. O critério combinado, $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$, tem sido utilizado com sucesso na seleção de composições amorfas de vários sistemas de liga.

Diante disso, o objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de ligas com alta TFA do sistema Ni-Nb-Zr pela aplicação do critério combinado, $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$, e sua caracterização mecânica por nanoindentação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Tendência de formação de estrutura amorfa

Vidros de óxidos e polímeros vítreos são materiais amorfs bem conhecidos. Entretanto, metais com estrutura amorfa constituem uma classe relativamente nova de materiais [13], uma vez que metais puros e ligas metálicas convencionais cristalizam muito rapidamente sob resfriamento, devido à não-direcionalidade das ligações metálicas.

Quando um líquido é resfriado abaixo de sua temperatura de fusão, ou cristalização ou super-resfriamento pode ocorrer. Durante o super-resfriamento, a nucleação de fases cristalinas é suprimida por um período de tempo prolongado, podendo ser completamente evitada se a taxa de resfriamento for suficientemente alta. Assim, o líquido super-resfriado torna-se cada vez mais viscoso com a diminuição da temperatura e finalmente atinge o estado vítreo, microscopicamente caracterizado por falta de ordem atômica de longo alcance, resultado da configuração atômica do líquido “congelada” [14].

A formação de estrutura amorfa em ligas metálicas por resfriamento rápido do metal líquido foi descoberta por Klement, Willens e Duwez [1] em 1960. Desde então, esse novo material tem tido uma atenção especial pelos pesquisadores de todo o mundo.

As ligas formadoras de estrutura amorfa convencionais devem ser resfriadas a taxas de até 10^6 K/s para amorfização, o que limita sua espessura à ordem de micron. Mais recentemente, surgiu uma nova família de ligas, os metais vítreos de grande volume ou maciços (BMGs – *bulk metallic glasses*), que apresentam alta tendência de formação de estrutura amorfa, com taxas críticas de resfriamento de 1 a 100 K/s, podendo ser produzidos com até vários centímetros de estrutura amorfa [15-22]. A Figura 2.1 [20] mostra a espessura crítica para obtenção de estrutura amorfa em função do ano de descobrimento de algumas ligas. Se de modo arbitrário se define grande volume (*bulk*) como sendo a escala milimétrica, o primeiro BMG foi a liga Pd-Cu-Si preparada por Chen em 1974 [15] por fundição por sucção.

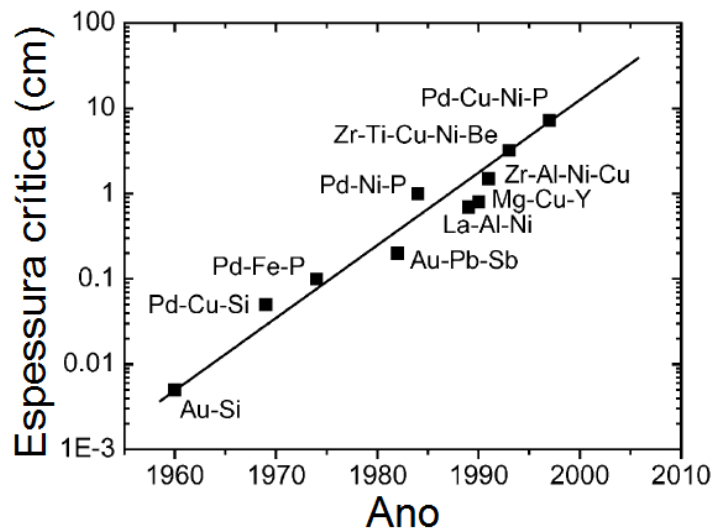


Figura 2.1 – Espessura crítica para formação de estrutura amorfa em função do ano de descobrimento de algumas ligas [20].

O comportamento sob aquecimento de um metal que possui estrutura amorfa é o que permite classificá-lo como amorfo ou vítreo. A cristalização da estrutura amorfa com o aquecimento pode ocorrer de duas formas, conforme Figura 2.2 [23]. A primeira é através do início da cristalização antes de se atingir a temperatura de início da transição vítrea (T_g); as ligas com esse comportamento são denominadas “ligas amorfas” ou “metais amorfos”. A segunda forma de cristalização é através do início da cristalização à temperatura acima de T_g , apresentando um intervalo de temperatura em que se tem um estado de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g$, faixa de temperatura entre T_g e o início da cristalização, T_x); as ligas com esse comportamento são denominadas “ligas vítreas” ou “metais vítreos”.

Em comparação com os vidros metálicos convencionais, a principal característica dos BMGs é a sua estabilidade térmica contra cristalização no estado de líquido super-resfriado [14], que permite investigações sobre a transição vítrea e o estado de líquido super-resfriado.

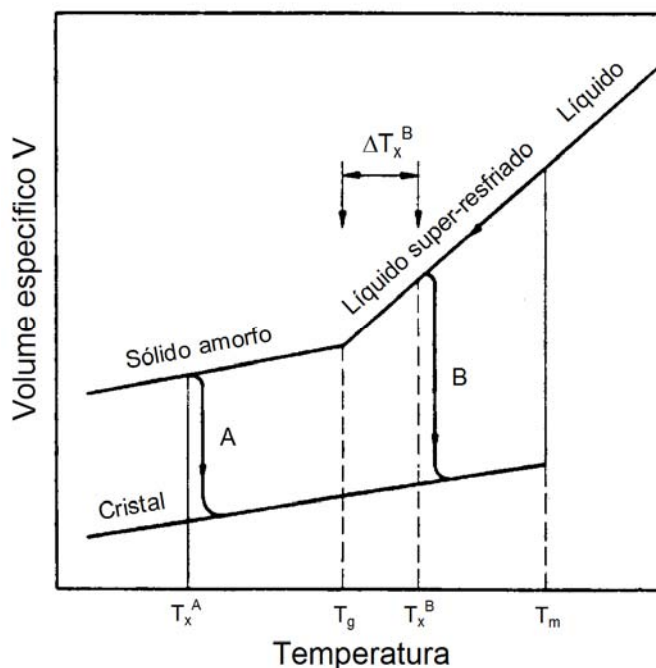


Figura 2.2 – Diagrama esquemático do volume específico em função da temperatura sob aquecimento e resfriamento [23].

As ligas vítreas quando aquecidas no intervalo de líquido super-resfriado se comportam como líquido viscoso, com a viscosidade (η) de cerca de 10^7 Poise (no metal sólido a viscosidade é de cerca de 10^{13} Poise). Esse comportamento viscoso confere à liga capacidade de conformação no estado viscoso, isto é, conformação *net-shape* e moldagem por injeção. Esta última característica é a causa para a euforia associada aos BMGs. Isso implica que as ligas podem ser conformadas por processos *near-net-shape* permitindo a fabricação de formas complexas e intrincadas com a manutenção da estrutura amorfa [19, 22].

A escolha correta da composição química é muito importante para a busca de ligas com alta TFA. Fatores intrínsecos, como número, pureza e tamanho atômico dos elementos constituintes, composição, coesão entre os metais etc. desempenham importante papel na formação vítrea [19]. De modo geral, a TFA aumenta com o aumento do número de componentes da liga. Isso é chamado princípio da confusão [24], que estabelece que um número maior de componentes desestabiliza as fases cristalinas que podem formar durante o

resfriamento.

Inoue [12] propôs três regras empíricas para alta TFA: (1) sistemas multicomponentes constituídos de mais que três elementos; (2) diferenças significativas de tamanho atômico com razões acima de 12% entre os três principais elementos; e (3) calores de mistura negativos entre os três principais elementos. Como sintetizado na Figura 2.3 [12], em um líquido super-resfriado com maior grau de configurações atômicas aleatórias densas, novas configurações atômicas locais e configurações atômicas homogêneas de longo alcance, tem-se alta energia interfacial sólido/líquido, que leva à supressão da nucleação da fase cristalina. O líquido apresenta também dificuldade de rearranjo atômico, baixa difusividade e alta viscosidade, o que dificulta o rearranjo atômico de longo alcance necessário para o crescimento da fase cristalina [12].

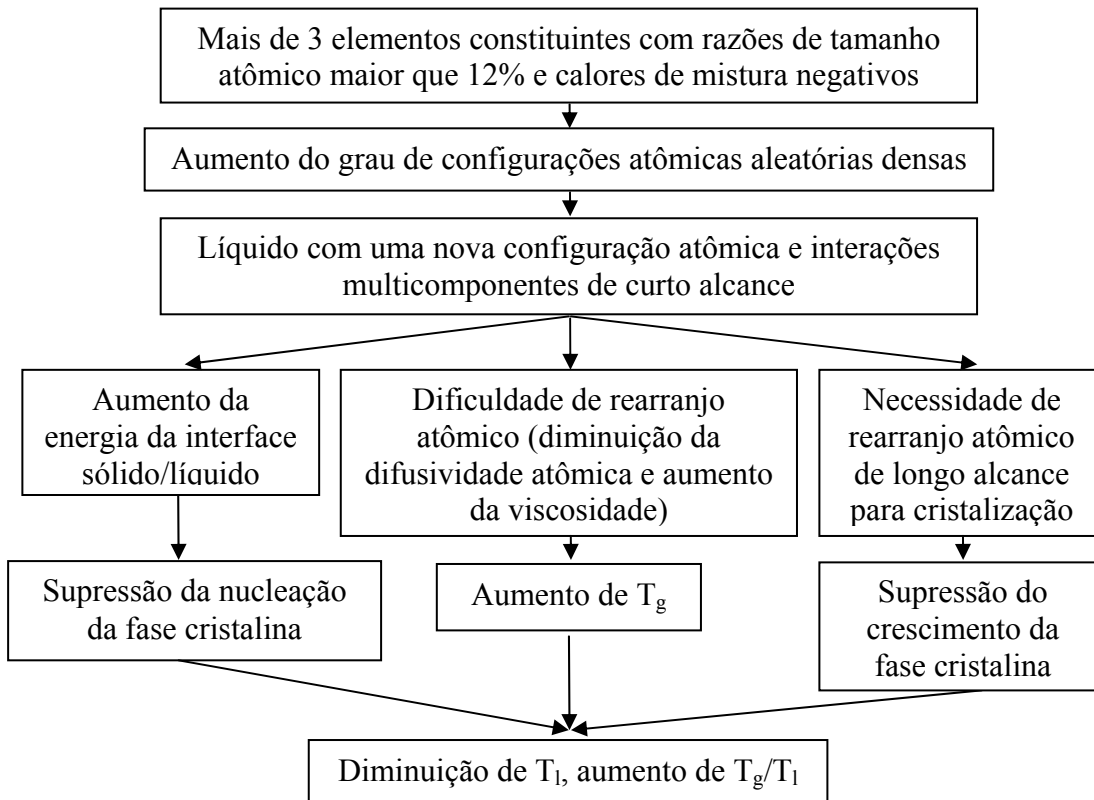


Figura 2.3 – Mecanismos para a estabilização do líquido super-resfriado e a alta TFA para ligas multicomponentes que satisfazem às três regras empíricas [12].

As ligas que satisfazem às três regras empíricas têm vales eutéticos com baixa temperatura de fusão, levando ao aparecimento de alta razão T_g/T_l e ΔT_x . A Figura 2.4 (a) [12] mostra a relação entre a taxa crítica de resfriamento (R_c), espessura máxima amorfa (t_{max}) e temperatura de transição vítrea reduzida (T_g/T_l) para diversas ligas amorfas. É observada tendência de aumento da TFA com o aumento de T_g/T_l . A Figura 2.4 (b) [12] mostra a relação entre R_c , t_{max} e o intervalo de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_g - T_x$). Observa-se tendência de aumento da TFA com o aumento de ΔT_x .

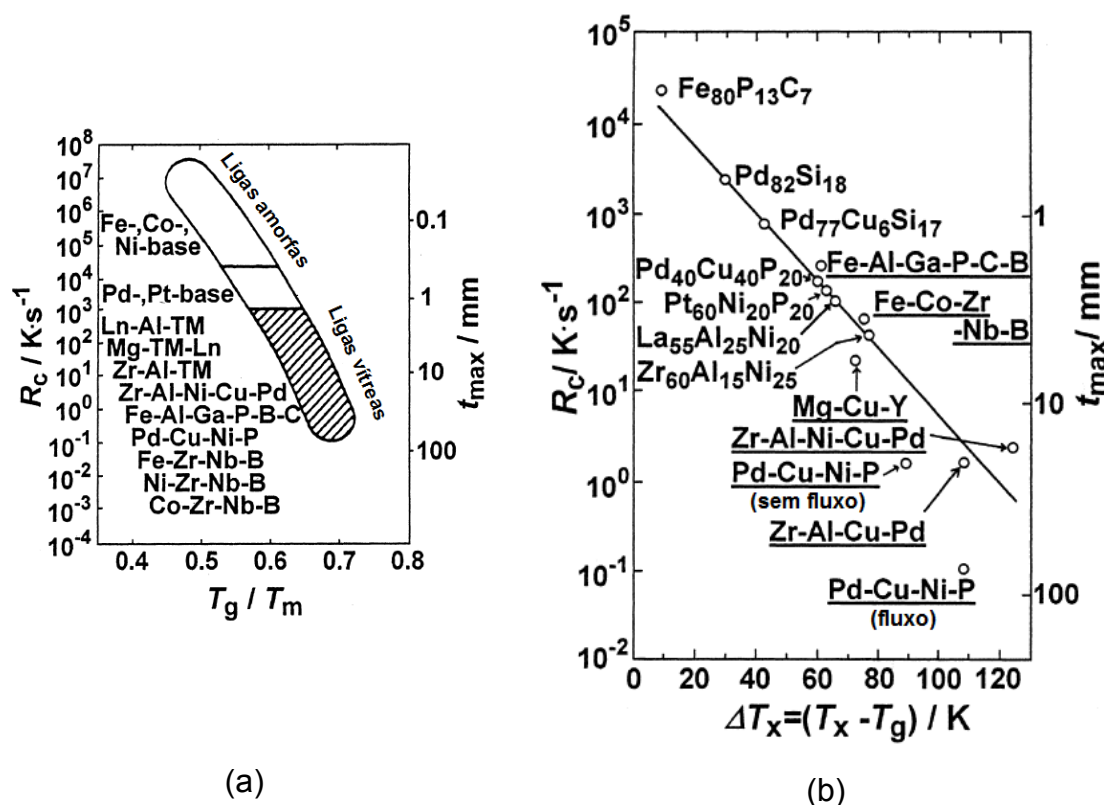


Figura 2.4 – Relações da taxa crítica de resfriamento (R_c) e da espessura máxima amorfa (t_{max}) com a temperatura de transição vítrea reduzida (T_g/T_l) (a) e o intervalo de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_x - T_g$) (b) para ligas vítreas de grande volume [12].

A alta TFA tem origens termodinâmica, cinética e estrutural. As ligas com alta TFA apresentam baixa força motriz de cristalização, expressa pela diferença de energia de Gibbs entre os estados de líquido super-resfriado

cristalino [25]. Além das propriedades termodinâmicas, parâmetros cinéticos como viscosidade e difusividade exercem grande influência na TFA [12, 25, 26].

No estado fundido, a viscosidade de ligas com alta TFA é três ordens de grandeza maior que a viscosidade de metais puros. Com o super-resfriamento, ocorre aumento de viscosidade, o que reflete a diminuição de mobilidade atômica observada em todos os líquidos super-resfriados, metálicos ou não-metálicos. A dependência da viscosidade com a temperatura pode ser usada para caracterizar diferentes líquidos, de acordo com Angell [27], utilizando a relação Vogel–Fulcher–Tammann (VFT), Equação (2.1):

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{D^* \cdot T_0}{T - T_0}\right) \quad (2.1)$$

em que D^* é o parâmetro de fragilidade e T_0 é a temperatura VFT. Essa equação descreve bem a viscosidade no estado de líquido super-resfriado [25]. Líquidos cineticamente fortes, como os de silicato, têm altos valores de viscosidade e D^* em torno de 100. Por outro lado, líquidos cineticamente fracos, como todos os metais puros e a maioria das ligas metálicas, apresentam $D^* < 10$, viscosidades de até oito ordens de grandeza menores que os líquidos fortes e pronunciada dependência da viscosidade com a temperatura em torno de T_g . As ligas com alta TFA apresentam comportamento cineticamente forte, com D^* de 20-25 [20, 26], o que retarda a cinética de nucleação e crescimento de fases cristalinas no líquido super-resfriado [25].

As propriedades termodinâmicas e cinéticas que favorecem a TFA têm origem estrutural, que é a tendência à ordem de curto alcance e pequeno volume livre [25, 28, 29].

O desenvolvimento de novas ligas com alta TFA tem sido feito com base nas três regras empíricas de Inoue [12] e com o método de tentativa e erro (*pinpointing*). Nos últimos tempos têm sido desenvolvidos e aplicados vários critérios como ferramentas para auxiliar a descoberta de novas ligas [30-32].

2.1.1 Critério λ

Em 1984, Egami e Waseda [30] 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. Dentro da abrangência do modelo, uma concentração mínima de soluto, (c_{\min}^B , dado em %at) existe no ponto em que as tensões elásticas médias a nível atômico atingem um valor mínimo ou um valor limite para a instabilidade topológica de uma fase de solução sólida cristalina de mesma composição do líquido. 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 suficientemente alta fosse empregada para que as segregações de soluto para a ocorrência da formação da fase primária ou solidificação eutética fossem evitadas. Suportados pelos 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 , por meio de um parâmetro de instabilidade topológica λ_0 , de tal maneira que $\lambda_0 \approx 0,1$, conforme Equação (2.2) [30].

$$\lambda_0 \equiv c_{\min}^B \cdot |R^3 - 1| = c_{\min}^B \cdot \left| \left(\frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \right| \approx 0,1 \quad (2.2)$$

Posteriormente, Sá Lisboa [33] reportou que a condição de instabilidade topológica expressa por Egami e Waseda na Equação (2.2) [30] para sistemas binários poderia ser estendida para sistemas multicomponentes de ligas de Al de composição genérica $AlB_{c_B}C_{c_C}D_{c_D}\dots Z_{c_Z}$, em que B a Z representam diferentes elementos de soluto de metais de transição e/ou terras raras, com concentração atômica c_i e raio atômico r_i . Generalizou-se o cálculo de λ_0 para um novo parâmetro, λ , definido pela Equação (2.3) [33].

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z c_i \cdot \left| \left(\frac{r_i}{r_{Al}} \right)^3 - 1 \right| \quad (2.3)$$

Em trabalho recente, Kiminami et al. [31] indicaram que existe também uma correlação entre os valores de λ e a TFA de ligas de outros sistemas, estendendo assim o critério λ para ser usado na seleção de composições de ligas com alta TFA. A idéia principal proposta é evitar os campos composicionais associados à cristalização primária de solução sólida ou composto intermetálico. De acordo com o critério λ , os campos composicionais associados com cristalização primária que precisam ser evitados são aqueles intervalos de composições que apresentam $\lambda < 0,1$ por estarem dentro do limite de estabilidade topológica de compostos cristalinos estáveis ou não. É proposto para o cálculo de λ o uso do volume molar em vez do raio atômico e assume-se que cada composto intermetálico atua como um solvente. Para qualquer matriz metálica, a Equação (2.3) pode ser escrita como:

$$\lambda = \sum_i c_i \left| \left(\frac{r_i}{r_0} \right)^3 - 1 \right| \quad (2.4)$$

A Equação (2.4) pode ser reescrita usando volumes atômicos (usando $V = 4/3\pi \cdot r^3$):

$$\lambda = \sum_i c_i \left| \frac{V_i}{V_0} - 1 \right| \quad (2.5)$$

O volume molar V_m de um metal puro pode ser escrito como:

$$V_m = N \frac{V}{P_f}, \quad (2.6)$$

em que N é o número de Avogadro, V é o volume atômico e P_f é o fator de

empacotamento atômico.

Colocando V em evidência na Equação (2.6) e substituindo na Equação (2.5), tem-se:

$$\lambda = \sum_i c_i \left| \left(\frac{V_{mi} \cdot P_{fi}}{V_{m0} \cdot P_{f0}} \right)^3 - 1 \right|, \quad (2.7)$$

em que V_{mi} e V_{m0} são o volume molar do soluto e do composto, respectivamente.

Considerando que os fatores de empacotamento na (2.7) são iguais ou muito similares, tem-se então para o critério λ :

$$\lambda \cong \sum_i c_i \left| \left(\frac{V_{mi}}{V_{m0}} \right)^3 - 1 \right|, \quad (2.8)$$

Maiores valores de λ indicam maior instabilidade topológica da fase em questão. O volume molar de elementos puros ou de compostos intermetálicos pode ser obtido por:

$$V_m = \frac{m_m}{\rho} \quad (2.9)$$

ou

$$V_m = N \frac{V_{cel}}{Z}, \quad (2.10)$$

nas quais m_m é a massa molar, ρ é a densidade, V_{cel} é o volume da célula unitária e Z é o número de unidades da fórmula química por célula unitária. Esses dados podem ser obtidos a partir de arquivos do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Alternativamente, no caso de intermetálicos, V_m pode ser obtido por:

$$V_m = N \frac{\sum_j n_j V_j}{P_f}, \quad (2.11)$$

em que n_j é o número de átomos j e V_j é o volume atômico do átomo j , ambos na fórmula unitária do composto intermetálico.

Para uma liga líquida resfriada suficientemente rápido de modo a suprimir a difusão de longo alcance e resultar em solidificação polimórfica, a solução sólida com o menor valor de λ dentre todas as fases cristalinas é a menos instável e, portanto, a fase cristalina mais provável para competir com a fase amorfa. Com base nisso, um mapa de λ mínimo (λ_{\min}) é construído. Os picos desse mapa indicam composições onde a instabilidade topológica alcança um máximo e, portanto, melhor TFA é esperada. Quanto maior a intensidade do pico, maior TFA é esperada.

2.1.2 Critério $\overline{\Delta e}$

Kiminami et al. [31] e Botta et al. [32] observaram que composições do sistema Zr-Cu próximas às soluções sólidas terminais não possuem boa TFA, apesar de apresentarem altos valores de λ_{\min} . Uma das razões é a facilidade de cristalizar a estrutura simples de uma solução sólida [31, 32].

Considerando que a força de ligação entre os átomos varia com a composição, ligas com “líquidos fortemente ligados”, formados por arranjos empacotados de átomos com alta afinidade química, são mais favoráveis à formação de amorfo, já que a organização atômica é mais difícil durante o resfriamento dessas ligas.

A partir disso, Botta et al. [32] propuseram um novo parâmetro descrevendo a força de um líquido, baseado na diferença de eletronegatividade média de um elemento e seus vizinhos circundantes na liga, $\overline{\Delta e}$, como um indicador da TFA.

A diferença de eletronegatividade entre os elementos de uma liga está diretamente relacionada com a entalpia de formação [34] e estabilidade vítrea [35]. Além disso, é bem conhecido que entalpias de formação bem negativas entre os principais elementos constituintes são importantes para a formação vítrea, conforme estabelecido nas regras empíricas de Inoue [12]. Assim, é razoável assumir que a diferença de eletronegatividade entre os elementos contribui para a TFA [32].

Para o cálculo da diferença de eletronegatividade média entre os elementos constituintes da liga, considera-se um empacotamento aleatório de átomos vizinhos em torno de um átomo central. É assumido que a vizinhança é dependente da concentração de superfície dos átomos, em vez que frações atômicas simples, como utilizado no modelo de Miedema para cálculo de entalpias [36]. A concentração de superfície é utilizada para ponderar a diferença de eletronegatividade entre um átomo central e seus vizinhos, e a média geral é ponderada pela fração atômica de cada elemento, como indicado na Equação (2.12) [32]:

$$\overline{\Delta e} = \sum_i \chi_i \sum_j S_j |e_i - e_j|, \quad (2.12)$$

em que $\overline{\Delta e}$ é a diferença de eletronegatividade média, χ_i é a fração atômica de cada elemento, e_i é a eletronegatividade de Pauling do átomo central e e_j é a eletronegatividade de cada vizinho e S_j é a concentração de superfície dada pela Equação (2.13) [32]:

$$S_j = \frac{\chi_j (V_{m_j})^{2/3}}{\sum_j \chi_j (V_{m_j})^{2/3}}, \quad (2.13)$$

em que V_{m_j} é o volume molar.

Botta et al. [32] propõem o uso combinado do parâmetro $\overline{\Delta e}$ com o critério λ , conforme descrito no item 2.1.3.

2.1.3 Critério combinado $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$

Em trabalho recente, Botta et al. [32] propuseram o uso combinado do critério topológico λ com a diferença de eletronegatividade média, $\overline{\Delta e}$, a fim de obter melhor previsão da TFA. Pela simples multiplicação de ambos os parâmetros, ou seja, $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$, é obtido um novo parâmetro, assumido um efeito sinérgico que leva em conta as diferenças dos tamanhos dos átomos e sua afinidade química.

O critério combinado $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ foi aplicado a mais de dez sistemas binários [32], obtendo-se boa concordância dos intervalos composicionais em que se obteve estrutura amorfa de pequeno ou grande volume com os picos do critério $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$. Mais do que isso, os autores [32] encontraram uma relação direta entre o valor absoluto do critério combinado e a TFA, expressa pela máxima espessura amorfa reportada. Ligas com estrutura amorfa obtidas somente por *splat cooling* apresentaram os menores valores de $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$; ligas com valores crescentes do critério combinado apresentaram espessuras amorfas correspondentemente maiores [32].

2.2 Deformação de vidros metálicos

Por causa de sua estrutura atômica desordenada, os vidros metálicos têm mecanismos de deformação fundamentalmente diferentes dos metais policristalinos. Por não apresentarem discordâncias e sistemas de escorregamento como os materiais cristalinos, os vidros metálicos apresentam alta resistência mecânica e deformação elástica maior que 2% [37]. A deformação plástica de vidros metálicos à temperatura ambiente ocorre heterogeneamente em regiões altamente localizadas via emissão quase-sônica de bandas de cisalhamento inicialmente com dezenas de nanômetros de espessura [37]. Uma queda de viscosidade (amolecimento) ocorre nas zonas de deformação e facilita o fluxo adicional nas bandas de cisalhamento existentes. A localização do fluxo plástico leva à fratura catastrófica sem

qualquer deformação plástica macroscópica significativa [37].

A partir da teoria de volume livre como modelo de deformação por bandas de cisalhamento, primeiro proposta por Spaepen [38], foi introduzido por Argon [39] o conceito de zona de transformação por cisalhamento (em Inglês, *shear transformation zone* – STZ), que é a unidade fundamental de plasticidade em vidros metálicos e que consiste de um sítio de volume livre com átomos ao redor formando um disco fino com duas camadas de átomos [39], como ilustrado na Figura 2.5 [40]. Durante a deformação, todos os átomos da camada superior escorregam uma distância atômica. A reorganização cooperativa dos átomos da STZ sob ação de uma tensão de cisalhamento cria uma distorção localizada do material ao redor e aciona a formação autocatalítica de grandes bandas planares de STZs, comumente chamadas bandas de cisalhamento.

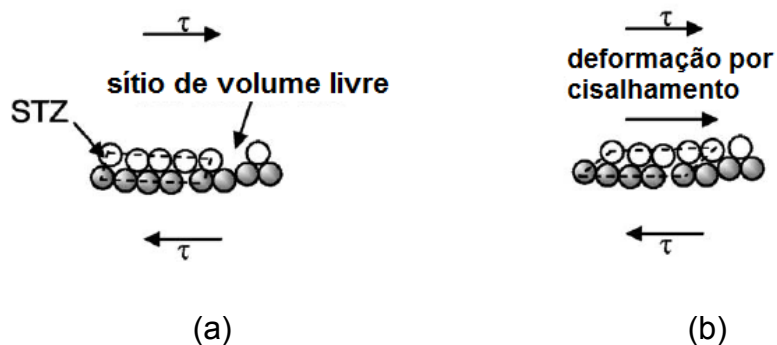


Figura 2.5 – Ilustração simplificada da deformação por zona de transformação por cisalhamento. (a) Antes e (b) após deformação [40].

Em testes de tração sob alta taxa de deformação, imagens da superfície de fratura sugerem a ocorrência de fusão localizada durante a fratura. Sob menores taxas de deformação, a superfície de fratura com aspecto com nervuras indica diminuição da viscosidade. O cisalhamento em regiões localizadas é associado com mecanismo de amolecimento por deformação, amolecimento térmico e ausência de mecanismos de endurecimento por deformação (encruamento) [19, 37].

Em vidros metálicos, a fratura ocorre ao longo do plano de máximo cisalhamento a 45° em relação ao eixo de tração e mostra um padrão com nervuras bem desenvolvido. Na região de líquido super-resfriado, ocorre fluxo newtoniano com superplasticidade a alta taxa de deformação [26].

Apesar da tendência de formar bandas de cisalhamento localizadas, um vidro metálico tem tenacidade à fratura em deformação plana relativamente alta, o que indica que há uma quantidade considerável de zona plástica que pode proteger uma ponta de trinca [26].

Entretanto, alguns BMGs apresentam grande deformação plástica (em alguns casos, 50% ou mais) sob compressão ou flexão à temperatura ambiente. Quando isso ocorre, a curva tensão-deformação apresenta serrações, com repetidas quedas de tensão de $\sim 1\%$. Cada queda de tensão pode corresponder à ativação de uma banda de cisalhamento individual que logo após pára de operar, pelo menos temporariamente. A expressiva plasticidade pode ser explicada por fatores intrínsecos (tais como elevada razão de Poisson, separação de fase líquida, ordenamento atômico de curto e médio alcances e nanocristalização) e extrínsecos (como geometria da amostra, rugosidade superficial, defeitos, concentradores de tensão, condições de carregamento e introdução de fases na matriz vítrea) [37, 41].

A ocorrência de separação de fase líquida leva ao aparecimento de não-homogeneidades químicas finas, que afetam o processo de deformação. As regiões de diferentes composições apresentam distintas tensões de cisalhamento críticas para início de bandas de cisalhamento. A propagação das bandas de cisalhamento pode ser dificultada pelas regiões vítreas com maior tensão crítica, acarretando o início de novas bandas [37, 42]. Isso pode resultar na formação de bandas de cisalhamento múltiplas e uniformes, com dobras, ramificações e bifurcações que indicam haver resistência à sua propagação. Yao et al. [42] produziu BMG binário Pd-Si completamente amorfo com ultra alta resistência (ensaio de compressão interrompido com 14,23 GPa de tensão nominal ou 2,59 GPa de tensão verdadeira) e ultra alta ductilidade (ensaio de compressão interrompido com 82% de deformação plástica de engenharia ou 170% de deformação plástica verdadeira). A plasticidade ultra alta e a

deformação uniforme foram atribuídas à alta razão de Poisson e à presença de não-homogeneidades químicas nanométricas induzidas por separação de fase líquida por decomposição espinodal [42].

Liu et al. [43] encontrou deformação verdadeira de 160% em compressão de BMGs do sistema Zr-Cu-Ni-Al. A excepcional plasticidade, relacionada à nucleação e evolução homogênea de bandas de cisalhamento por toda a amostra, tem origem estrutural. As ligas apresentaram fase vítrea única com homogeneidade química e composicional, sem separação de fases, sendo formadas zonas escuras isoladas (duras) rodeadas por zonas claras contínuas (macias e que apresentam mais volumes abertos em escala atômica). As zonas de transformação por cisalhamento, que se iniciam como pequenas regiões em que a estrutura atômica local é capaz de rearranjo sob tensão de cisalhamento aplicada, servem como locais de nucleação de bandas de cisalhamento e ocorrem preferencialmente nas regiões macias. A propagação das bandas de cisalhamento é impedida pelas regiões duras, originando superplasticidade sem a ocorrência de nanocristalização [43].

Tem sido reportado aquecimento das regiões de bandas de cisalhamento e conseqüente crescimento de nanocristais que bloqueiam a propagação de bandas de cisalhamento e de trincas. Além disso, dutilização e tenacificação de metais vítreos de grande volume podem ser realizadas por introdução de dendritas ou partículas na matriz vítrea [37, 41].

Trabalhos adicionais são requeridos para o entendimento da emissão e operação de bandas de cisalhamento e o comportamento mecânico de BMGs [37].

A resiliência é uma das propriedades mecânicas mais importantes nos metais vítreos de grande volume. Uma alta resistência mecânica aliada a uma alta elasticidade reflete uma alta resiliência. A resiliência é a capacidade que o material apresenta de armazenar energia na região elástica e é medida pela área sob a região elástica da curva tensão x deformação.

Conforme ilustrado na Figura 2.6 [22], as ligas vítreas apresentam resistência mecânica igual ou superior aos aços mais resistentes, porém possuem menor densidade, possibilitando peças mais leves. Além disso, por

apresentarem limite de elasticidade comparável a polímeros, peças “maleáveis” e muito resistentes podem ser produzidas.

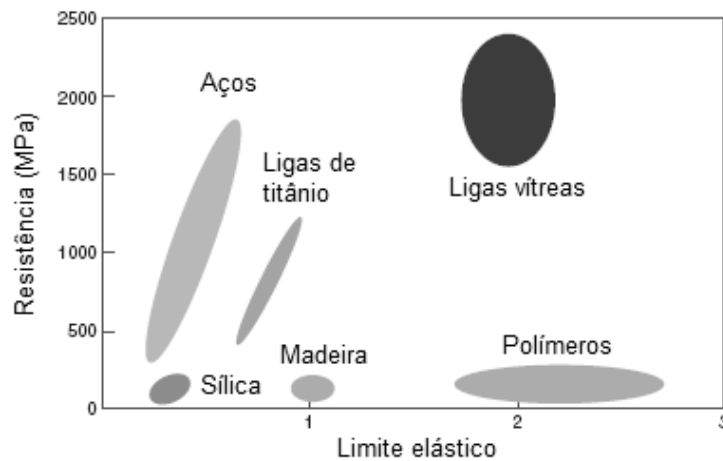


Figura 2.6 – Resistência mecânica e limite elástico típicos para vários materiais [22].

Por apresentar alta resistência mecânica, alto limite elástico e baixo módulo de Young, os metais vítreos podem ser utilizados em aplicações novas e estruturais como sensores de deformação em fluxímetros de massa de Coriolis e em sensores de pressão [44, 45]. Tais sensores de deformação determinam a precisão e a sensibilidade dos equipamentos. O alto limite elástico confere linearidade, que proporciona precisão, e o baixo módulo de Young aumenta a sensibilidade do dispositivo, uma vez que possibilita maiores deformações elásticas. Por exemplo, um fluxímetro utilizando tubo de liga vítrea à base de Ti apresenta melhor linearidade e sensibilidade 28,5 vezes maior que o fluxímetro convencional com tubo de aço inoxidável SUS316 [44].

As propriedades dos metais vítreos são apresentadas na Tabela 2.1 [46].

Tabela 2.1 – Propriedades de vidros metálicos [adaptado de 46].

Atributo	Atributos Atrativos	Atributos Não-Atrativos
Geral	<ul style="list-style-type: none"> Ausência de características microestruturais como grãos e contornos de fases e conseqüentemente ausência de variações composicionais (ex. segregações). Isso permite fazer componentes em escala “perto-do-atômico”. 	<ul style="list-style-type: none"> Alto custo de componentes e processos. A otimização de composição para aumentar a TFA compromete a otimização de outras propriedades, incluindo a baixa densidade.
Mecânico	<ul style="list-style-type: none"> Alta dureza e boa resistência ao desgaste e abrasão. Alto limite de escoamento. Tenacidade à fratura e tenacidade podem ser muito altas. Alta resistência específica. Alta resiliência por unidade de volume e massa. Baixo amortecimento mecânico. 	<ul style="list-style-type: none"> Deformação plástica severamente localizada (bandas de escorregamento), resultando em utilidade zero em tensão. Tenacidade à fratura e tenacidade podem ser muito baixas. Pode ser fragilizado por recozimento. Pequeno tamanho da “zona de processo” ($d < 1\text{mm}$) indicando que componentes grandes podem ser frágeis.
Térmico	<ul style="list-style-type: none"> $T_g < T_x$ permite o processamento no estado de líquido super-resfriado. 	<ul style="list-style-type: none"> Instabilidade acima de T_x limita o uso em alta temperatura.
Elétrico e magnético	<ul style="list-style-type: none"> Alta permeabilidade magnética. Resistividade é quase independente da temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> A magnetostricção relativamente alta confere perdas de energia em campos oscilantes.
Ambiental	<ul style="list-style-type: none"> Algumas composições são biocompatíveis. 	<ul style="list-style-type: none"> Não são facilmente recicláveis uma vez na forma de produto devido a composições não-convencionais.
Processamento	<ul style="list-style-type: none"> Baixa contração na solidificação e ausência de estruturas de grãos conferem alta precisão e acabamento superficial na fundição. A alta viscosidade e baixa sensibilidade à taxa de deformação do líquido super-resfriado permitem conformação termoplástica. 	<ul style="list-style-type: none"> Atualmente necessita de fundição em coquilha sob vácuo que confere produtividade relativamente baixa.
Estético	<ul style="list-style-type: none"> Ausência de grãos permite superfícies altamente polidas. Alta dureza e resistência à corrosão conferem alta durabilidade. 	
Mercado potencial	<ul style="list-style-type: none"> O atributo estético, a novidade e a raridade tornam os vidros metálicos atrativos para fabricação de produtos de “lifestyle” de longa duração. Propriedades e processos permitem estruturas na escala micro- a milimétrica. 	<ul style="list-style-type: none"> Atuais altos custos de material e processamento limitam a aplicações onde se tenha alto valor agregado.

2.3 Nanoindentação de vidros metálicos

A técnica de nanoindentação é útil no estudo das propriedades mecânicas nas escalas micro- e nanométrica e do comportamento de deformação de materiais sólidos [47, 48]. Essa técnica não é restrita a sistemas de pequenas dimensões, mas é particularmente adequada a materiais que exibem pouca plasticidade, o que dificulta a realização de testes macroscópicos convencionais. São obtidas curvas de força-deslocamento, exemplificadas na Figura 2.7, que também mostra a morfologia da superfície indentada de vidros metálicos de grande volume [49].

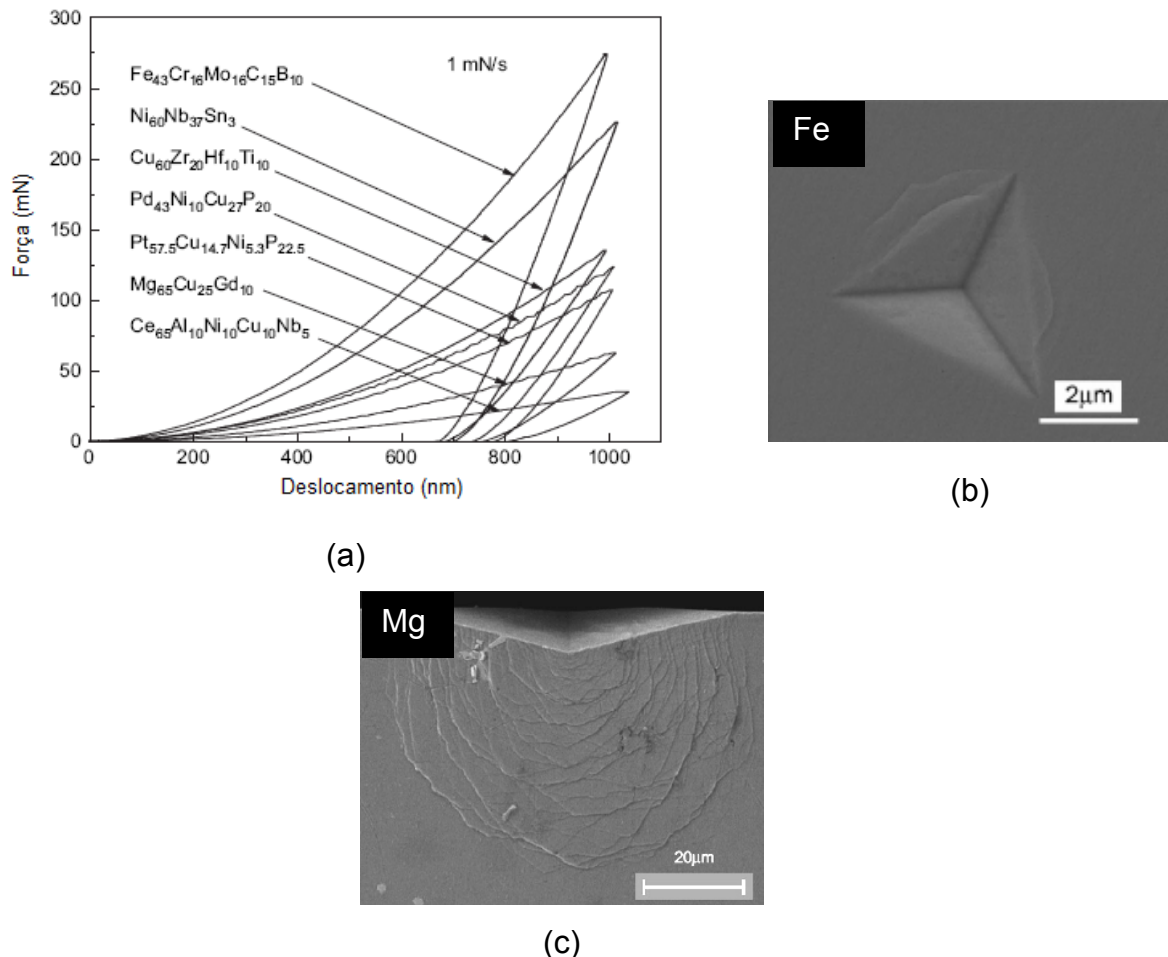


Figura 2.7 – Curvas de força-deslocamento (a), morfologia da superfície indentada obtida por MEV (b) e deformação sob a indentação (c) após testes de nanoindentação de vidros metálicos de grande volume [49].

Oliver e Pharr [50] apresentaram um método para determinação da dureza (H) e do módulo elástico (E) a partir de curvas de indentação, levando em consideração inclusive a curvatura da curva de descarregamento (*unloading*). Os autores fornecem um procedimento fisicamente justificável para determinar a penetração h que deve ser utilizada em conjunção com a função de área do indentador para estabelecer o valor da área no pico de carga, que é utilizado no cálculo de H e E [50].

No ponto de início do descarregamento, a rigidez de contato (S) é determinada pela Equação (2.14).

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (2.14)$$

A área projetada de contato no pico de carga, A , é obtida pela função de área do indentador, $F(h_c)$, conforme a Equação (2.15), em que h_c , penetração de contato no pico de carga (Figura 2.8 [50]), é dada pela Equação (2.16) [50].

$$A = F(h_c) \quad (2.15)$$

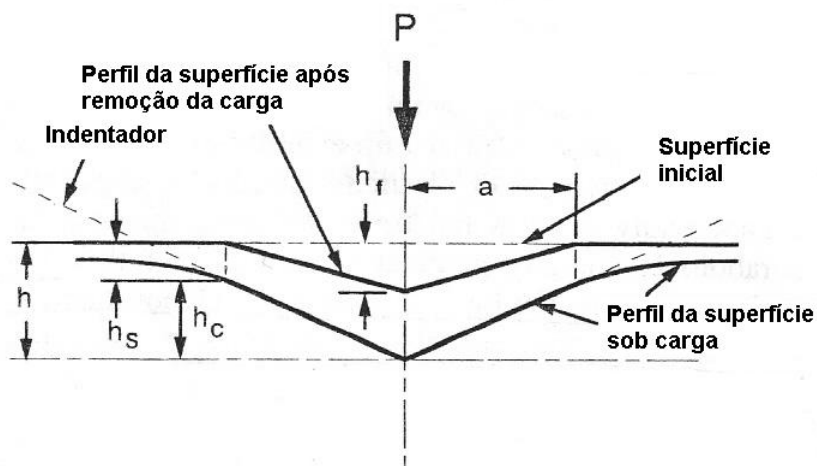


Figura 2.8 – Representação esquemática de uma seção da amostra indentada, mostrando vários parâmetros utilizados na análise [50].

$$h_c = h_{\max} - h_s, \quad (2.16)$$

em que h_{\max} é a penetração máxima (deslocamento total no pico de carga) e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro (borda) da região de contato.

Para um Indentador do tipo Berkovich, h_s na Equação (2.16) pode ser aproximada por um indentador com geometria de uma parabolóide [50], obtendo-se a Equação (2.17) [50].

$$h_c = h_{\max} - \frac{0,75P_{\max}}{S}, \quad (2.17)$$

em que P_{\max} é a carga máxima do teste de nanoindentação.

A partir dos valores de A e S , o módulo elástico (E) pode ser determinado pela Equação (2.18) [50].

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}, \quad (2.18)$$

em que β é uma constante que depende da geometria do indentador e E_r é o módulo elástico reduzido, definido na Equação (2.19).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (2.19)$$

em que ν e E são a razão de Poisson e o módulo de Young, respectivamente, sendo o índice s referente à amostra e i ao indentador (diamante). Para o diamante, E_i e ν_i valem 1141 GPa e 0,07, respectivamente [50].

A constante β da Equação (2.18) assume o valor de 1,034 para um indentador plano (*flat-ended*) com seção transversal triangular, equivalente ao indentador de Berkovich [51].

A dureza (H) é obtida pela Equação (2.20):

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2.20)$$

Pela técnica de nanoindentação pode-se estudar o mecanismo de deformação dos metais com estrutura amorfa, a formação e a propagação de bandas de cisalhamento e o endurecimento em função das características estruturais. Por meio de testes de nanoindentação, Concustell et al. [52, 53] investigaram as propriedades mecânicas da liga Ni-Nb-Y, que apresenta duas fases amorfas devido ao *gap* de miscibilidade do sistema Ni-Nb-Y. Os resultados mostraram que a propagação de bandas de cisalhamento principalmente se inicia na matriz (mais macia) e é interrompida ou desviada pela fase amorfa globular (mais dura) [52, 53]. Wang, Song e Nieh [54], com base na análise das serrações das curvas de força-deslocamento de BMGs à base de Mg, Zr e Au, avaliaram a resistência ao cisalhamento plástico, a qual apresentou uma correlação linear com o módulo de cisalhamento do material [54].

Além disso, podem ser investigados o amolecimento mecânico dinâmico, resultado da criação de volume livre induzida pela deformação, e a influência da relaxação estrutural no comportamento mecânico de vidros metálicos [55].

Jiang et al. [56] estudaram o comportamento mecânico por nanoindentação de vidros metálicos à base de Cu na forma de fitas e de barras com 3 mm de diâmetro. Foram observados menores valores de dureza e módulo elástico para a amostra em forma de fita, o que foi atribuído ao maior conteúdo de volume livre presente na estrutura amorfa da fita em comparação à amostra em forma de barra [56]. O efeito do volume livre na dureza e módulo elástico também foi observado por Li et al. [57], trabalhando com deformação de ligas amorfas do sistema Zr-Cu-Ni-Al.

Devido à falta de cristalinidade, redes de discordâncias não podem ser criadas em metais com estrutura amorfa para acomodar a deformação plástica. O fluxo plástico nesses materiais à temperatura ambiente e a taxas de deformação moderadas é tipicamente não-homogêneo e ocorre pela formação e propagação de bandas de cisalhamento (*shear bands*) [58-60]. Essas bandas

de cisalhamento nucleiam localmente como resultado da coalescência de volume livre de excesso. Conseqüentemente, as bandas de cisalhamento manifestam-se como quedas repentinas de carga em curvas de compressão macroscópicas ou descontinuidades (*pop-ins*) nas curvas de nanoindentação [48, 60]. Li et al. [57], comparando o comportamento mecânico por nanoindentação de fitas e amostras de grande volume, observaram bandas de cisalhamento mais pronunciadas e *pop-ins* mais proeminentes com o aumento do volume livre (fitas), embora Jiang et al. [56] reportam não haver distinção apreciável nos *pop-ins* das curvas de nanoindentação de fitas e barras.

Outra peculiaridade dos vidros metálicos é que o escoamento não pode ser simplesmente descrito pelos critérios convencionais de Von Mises ou Tresca. De fato, critérios de escoamento mais sofisticados, considerando o papel de componentes de tensão normais atuando no plano de cisalhamento e/ou pressão hidrostática, são requeridos [60-62]. A influência de tensões normais sobre o escoamento provavelmente está relacionada com o papel do volume livre na tensão coesiva entre os átomos e à fricção atômica acompanhando a dilatação que ocorre durante o fluxo plástico em vidros metálicos [60]. Esse efeito é considerado pelo critério de Mohr-Coulomb, que pode ser expresso pela Equação 2.7(2.21) [61, 62].

$$\tau_y = c - \beta_{M-C} \cdot \sigma_n \quad (2.21)$$

em que τ_y é a tensão de cisalhamento no plano de escorregamento no escoamento, c é tensão coesiva (coesão), β_{M-C} é o coeficiente de fricção interna do material e σ_n é a tensão normal atuando no plano de cisalhamento.

2.4 Ligas de grande volume à base de Ni com estrutura amorfa

As ligas amorfizáveis de grande volume à base de níquel geralmente apresentam alta estabilidade térmica, excelentes propriedades mecânicas, com altos valores de resistência mecânica e dureza, boa utilidade e excelente resistência à corrosão [19]. A combinação dessas propriedades tem viabilizado

a aplicação dessas ligas como materiais de Engenharia. Têm sido fabricados vários produtos, por exemplo, sensores de pressão com capacidade de suportar altas pressões mantendo alta sensibilidade e motores com microengrenagens de alta durabilidade [4-7]. Entretanto, as principais desvantagens das ligas de grande volume à base de Ni com estrutura amorfa são a TFA relativamente baixa e a pequena região de líquido super-resfriado comparada com outros sistemas [63]. O diâmetro crítico amorfo de *bulks* à base de Ni é muito menor em relação a ligas à base de Zr, Pd, Ti, metais terras raras, Ca, Fe, Cu e Mg. No **Anexo A** do presente trabalho estão apresentados a composição, a espessura máxima totalmente amorfa e as características térmicas de ligas de níquel com alta TFA levantadas na literatura.

Em 1999, Leonhardt, Löser e Lindenkreuz [64], obtiveram estrutura predominantemente amorfa de até 2 mm de espessura para a liga $Ni_{59,5}Nb_{40,5}$ super-resfriada por levitação eletromagnética e resfriada por coquilhamento em Cu recoberto por Sn. Ocorreram precipitados ricos em Nb dentro da matriz amorfa [64].

Ainda em 1999, Wang et al. [65], estudando a adição de Cr, Mo e B ao sistema Ni-Nb-P [66], reportaram a produção de ligas com 1 mm de diâmetro amorfo no sistema Ni-Nb-Cr-Mo-P-B [65]. Essas ligas apresentaram alta resistência à fratura em tração, 2690-2760 MPa, deformação na fratura de 2,8% e grande intervalo de líquido super-resfriado, acima de 50 K. A resistência à fratura dessas ligas é cerca de 4 vezes maior que as ligas à base de Ni cristalinas, como Monel, que apresenta resistência à fratura de 770 MPa [65].

Kawashima et al. [67] produziram ligas do sistema Ni-Nb-(Ta)-P e estudaram o efeito da adição de Ta na resistência à corrosão em meio ácido. Os autores obtiveram cilindros de 2 mm de espessura completamente amorfa para a composição $(Ni-35Nb-5Ta)_{0,95}-5P$, embora tal composição não tenha apresentado T_g visível. A adição de Ta aumentou a resistência à corrosão e, além disso, foi constatado que a fase amorfa possui maior resistência à corrosão que a estrutura cristalina [67].

Habazaki et al. [68] produziram ligas Ni-Cr-Mo-P-B e Ni-Cr-Ta-P-B com 1 mm de diâmetro amorfo. As ligas apresentaram alta resistência à corrosão em

meio ácido. Foi encontrado que a precipitação de Ni nanocristalino diminui a resistência à corrosão da liga, principalmente se o tamanho dos precipitados for maior que 20 nm [68].

Entretanto, para alcançar alta TFA, as ligas multicomponentes continham teores de metalóides tais como B, P e Si, o que traz algumas desvantagens econômicas e tecnológicas [69-77]. Por exemplo, P tem alta pressão de vapor, requer cuidados específicos e deve ser adicionado na forma de um composto, como Ni_2P [77]. Além disso, a presença de metalóides é prejudicial à ductilidade [70, 71] e tende a diminuir T_g [69], o que limita o intervalo de temperatura para aplicações práticas das ligas.

Nesse contexto, tornou-se interessante o desenvolvimento de ligas com estrutura amorfa à base de Ni com alto ΔT_x e que só contivessem elementos metálicos em sua composição [69]. Altos valores de ΔT_x e T_{rg} foram reportados pela primeira vez para ligas vítreas à base de Ni sem metalóides [69]. Por exemplo, a liga $\text{Ni}_{57}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{17}\text{Al}_5\text{Sn}_1$ apresentou $\Delta T_x=51$ K e $T_{rg}=0,614$ [69]. O sistema NiZrTi segue as três regras empíricas de Inoue [69, 73-75]. A adição de Al como quarto elemento deu-se pelo fato de sua entalpia de mistura com Ni, Zr e Ti ser fortemente negativa e seu raio atômico ser bem diferente do raio atômico do Ni (>15%). O Sn, por sua vez, foi adicionado porque a entalpia de mistura com Ni é negativa e a diferença de tamanho atômico é muito grande (>30%) [69].

Yi, Park e Kim [73] encontraram que pequenas adições de Sn e/ou Si aumentam a TFA das ligas Ni-Zr-Ti. Obtiveram cilindros de 2 mm de diâmetro com estrutura totalmente amorfa para a liga $\text{Ni}_{57}\text{Ti}_{18}\text{Zr}_{20}\text{Si}_5$, que apresentou alto ΔT_x , de 60°C. O Si tem um calor de mistura muito negativo com o Ni [73]. Analisando o comportamento de cristalização de ligas Ni-Ti-Zr e Ni-Ti-Zr-Si, Yi et al. [74] e Lee et al. [75] concluíram que o efeito do Si em aumentar o ΔT_x é por retardar cineticamente a cristalização da fase Ni-Ti-(Zr), uma vez que a solubilidade do Si nessa fase é muito limitada.

Lee et al. [75], trabalhando com as ligas $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{21}$ e $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_5$, observaram que a substituição parcial de Ti por Si aumenta T_g , T_x e ΔT_x . O aumento de T_g e T_x foi atribuído à alta energia de interação entre Ti-Si e Zr-Si.

Os autores produziram cilindro de 2 mm de diâmetro totalmente amorfo da liga $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_5$ [75].

Lee et al. [76] investigaram o efeito da substituição de Si por Sn sobre a TFA de ligas $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_{5-x}\text{Sn}_x$. A liga $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$, que apresentou a maior TFA e cuja taxa crítica de resfriamento foi estimada estar em torno de 40 K/s, foi fundida em formato cilíndrico de 3 mm de diâmetro com estrutura totalmente amorfa. A maior TFA dessa composição foi explicada com base em sua menor temperatura *liquidus*, encontrando-se boa correspondência de ΔT_x , T_{rg} e γ com o diâmetro máximo amorfo dessa classe de ligas. As ligas $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_5$ e $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$ apresentaram boas propriedades mecânicas: resistência à fratura de aproximadamente 2,7 GPa e deformação plástica em torno de 2% em compressão, conforme Figura 2.9 [76].

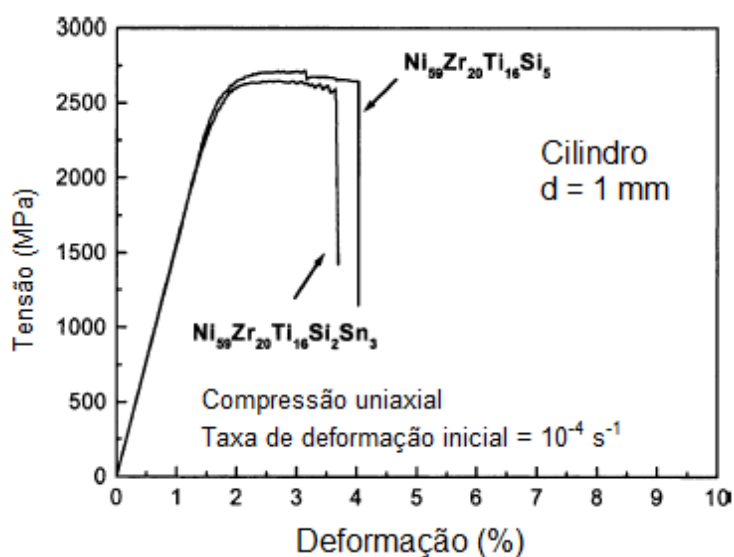


Figura 2.9 – Curvas tensão-deformação de cilindros com 1 mm de diâmetro amorfo das ligas $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_5$ e $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$ em compressão [76].

Em outro trabalho, Lee et al. [78] analisaram o efeito da temperatura de injeção (T_{liq}) durante o processo de *melt-spinning* sobre T_g , T_x e ΔT_x das ligas $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_5$ e $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_2\text{Sn}_3$. Para a primeira composição, T_g e T_x não foram afetadas pela T_{liq} , enquanto que para a segunda liga T_x e o tempo de

incubação para cristalização aumentaram com o aumento de T_{liq} , o que foi atribuído à existência de *clusters* de curto alcance relacionados aos pares Ni-Zr [78].

Lee et al. [79] estudaram o efeito da adição de Nb na TFA de ligas Ni-Ti-Zr-Si-Sn. Nb foi selecionado com base nas grandes diferenças de tamanho atômico com os outros elementos e entalpias de mistura muito negativas com Ni e Si. Os autores encontraram que a adição de Nb aumentou a TFA. Para as composições $Ni_{59}Zr_{16}Ti_{13}Si_3Sn_2Nb_7$ e $Ni_{59}Zr_{19}Ti_{11}Si_3Sn_2Nb_6$ foram fabricadas barras vítreas com diâmetro de 5 mm, maior diâmetro reportado até então para ligas vítreas à base de Ni. Os parâmetros ΔT_x , T_{rg} e γ , considerando a relação com o diâmetro máximo, não representaram a TFA. Observou-se que as ligas contendo Nb e com diâmetro máximo amorfo superior a 2 mm apresentaram menor intervalo de fusão que a liga sem Nb ($Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$, que apresenta diâmetro máximo amorfo de 3 mm), apesar do aumento da temperatura *liquidus* com a adição de Nb [79].

Lee et al. [80] mostraram que a plasticidade da liga Ni-Zr-Ti-Si-Sn pode ser aumentada por (i) alteração composicional com adição de Nb, trabalhando com ligas com estrutura totalmente amorfa, fundidas por injeção em formato cilíndrico, ou por (ii) introdução de segunda fase na matriz vítrea, produzindo compósitos a partir de atomização e extrusão. A adição de Nb resultou em maior deformação plástica em compressão, o que foi atribuído à presença de não-homogeneidades locais na estrutura vítrea, as quais promovem ramificação das bandas de cisalhamento. O compósito $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ contendo fibras de latão mostrou cerca de 2% de deformação plástica, enquanto a liga $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ extrudada monolítica não apresentou deformação plástica. A introdução de segunda fase dútil na matriz vítrea promove o início das bandas de cisalhamento nas interfaces fibra/matriz e propagação restrita à matriz vítrea, por causa de desvios pelas fibras [80].

Trabalhando com ligas Ni-Ti-Zr-Al, Ni-Cu-Ti-Zr-Al e Ni-Cu-Ti-Zr-Al-Si, Xu et al. [81] encontraram que adições de Al, Cu e Si têm efeito positivo na TFA. As ligas exibiram estabilidade térmica ($\Delta T_x \sim 40-50$ K) e excelentes propriedades mecânicas (resistência à fratura de $\sim 2,3-2,4$ GPa em compressão). A liga

$\text{Ni}_{40}\text{Cu}_5\text{Ti}_{16,5}\text{Zr}_{28,5}\text{Al}_{10}$ apresentou espessura crítica de 5 mm, maior valor reportado até então para ligas vítreas à base de Ni, segundo conhecimento dos autores [81].

Liang, Chen e Sun [63] estudaram o efeito da adição de Si e da pequena substituição de Ti por Zr sobre a TFA de ligas Ni-Ti-Zr-Al-Cu(Si). A adição de Si e a pequena substituição de Ti por Zr aumentaram a TFA das ligas, que apresentaram correspondência entre TFA e T_{rg} , mas γ falhou em seguir o diâmetro máximo amorfo [63]. Para a liga $\text{Ni}_{42}\text{Ti}_{19}\text{Zr}_{22,5}\text{Al}_8\text{Cu}_5\text{Si}_{3,5}$, os autores obtiveram barras de 3 mm de diâmetro com estrutura totalmente amorfa.

Com o mesmo propósito de fabricação de ligas amorfizáveis de grande volume à base de níquel sem adição de metalóides, Yi et al. [77] reportaram a produção de ligas do sistema Ni-Zr-Al-Y, escolhido como sistema de partida com base nas regras empíricas de Inoue. Y foi utilizado como quarto elemento porque as diferenças de tamanho atômico entre Y e os outros elementos, Ni, Zr e Al, são grandes e os calores de mistura dos pares Y-Ni e Y-Al são bem negativos; como a entalpia de mistura do Y com o Zr é ligeiramente positiva, Zr foi parcialmente substituído por Y, o que aumentou a TFA e o intervalo de líquido super-resfriado. Os autores alcançaram $\Delta T_x=54$ K para a composição $\text{Ni}_{55}\text{Zr}_{17}\text{Al}_{11}\text{Y}_{17}$, com a qual produziram uma barra com estrutura totalmente amorfa com 1 mm de diâmetro. Os valores de T_s e T_l foram menores para a liga quaternária. Assim, os autores inferiram que a fase líquida da liga quaternária é mais estável, podendo ser super-resfriada a baixas temperaturas e transformada para o estado vítreo [77].

Em trabalho subsequente [82], Jing, Zhang e Li estudaram a correlação entre a TFA e a transição eutética em ligas Ni-Zr-Y-Al. Encontraram que a composição $\text{Ni}_{57}\text{Zr}_{15}\text{Y}_{23}\text{Al}_5$ se encontra no eutético ou muito próximo, no entanto essa composição não apresentou fase amorfa em barras com 1,5 mm de diâmetro. A melhor TFA foi exibida pela composição $\text{Ni}_{56}\text{Zr}_{16}\text{Y}_{18,5}\text{Al}_{9,5}$, que apresentou estrutura predominantemente amorfa em barras de 1,5 mm de diâmetro. A liga $\text{Ni}_{55}\text{Zr}_{17}\text{Y}_{17}\text{Al}_{11}$ está muito distante do eutético e é muito difícil suprimir a formação da fase primária dendrítica, o que diminui a TFA. Como o ΔT_x da liga $\text{Ni}_{55}\text{Zr}_{17}\text{Y}_{17}\text{Al}_{11}$ foi maior que da liga $\text{Ni}_{56}\text{Zr}_{16}\text{Y}_{18,5}\text{Al}_{9,5}$, mas a liga

$\text{Ni}_{56}\text{Zr}_{16}\text{Y}_{18,5}\text{Al}_{9,5}$ exibiu maior T_{rg} , foi sugerido que T_{rg} seja mais adequado que ΔT_x para prever a TFA de ligas Ni-Zr-Y-Al [82].

Na et al. [83] relataram a formação de estrutura amorfa no sistema Ni-Zr-Nb-Al, que não contém elementos terras-raras como Y. Nb foi utilizado como quarto elemento porque as diferenças de tamanho atômico desse elemento com Ni e Zr são grandes e o calor de mistura do par Nb-Ni é fortemente negativo; como a entalpia de mistura do Nb com o Zr é ligeiramente positiva, Zr foi parcialmente substituído por Nb, o que aumentou o intervalo de líquido super-resfriado. Para algumas composições Ni-Zr-Nb-Al, foram alcançados $\Delta T_x > 50\text{K}$. Os autores produziram a liga $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{28}\text{Nb}_7\text{Al}_4$ de estrutura completamente amorfa com 1 mm de diâmetro [83].

Em trabalho posterior, Na et al. [84] efetuaram adição de Ta à liga $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{28}\text{Nb}_7\text{Al}_4$ com vistas ao aumento da TFA e da plasticidade. Ta foi adicionado como quinto elemento pelas seguintes razões: as diferenças de tamanho atômico entre Ta e Ni e entre Ta e Zr são grandes e a entalpia de mistura de Ta com Ni é fortemente negativa; a entalpia de mistura do par Ta-Zr é positiva. A adição de Ta até 8 %at aumentou T_g , T_x e T_l das ligas. Observou-se máximo ΔT_x de 60 K a 6 %at de Ta. Os autores fabricaram cilindros por injeção com diâmetro máximo completamente amorfo de 2 mm para as composições $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{24}\text{Nb}_7\text{Al}_4\text{Ta}_4$ e $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{22}\text{Nb}_7\text{Al}_4\text{Ta}_6$ e concluíram que os parâmetros T_{rg} e γ não são efetivos em refletir a maior GFA das ligas do sistema Ni-Zr-Nb-Al-Ta. As ligas $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{28}\text{Nb}_7\text{Al}_4$ e $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{22}\text{Nb}_7\text{Al}_4\text{Ta}_6$ apresentaram limite de resistência à compressão e deformação plástica compressiva de 2620 e 3080 MPa e ~0 e 5%, respectivamente, conforme Figura 2.10 [84]. O grande aumento de plasticidade com a adição de Ta pode ser atribuído à presença de não-homogeneidades químicas locais resultantes da existência de pares atômicos com entalpia de mistura positiva no estado líquido [84].

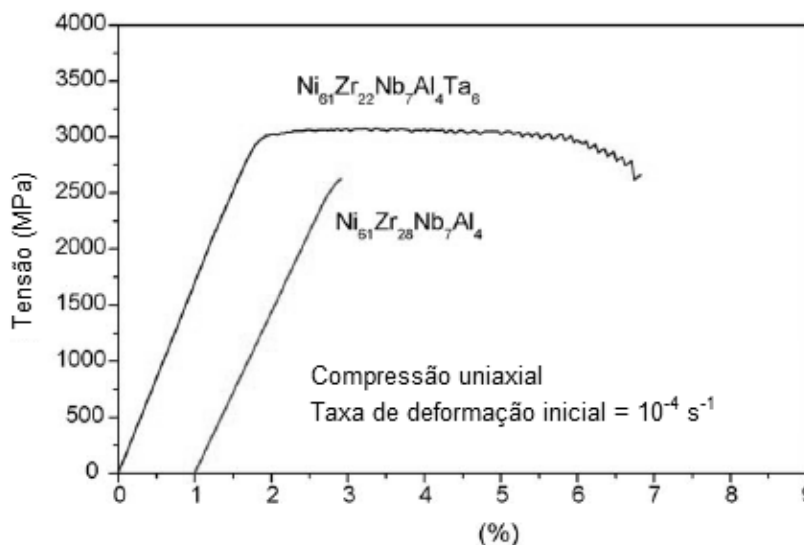


Figura 2.10 – Curvas tensão-deformação de barras com 1 mm de diâmetro amorfo das ligas $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{28}\text{Nb}_7\text{Al}_4$ e $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{22}\text{Nb}_7\text{Al}_4\text{Ta}_6$ em compressão [84].

Louzguine-Luzgin et al. [85], trabalhando com ligas $\text{Ni}_{65}\text{Zr}_{35}$ (que é próxima do eutético), $\text{Ni-Zr-(Ti,V,Nb,Al,Sn)}$ e Ni-Zr-Ti-Pd , não obtiveram amorfização em grande volume, apesar da alta $T_{rg} \sim 0,6$ e alto $\gamma \sim 0,4$ das amostras em forma de fita. Tal fato pode ser explicado pela baixa estabilidade do líquido super-resfriado contra cristalização (baixo ΔT_x), pela formação de compostos intermetálicos de equilíbrio com alta taxa de crescimento e pela baixa condutividade térmica dessas ligas à base de níquel nos estados sólido e líquido [85].

Zhang e Inoue [86] investigaram a TFA e as propriedades mecânicas de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40-x}\text{Ti}_x$ ($x=0-40$), sistema que apresenta diferenças de tamanho atômico entre os constituintes e entalpias de mistura negativas para os pares Ni-Nb e Ni-Ti. Para a composição $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{15}$, os autores obtiveram diâmetro máximo amorfo de 1,5 mm. Foi observado que a TFA apresenta melhor correlação com T_{rg} do que com ΔT_x , visto que a liga $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{15}$ apresentou o maior valor de T_{rg} (0,622) dentre as ligas estudadas, embora o ΔT_x dessa liga (48°C) não tenha sido o valor máximo dentre as ligas estudadas. A liga $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{15}$ apresentou boas propriedades mecânicas sob compressão:

módulo de Young de 167 GPa, tensão de fratura de 3085 MPa e deformação plástica de 1,8%. As fortes forças de ligação entre os elementos constituintes, relacionadas à T_g , são o fator dominante para a alta resistência mecânica [86].

Inoue, Zhang e Zhang [87] investigaram o comportamento térmico, a TFA e as propriedades mecânicas de ligas $Ni_{60}Nb_{40-x-y}Ti_xZr_y$. Obtiveram altos valores de ΔT_x , superiores a 50 K, atingindo 76 K para a composição $Ni_{60}Nb_{15}Ti_{10}Zr_{15}$. Os valores de T_g e T_x aumentaram com o teor de Nb. O maior valor de T_{rg} foi obtido para a liga $Ni_{60}Nb_{20}Ti_{15}Zr_5$, cujo diâmetro máximo amorfo foi de 2 mm, com T_g , T_x , ΔT_x e T_{rg} de 841, 848, 57 K e 0,61, respectivamente. Essa liga apresentou, também, boas propriedades mecânicas sob compressão: módulo de Young de 156 GPa, resistência à fratura de 2770 MPa, deformação na fratura de 2,4% e deformação plástica de 0,8%. A resistência mecânica, proporcional ao módulo elástico, T_g e T_i , tem como fator dominante a força de ligação entre os elementos constituintes [87].

Pang et al. [70] reportaram a TFA e a resistência à corrosão de ligas $Ni_{60-x}Co_xNb_{20}Ti_{10}Zr_{10}$, sistema cujos dados de tamanho atômico e entalpias de mistura indicam concordância com as três regras empíricas para alta TFA. Os diâmetros máximos para formação de vidro foram 1 mm para as ligas contendo 0, 15 e 20 %at de Co e 1,5 mm para as ligas com 5 e 10 %at de Co. As ligas contendo 0-20 %at de Co apresentaram alta estabilidade térmica e alta resistência à corrosão em meio de ácido clorídrico 1 N pela formação de filme passivo uniforme e altamente protetor [70].

Em trabalho posterior, Pang et al. [71, 72] complementaram a caracterização das ligas $Ni_{60-x}Co_xNb_{20}Ti_{10}Zr_{10}$ ($x=0, 5, 10, 15$ e 20) quanto à resistência à corrosão e propriedades mecânicas. As ligas apresentaram alta resistência à corrosão em meio de ácido clorídrico 1 e 6 N pela presença de filme passivo rico em Nb, Ti e Zr. Quanto às propriedades mecânicas, as ligas $Ni_{55}Co_5Nb_{20}Ti_{10}Zr_{10}$ e $Ni_{50}Co_{10}Nb_{20}Ti_{10}Zr_{10}$ apresentaram dureza, módulo de Young, resistência à fratura e deformação plástica na fratura sob compressão de 860 HV, 160 GPa, 3050 MPa e 2%, respectivamente. A deformação plástica antes da fratura foi de cerca de 0,5%, que parece refletir as entalpias de mistura próximas de zero para os pares Nb-Zr, Zr-Ti e Nb-Ti [71, 72].

Pang et al. [8] produziram a liga $\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_7$ vítrea com diâmetro crítico de 2 mm. Além disso, estudaram a resistência à corrosão e a composição do filme passivo das ligas vítreas $\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_7$ e $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$. A liga $\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_7$ apresentou um intervalo de líquido super-resfriado de 52 K, maior que as ligas Ni-Nb-Ti-Zr-Co previamente reportadas [70]. As ligas apresentaram alta resistência à corrosão nos ácidos sulfúrico e clorídrico 1 N pela presença de filme passivo rico em Nb, Ti e Zr [8].

Zhang e Inoue [88] produziram ligas vítreas de grande volume com alta resistência e boa ductilidade com base no sistema Ni-Nb-Ti-Zr. A liga $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$, que satisfaz aos três critérios de Inoue, apresentou alto $\Delta T_x=51$ K e alto $T_g/T_s=0,67$ e foi fundida na forma de barras de 3 mm de diâmetro máximo com estrutura amorfa. A liga apresentou módulo de Young de 140 GPa, resistência à fratura sob tração de 2700 MPa, deformação na fratura sob tração de 2,1%, resistência à fratura sob compressão de 3010 MPa e deformação na fratura sob compressão de 2,4 %. A alta resistência à fratura sob tração obtida, considerada a maior de todas as ligas vítreas de grande volume reportadas até então, reflete as fortes forças de ligação entre os quatro principais elementos, Ni, Nb, Ti e Zr [88].

Ishida et al. [5] avaliaram a durabilidade de microengrenagens da liga $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$, bem como investigaram a resistividade ao desgaste dessa liga comparando-a com o aço ferramenta SK-steel, utilizando dois testes simplificados de desgaste sob deslizamento e sob rolamento. O motor montado com engrenagens de metal vítreo apresentou durabilidade de 2500 horas, 313 vezes maior que o motor com engrenagens de aço ferramenta, cuja durabilidade foi somente de 8 horas. Entretanto, no teste por deslizamento, a perda por desgaste do vidro metálico foi maior que o aço, enquanto a liga vítrea apresentou maior resistência ao desgaste no ensaio por rolamento, que domina o comportamento de desgaste da microengrenagem em serviço [5].

Zhang et al. [89] apresentaram as propriedades térmicas, TFA e resistência à corrosão de ligas Ni-Ta-Ti-Zr-(Co). As ligas Ni-Ta-Ti-Zr apresentaram ΔT_x superior a 50 K, atingindo o valor máximo de 67 K para $\text{Ni}_{60}\text{Ta}_{20}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_5$. A liga $\text{Ni}_{55}\text{Ta}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_7$, que apresentou ΔT_x de 78 K, maior

valor para as ligas vítreas à base de Ni reportadas até então, foi produzida em formato cilíndrico de diâmetro de 1 mm com estrutura totalmente amorfa. Ambas as ligas apresentaram excelente resistência à corrosão em soluções de ácidos sulfúrico e clorídrico 1 N [89].

Trabalhando no sistema Ni-Nb-Ti-Hf, Zhang e Inoue [90] produziram amostras da liga $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{12,5}\text{Hf}_{7,5}$ com diâmetro máximo amorfo de 1,5 mm, apresentando boas propriedades mecânicas: dureza, módulo de Young, resistência à fratura e deformação plástica na fratura sob compressão de 824 HV, 173 GPa, 3180 MPa e 2,5%, respectivamente. As diferenças de tamanho atômico entre os constituintes e as fortes afinidades químicas de Ni-Nb, Ni-Ti e Ni-Hf aumentam o grau de configurações atômicas densas randômicas, o que dificulta o rearranjo atômico de longo alcance e promove a alta estabilidade térmica do líquido super-resfriado [90]. A alta resistência à fratura sob compressão obtida reflete as fortes forças de ligação entre os elementos constituintes [90].

Shimada et al. [91] estudaram a TFA de ligas $\text{Ni}_{60-x}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{15}\text{M}_x$ ($x=\text{Pd}$, Ag , Pt , Au). Os autores encontraram que a adição de 5%at de Pt aumentou a TFA da liga Ni-Nb-Ti. A liga $\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_5$ apresentou $\Delta T_x=64$ K na forma de fita e diâmetro máximo amorfo de 2 mm. Foi observado que o ΔT_x mostrou-se um melhor índice do que o T_{rg} para descrever a GFA das ligas Ni-Nb-Ti-Pt estudadas. A razão da alta TFA dessa liga pode estar relacionada com os calores de mistura altamente negativos dos pares Ti-Pt e Nb-Pt [91].

Louzguine-Luzgin, Shimada e Inoue [92] encontraram que a adição de Pt e a adição simultânea de Pt e Cu à liga $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{10}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}$ aumentaram o ΔT_x . Para as ligas $\text{Ni}_{52,5}\text{Nb}_{10}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7,5}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{10}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7,5}\text{Cu}_{2,5}$, ΔT_x alcançou 89 e 91 K, respectivamente, que são os maiores valores para ligas à base de Ni conhecidas até então. A liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{10}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7,5}\text{Cu}_{2,5}$ apresentou estrutura amorfa com diâmetro de 2 mm [92].

Posteriormente, Xia et al. [93] reportaram resultados sobre a TFA de ligas binárias do sistema Ni-Nb. Ligas binárias são usualmente consideradas de baixa TFA por falta de estrutura complicada com configuração atômica de acordo com o princípio da confusão. Trabalhando com ligas próximas ao

eutético ($\text{Ni}_{59,5}\text{Nb}_{40,5}$), os autores encontraram a melhor TFA para a composição $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$, que apresentou estrutura totalmente amorfa com 2 mm de diâmetro. Tal composição, além de não ser multicomponente, está fora do eutético. O parâmetro γ^* , proposto como um fator termodinâmico para identificar a liga com maior TFA considerando a entalpia de formação do vidro e a diferença entre a entalpia de formação do vidro e de composto intermetálico, indicou a liga $\text{Ni}_{61,5}\text{Nb}_{38,5}$, que está próximo do resultado experimental [93]. De acordo com Xia et al. [94], a liga $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ apresentou módulo elástico de 231 GPa obtido por nanoindentação e resistência à fratura sob compressão de 3,1 GPa [94]. Zhu et al. [95] produziram amostras da liga $\text{Ni}_{61,5}\text{Nb}_{38,5}$ com diâmetro de 1,5 mm completamente amorfo. A liga apresentou resistência à fratura de 3,4 GPa e deformação plástica de cerca de 2% em compressão e dureza Vickers de 7,8 GPa [95].

Lee et al. [96] analisaram o efeito da adição de Al na TFA da liga $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$. O Al não se mostrou efetivo em aumentar a TFA. As ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$, $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{97}\text{Al}_3$ e $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{95}\text{Al}_5$ apresentaram estrutura completamente amorfa com 1 mm de diâmetro. Teores adicionais de Al prejudicaram a TFA [96].

Lee et al. [97] estudaram a TFA e as propriedades térmicas de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40-x}\text{Ta}_x$ ($x=0-20\%$ at). Os autores encontraram que a substituição de Nb por Ta promoveu aumento da TFA e de T_x , T_s e T_l . Foi relatada a produção da liga $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ta}_{10}$ com diâmetro máximo amorfo de 2 mm por fundição por injeção. Essa liga apresentou elevados valores de T_g e T_x , 934 e 961 K, respectivamente, e elevada resistência mecânica, com resistência à fratura e deformação plástica em compressão de 3346 MPa e 1,5%, respectivamente. Como o acréscimo do teor de Ta causou aumento de T_s e T_l , a melhora da TFA foi explicada pela maior estabilidade térmica da fase amorfa contra cristalização quando Nb é parcialmente substituído por Ta [97]. A Figura 2.11 apresenta os difratogramas de raios X da liga $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ta}_{10}$ na forma de fita e de barra com 2 mm de diâmetro.

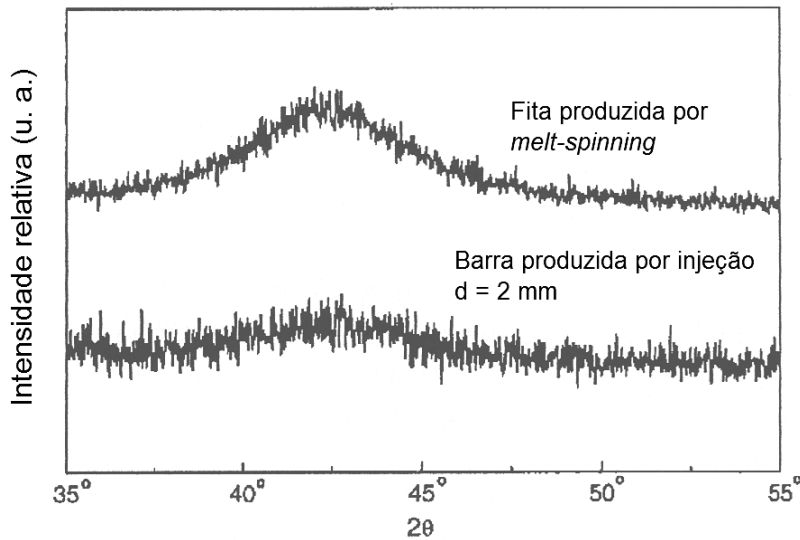


Figura 2.11 – Difratogramas de raios X da liga $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ta}_{10}$ na forma de fita produzida por *melt-spinning* e de barra com 2 mm de diâmetro [97].

Choi-Yim, Xu e Johnson [98] reportaram a formação de ligas de grande volume com estrutura amorfa nos sistemas Ni-Nb-Sn e Ni-Nb-Sn-(B,Fe,Cu) com alta dureza ($\text{HV}=1000\text{-}1280 \text{ kg/mm}^2$) e resistência mecânica, módulo elástico (180-200 GPa) e temperatura de transição vítrea ($T_g=881\text{-}895 \text{ K}$), excedendo as ligas à base de níquel previamente reportadas. Os autores encontraram ligas com maior TFA para concentrações de Sn de 6-7%at, menores que o eutético ternário, estimado estar em torno de $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{29}\text{Sn}_{11}$. Algumas composições alcançaram 3 mm de espessura crítica [98].

Em trabalho posterior [99], Choi-Yim et al., trabalhando com ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40-x}\text{Sn}_x$, obtiveram 2 mm de espessura amorfa para a composição $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{33,1}\text{Sn}_{6,9}$. Em relação à resistência mecânica, testes de compressão revelaram que a resistência mecânica medida ficou entre 1,8 e 2,8 GPa, valores menores que aqueles estimados com base nos valores de dureza e módulo elástico [98, 99]. Tal discrepância foi atribuída à tendência à separação de fases, gerando não-homogeneidades químicas locais que respondem de modo diferente à tensão externa aplicada e, portanto, são uma possível razão para a fragilização dessas ligas [99].

Shadowspeaker e Busch [100] determinaram a fragilidade de ligas Ni-

Nb, Ni-Nb-Sn, Ni-Fe-Nb-Sn e Ni-Nb-Ta-Sn pela dependência de T_g com a taxa de aquecimento do DSC segundo relação do tipo Vogel-Fulcher-Tamman – VFT [101]. Observaram que o parâmetro de fragilidade (D^*) aumenta e a temperatura VFT (T_0) diminui com o número de componentes das ligas estudadas, ou seja, a liga binária apresenta o comportamento mais frágil, enquanto que as ligas quaternárias apresentam comportamento mais forte. Com o aumento do número de espécies com diferentes tamanhos atômicos, ocorrem composições com alto empacotamento atômico, que envolvem pequeno volume livre e alto grau de ordem topológica e química de curto e intermediário alcances [100].

Chen et al. [102] examinaram a TFA de ligas Ni-Nb-Zr pela determinação experimental do diâmetro crítico de várias composições ternárias partindo de $Ni_{60}Nb_{40}$. Para as composições $Ni_{62}Nb_{33}Zr_5$ e $Ni_{62,5}Nb_{32,5}Zr_5$, obtiveram diâmetro crítico de 3 mm. Os autores observaram que os parâmetros ΔT_x , T_{rg} e γ falharam em prever a TFA do sistema Ni-Nb-Zr. A liga $Ni_{62}Nb_{33}Zr_5$ apresentou boas propriedades mecânicas, com tensão de escoamento de cerca de 3 GPa e deformação plástica de aproximadamente 1% em compressão [102].

Chang et al. [103] investigaram o efeito da adição de Zr na TFA de ligas $Ni_{60}Nb_{40-x}Zr_x$ ($x=0-40\%$ at). Os autores reportaram o diâmetro máximo amorfo de ligas contendo 0-25%at de Zr, encontrando a maior TFA para a liga $Ni_{60}Nb_{30}Zr_{10}$, que apresentou diâmetro máximo amorfo de 2 mm. Comparativamente a ΔT_x e γ , o parâmetro T_{rg} apresentou melhor correlação com o diâmetro máximo amorfo das ligas. No entanto, os autores concluíram que esses parâmetros e T_l não são suficientes para avaliar a TFA. As ligas com teor de Zr acima de 10% apresentaram menor TFA, possivelmente por causa de ordenamento de curto alcance ou não-homogeneidade química relacionada com a entalpia de mistura positiva entre Nb e Zr [103].

Zhu et al. [104] examinaram o efeito da adição de Zr na TFA de ligas Ni-Nb, trabalhando com ligas $Ni_{61,5}Nb_{38,5-x}Zr_x$ ($x=1-11\%$ at). A melhor TFA foi apresentada pela liga $Ni_{61,5}Nb_{33,5}Zr_5$, que apresentou-se vítrea com 3 mm de diâmetro. O parâmetro ΔT_x apresentou melhor correlação com a TFA do que os

parâmetros T_{rg} e γ . Os autores encontraram que a adição de Zr promoveu leve redução da resistência à fratura das ligas, de 3,4 para 3 GPa; as ligas apresentaram deformação plástica de aproximadamente 2% na fratura [104].

Zhu et al. [9, 10] reportaram a existência de uma região de composições do sistema Ni-Nb-Zr com teores de Ni entre 60 e 64%at, Nb entre 28 e 38%at e Zr entre 0 e 9%at na qual é possível produzir amostras com pelo menos 2 mm de diâmetro amorfo. Particularmente, as ligas $Ni_{61,5}Nb_{33,5}Zr_5$, $Ni_{62}Nb_{32,3}Zr_{5,7}$ e $Ni_{63}Nb_{31,45}Zr_{5,55}$ apresentaram estrutura amorfa com 3 mm de diâmetro. Os parâmetros ΔT_x e T_{rg} não apresentaram ótima correlação com a TFA das ligas. Os autores obtiveram para essas três ligas boas propriedades mecânicas, com resistência ao escoamento de aproximadamente 2,7 GPa e deformação plástica de cerca de 2% em compressão. As ligas apresentaram, ainda, alta resistência à corrosão em solução ácida, devido à formação de filmes superficiais ricos em Nb e Zr [9, 10].

Fazendo uso combinado do modelo estrutural para vidros metálicos [105] e do critério λ de instabilidade topológica [30], Wang e Wang [106] examinaram os ternários Ni-Nb-Sn e Ni-Nb-Zr. O modelo estrutural foi usado para cálculo de algumas concentrações de elementos, as quais foram otimizadas pela aplicação do critério $\lambda=0,25$, valor ótimo segundo análise gráfica de λ x diâmetro crítico de várias ligas à base de Ni da literatura. O valor de λ foi calculado considerando a desestabilização da solução sólida cristalina rica em Ni. No sistema Ni-Nb-Sn, determinou-se a composição $Ni_{59,9}Nb_{33,4}Sn_{6,7}$ que é muito próximo de $Ni_{59,5}Nb_{33,6}Sn_{6,9}$ e $Ni_{59,35}Nb_{34,45}Sn_{6,2}$, ligas com a mais alta TFA (espessura crítica de 3 mm) reportadas por Choi-Yim, Xu e Johnson [98]. No sistema Ni-Nb-Zr, determinou-se a composição $Ni_{59,5}Nb_{33,4}Zr_{7,1}$, que os autores verificaram ter diâmetro crítico de 1,5 mm. Em torno dessa composição, a liga $Ni_{60}Nb_{35}Zr_5$ apresentou diâmetro crítico de 2 mm e alta resistência à corrosão em meio ácido [106].

Hu et al. [107] estudaram o efeito da adição de um quarto elemento na TFA de ligas Ni-Nb-Zr-X (X=Ti, Ta, Fe, Cu, Co etc.). Dentre os elementos adicionados, os autores encontraram que a adição de Co levou a um aumento da TFA. A liga $Ni_{57}Nb_{33}Zr_5Co_5$ apresentou a melhor TFA, com diâmetro crítico

de 3,5 mm, alta resistência e boa plasticidade sob compressão e excelente resistência à corrosão [107]. A liga $\text{Ni}_{57}\text{Co}_5(\text{Nb}_{33/38}\text{Zr}_{5/38})_{33}\text{Sn}_5$ apresentou alto ΔT_x de 85 K e diâmetro crítico de 2 mm.

Tien, Lin e Chin [108], explorando novas ligas ternárias à base de Ni no sistema Ni-Ta-Sn, encontraram grande intervalo de composições com pelo menos 1 mm de fase amorfa. Para a liga $\text{Ni}_{58}\text{Ta}_{36}\text{Sn}_6$, os autores obtiveram diâmetro amorfo máximo maior que 2 mm. Essa classe de ligas apresentou muito alta estabilidade térmica (T_x atingiu 1035 K), alto ΔT_x de 57-61 K, alta dureza (~1000 HV) e alta resistência à corrosão, mas relativamente baixa resistência à fratura sob compressão (856-1192 MPa) [108].

Shen, Chang e Inoue [109] discutiram o efeito da substituição parcial de Ni por Fe na TFA e nas propriedades mecânicas de ligas Ni-Fe-B-Si-Nb. A adição de Fe aumentou o ΔT_x , aproximou as composições do ponto eutético, aumentou o diâmetro crítico amorfo e melhorou as propriedades mecânicas. A liga $[(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$ apresentou diâmetro crítico de 3 mm, módulo elástico de 186 GPa, HV de 1130, tensão de fratura de 3836 MPa (maior valor para ligas vítreas à base de Ni até então, segundo os autores) e deformação plástica na fratura de 0,1% em compressão, conforme Figura 2.12 [109].

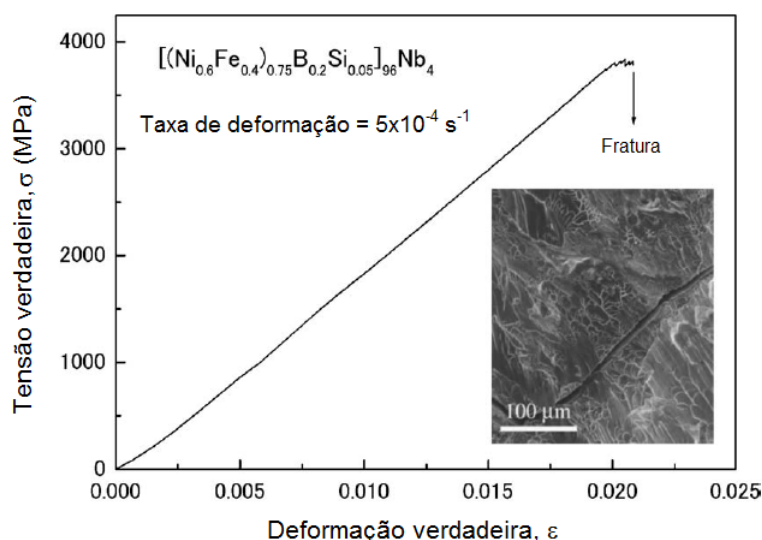


Figura 2.12 – Curva tensão-deformação e superfície de fratura de barra com 2 mm de diâmetro amorfo da liga $[(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$ em compressão [109].

He, Schwarz e Archuleta [110], utilizando processo de fundição com B_2O_3 em tubo de quartzo, seguido de resfriamento em água, produziram barras da liga $Ni_{50}Pd_{30}P_{20}$ com diâmetro amorfo de 10 mm. Em trabalho posterior, Zenq et al. [111], utilizando também B_2O_3 e resfriamento em água, produziram barras dessa liga com diâmetro amorfo de 7 mm e as caracterizaram por ensaios mecânicos de compressão. Além da alta TFA, a liga apresentou boas propriedades mecânicas, com tensão de escoamento de 1780 MPa e deformação plástica de 7,6% em compressão. A alta ductilidade foi atribuída à presença de bandas de cisalhamento múltiplas e à supressão da fratura catastrófica pela ocorrência de *clusters* de curto alcance homoganeamente dispersos na matriz vítrea, os quais atuam como pontos de travamento (*pinning sites*) para a propagação das bandas de cisalhamento [111].

Zeng, Nishiyama e Inoue [112] investigaram o efeito da adição de B na TFA da liga $Ni_{60}Pd_{20}P_{20}$. Os autores encontraram que a composição $Ni_{60}Pd_{20}P_{17}B_3$ apresentou a maior TFA entre as ligas estudadas (até 8%at B), sendo observada correspondência entre diâmetro crítico e ΔT_x , que foi de 78 K para fitas dessa composição. Utilizando fundição da liga $Ni_{60}Pd_{20}P_{17}B_3$ com B_2O_3 em tubo de quartzo, seguido de resfriamento em água, produziram barras com diâmetro de 12 mm com estrutura amorfa e ΔT_x de 90 K, maior valor existente até então para ligas com %at Ni $\geq 60\%$ segundo os autores [112]. Além disso, essa foi a primeira evidência de um vidro metálico na escala de centímetro com %at Ni $\geq 60\%$, segundo os autores [112]. Para comparação, a liga $Ni_{60}Pd_{20}P_{20}$ não havia apresentado estrutura amorfa com diâmetro de 7 mm após purificação com B_2O_3 e resfriamento em água [110]. A liga $Ni_{60}Pd_{20}P_{17}B_3$ apresentou boas propriedades mecânicas, conforme Figura 2.13 [112], com limite de resistência de 2060 MPa e deformação plástica de 8% em compressão, devido à ocorrência de regiões ordenadas de médio alcance homoganeamente dispersas na matriz vítrea, que causam a supressão da propagação altamente localizada das bandas de cisalhamento e promovem o aparecimento de bandas de cisalhamento múltiplas [112].

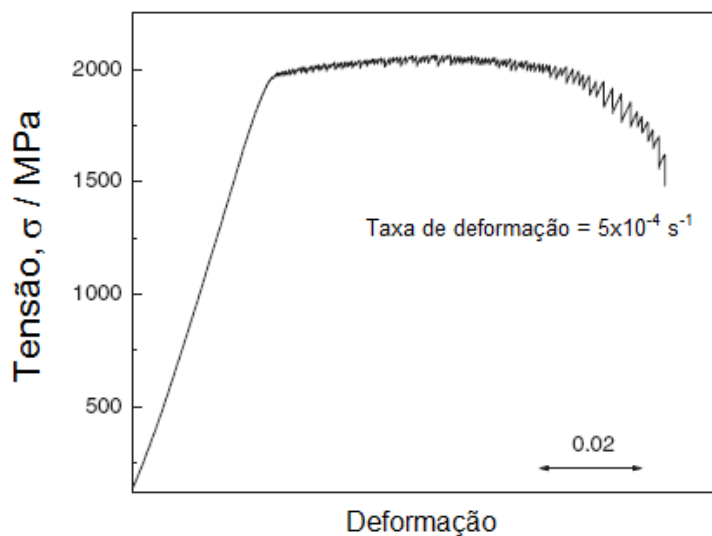


Figura 2.13 – Curva tensão-deformação da liga vítrea $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{17}\text{B}_3$ em compressão [112].

Em trabalho posterior [113], Zeng et al. reportaram a formação da liga vítrea $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{17}\text{B}_3$ com 15 mm de diâmetro utilizando a mesma técnica de fundição com B_2O_3 e resfriamento em água. A Figura 2.14 [113] ilustra a liga obtida, comparando com a liga $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{20}$, que se apresentou parcialmente cristalina com diâmetro de 6 mm. O efeito da adição de B na TFA foi explicado com base na diminuição da fragilidade da liga [27], devido a um empacotamento atômico mais efetivo e a interações atômicas mais fortes, e na remoção de impurezas causadoras de nucleação heterogênea [113].

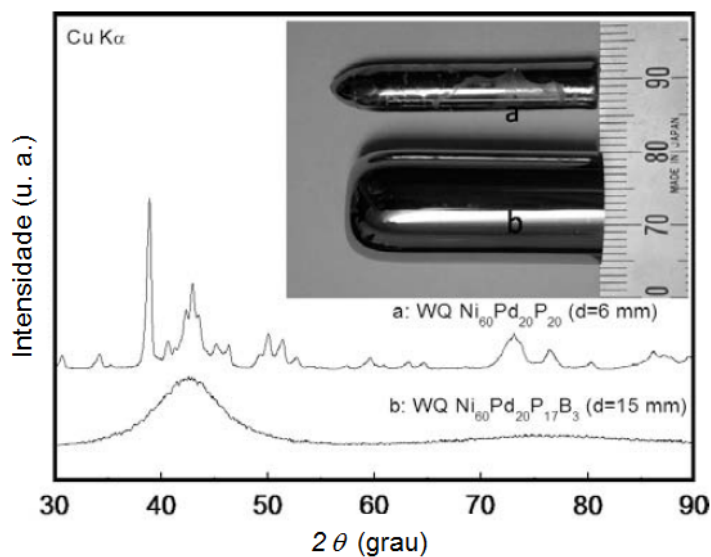


Figura 2.14 – Difratoograma de raios X e aspecto superficial das ligas $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{20}$ e $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{17}\text{B}_3$ [113].

Zeng et al. [114] investigaram o efeito da adição de Si (até 10%at) na TFA da liga $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{20}$. Utilizando fundição com B_2O_3 seguido de resfriamento em água, os autores obtiveram a liga $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{18}\text{Si}_2$ com diâmetro de 15 mm totalmente amorfo. Essa composição apresentou boas propriedades mecânicas, com resistência à fratura de 2090 MPa e excelente ductilidade, de 6%, sob compressão. As mudanças na TFA pela adição de Si foram explicadas pelas ligações interatômicas mais fortes e pelo retardamento da cristalização do líquido super-resfriado [114].

Zeng et al. [115] investigaram o efeito da adição de B na TFA de ligas $\text{Ni}_{70}\text{Pd}_{10}\text{P}_{20-x}\text{B}_x$ ($x=1-8\%$ at). A liga sem adição de B, $\text{Ni}_{70}\text{Pd}_{10}\text{P}_{16}$, apresentou diâmetro crítico menor que 1 mm. A maior TFA foi alcançada para a composição $\text{Ni}_{70}\text{Pd}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4$, que apresentou diâmetro crítico de 2,5 mm, consistente com os parâmetros ΔT_x e γ . Essa composição apresentou boas propriedades mecânicas, com módulo elástico de 110 GPa, resistência à fratura de 2060 MPa e deformação plástica de 2% na fratura sob compressão, e boa resistência à corrosão em soluções ácida, básica e de cloreto. As mudanças na estabilidade térmica e na TFA pela adição de B foram explicadas pelo melhor empacotamento atômico (que aumenta a viscosidade do líquido) e

interações atômicas mais fortes (que favorecem o ordenamento atômico de curto e médio alcances) [115].

Com base na revisão bibliográfica sobre ligas à base de Ni com alta TFA apresentada neste item, foi selecionado o sistema Ni-Nb-Zr para estudo no presente trabalho, por se tratar de um sistema ternário (o que favorece a visualização dos critérios λ e $\overline{\Delta e}$ [31, 32]) formado por elementos que apresentam relativa facilidade de manipulação durante a preparação das ligas, e por apresentar resultados de diâmetro crítico amorfo disponíveis na literatura [9, 10, 102-104, 106], TFA relativamente alta e propriedades interessantes, como alta resistência mecânica, boa ductilidade e elevada resistência à corrosão em meio ácido devido à formação de um filme passivo rico em Nb e Zr [8-11].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a produção das ligas Ni-Nb-Zr, foram utilizados elementos químicos de alta pureza, conforme Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Características dos elementos químicos utilizados neste trabalho.

Elemento	Pureza	Formato	Procedência
Ni	99,99%	Pedaços	<i>Alfa Aesar</i>
Nb	99,8%	Pedaços	<i>Alfa Aesar</i>
Zr	99,5%	Esponja	<i>Alfa Aesar</i>

Com base no critério $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$, foram selecionadas as ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$, e $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8,5}\text{Zr}_{12,5}$, conforme apresentado no item 4.1 do presente trabalho. Para comparação dos parâmetros térmicos com a literatura e validação da metodologia empregada, também foi produzida a liga $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{33}\text{Zr}_5$ reportada na literatura [102].

3.2 Métodos

3.2.1 Produção dos lingotes em forno a arco

Foram produzidos lingotes para posterior produção de fitas solidificadas rapidamente como apresentado na seção 3.2.2. Para a produção dos lingotes foi utilizado um forno a arco elétrico marca *Edmund Bühler*, modelo *AM*, localizado no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa – UFSCar. O equipamento, apresentado na Figura 3.1, conta com sistema de vácuo mecânico e turbomolecular, eletrodo de tungstênio, sistemas de refrigeração a água e *getters* de titânio.



Figura 3.1 – Forno a arco elétrico utilizado para produção dos lingotes.

Os elementos químicos passaram por uma decapagem ácida para retirada da oxidação superficial, conforme Tabela 3.2. O Zr, originalmente fornecido na forma de esponja, foi decapado e refundido uma vez antes da preparação do lingote. Essa etapa de refusão foi realizada para purificar o Zr, que apresentava impurezas, notadamente um resíduo esbranquiçado após a refusão.

Tabela 3.2 – Soluções decapantes utilizadas neste trabalho.

Elemento	Solução decapante
Ni	20 mL H ₂ O + 40 mL H ₂ SO ₄ + 40 mL HNO ₃ + 40 mL HF
Nb	
Zr	50 mL H ₂ O + 50 mL HNO ₃ + 5 mL HF

Após a decapagem, os elementos foram limpos em ultra-som com solução de acetona, a fim de retirar possíveis gorduras e impurezas superficiais, e secos com jato de ar quente. Pesaram-se os elementos em balança analítica com precisão de 0,0001 g.

Os elementos foram colocados sobre a base de cobre do forno a arco. A ordem de colocação dos elementos foi Ni, Zr e Nb, de modo que elementos com maior ponto de fusão ficassem por cima.

Realizaram-se três lavagens da câmara do forno com argônio ultrapuro. Os lingotes foram fundidos por arco elétrico em atmosfera de argônio ultrapuro com *getters* de titânio para auxiliar na remoção de oxigênio residual da câmara. Visando à homogeneidade composicional, o lingote foi virado e refundido quatro vezes. Realizou-se análise térmica por DSC dos lingotes para a obtenção das temperaturas *solidus* (T_s) e *liquidus* (T_l) das ligas.

3.2.2 Produção das fitas por *melt-spinning*

Para a produção das fitas solidificadas rapidamente, foi utilizado um equipamento de *melt-spinning* marca *Edmund Bühler*, modelo *HV*, localizado no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMA – UFSCar. O equipamento conta com sistema de vácuo mecânico e turbomolecular, aquecimento por indução, medida da temperatura do metal fundido por pirometria ótica e controles precisos da pressão de injeção e da rotação da roda de cobre. A Figura 3.2 apresenta uma ilustração esquemática do processo de *melt-spinning*.

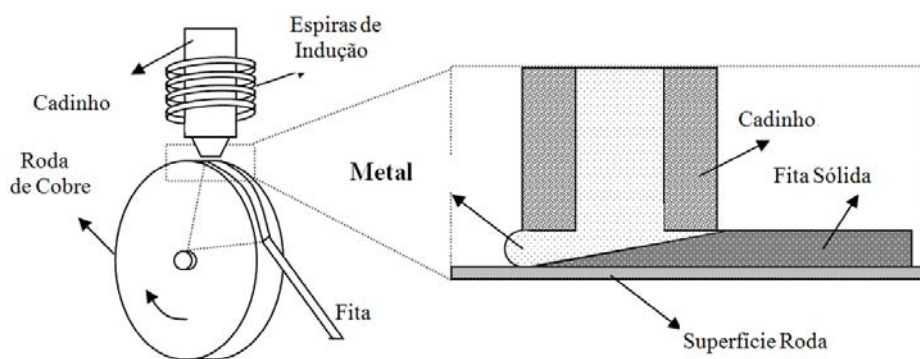


Figura 3.2 – Esquema da produção das fitas por *melt-spinning*.

Após três lavagens da câmara com argônio ultrapuro, os lingotes foram refundidos por indução em cadinho de quartzo em atmosfera de argônio ultrapuro e injetados sobre a roda de cobre em alta rotação. A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros utilizados.

Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados para produção das fitas por *melt-spinning*.

Liga	Massa (g)	Temperatura de vazamento (°C)	Pressão de injeção (mbar)	Velocidade da roda (Hz)
Ni _{45,5} Nb ₂₃ Zr _{31,5}	5,5032	1330		
Ni ₅₀ Nb ₂₈ Zr ₂₂	9,0578	1250		
Ni ₅₇ Nb _{17,5} Zr _{25,5}	~8,79	1275	200	65
Ni ₆₂ Nb ₃₃ Zr ₅	7,9239	1260		
Ni ₇₉ Nb _{8,5} Zr _{12,5}	N/A	1380		

3.2.3 Produção de cunhas por sucção

As ligas Ni_{45,5}Nb₂₃Zr_{31,5}, Ni₅₀Nb₂₈Zr₂₂ e Ni₅₇Nb_{17,5}Zr_{25,5} foram processadas por fundição por sucção em moldes de cobre com formato de cunha para produção de peças em dimensões milimétricas (*bulks*). Foram produzidas 2 amostras em forma de cunha para cada composição, exceto para a liga Ni₅₀Nb₂₈Zr₂₂, em que foram produzidas 3 amostras. Foi utilizado o equipamento *Discovery Plasma* marca *EDG*, apresentado na Figura 3.3, localizado no Laboratório de Materiais Amorfos e Nanocristalinos do DEMa – UFSCar.

O equipamento possui um sistema empurra-puxa (*push-pull*), pelo qual o molde é submetido a uma pressão de até 1,9 atm na parte superior e vácuo na parte inferior, permitindo uma fundição de alta qualidade e um excelente preenchimento das cavidades do molde. O equipamento dispõe de um sistema de vácuo mecânico e permite o controle preciso do tempo de fundição por plasma gerado por um eletrodo de tungstênio.



Figura 3.3 – Vista frontal e detalhe da câmara do equipamento de fundição por sucção.

Adotou-se um procedimento automático que envolve a injeção de argônio e posterior formação de vácuo nas duas câmaras, a fim de realizar uma limpeza na atmosfera do equipamento. Este procedimento é repetido três vezes e, ao final da terceira lavagem, após a formação de vácuo nas duas câmaras, têm-se a quebra do vácuo na câmara superior e injeção de argônio para formação do plasma e fundição da liga. Após aproximadamente 15 s de fusão, o metal fundido foi succionado para dentro do molde de cobre, com uma diferença de pressão de 1,9 atm.

Foram produzidas três amostras com geometria de cunha da liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$. Para cada amostra, utilizaram-se aproximadamente 15 gramas de lingote. A Figura 3.4 apresenta o aspecto superficial de uma das amostras produzidas.

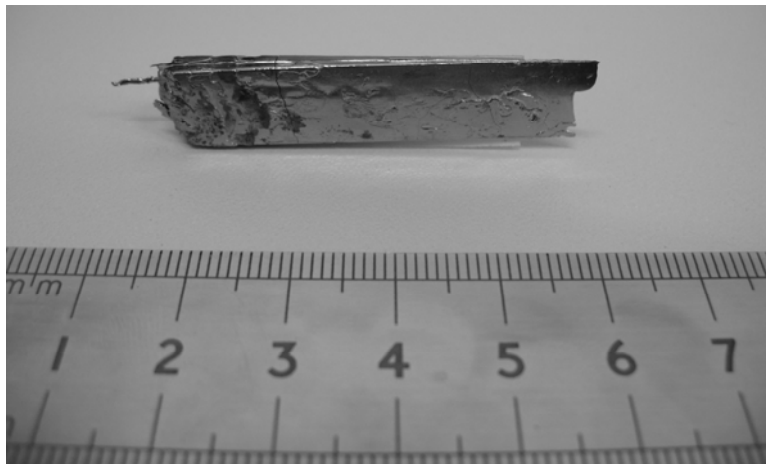


Figura 3.4 – Amostra em forma de cunha da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ obtida por sucção em molde de cobre.

3.2.4 Análise estrutural por DRX

A estrutura das amostras, com vistas à formação ou não de fase amorfa, foi analisada por DRX.

No caso das fitas, foram analisadas a face da fita que teve contato com a roda do *melt-spinning* e a que ficou em contato com o argônio durante a solidificação (face com aspecto visual mais brilhante), utilizando-se o difratômetro *Philips X Pert*, localizado no *Servei de Microscòpia* da *Universitat Autònoma de Barcelona* (UAB), empregando radiação de $\text{Cu K}\alpha$, a 50 kV e 40 mA, no modo passo a passo, com intervalo de 15 a 85°, passo de 0,035° e tempo de passo de 7 s.

No caso das cunhas, foi analisada sua face lateral após lixamento em lixa grana 1200. Foi utilizado o difratômetro *Siemens D5005*, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa – UFSCar. Foi empregada radiação de $\text{Cu K}\alpha$, no modo contínuo, com intervalo de 15 a 85° e velocidade de varredura de 2°/min.

Os picos de Bragg eventualmente contidos nos difratogramas não foram indexados, dado que o escopo do presente trabalho consistiu na amorfização das amostras, não na caracterização de fases cristalinas.

3.2.5 Análise química por ICP-MS

Para comprovação da composição química, as amostras em forma de fita foram analisadas por espectrometria de massa por ionização acoplada por plasma (ICP-MS), no *Servei d'Anàlisi Química* da UAB. Foi feita análise química quantitativa dos elementos Ni, Nb e Zr que compunham as amostras, em triplicata.

3.2.6 Análise química por MEV/EDS

Foram feitas análises de composição química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) das amostras em forma de cunha, utilizando os microscópios eletrônicos de varredura marca *Philips*, modelos *XL 30 TMP* e *XL 30 FEG*, localizados no LCE do DEMa – UFSCar.

3.2.7 Análise térmica por DSC

A caracterização térmica das amostras em forma de lingote, fita e cunha foi realizada por DSC.

As curvas de DSC dos lingotes, para determinação de T_s e T_l , foram obtidas utilizando-se o equipamento de DSC marca *Netzsch*, modelo *404*, localizado no Laboratório de Solidificação do DEMa – UFSCar, em cadinho de alumina, a 20 K/min, sob fluxo de argônio.

O comportamento térmico das amostras em forma de fita e cunha foi obtido utilizando-se o equipamento de DSC marca *Netzsch*, modelo *200F3 Maia*, localizado no Laboratório de Solidificação do DEMa – UFSCar, em cadinho de alumínio, a 40 K/min, sob fluxo de argônio. Foram feitos três aquecimentos subseqüentes: o primeiro (pré-aquecimento) para observar relaxação da estrutura, o segundo para investigar T_g e T_x e o terceiro aquecimento a fim de obter uma linha base para correção das duas curvas anteriores. Tal procedimento de análise em três etapas de aquecimento foi empregado pelo fato de que as amostras apresentavam um largo pico

exotérmico sob aquecimento que dificultava a observação e determinação de T_g , quando realizado único aquecimento. Com base em tais curvas (não mostradas aqui) a temperatura máxima a ser atingida na primeira etapa de aquecimento foi determinada como sendo 5-10°C acima de uma aparente temperatura de transição vítrea.

3.2.8 Testes de nanoindentação

O comportamento mecânico das amostras em fitas e em *bulks* foi caracterizado por nanoindentação, sob controle de carga, utilizando um indentador marca *Fischer-Cripps Laboratories*, modelo *UMIS*, equipado com ponta de diamante piramidal do tipo Berkovich, localizado na *Unitat de Física de Materials II* do Departamento de Física da UAB.

As amostras foram embutidas em resina poliéster a frio. No caso das amostras em forma de fitas, foi analisada a seção longitudinal ao longo da espessura da fita. No caso das cunhas, foi analisada a ponta da cunha numa seção interior da amostra com variação de espessura da ponta para a região oposta (mais espessa) da cunha. Todas as amostras foram polidas com pasta de diamante 1 μm .

Para o teste de nanoindentação, foi utilizada carga máxima de 10 mN, tempo de carregamento (*loading*) de 55 s, 30 s a 10 mN (*holding*) e descarregamento (*unloading*) de 50 s. Para minimizar a deriva térmica, o indentador e a amostra foram protegidos de correntes de ar por uma cobertura de acrílico, sendo aguardado um tempo de estabilização de 1 hora antes do início dos testes. Devido a esse procedimento, a deriva térmica (*thermal drift*) foi mantida menor que 0,05 nm/s.

Das curvas força-deslocamento, a dureza e o módulo elástico reduzido foram determinados ao final do patamar de carga (*holding*) utilizando o método de Oliver e Pharr [50, 51] após correções da área de contato (calibrada utilizando uma amostra de quartzo fundido), deformação do instrumento e penetração inicial. Foram feitas pelo menos 25 indentações em cada amostra.

Para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, foram feitas simulações das curvas de

nanoidentação por elementos finitos utilizando o software Strand7, assumindo um contato sem fricção entre o indentador e a amostra. A ponta do tipo Berkovich foi tratada como cônica com meio-ângulo de $70,3^\circ$, que apresenta a mesma razão área/penetração. Isso permite a simplificação dos cálculos por empregar a simetria cônica e é amplamente usado e aceito [48]. Foi assumido um comportamento elástico isotrópico e independente da pressão para a ponta de diamante, e as respostas elasto-plásticas da amostra utilizando os critérios de Tresca e de Mohr-Coulomb foram numericamente obtidas e comparadas com as curvas experimentais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Aplicação dos critérios λ e $\overline{\Delta e}$

A TFA do sistema Ni-Nb-Zr foi avaliada pelo critério λ de instabilidade topológica [31], utilizado para calcular os mapas de λ_{\min} que indicam as composições em que a instabilidade topológica alcança um máximo entre as fases estáveis adjacentes. Esse critério foi combinado com a diferença de eletronegatividade entre os elementos ($\overline{\Delta e}$) em cada composição particular que está relacionada com a entalpia de formação (ΔH) e TFA da liga [32-35].

No **Anexo B** do presente trabalho estão apresentadas as fases do sistema Ni-Nb-Zr consideradas para cálculo dos mapas de λ_{\min} . Tais fases são resultantes de uma busca no JCPDS, por meio do *software* EVA, versão 7.0, em artigos da literatura e em referências de diagramas binários e ternários [116, 117]. Para a composição de um amplo conjunto de fases, com diferentes relações estequiométricas e estruturas cristalinas, também foram consideradas as fases contidas em fichas do JCPDS com a classificação de não-indexada ou questionável. No caso das fichas do JCPDS deletadas ou substituídas, foi considerada a ficha mais recente e que substitui a ficha anterior.

A Figura 4.1 apresenta o mapa de λ_{\min} em tons de cinza para o sistema Ni-Nb-Zr (para cada composição, o menor valor de λ dentre as fases a serem desestabilizadas), as linhas de $\lambda=0,1$ (que é o valor crítico para a instabilidade topológica de uma solução sólida de acordo com Egami e Waseda [30]) e o diâmetro crítico amorfo de algumas composições da literatura [9, 10, 102-104, 106].

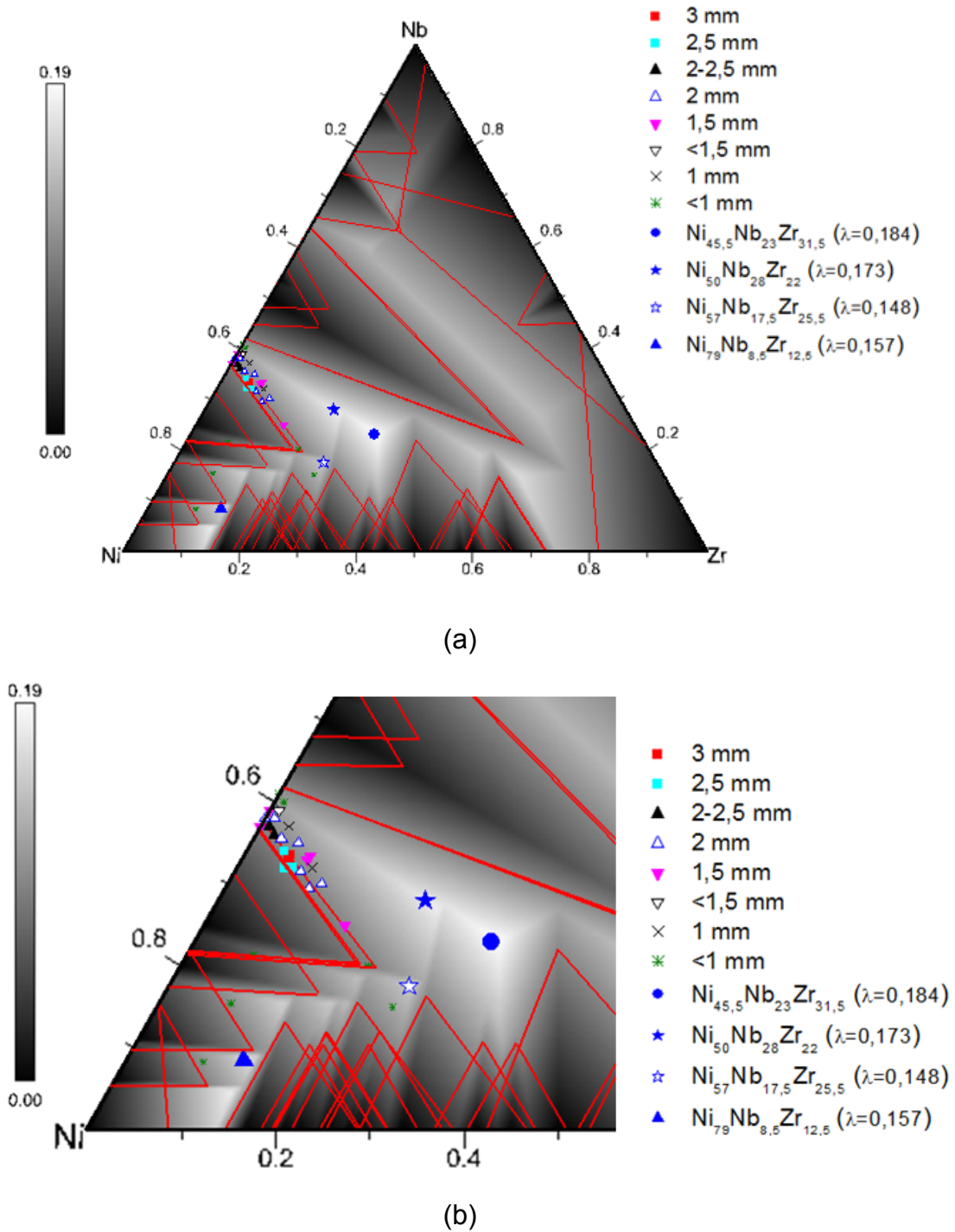


Figura 4.1 – Mapa de λ_{\min} (em tons de cinza) para o sistema Ni-Nb-Zr, indicando as linhas em que $\lambda=0,1$ (em vermelho) e o diâmetro crítico amorfo de algumas composições da literatura [9, 10, 102-104, 106]. (a) Triângulo de composição Ni-Nb-Zr; (b) região do triângulo rica em Ni.

Observa-se pela Figura 4.1 que as composições reportadas na literatura [9, 10, 102-104, 106] estão situadas em regiões com valor de $\lambda=0,1$ ou maior, em conformidade com a previsão de TFA pelo critério λ_{\min} . Entretanto, podem ser observadas no mapa regiões mais claras, com valores ainda maiores de λ_{\min} e, portanto, de maior TFA segundo esse critério. Contudo, não foram encontrados na literatura relatos sobre a tentativa de produção de amostras de grande volume para composições situadas nessas regiões mais claras do mapa.

Para refinar os mapas de λ_{\min} , foi utilizado o parâmetro $\overline{\Delta e}$, a diferença de eletronegatividade média, cuja representação gráfica é mostrada na Figura 4.2. O mapa do critério combinado $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ é mostrado na Figura 4.3.

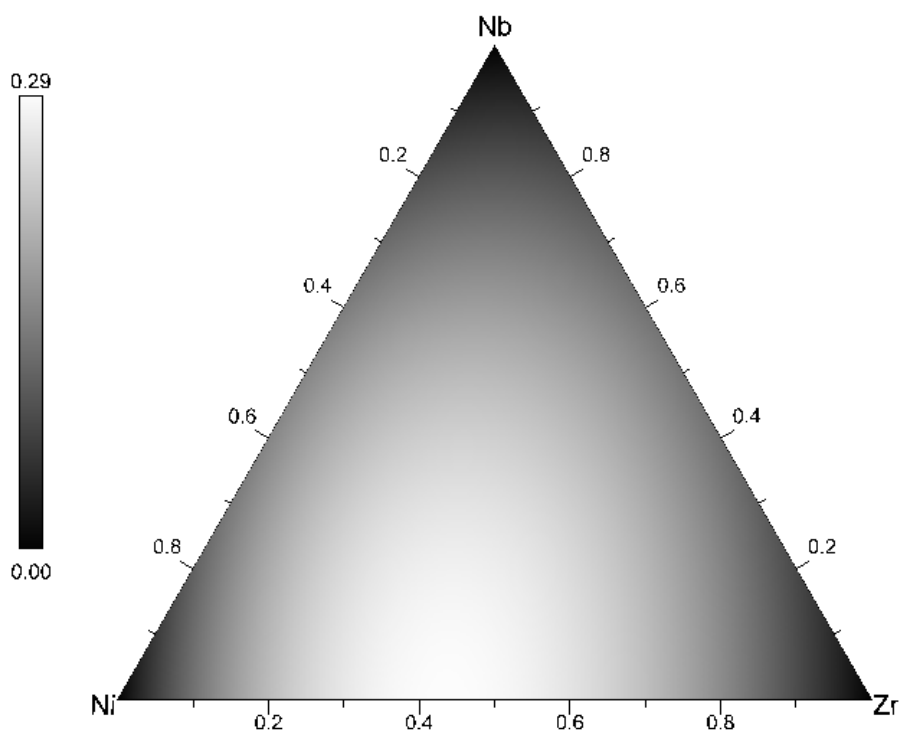


Figura 4.2 – Representação dos valores de $\overline{\Delta e}$ para o sistema Ni-Nb-Zr.

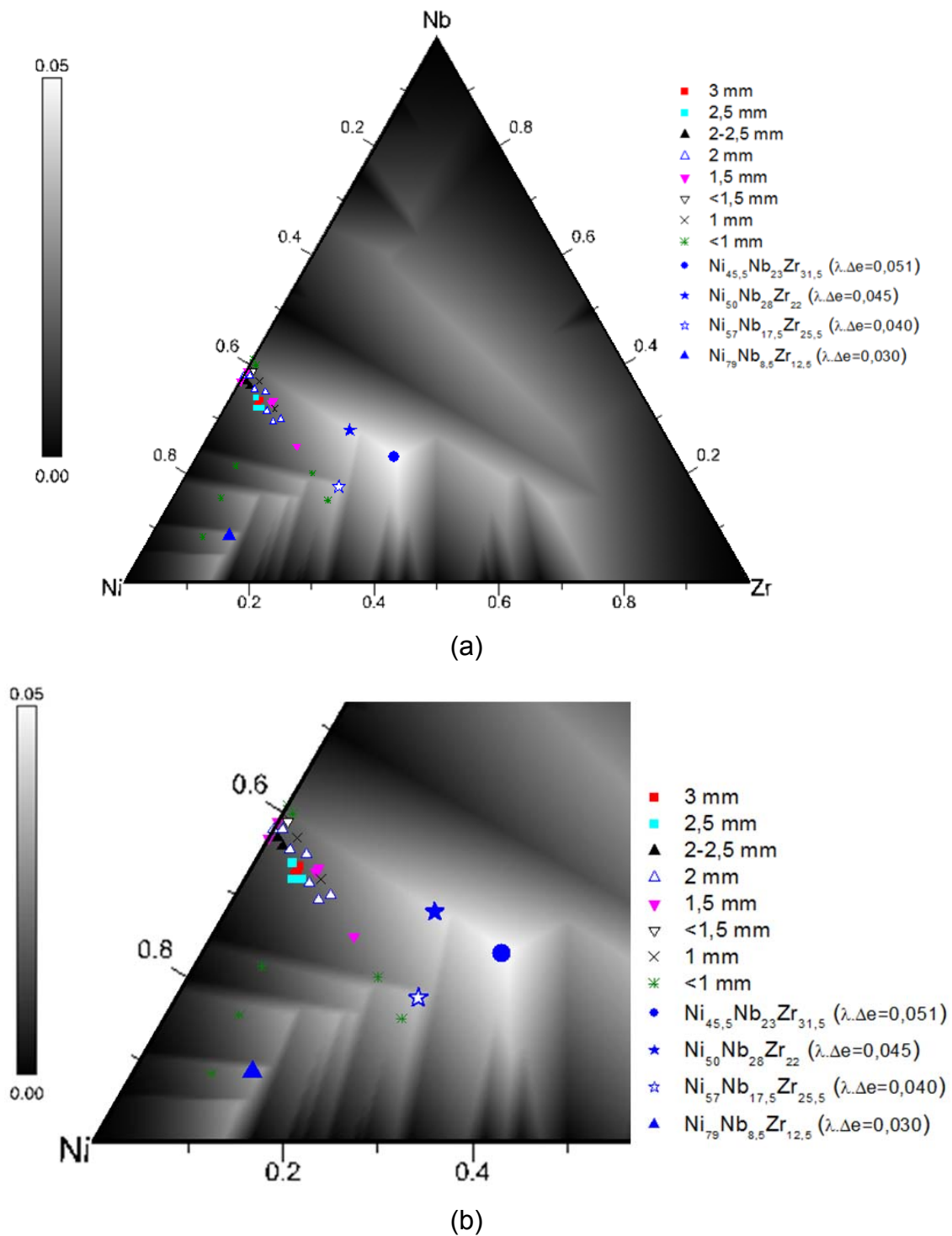


Figura 4.3 – Mapa do critério combinado $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ (em tons de cinza) para o sistema Ni-Nb-Zr, indicando o diâmetro crítico amorfo de algumas composições da literatura [9, 10, 102-104, 106] e as ligas produzidas neste trabalho. (a) Triângulo de composição Ni-Nb-Zr; (b) região do triângulo rica em Ni.

Considerando um efeito sinérgico entre os fatores topológico e químico, as regiões mais claras da Figura 4.3 representam composições com maior TFA. Pode-se notar que as composições reportadas na literatura [9, 10, 102-104, 106] estão situadas em regiões relativamente claras na Figura 4.3, em concordância com a previsão de TFA pelo critério $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$. No entanto, assim como observado no mapa de λ_{\min} da Figura 4.1, o mapa da Figura 4.3 aponta a existência de regiões com valores ainda maiores de $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$. Nessas regiões não foram encontrados na literatura relatos sobre a tentativa de produção de amostras de grande volume.

Assim, com base na aplicação do critério $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ (Figura 4.3), foram selecionadas 4 composições: $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, localizada na região com máximo valor de $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ dentro do ternário, e $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ e $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8,5}\text{Zr}_{12,5}$, situadas em áreas claras do mapa. A seleção de tais composições foi feita com o propósito de desenvolver ligas com alta TFA dentro do sistema Ni-Nb-Zr, não com o intuito de testar o modelo $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ nem comparar sistematicamente a TFA de composições situadas em diferentes áreas (picos) do mapa, nas quais diferentes tipos de *clusters* de átomos estão envolvidos.

4.2 Lingotes

Os termogramas de DSC dos lingotes são apresentados na Figura 4.4. Com vistas à comparação com os parâmetros térmicos da literatura, também foi produzida a liga $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{33}\text{Zr}_5$ reportada na literatura [102]. As curvas de DSC mostram um ou dois picos endotérmicos de fusão. Os valores das temperaturas *solidus* (T_s) e *liquidus* (T_l) das ligas, indicados na Figura 4.4, foram determinados a partir do início e fim extrapolado (*onset e end*) dos picos de fusão. A liga $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{33}\text{Zr}_5$ apresentou dois picos de fusão, com $T_s=1134^\circ\text{C}$ e $T_l=1203^\circ\text{C}$, valores que estão de acordo com o trabalho de Chen et al. [102], que obtiveram $T_s=1135^\circ\text{C}$ e $T_l=1212^\circ\text{C}$ para essa liga.

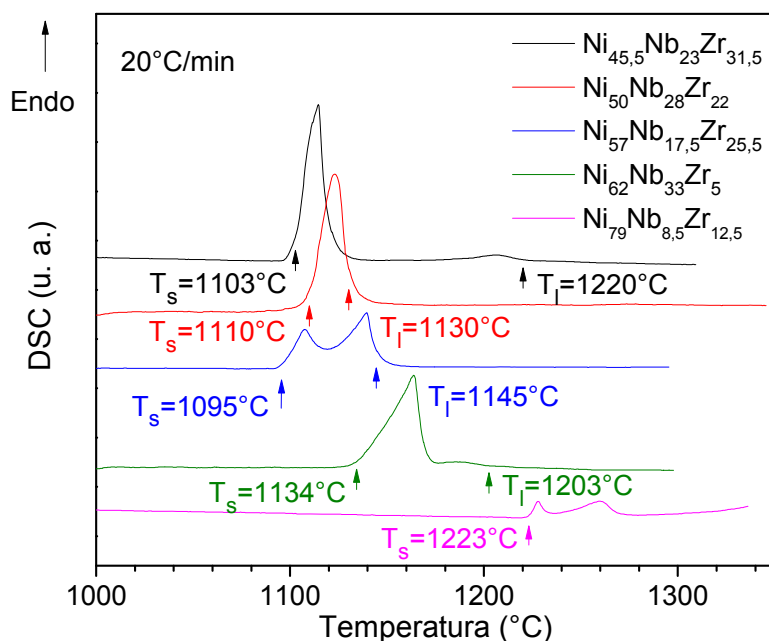


Figura 4.4 – Curvas de DSC dos lingotes Ni-Nb-Zr, indicando os valores das temperaturas *solidus* (T_s) e *liquidus* (T_l). Taxa de aquecimento: 20°C/min.

Pela Figura 4.4, observa-se que o comportamento de fusão e T_s e T_l dependem fortemente da composição química do lingote. As ligas $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ e $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$ apresentaram T_l de 1130 e 1145°C (respectivamente), os quais são menores que a T_l obtida para a liga $Ni_{62}Nb_{33}Zr_5$, de 1203°C. Entretanto, a liga $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$ exibiu T_l maior, de 1220°C, devido à existência de um pequeno pico de fusão em temperaturas mais altas. Comparando os termogramas de fusão das ligas $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$ e $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$, observa-se que essas composições apresentaram T_s muito próximos, porém a $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ apresentou T_l muito mais baixo, com um único e estreito pico de fusão, o que indica que essa composição está próxima do eutético.

Já a liga $Ni_{79}Nb_{8,5}Zr_{12,5}$, muito rica em Ni, apresentou T_s e T_l muito elevados (Figura 4.5), de modo que a T_l não foi determinada, por ser maior que ~1340°C, próximo ao limite máximo de temperatura do DSC utilizado. T_s e T_l tão altos dificultam a obtenção de estrutura amorfa por resfriamento do líquido,

uma vez que em temperaturas elevadas o líquido super-resfriado tende a apresentar alta mobilidade atômica, baixa viscosidade e, portanto, cinética de cristalização mais rápida.

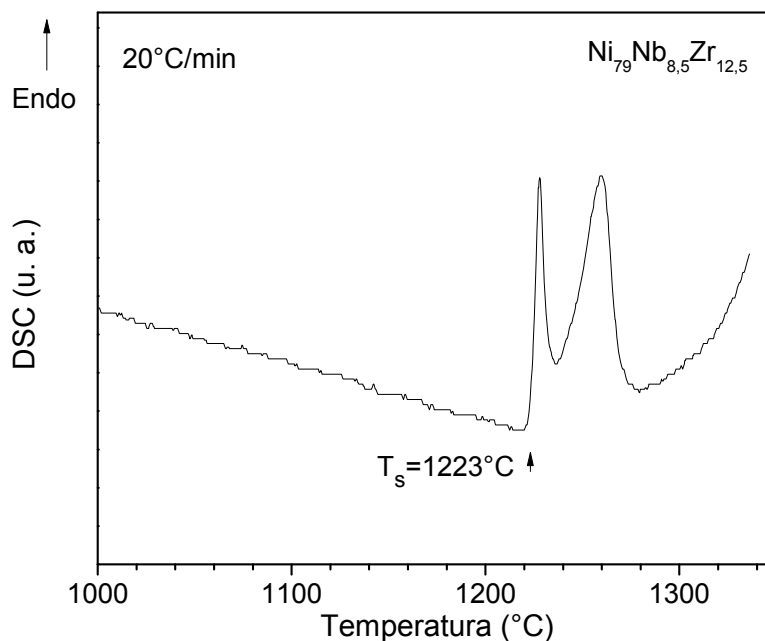


Figura 4.5 – Curva de DSC do lingote da liga $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8,5}\text{Zr}_{12,5}$, indicando o valor de T_s . Taxa de aquecimento: $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.3 Fitas produzidas por *melt-spinning*

4.3.1 Análise química por ICP-MS

A Tabela 4.1 apresenta a composição química obtida por ICP-massa das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$, na forma de fita. Observa-se que as composições das fitas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ estão muito próximas dos valores nominais. No entanto, para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, as porcentagens atômicas obtidas pela análise química estão mais distantes da composição nominal, especialmente o teor de Nb, que está abaixo do teor nominal. Apesar das discrepâncias observadas, as composições medidas indicam que as ligas ainda estão situadas em regiões claras do mapa

de $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ da Figura 4.3, portanto não comprometendo o presente estudo.

Tabela 4.1 – Composição química das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ na forma de fita, obtida por ICP-massa.

Liga (%at)	Composição química medida (%at)		
	Ni	Nb	Zr
$\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$	45,9	21,9	32,2
$\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$	52,9	23,7	23,4
$\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$	57,1	16,9	26,0

4.3.2 Análise estrutural por DRX

A Figura 4.6 mostra os difratogramas de raios X das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ e $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8,5}\text{Zr}_{12,5}$ na forma de fita. Os difratogramas das fitas das três primeiras ligas apresentaram um pico difuso principal (halo), característico de estrutura amorfa. Dessas três ligas, somente a face em contato com o argônio da liga $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ exibiu dois picos cristalinos de Bragg de baixa intensidade devido a alguma detecção muito pouco intensa de cristalinidade; já a face dessa fita em contato com a roda, que sofreu maior taxa de resfriamento, não apresentou picos de Bragg. Por outro lado, a fita $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8,5}\text{Zr}_{12,5}$ apresentou picos de Bragg devido à presença das fases cristalinas de Ni, Nb, Ni_5Zr e Ni_7Zr_2 . A solução sólida rica em Ni e os intermetálicos Ni_5Zr e Ni_7Zr_2 de fato formam triângulos com $\lambda=0,1$ que estão próximos da composição $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8,5}\text{Zr}_{12,5}$ na Figura 4.1 e, portanto, tendem a competir com a formação de fase amorfa. A completa cristalinidade dessa liga na forma de fita foi confirmada por análise térmica, conforme o item 4.3.3 do presente trabalho.

Considerando que o processo de *melt-spinning* forneça taxas de resfriamento similares, uma vez que as ligas estudadas no presente trabalho apresentam propriedades físicas semelhantes tais como condutividade térmica, o processo de solidificação rápida por *melt-spinning* revelou que as ligas

$\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ apresentaram melhor TFA que a liga $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8,5}\text{Zr}_{12,5}$.

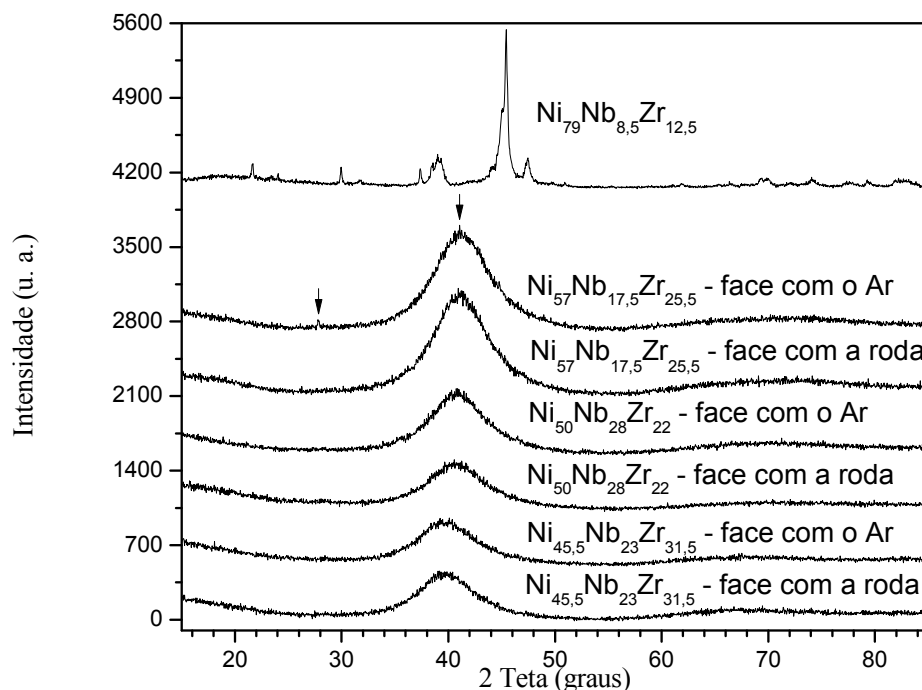


Figura 4.6 – Difratomogramas de raios X das fitas do sistema Ni-Nb-Zr.

4.3.3 Análise térmica por DSC

Com vistas à comparação com os parâmetros térmicos da literatura [102], a liga $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{33}\text{Zr}_5$ foi produzida na forma de fita. Observou-se um evento endotérmico devido à transição vítrea, seguido de picos exotérmicos de cristalização. Para essa liga, foram encontrados $T_g=605^\circ\text{C}$ e $T_x=647^\circ\text{C}$. O comportamento térmico e os valores de T_g e T_x obtidos neste trabalho estão de acordo com Chen et al. [102], que obtiveram $T_g=604^\circ\text{C}$ e $T_x=644^\circ\text{C}$. Tais resultados, portanto, validam a metodologia de produção de fitas por *melt-spinning* empregada no presente trabalho.

O termograma de DSC da fita da liga $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8,5}\text{Zr}_{12,5}$ é mostrado na

Figura 4.7. Não se observa a ocorrência de pico exotérmico de cristalização, o que revela que a amostra não contém fase amorfa. Esse resultado está de acordo com o difratograma de DRX dessa fita mostrado na Figura 4.6.

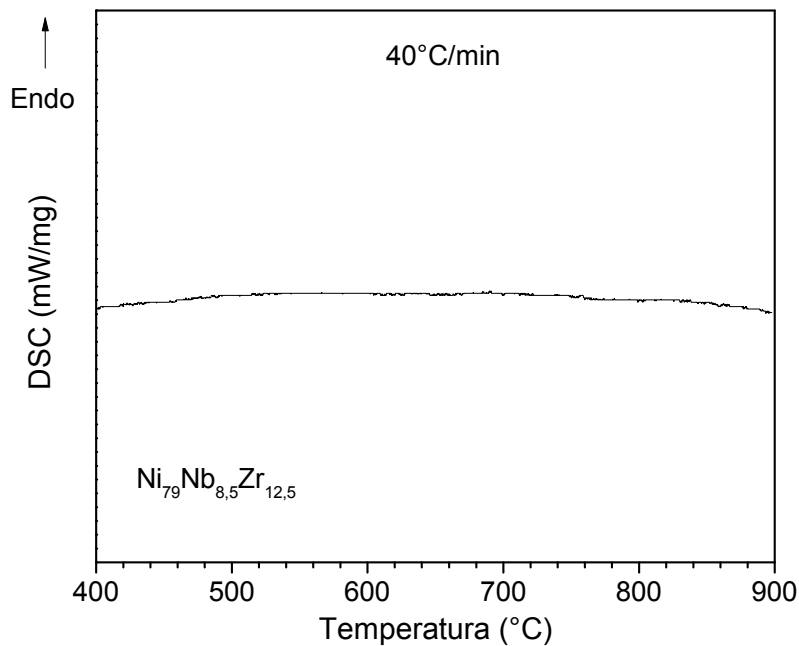


Figura 4.7 – Curvas de DSC da liga $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8.5}\text{Zr}_{12.5}$ na forma de fita. Taxa de aquecimento: 40°C/min.

As Figuras 4.8 até 4.10 mostram os termogramas de DSC das fitas $\text{Ni}_{45.5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31.5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17.5}\text{Zr}_{25.5}$, segundo duas etapas de aquecimento. Na primeira etapa, as fitas foram aquecidas até temperaturas abaixo de T_x , como indicado nas figuras, para investigar a relaxação estrutural. Na segunda etapa de aquecimento, foram determinados os valores de T_g e T_x .

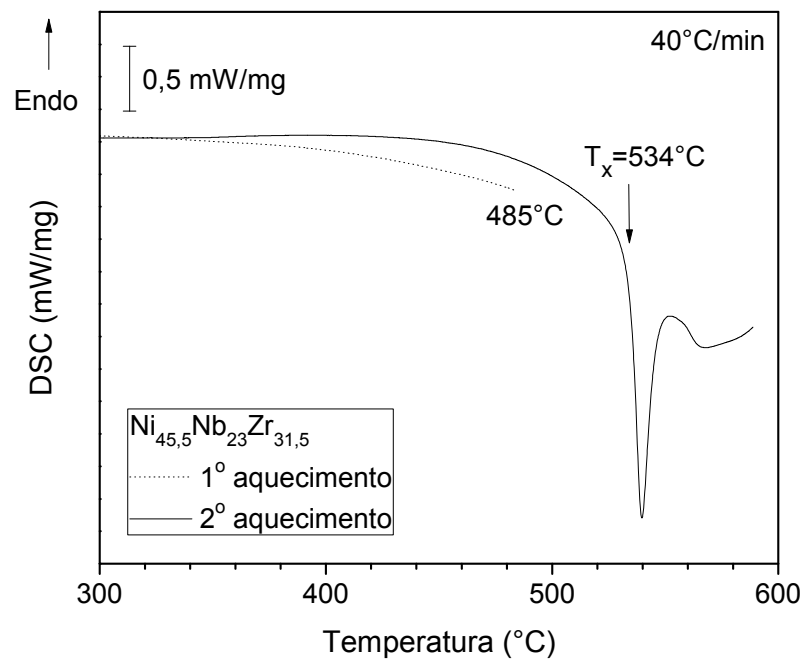
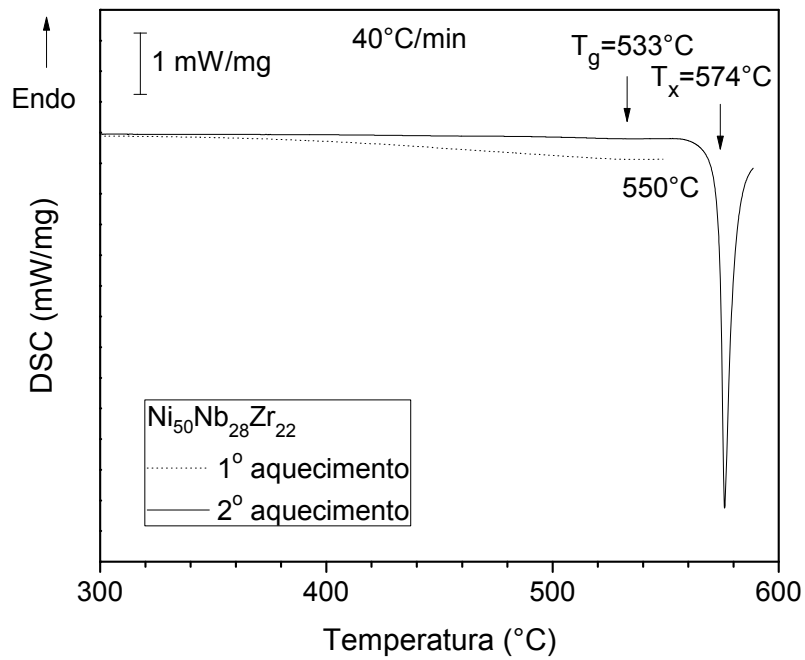
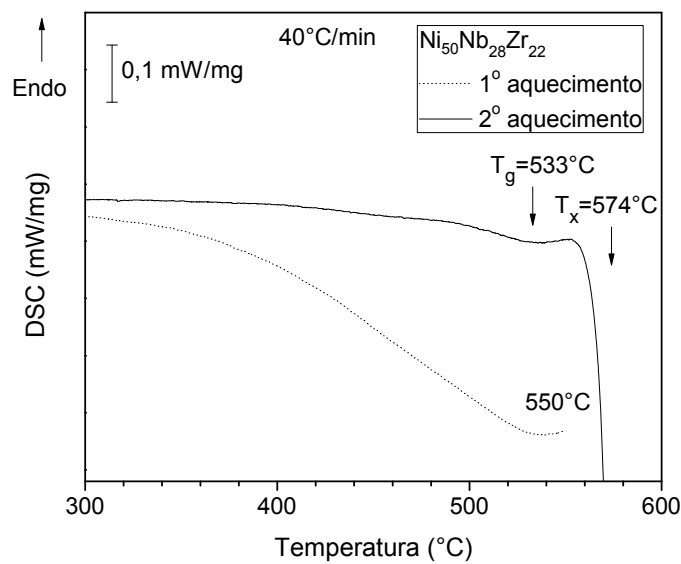


Figura 4.8 – Curvas de DSC da liga $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ na forma de fita, realizado em duas etapas de aquecimento subseqüentes, indicando o valor de T_x . Taxa de aquecimento: 40°C/min .

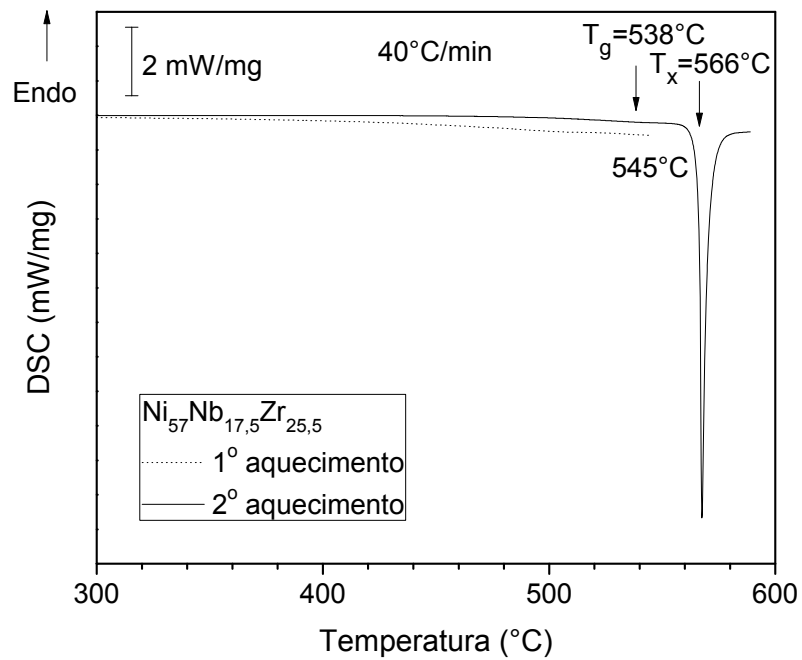


(a)

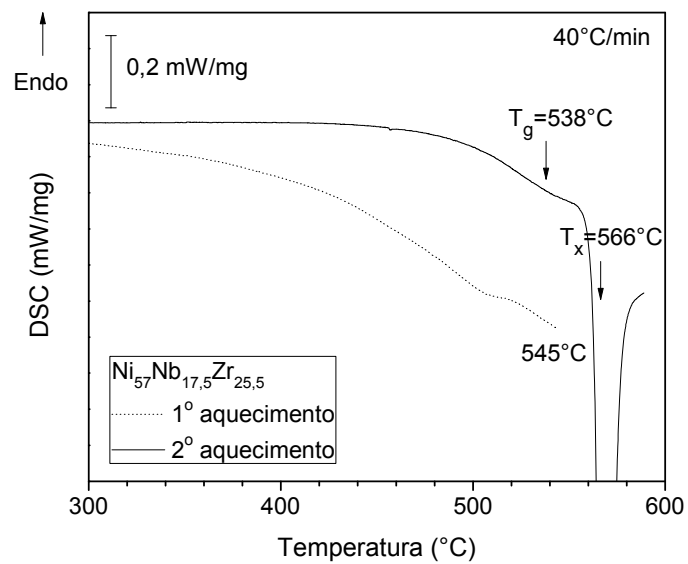


(b)

Figura 4.9 – (a), (b) Curvas de DSC da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de fita, realizado em duas etapas de aquecimento subseqüentes, indicando os valores de T_g e T_x ; em (b) é apresentada visão ampliada para mostrar T_g . Taxa de aquecimento: 40°C/min.



(a)



(b)

Figura 4.10 – (a), (b) Curvas de DSC da liga $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ na forma de fita, realizado em duas etapas de aquecimento subseqüentes, indicando os valores de T_g e T_x ; em (b) é apresentada visão ampliada para mostrar T_g . Taxa de aquecimento: $40^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pelas Figuras 4.8 até 4.10, comparando-se as duas curvas de DSC para cada fita, observa-se durante o primeiro aquecimento um sinal exotérmico relativamente largo, o qual corresponde à liberação de entalpia devida à relaxação estrutural, isto é, a aniquilação do volume livre presente na estrutura amorfa como consequência da alta taxa de resfriamento do processo de *melt-spinning*. No segundo aquecimento, observa-se a ocorrência de transição vítrea (T_g) para as fitas das ligas $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ e $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$, com os valores de T_g indicados nas figuras; contudo, não se observa T_g para a liga $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$.

Esse resultado concorda com o trabalho de Kimura et al. [116], que investigaram o comportamento térmico, com ênfase na ocorrência ou não de T_g , para ligas Ni-Nb-Zr produzidas por *melt-spinning*. Esses autores definiram uma região de ligas vítreas dentro do diagrama ternário Ni-Nb-Zr. A liga $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$ situa-se dentro dessa região, e a $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ encontra-se na borda dessa região. Além disso, a liga $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$ está situada na região de comportamento amorfo (não-vítrea) do diagrama Ni-Nb-Zr obtido por Kimura et al. [116].

A Tabela 4.2 resume os dados térmicos das ligas que apresentaram estrutura amorfa em forma de fita.

Tabela 4.2 – Temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_x), *solidus* (T_s) e *liquidus* (T_l), região de líquido super-resfriado ($\Delta T_x = T_g - T_x$) e temperatura de transição vítrea reduzida ($T_{rg} = T_g / T_l$) das ligas Ni-Nb-Zr em forma de fita.

	T_g (°C)	T_x (°C)	T_s (°C)	T_l (°C)	ΔT_x (°C)	T_{rg}
$Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$	-	534	1103	1220	-	-
$Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$	533	574	1110	1130	41	0,574
$Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$	538	566	1095	1145	28	0,572

Correlações entre a TFA e os parâmetros térmicos tais como ΔT_x e T_{rg} têm sido reportadas na literatura [12]. Embora tais correlações não sejam gerais, isto é, nem sempre válidas para todas as ligas, elas são freqüentemente usadas para avaliar a TFA, uma vez que a taxa crítica de resfriamento é difícil de ser obtida experimentalmente. Para as novas composições investigadas no presente trabalho (Tabela 4.2), a liga $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$, embora não tenha apresentado T_g , apresentou estrutura amorfa na forma de fita, como previsto pelos altos valores do critério $\lambda_{min} \cdot \overline{\Delta e}$. As ligas $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ e $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$ apresentaram ΔT_x de 41 e 28°C, respectivamente. Tais valores estão dentro da faixa de ΔT_x das ligas de grande volume do sistema Ni-Nb-Zr reportadas na literatura, conforme **Anexo A** do presente trabalho; pode-se notar que o valor de ΔT_x de 41 °C da liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ é relativamente alto. As ligas $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ e $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$ apresentaram valores de T_{rg} de 0,574 e 0,572, respectivamente. Tais valores podem ser considerados medianos, uma vez que as ligas à base de Ni com alta TFA, inclusive as ligas do sistema Ni-Nb-Zr, apresentam T_{rg} usualmente superior a 0,6, conforme mostrado no **Anexo A** do presente trabalho.

Particularmente, a liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ apresentou um único pico de fusão, com diferença entre T_s e T_l de apenas 20°C, o que indica que essa liga está próxima de um ponto eutético explicando sua alta TFA que pode ser correlacionada com o alto ΔT_x e estrutura amorfa na forma de fita. A fita $Ni_{79}Nb_{8,5}Zr_{12,5}$ apresentou estrutura totalmente cristalina (Figuras 4.6 e 4.7), o que pode ser atribuído ao seu alto teor de Ni e à sua posição no mapa de λ_{min} (Figura 4.1), próximo a regiões de estabilidade topológica de várias fases cristalinas que competem com a formação de fase amorfa.

4.4 Bulks produzidos por fundição por sucção

4.4.1 Análise química por EDS

A Tabela 4.3 apresenta a composição química obtida por EDS das ligas $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$, $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ e $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$, na forma de cunha. As

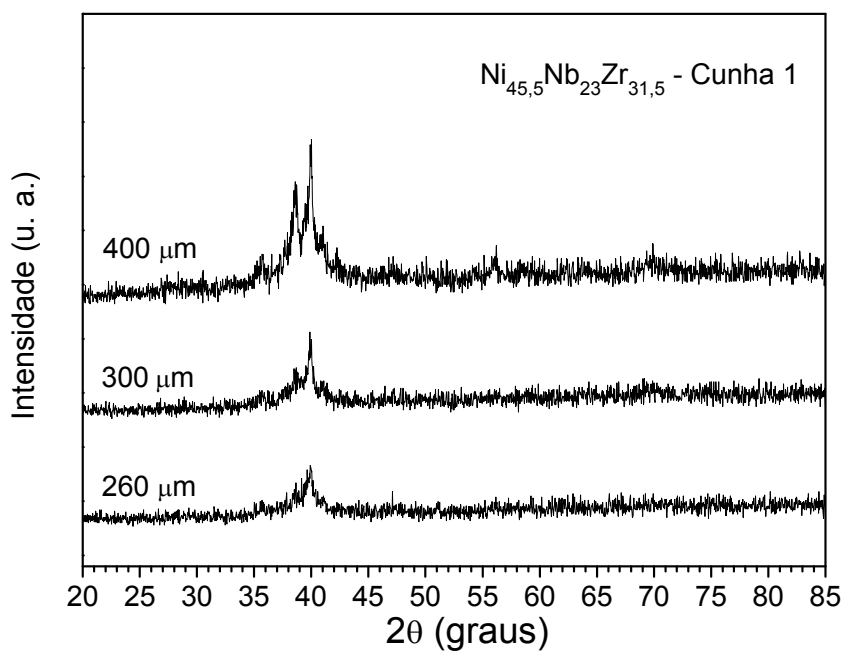
composições medidas para as ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ apresentaram-se próximas dos valores nominais, considerando as margens de erro da técnica de EDS. No entanto, as amostras em cunha da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ apresentaram maiores desvios em relação à composição nominal, especialmente o teor de Nb medido, de 22,7 a 23,6%, que se encontra abaixo do valor nominal de 28%. Apesar disso, as composições medidas indicam que as ligas ainda estão situadas em regiões claras do mapa de $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ da Figura 4.3, portanto não comprometendo o presente estudo.

Tabela 4.3 – Composição química das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$, na forma de cunha.

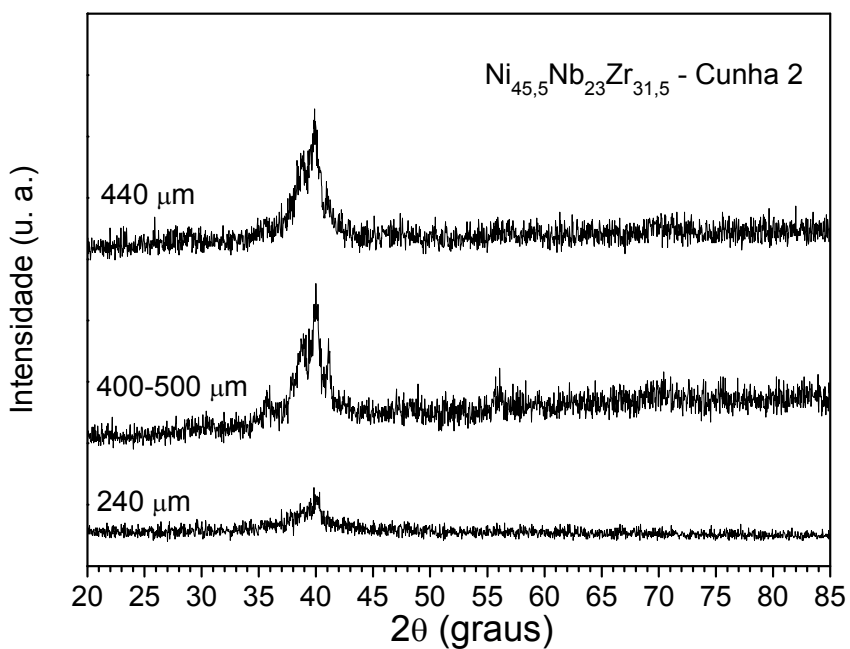
Liga (%at)	Amostra	Composição química medida (%at)		
		Ni	Nb	Zr
$\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$	Cunha 1	45,1	22,5	32,4
	Cunha 2	42,2	22,5	35,3
$\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$	Cunha 1	52,4	23,6	24,0
	Cunha 2	50,3	23,4	26,3
	Cunha 3	53,5	22,7	23,8
$\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$	Cunha 1	57,0	15,0	28,0
	Cunha 2	55,4	15,4	29,2

4.4.2 Análise estrutural por DRX

A Figuras 4.11 até 4.13 apresentam difratogramas de raios X das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ fundidas por sucção em formato de cunha, segundo várias espessuras.

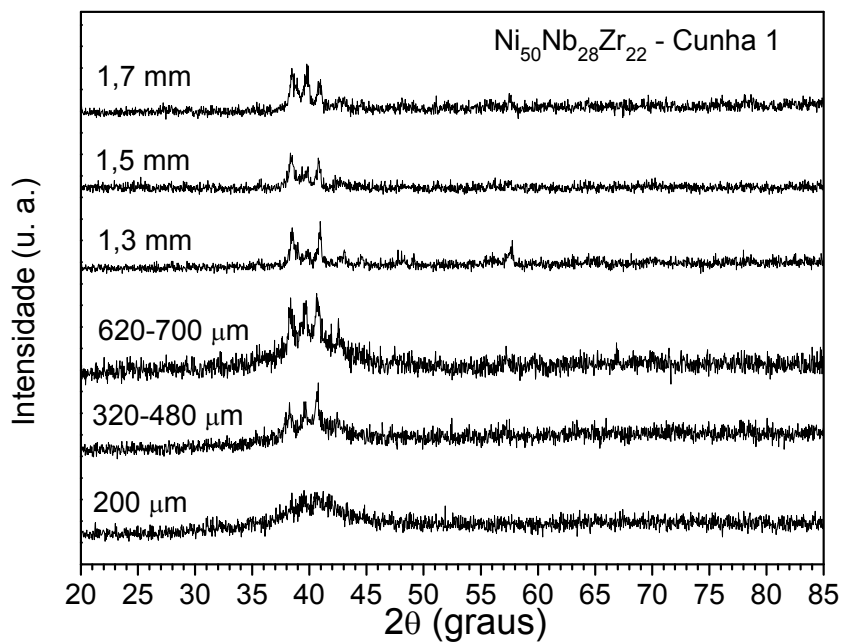


(a)

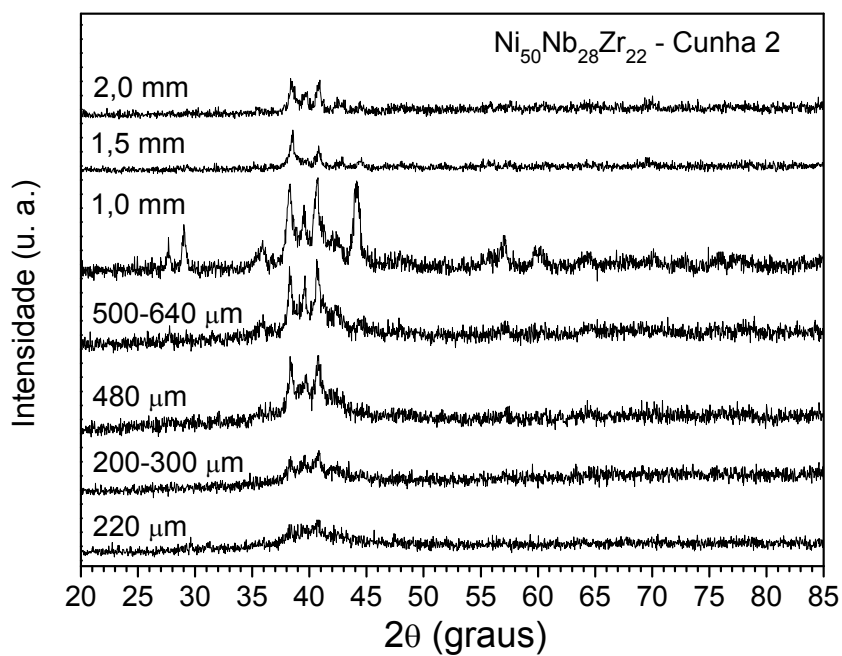


(b)

Figura 4.11 – Difratogramas de raios X da liga $\text{Ni}_{45.5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31.5}$ na forma de cunha: amostra 1 (a) e amostra 2 (b).

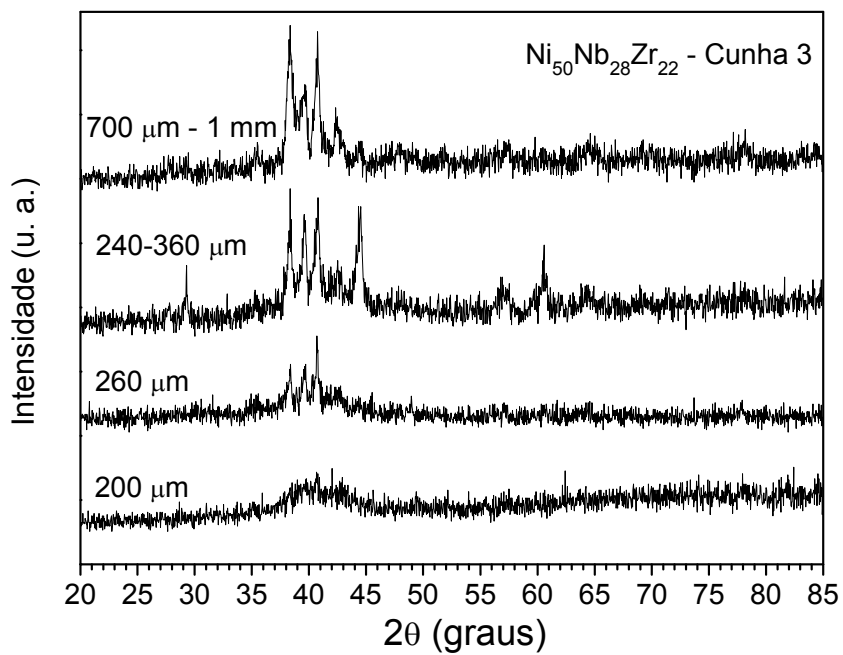


(a)



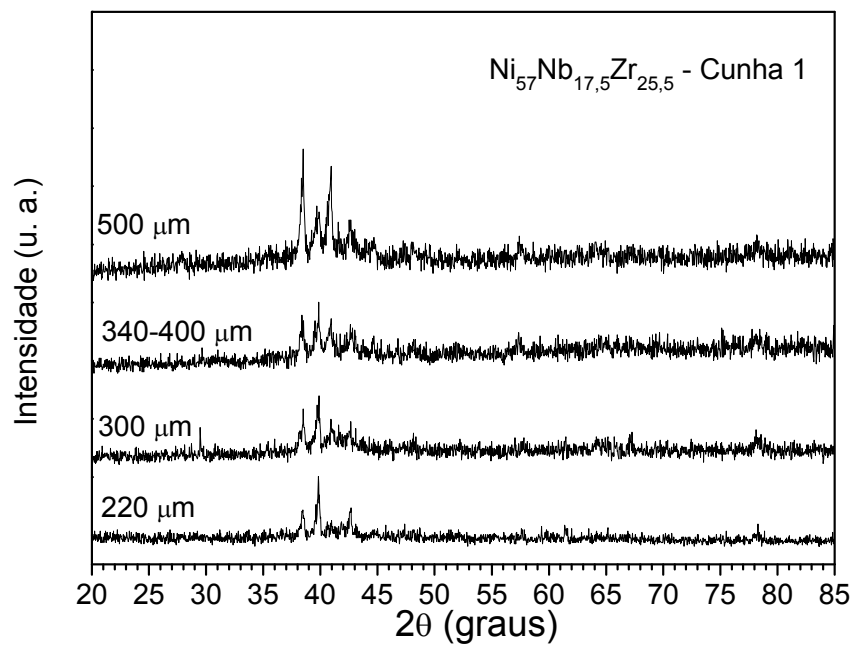
(b)

Figura 4.12 – Difratoigramas de raios X da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de cunha: amostra 1 (a), amostra 2 (b) e amostra 3 (c).

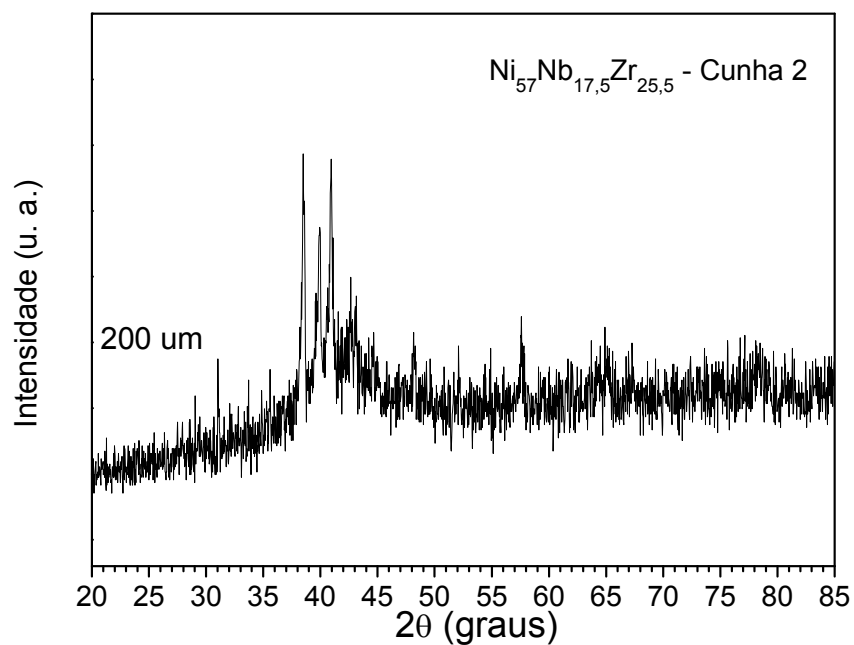


(c)

Figura 4.12 (continuação) – Difratoogramas de raios X da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de cunha: amostra 1 (a), amostra 2 (b) e amostra 3 (c).



(a)



(b)

Figura 4.13 – Difratoogramas de raios X da liga $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ na forma de cunha: amostra 1 (a) e amostra 2 (b).

Os difratogramas de raios X da liga $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ (Figura 4.11) revelam a presença de um pico largo para as espessuras analisadas, de até 400 μm na cunha 1 e até 500 μm na cunha 2, o que sugere a presença de fase amorfa. Podem ser vistos picos de Bragg intensos para espessuras a partir de 300 μm para a cunha 1 e 400 μm para a cunha 2, indicando a presença de fase(s) cristalinas(s). Para as regiões da ponta das cunhas, com 260 μm na cunha 1 e 240 μm na cunha 2, a detecção de cristalinidade é difícil nos difratogramas, devido à baixa relação sinal/ruído por causa da pequena dimensão da ponta das amostras em forma de cunha. Aqui, deve-se lembrar que, mesmo para as amostras que apresentam somente halo amorfo no difratograma, pode ocorrer a presença de fases cristalinas devido ao limite de detecção do método de difração de raios X, em torno de 5% de cristalinidade.

Os difratogramas da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ (Figura 4.12) apresentam picos de Bragg intensos e, portanto, pronunciada cristalinidade para espessuras a partir de 320 μm na cunha 1, a partir de 200-300 μm na cunha 2 e a partir de 260 μm na cunha 3. Nas regiões com espessura de até 700 μm para a cunha 1, de até 640 μm para a cunha 2 e de apenas 200 μm para a cunha 3, observa-se um pico difuso característico de estrutura amorfa. No entanto, os difratogramas dessas regiões apresentaram baixo sinal e muito ruído, devido à pequena dimensão das amostras.

A liga $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ apresentou estrutura totalmente cristalina mesmo na região da ponta da cunha, com 220 μm para a cunha 1 e 200 μm para a cunha 2 (Figura 4.13), o que mostra a menor TFA dessa liga em comparação às ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$.

A determinação da fração amorfa e, portanto, comparação das ligas estudadas quanto à TFA foi feita com base em resultados de análise térmica, conforme apresentado no item 4.4.3.

Para caracterização mecânica quanto à nanoindentação, foi produzida uma amostra adicional em forma de cunha da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$. A amostra apresentou 46, % de Ni, 30,8% de Nb e 23,1% de Zr (valores obtidos por EDS, em porcentagem atômica), ou seja, composição química próxima à composição nominal da liga. O difratograma de raios X dessa amostra em forma de cunha,

na região da ponta com espessura de 200 μm , é mostrado na Figura 4.14, juntamente com os difratogramas da liga em forma de fita, para comparação. Observa-se que a ponta da cunha apresenta um halo amorfo em torno de 40 graus e ausência de picos de Bragg, indicando que esta amostra encontra-se amorfizada.

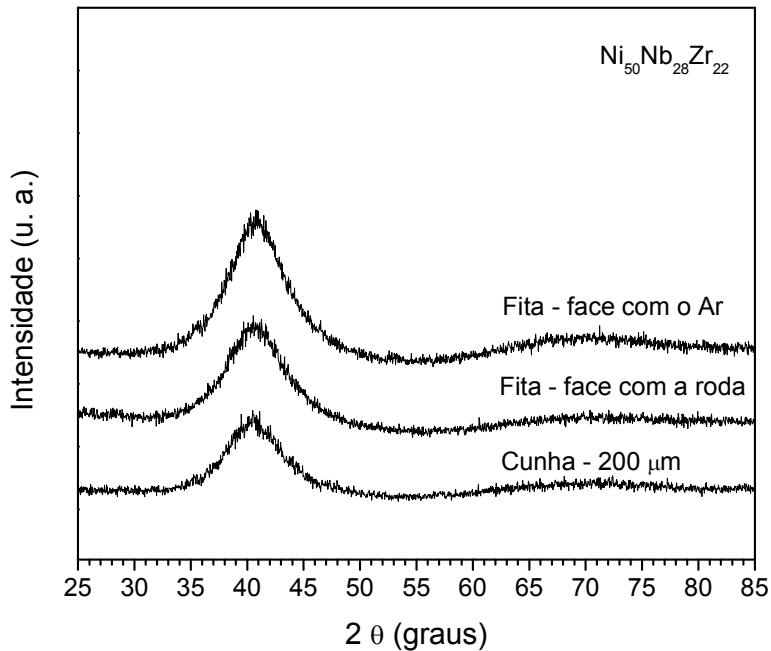
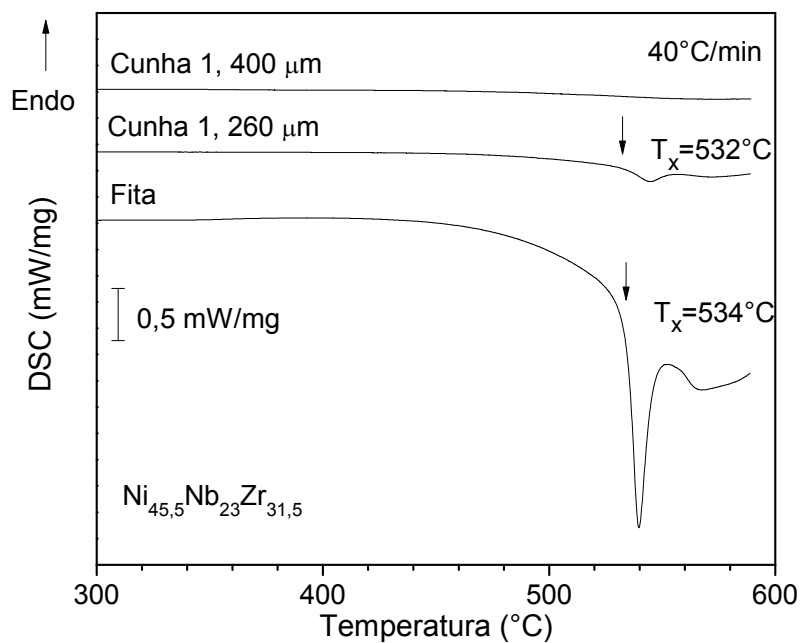


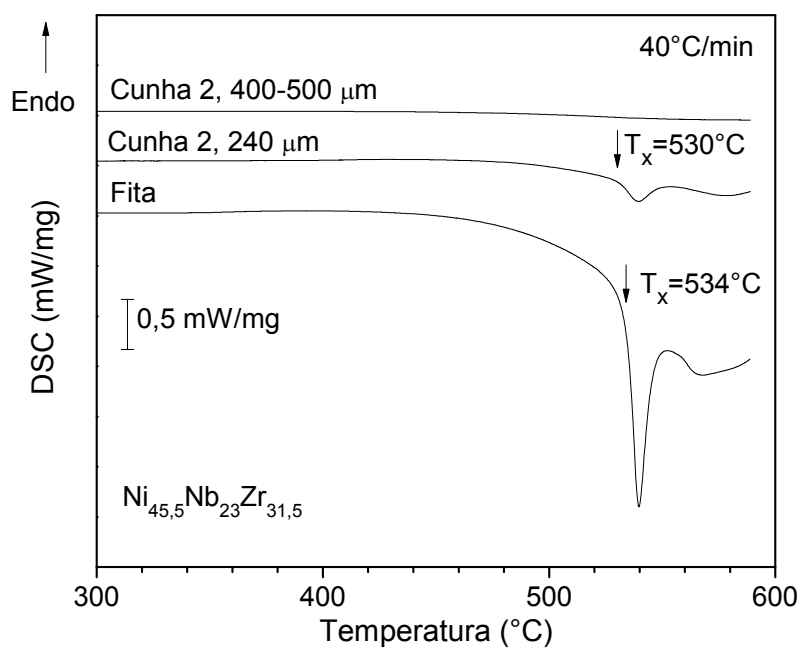
Figura 4.14 – Difratogramas de raios X da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de cunha, com espessura de 200 μm , e de fita, para comparação.

4.4.3 Análise térmica por DSC

A Figuras 4.15 até 4.17 apresentam os termogramas de DSC das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ fundidas por sucção em formato de cunha, segundo várias espessuras, juntamente com a curva de DSC da amostra em forma de fita, para comparação. O procedimento de análise por DSC envolveu três etapas de aquecimento, conforme já descrito nos itens 3.2.7 e 4.3.3. As curvas de DSC mostradas correspondem à segunda etapa de aquecimento, com linha base corrigida utilizando a curva do terceiro aquecimento, para análise de transição vítrea e cristalização.

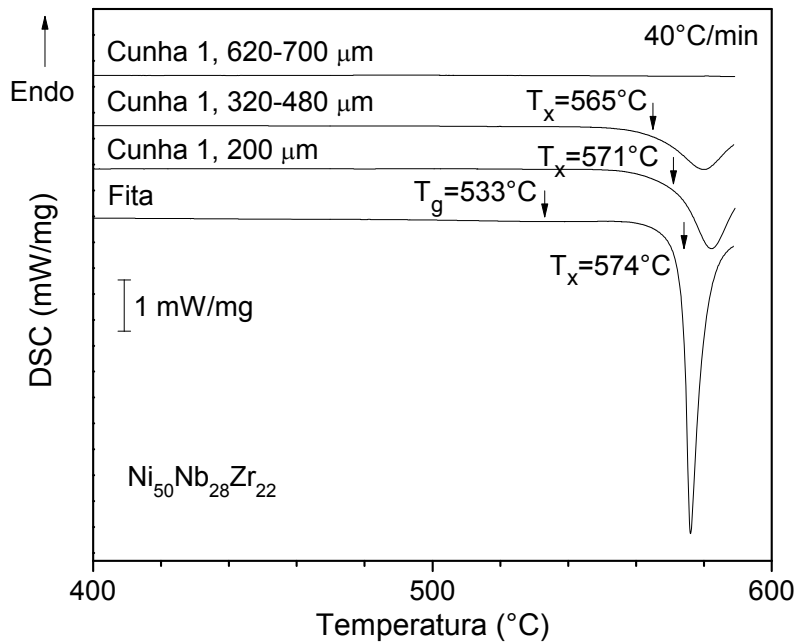


(a)

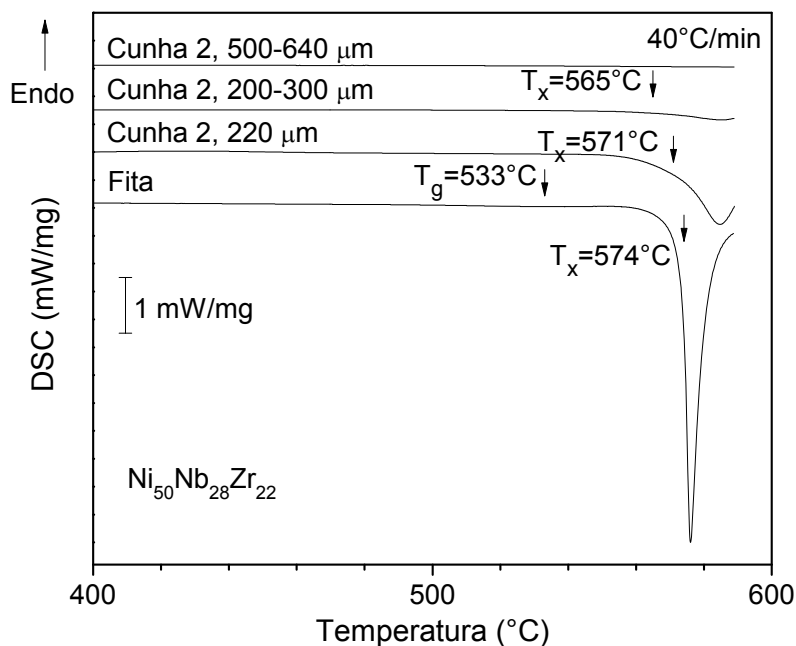


(b)

Figura 4.15 – Termogramas de DSC da liga $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ na forma de cunha: amostra 1 (a) e amostra 2 (b). É apresentada também a curva de DSC da amostra em forma de fita, para comparação.

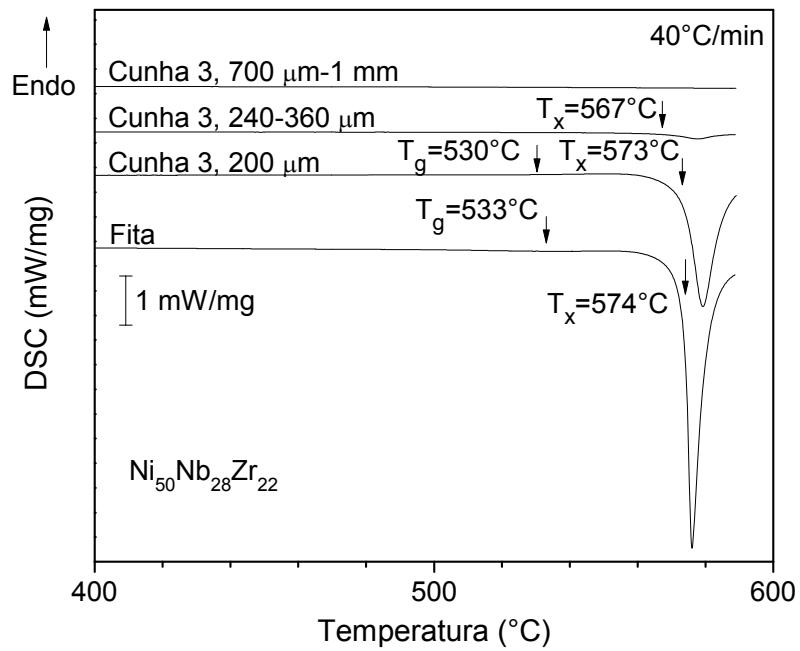


(a)



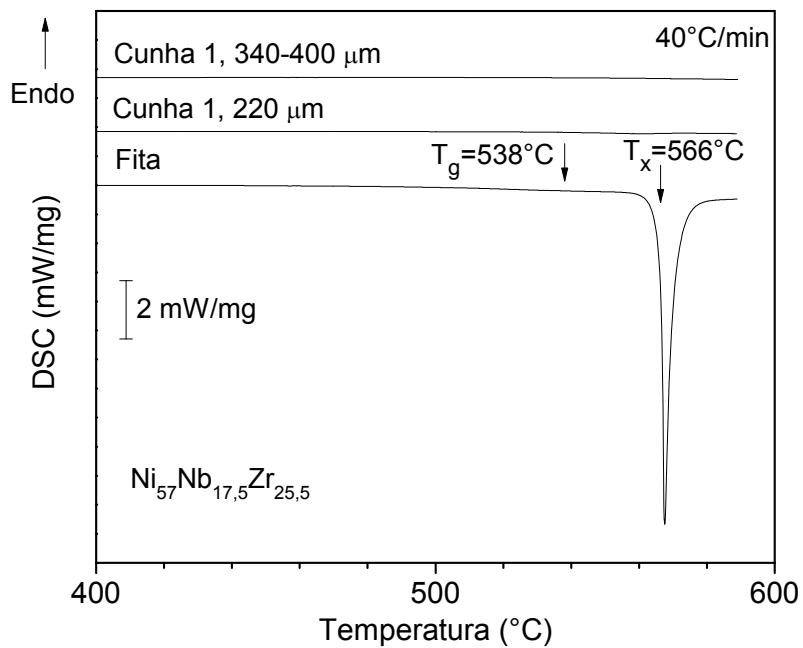
(b)

Figura 4.16 – Termogramas de DSC da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de cunha: amostra 1 (a), amostra 2 (b) e amostra 3 (c). É apresentada também a curva de DSC da amostra em forma de fita, para comparação.

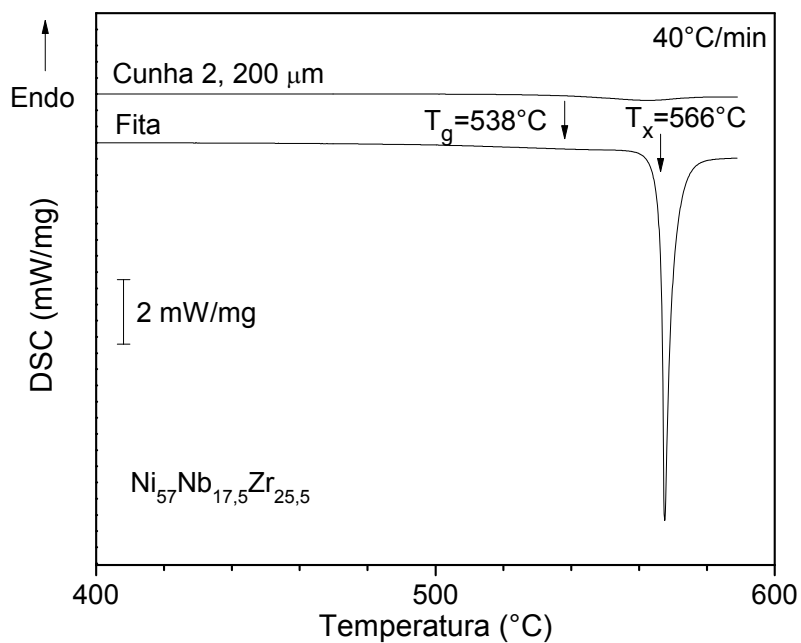


(c)

Figura 4.16 (continuação) – Termogramas de DSC da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de cunha: amostra 1 (a), amostra 2 (b) e amostra 3 (c). É apresentada também a curva de DSC da amostra em forma de fita, para comparação.



(a)



(b)

Figura 4.17 – Termogramas de DSC da liga $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17.5}\text{Zr}_{25.5}$ na forma de cunha: amostra 1 (a) e amostra 2 (b). É apresentada também a curva de DSC da amostra em forma de fita, para comparação.

As curvas de DSC da liga $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ em forma de cunha (Figura 4.15) apresentam pico exotérmico de cristalização apenas para as espessuras de 260 (cunha 1) e 240 μm (cunha 2). Tais picos foram comparativamente menores que o pico liga em forma de fita, o que comprova que as amostras dessa liga apresentam estrutura parcialmente amorfa na forma de cunha com 240 e 260 μm de espessura. Para espessuras maiores, a partir de 400 μm , não foram observados picos de cristalização, evidenciando que as amostras encontravam-se totalmente cristalinas.

Pela Figura 4.16, observa-se que a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, cunha 1, apresentou pico exotérmico de cristalização para as espessuras de 200 e 320-480 μm . Na cunha 2, o pico de cristalização foi observado até a espessura de 200-300 μm . Para a terceira amostra, cunha 3, pode ser visto cristalização até a espessura de 240-360 μm . Os picos observados para as amostras em forma de cunha são comparativamente menores que o pico referente à amostra em forma de fita. Portanto, as amostras de cunha apresentaram-se parcialmente amorfizadas.

As amostras em forma de cunha liga $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$, por sua vez, não apresentaram pico exotérmico de cristalização sequer para as menores espessuras analisadas, de 200 ou 220 μm (Figura 4.17). Portanto, tais amostras apresentam-se totalmente cristalinas, em conformidade com os resultados obtidos por difratometria de raios X (Figura 4.13).

Para fins de comparação das ligas quanto à sua TFA, a fração amorfa das amostras em forma de cunha foi estimada com base na entalpia de cristalização do primeiro pico, a qual foi obtida por integração das curvas de DSC. Foi atribuído o valor de 100% de porcentagem amorfa para as amostras em forma de fita das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$, conforme observado por difratometria de raios X (Figura 4.6). Os valores de entalpia de cristalização e porcentagem amorfa estimada são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Entalpia de cristalização e porcentagem amorfa estimada para as ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$, na forma de fita e de cunha segundo várias espessuras.

Liga	Amostra	Espessura (μm)	Entalpia de cristalização do primeiro pico (J/g) ^a	Porcentagem amorfa estimada	ΔT_x (°C)	T_{rg}
$\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$	Fita	25	23,7	100%	-	-
	Cunha 1	260	1,9	8%	-	-
	Cunha 2	240	3,4	14%	-	-
$\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$	Fita	25	47,0 ^a	100%	41	0,574
	Cunha 1	200	13,5 ^a	29%	-	-
	Cunha 1	320-480	10,8 ^a	23%	-	-
	Cunha 2	220	5,6 ^a	12%	-	-
	Cunha 2	200-300	0,6 ^a	1%	-	-
	Cunha 3	200	28,0 ^a	60%	43	0,572
	Cunha 3	240-360	1,5 ^a	3%	-	-
$\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$	Fita	35	60,5	100%	28	0,572

^a Os valores das entalpias de cristalização para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ foram obtidas até 590°C (limite máximo do equipamento) , antes de se completar o pico de cristalização.

A análise da Tabela 4.4 mostra que a liga $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ apresentou fração amorfa de 14% para uma espessura de 240 μm . A liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, por sua vez, apresentou até 60% de fase amorfa com 200 μm de espessura e 23% de amorfização para espessura de 320-480 μm . Tais resultados dão um indicativo de que a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ apresentou TFA ligeiramente maior que a liga $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$. A liga $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$, por sua vez, apresentou estrutura totalmente cristalina na forma de cunha, não apresentando pico de cristalização, conforme mostrado na Figura 4.17.

Assim, o processamento das ligas em forma de fita e de duas a três amostras em forma de cunha indica que a TFA das ligas estudadas obedece à seguinte ordem: $\text{Ni}_{79}\text{Nb}_{8,5}\text{Zr}_{12,5} < \text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5} < \text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5} < \text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$. Observa-se aumento da TFA com a elevação do teor de Nb das ligas, porém não foi realizada uma adição sistemática do teor de Nb substituindo Ni ou Zr.

Embora a liga $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ apresente o maior valor do critério $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ dentre as ligas selecionadas, os resultados do processamento de cunhas do presente trabalho indicam que essa liga apresentou a segunda maior TFA dentre as composições estudadas. Entretanto, deve-se considerar que o valor absoluto do critério $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ não deve ser utilizado para comparar a TFA de ligas situadas em diferentes picos do mapa, como é o caso das ligas do presente trabalho, por estarem envolvidos diferentes tipos de intermetálicos a serem desestabilizados, ou seja, diferentes tipos de *clusters* de átomos. Além disso, a utilização do critério $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ requer o conhecimento de todos os intermetálicos do sistema. Por isso, eventual desconhecimento de alguma fase, por exemplo, um intermetálico ternário, provocaria alterações no mapa de $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$, podendo modificar a previsão de TFA do sistema.

A indicação de maior TFA para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ pode estar relacionada com seu comportamento de fusão. A comparação dos termogramas de fusão das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ (Figura 4.4) mostra que essas composições apresentaram T_s muito próximos, porém a $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ apresentou T_l muito mais baixo (90°C menor), com um único e estreito pico de fusão, o que indica que essa composição está próxima do

eutético e tende a aumentar sua TFA.

A maior TFA da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ em relação à liga $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ está em concordância com os valores de ΔT_x , de 41-43°C para a primeira liga e 28°C para a segunda, embora tais composições tenham apresentado valores de T_{rg} próximos, de 0,572-0,574.

Por outro lado, considerando a variabilidade dos resultados de espessura máxima de metal amorfo processado em forma de cunha, conforme obtido por Sanders, Warner e Miracle [119], a análise comparativa da TFA das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ requer o processamento de um maior número de amostras.

Como as ligas estudadas apresentaram TFA relativamente baixa, uma vez que foi encontrada fase amorfa para espessuras de no máximo 500 μm , o coquilhamento em forma de cunha não se constitui a técnica mais adequada para determinação precisa da máxima espessura amorfa. Nesse caso, a técnica de *melt-spinning* seria mais interessante, pois permite a produção de longas fitas com espessuras de até 1,0 mm, variando-se a velocidade da roda, conforme reportado por Inoue, Matsumoto e Masumoto [120].

O termograma de DSC da amostra em forma de cunha da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, cujo difratograma de raios X foi mostrado na Figura 4.14, é apresentado na Figura 4.18, juntamente com uma curva de DSC dessa liga em forma de fita, para comparação.

Pela Figura 4.18, observa-se que o sinal exotérmico de relaxação estrutural da fita da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ é mais pronunciado que a ponta da cunha. A maior relaxação da amostra em forma de fita é devida ao maior volume livre contido na fita, já que o processo de *melt-spinning* produz amostras mais finas (25 μm para a fita da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ produzida neste trabalho) e, portanto, promove maiores taxas de resfriamento que a fundição por sucção. A taxa de resfriamento imposta pelo processo de *melt-spinning* é estimada ser da ordem de 10^5 - 10^6 °C/s para fitas com espessuras de algumas dezenas de microns [121, 122], enquanto a fundição em molde de cobre fornece taxas de resfriamento da ordem de 10^3 °C/s na ponta da cunha, com espessura de cerca de 200 μm , conforme simulações numéricas utilizando o programa

MAGMASOFT, apresentadas no **Apêndice A** deste trabalho.

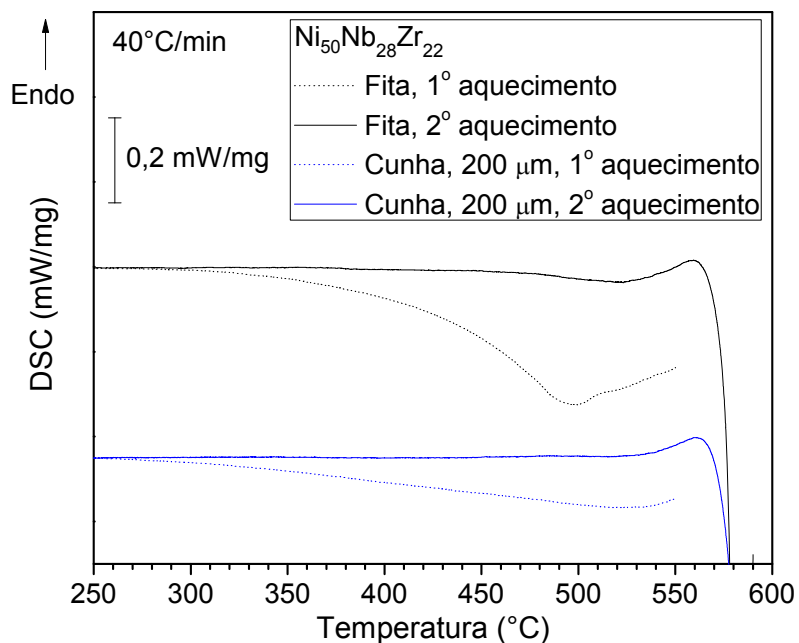
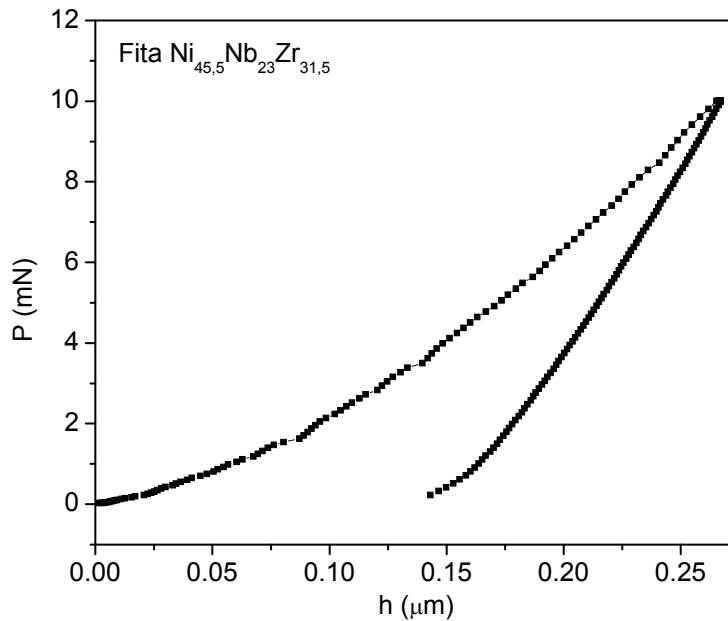


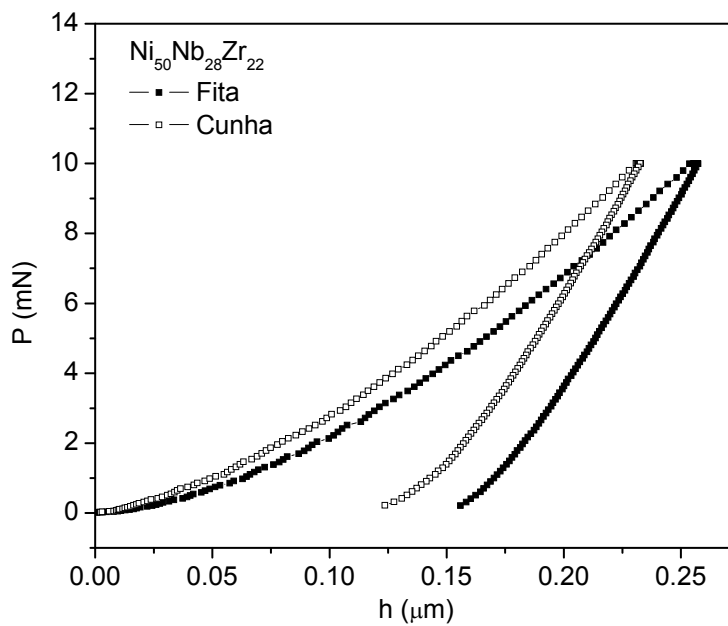
Figura 4.18 – Termogramas de DSC da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de fita e de cunha, realizado em duas etapas de aquecimento subsequentes. Taxa de aquecimento: $40^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.5 Nanoindentação

Curvas típicas da carga (P) em função do deslocamento (h) obtidas por nanoindentação das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ na forma de fita e da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de cunha são apresentadas na Figura 4.19. Para cada amostra, a curva força-deslocamento apresentada compreende os períodos de carregamento, patamar de carga a 10 mN e descarregamento.

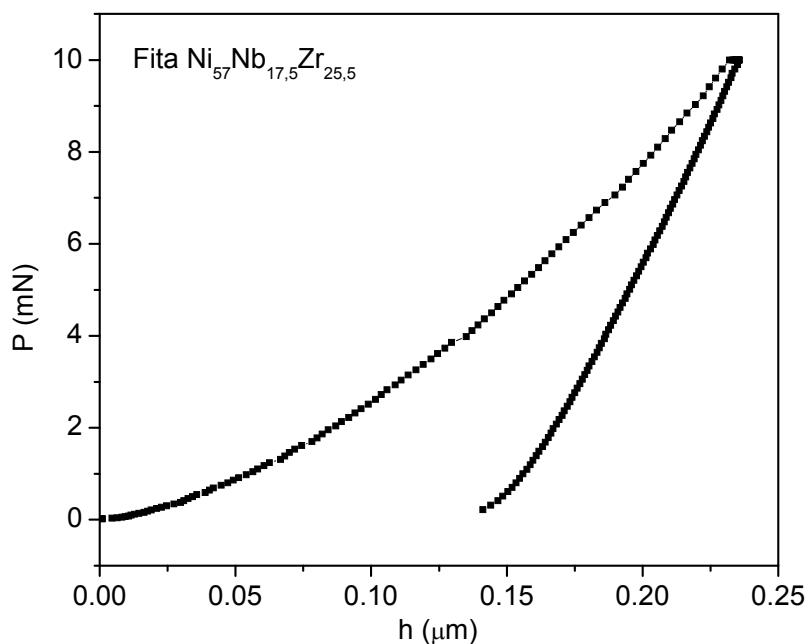


(a)



(b)

Figura 4.19 – Curvas de nanoindentação representando a carga (P) *versus* o deslocamento (h) para as ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ na forma de fita (a), $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de fita e de cunha (b) e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ na forma de fita (c), utilizando força máxima (F_{max}) de 10 mN.



(c)

Figura 4.19 (continuação) – Curvas de nanoindentação representando a carga (P) versus o deslocamento (h) para as ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ na forma de fita (a), $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de fita e de cunha (b) e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$ na forma de fita (c), utilizando força máxima (F_{max}) de 10 mN.

A Tabela 4.5 apresenta os valores de dureza (H) e módulo elástico reduzido (E_r), obtidos pelas Equações (2.18) e (2.20). Foram encontrados valores de dureza muito elevados, acima de 9 GPa, que estão de acordo com a dureza de ligas amorfas à base de Ni reportada na literatura [53, 125], entre os mais altos valores de dureza para vidros metálicos reportados [123].

Observa-se que H e E_r aumentam na seguinte seqüência: $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5} < \text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22} < \text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$. Por outro lado, observa-se, pela Tabela 4.2, que a T_g da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ é menor que da liga $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$. Correlações diretas do módulo elástico e da dureza com T_g para vidros metálicos têm sido reportadas na literatura [124].

Tabela 4.5 – Dureza (H) e módulo elástico reduzido (E_r) obtidos por nanoindentação para as ligas $Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$ na forma de fita (a), $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ na forma de fita e de cunha (b) e $Ni_{57}Nb_{17,5}Zr_{25,5}$ na forma de fita (c), utilizando força máxima (F_{max}) de 10 mN.

Liga (%at)	Amostra	H (GPa)	E_r (GPa)
$Ni_{45,5}Nb_{23}Zr_{31,5}$	Fita	$9,0 \pm 0,3$	86 ± 4
	Fita	$9,5 \pm 0,3$	89 ± 3
$Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$	Ponta da cunha	$10,4 \pm 0,3$	99 ± 3
	Fita	$10,4 \pm 0,3$	112 ± 3

Pode ser observado pela Tabela 4.5 que os valores de H e E_r da liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ em forma de cunha são maiores que em forma de fita. Isso pode ser atribuído ao maior volume livre contido na estrutura amorfa das fitas, como mostrado pelas análises por DSC da Figura 4.18. Aumentando o volume livre, aumenta a distância atômica média diminuindo, portanto, o módulo elástico (rigidez). Por outro lado, o maior conteúdo de volume livre pode criar mais *shear transformations zones* (STZs), onde as bandas de cisalhamento (*shear bands*) nucleiam e se propagam, diminuindo a dureza [56, 57]. Para a liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$, foi observado que a energia plástica durante a nanoindentação, U_{plast} , calculada como a área entre as curvas de carregamento e descarregamento, foi maior para a amostra em forma de fita (0,476 nJ) que em forma de cunha (0,457 nJ). É sabido que a quantidade de volume livre influencia a plasticidade de vidros metálicos. De fato, uma quantidade reduzida de volume livre na amostra, por exemplo, por relaxação térmica, promove fragilização da liga [126]. Assim, menores valores de energia plástica para a amostra em forma de cunha eram esperados.

Além disso, podem ser vistas nas curvas de carregamento (*loading*) da Figura 4.19 algumas descontinuidades (*pop-ins*), que são mais pronunciados no período inicial do carregamento, quando a penetração é menor e a taxa de deformação por nanoindentação, $\dot{\epsilon}_i$, é maior, conforme a Equação (4.1).

$$\dot{\varepsilon}_i = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt}, \quad (4.1)$$

em que t é o tempo [55, 61, 126].

Para todas as amostras estudadas, $\dot{\varepsilon}_i$ é relativamente alta no início da etapa de carregamento (maior que $0,15 \text{ s}^{-1}$) e progressivamente diminui quando a indentação prossegue, atingindo cerca de $0,015 \text{ s}^{-1}$ no final do carregamento. Entretanto, $\dot{\varepsilon}_i$ é multiaxial e pode ser relacionada com a taxa de deformação uniaxial efetiva, $\dot{\varepsilon}_u$, por: $\dot{\varepsilon}_u = 0,09 \cdot \dot{\varepsilon}_i$ [126]. Por sua vez, $\dot{\varepsilon}_u$ é proporcional à taxa de deformação por cisalhamento efetiva, $\dot{\gamma}$, por: $\dot{\gamma} = \sqrt{3} \cdot \dot{\varepsilon}_u$. Portanto, $\dot{\gamma} = 0,16 \cdot \dot{\varepsilon}_i$ [126]. Assim, para os testes de nanoindentação deste trabalho, observa-se que $\dot{\gamma}$ é maior que $0,024 \text{ s}^{-1}$ no início da etapa de carregamento e progressivamente aproxima-se de $0,0024 \text{ s}^{-1}$ no final do carregamento. Para esse intervalo de $\dot{\gamma}$ e os valores de T/T_g (Tabela 4.2), o mapa de deformação de Schuh et al. [60, 126] prediz que a deformação plástica durante nanoindentação deve ser não-homogênea. Isso foi observado na curvas de nanoindentação experimentais, particularmente no início do carregamento, quando a taxa de deformação é maior e os *pop-ins* são mais pronunciados.

A Figura 4.20 apresenta os resultados de simulação numérica das curvas de nanoindentação da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de fita e de cunha, juntamente com os resultados experimentais para comparação.

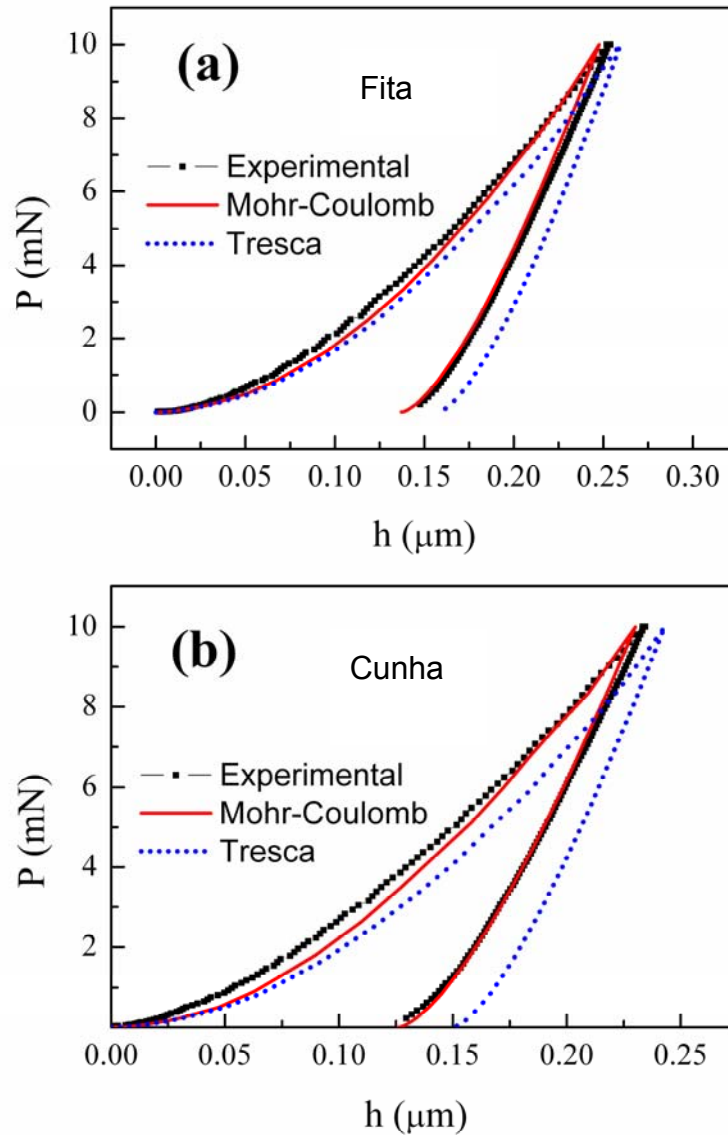


Figura 4.20 – Curvas de nanoindentação experimentais e simuladas representando a carga (P) *versus* o deslocamento (h) para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de fita (a) e de cunha (b), utilizando força máxima (F_{max}) de 10 mN. As curvas simuladas foram obtidas empregando modelos de deformação elasto-plástica baseados nos critérios de escoamento de Tresca e de Mohr-Coulomb.

Como mostrado na Figura 4.20, as curvas de nanoindentação calculadas usando um formalismo elástico e perfeitamente plástico com o

critério de Tresca não simula satisfatoriamente os dados experimentais. Para um dado valor de carga, a profundidade de penetração calculada é maior que a observada experimentalmente. O comportamento por nanoindentação é mais bem reproduzido quando se utiliza o critério de Mohr-Coulomb com valores apropriados do coeficiente de fricção, β_{M-C} , e da coesão, c . Isso concorda com alguns trabalhos da literatura que apresentam bons ajustes das curvas de nanoindentação utilizando o critério de Mohr-Coulomb [61, 128].

Os ajustes das curvas de nanoindentação foram feitos variando β_{M-C} , c e módulo de Young (E). As simulações revelaram que menores valores de penetração são obtidos pela redução de β_{M-C} ou c . Entretanto, enquanto c tem uma clara influência na rigidez de contato (S), β_{M-C} tem um efeito muito menor nesse parâmetro. Conseqüentemente, variações de β_{M-C} não permitiram ajustes apropriados das curvas experimentais. Para a liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$, os melhores ajustes foram obtidos com: $\beta_{M-C} = 0,14$ para a fita e a cunha, $c_{fita} = 1,1$ GPa, $c_{cunha} = 1,4$ GPa, $E_{fita} = 84$ GPa e $E_{cunha} = 94$ GPa. A comparação entre E_r , obtidos das curvas experimentais, e E , utilizado nas simulações, de acordo com a Equação (2.19), indica que a razão de Poisson da liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ vale 0,36, que concorda com valores reportados na literatura para ligas amorfas à base de Ni [81, 99]. Além disso, as simulações confirmam que o módulo de Young da fita é menor que o da cunha, o que está de acordo com o maior conteúdo de volume livre presente na fita, como evidenciado pelas análises por DSC da Figura 4.18.

Os menores valores de coesão da liga $Ni_{50}Nb_{28}Zr_{22}$ em forma de fita em comparação com a cunha revelam que as amostras em forma de fita apresentam menor valor da tensão de escoamento em compressão, $\sigma_{y,C}$, de acordo com a Equação (4.2) [129]:

$$\sigma_{y,C} = \frac{2c \cdot \cos(\arctan\beta_{M-C})}{1 - \sin(\arctan\beta_{M-C})} \quad (4.2)$$

Como a dureza é diretamente proporcional à tensão de escoamento, ou seja, $H = C \cdot \sigma_{y,C}$, em que $C \approx 3$ para metais cristalinos e vítreos [61], os maiores

valores de coesão para as amostras em forma de cunha em relação às fitas da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ implicam maiores valores de dureza, como listado na Tabela 4.5. Utilizando a Equação (4.2), pode-se estimar $\sigma_{y,C}$ como sendo 2,5 e 3,2 GPa para a fita e cunha da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, respectivamente. Esses valores de tensão de escoamento estão de acordo com a literatura [9, 102].

Por fim, pode-se observar pela Figura 4.20 que as curvas de carregamento simuladas pelo critério de Mohr-Coulomb apresentam certo desajuste em relação às curvas experimentais. Desajustes similares têm sido observados em simulações de curvas de nanoindentação de outras famílias de vidros metálicos [61]. Embora a origem desse efeito ainda requiera investigações adicionais, uma possível explicação é que a coesão, c , sofre um decréscimo progressivo durante os testes de nanoindentação, devido à criação de volume livre e amolecimento mecânico que acompanham a deformação [59, 61, 129].

A Figura 4.21 apresenta os contornos de deslocamento e de tensão circunferencial ($\sigma_{\theta\theta}$) à carga máxima de 10 mN para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de fita e de cunha, segundo um plano r-z (isto é, para θ constante). Pode ser visto que a zona plástica abaixo do indentador é maior no caso da fita, em consequência de sua menor dureza. Também pode ser notado que nas proximidades da borda da zona plástica, $\sigma_{\theta\theta}$ torna-se positiva (tração), e progressivamente diminui novamente com o aumento da distância em relação ao indentador.

Uma das aplicações estruturais de Engenharia para os metais com estrutura amorfa são os diafragmas de sensores de pressão, que podem ser empregados em diferentes componentes de automóveis, por exemplo, no controle de injeção de combustível, no controle da pressão de óleo de freio etc. [4, 6, 7]. A Figura 4.22 [4] apresenta um esquema que compara o módulo elástico e a resistência mecânica de vidros metálicos (à base de Ni e Zr) e do aço inoxidável SUS630 (17-4 PH) convencionalmente utilizado [4]. Observa-se que os vidros metálicos apresentam menor módulo elástico, o que confere maior sensibilidade ao dispositivo, e maior resistência mecânica, o que possibilita altas pressões de trabalho.

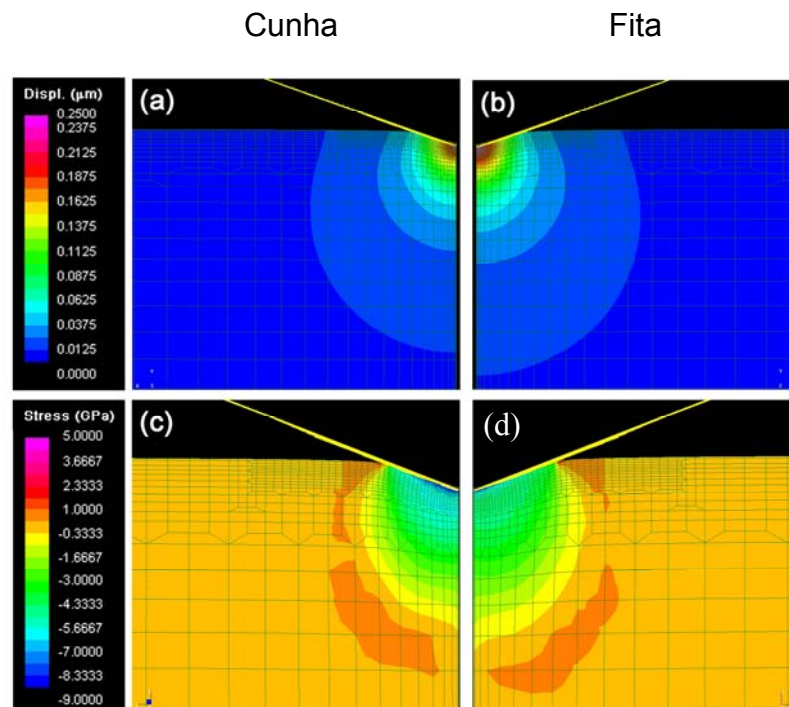


Figura 4.21 – Contornos de deformação (a, b) e de tensão circunferencial ($\sigma_{\theta\theta}$) (c, d) no plano r-z, correspondendo a $P_{\max}=10\text{mN}$, obtidos por simulações por elementos finitos usando o critério de Mohr-Coulomb para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ na forma de fita (direita) e de cunha (esquerda).

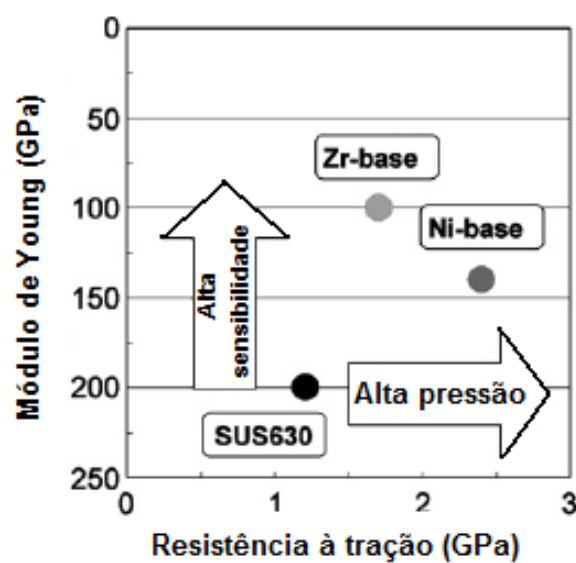


Figura 4.22 – Comparação de vidros metálicos com o aço inoxidável SUS630 (17-4 PH) em diafragmas de sensores de pressão [4].

Os valores de módulo elástico obtidos no presente trabalho para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, 84 e 94 GPa, na forma de fita e cunha, respectivamente, são bem inferiores ao módulo elástico de 200 GPa do aço SUS630 (17-4 PH) [4]. Além disso, a liga apresentou alta resistência mecânica (tensão de escoamento em compressão de 2,5 e 3,2 GPa para a fita e cunha, respectivamente) e contém os elementos Nb e Zr formadores de filme passivo que confere alta resistência à corrosão. Tais propriedades são muito interessantes para a aplicação como diafragmas de sensores de pressão miniaturizados.

No entanto, a TFA deve ser suficientemente alta para se alcançar amorfização desses componentes, fabricados por forjamento no estado líquido no formato final (*net shape*) [4]. No presente trabalho, a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ apresentou TFA relativamente baixa (espessura amorfa de 200 μm). A análise da viabilidade da aplicação dessa liga como diafragma de sensores de pressão requer a elaboração de um projeto de Engenharia que possa tirar proveito da limitada espessura do metal vítreo processável de acordo com a pressão de trabalho do dispositivo [4].

De qualquer modo, as interessantes propriedades das ligas Ni-Nb-Zr amorfizáveis em forma de fita como mostrado no presente trabalho, combinando alta resistência mecânica, baixo módulo elástico e alta resistência à corrosão, tornam esses materiais promissores para aplicações em membranas ou diafragmas produzidos por técnicas de solidificação rápida, por exemplo, *planar flow casting*, que permite a fabricação de lâminas finas com largura de pelo menos 30 cm [7].

5 CONCLUSÕES

- Os resultados do processamento de amostras em forma de cunha apontaram maior TFA para a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, que apresentou $\Delta T_x=41^\circ\text{C}$ e $T_{rg}=0,574$ na forma de fita. Essa liga apresentou TFA não muito elevada, atingindo 60% de fração amorfa com 200 μm de espessura e 23% de amorfização para espessura de 320-480 μm .
- O processamento de amostras em forma de cunha indicou que a liga $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ apresentou a segunda maior TFA dentre as composições estudadas, possibilitando a obtenção de 14% de fração amorfa para uma espessura de 240 μm , embora essa liga possua o maior valor do critério $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ dentre as ligas selecionadas. Os valores absolutos do critério $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ não devem ser utilizados para comparar a TFA das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$ e $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, uma vez que essas composições estão situadas em diferentes picos do mapa, envolvendo diferentes tipos de intermetálicos, ou seja, diferentes tipos de *clusters* de átomos.
- Para as ligas em forma de fita, a dureza e o módulo elástico reduzido aumentaram na seguinte seqüência: $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5} < \text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22} < \text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$.
- A liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ apresentou maior dureza, maior módulo elástico e menor energia plástica na forma de cunha do que na forma de fita, o que pode ser atribuído à maior quantidade de volume livre presente na estrutura amorfa da fita, quando comparada à cunha, em consequência das maiores taxas de resfriamento do processo de *melt-spinning* comparado ao processamento por fundição em molde de cobre.
- Simulações por elementos finitos revelaram que o escoamento da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ não segue o critério de Tresca, mas é influenciado pelas componentes de tensão normais atuando no plano de cisalhamento, o que pode ser modelado usando o critério de Mohr-Coulomb.

- A partir da simulação das curvas de nanoindentação, a tensão de escoamento em compressão ($\sigma_{y,C}$) da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ foi estimada em 2,5 e 3,2 GPa na forma de fita e de cunha, respectivamente.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Para determinação precisa do diâmetro crítico amorfo das ligas $\text{Ni}_{45,5}\text{Nb}_{23}\text{Zr}_{31,5}$, $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ e $\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{17,5}\text{Zr}_{25,5}$, utilizar a técnica de *melt-spinning* variando-se a velocidade circunferencial da roda e outros parâmetros para processamento de fitas com diferentes espessuras.
- Investigar o efeito da composição química na resistência à corrosão das ligas Ni-Nb-Zr.
- Realizar a caracterização de ligas semicristalinas do sistema Ni-Nb-Zr e a determinação de suas propriedades, tendo em vista a perspectiva de aplicações tecnológicas, uma vez que as ligas parcialmente cristalinas, por requererem menor taxa de resfriamento, podem ser produzidas em espessuras maiores que as ligas com estrutura 100% amorfa.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. **Nature**, v. 187, n. 4740, p. 869-870, 1960.
- 2 PEKER, A.; JOHNSON, W. L. A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. **Applied Physics Letters**, v. 63, n. 17, p. 2342-2344, 1993.
- 3 INOUE, A; ZHANG, T.; NISHIYAMA, N.; OHBA, K.; MASUMOTO, T. Preparation of 16 mm Diameter Rod of Amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ Alloy. **Materials Transactions JIM**, v. 34, n. 12, p. 1234-1237, 1993.
- 4 NISHIYAMA, N., AMIYA, K., INOUE, A. Novel applications of bulk metallic glass for industrial products. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 32-40, p. 3615-3621, 2007.
- 5 ISHIDA, M.; TAKEDA, H.; NISHIYAMA, N.; KITA, K.; SHIMIZU, Y.; SAOTOME, Y.; INOUE, A. Wear resistivity of super-precision microgear made of Ni-based metallic glass. **Materials Science and Engineering A**, v. 449-451, p. 149-154, 2007.
- 6 INOUE, A. NISHIYAMA, N. New Bulk Metallic Glasses for Applications as Magnetic-Sensing, Chemical, and Structural Materials. **MRS Bulletin**, v. 32, n. 8, p. 651-658, 2007.
- 7 SURYANARAYANA, C.; INOUE, A. **Bulk metallic glasses**. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- 8 PANG, S. J.; SHEK, C. H.; ASAMI, K.; INOUE, A.; ZHANG, T. Formation and corrosion behavior of glassy Ni–Nb–Ti–Zr–Co(–Cu) alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434–435, p. 240–243, 2007.
- 9 ZHU, Z. W.; ZHANG, H. F.; DING, B. Z.; HU, Z. Q. Synthesis and properties of bulk metallic glasses in the ternary Ni–Nb–Zr alloy system. **Materials Science and Engineering A**, v. 492, p. 221-229, 2008.
- 10 ZHU, Z. W.; ZHANG, H. F.; DING, B. Z.; HU, Z. Q. Bulk metallic glass formation in Ni-rich ternary Ni–Nb–Zr alloy system. **Materials Science and Technology Conference and Exhibition**, v. 4, p. 2140-2152, 2007.

- 11 PANG, S. J.; SHEK, C. H.; ZHANG, T.; ASAMI, K.; INOUE, A. Corrosion behavior of glassy $\text{Ni}_{55}\text{Co}_5\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{10}$ alloy in 1 N HCl solution studied by potentiostatic polarization and XPS. **Corrosion Science**, v. 48, p 625-633, 2006.
- 12 INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 279-306, 2000.
- 13 CHEN, H S. Metallic glasses. **Chinese Journal of Physics**, v. 28, n. 5, p. 407-425, 1990.
- 14 SCHNEIDER, S. Bulk metallic glasses. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, n. 34, p. 7723-7736, 2001.
- 15 CHEN, H S. Thermodynamic considerations on formation and stability of metallic glasses. **Acta Metallurgica**, v. 22, n. 12, p. 1505-1511, 1974.
- 16 INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. Al-La-Ni amorphous-alloys with a wide supercooled liquid region. **Materials Transactions JIM**, v. 30, n. 12, p. 965-972, 1989.
- 17 INOUE, A. High-strength bulk amorphous-alloys with low critical cooling rates. **Materials Transactions JIM**, v. 36, n. 7, p. 866-875, 1995.
- 18 JOHNSON, W. L. Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology. **MRS Bulletin**, v. 24, n. 10, p. 42-56, 1999.
- 19 WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. **Materials Science and Engineering R**, v. 44, n.2-3, p. 45-89, 2004.
- 20 LOFFLER, J. F. Bulk metallic glasses. **Intermetallics**, v. 11, n. 6, p. 529-540, 2003.
- 21 LOFFLER, J. F. Bulk metallic glasses (vol 11, pg 529, 2003). **Intermetallics**, v. 11, n. 10, p. 979-979, 2003.
- 22 TELFORD, M. The case for bulk metallic glass. **Materialstoday**, v. 7, n. 3, p. 36-43, 2004.
- 23 KAWAZOE, Y.; MASUMOTO, T.; SUZUKI, K.; INOUE, A.; TSAI, A.-P.; YU, J.-Z.; AIHARA Jr., T.; NAKANOMYO, T. **Phase Diagrams and Physical Properties of Nonequilibrium Alloys**: Subvolume A: Nonequilibrium Phase Diagrams of Ternary Amorphous Alloys. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1997.

- 24 GREER, A. L. Materials science - confusion by design. **Nature**, v. 366, n. 6453, p. 303-304, 1993.
- 25 BUSCH, R.; SCHROERS, J.; WANG, W. H. Thermodynamics and Kinetics of Bulk Metallic Glass. **MRS Bulletin**, v. 32, n. 8, p. 620-623, 2007.
- 26 BASU, J.; RANGANATHAN, S. Bulk metallic glasses: a new class of engineering materials. **Sadhana**, v. 28, n. 3, p. 783-798, 2003.
- 27 ANGELL, C. A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. **Science**, v. 267, n. 5206, p. 1924–1935, 1995.
- 28 BUSCH, R.; MASUHR, A.; BAKKE, E.; JOHNSON, W. L. Bulk metallic glass formation from strong liquids. **Materials Science Forum**, v. 269-272, p. 547-552, 1998.
- 29 BUSCH, R. The thermophysical properties of bulk metallic glass-forming liquids. JOM – **Journal of The Minerals Metals & Materials Society**, v. 52, n. 7, p. 39-42, 2000.
- 30 EGAMI, T., WASEDA, Y. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 64, n. 1-2, p. 113-134, 1984.
- 31 KIMINAMI, C. S.; SÁ LISBOA, R. D.; DE OLIVEIRA, M. F.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J. Topological instability as a criterion for design and selection of easy glass-former compositions in Cu-Zr based systems. **Materials Transactions**, v. 48, n. 7, p. 1739-1742, 2007.
- 32 BOTTA, W. J.; PEREIRA, F. S.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S.; DE OLIVEIRA, M. F. Topological instability and electronegativity effects on the glass-forming ability of metallic alloys. **Philosophical Magazine Letters**, v. 88, n. 11, p. 785-791, 2008.
- 33 SÁ LISBOA, R. D.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J.; KIMINAMI, C. S. Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 21, article number 211904, 2005.

- 34 FANG, S. S.; ZHOU, Z. Q.; ZHANG, J. L.; YAO, M.; FENG, F.; NORTHWOOD, D. O. Two mathematical models for the hydrogen storage properties of AB₂ type alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 293-295, p. 10-13, 1999.
- 35 FANG, S. S.; XIAO, X. S.; XIA, L.; LI, W. H.; DONG, Y. Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 321, n. 1-2, p. 120-125, 2003.
- 36 F.R. Boer: Cohesion in Metals. Vol. 1, North Holland, 1988.
- 37 YAVARI, A. R.; LEWANDOWSKI, J. J.; ECKERT, J. Mechanical properties of bulk metallic glasses. **MRS Bulletin**, v. 32, n. 8, p. 635-638, 2007.
- 38 SPAEPEN, F. A microscopic mechanism for steady-state inhomogeneous flow in metallic glasses. **Acta Metallurgica**, v. 25, n. 4, p. 407-415, 1977.
- 39 ARGON, A. S. Plastic-deformation in metallic glasses. **Acta Metallurgica**, v. 27, n. 1, p. 47-58, 1979.
- 40 YANG, B; LIU, C. T.; NIEH, T. G. Unified equation for the strength of bulk metallic glasses. **Applied Physics Letters**, v. 8, n. 22, article number 221911, 2006.
- 41 HUFNAGEL, T. C. Controlling shear band behavior in metallic glasses through microstructural design. **Intermetallics**, v. 10, n. 11-12, p. 1163-1166, 2002.
- 42 YAO, K. F.; RUAN, F.; YANG, Y. Q.; CHEN, N. Superductile bulk metallic glass. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 12, article number 122106, 2006.
- 43 LIU, Y. H.; WANG, G.; WANG, R. J.; ZHAO, D. Q.; PAN, M. X.; WANG, W. H. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature. **Science**, v. 315, n. 5817, p. 1385-1388, 2007.
- 44 NISHIYAMA, N.; AMIYA, K.; INOUE, A. Novel applications of bulk metallic glass for industrial products. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 32-40, p. 3615-3621, 2007.
- 45 NISHIYAMA, N.; AMIYA, K.; INOUE, A. Recent progress of bulk metallic glasses for strain-sensing devices. **Materials Science and Engineering A**, v. 449-451, p. 79-83, 2007.

- 46 ASHBY, M. F.; GREER, A. L. Metallic glasses as structural materials. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 3, p. 321-326, 2006.
- 47 MUKHOPADHYAY, N. K.; PAUFLER, P. Micro- and nanoindentation techniques for mechanical characterisation of materials. **International Materials Reviews**, v. 51, n. 4, p. 209-245, 2006.
- 48 FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**. 2a ed. New York: Springer-Verlag, 2004.
- 49 LI, W. H.; WEI, B. C.; ZHANG, T. H.; XING, D. M.; ZHANG, L. C.; WANG, Y. R. Study of serrated flow and plastic deformation in metallic glasses through instrumented indentation. **Intermetallics**, v. 15, n. 5-6, p. 706-710, 2007.
- 50 OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- 51 PHARR, G. M.; OLIVER, W. C. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during nanoindentation. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 3, p. 613-617, 1992.
- 52 CONCUSTELL, A. **Deformation behaviour and strengthening of bulk metallic glasses and nanocomposites**. 2007. 152 f. Tese de Doctorado – Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, 2007.
- 53 CONCUSTELL, A.; MATTERN, N.; WENDROCK, H.; KUEHN, U.; GEBERT, A.; ECKERT, J.; GREER, A. L.; SORT, J.; BARÓ, M. D. Mechanical properties of a two-phase amorphous Ni–Nb–Y alloy studied by nanoindentation. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 2, p. 85-88, 2007.
- 54 WANG, L.; SONG, S. X.; NIEH, T. G. Assessing plastic shear resistance of bulk metallic glasses under nanoindentation. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 10, article number 101925, 2008.
- 55 STEENBERGE, N. V.; SORT, J.; CONCUSTELL, A.; DAS, J.; SCUDINO, S.; SURIÑACH, S.; ECKERT, J.; BARÓ, M. D. Dynamic softening and indentation size effect in a Zr-based bulk glass-forming alloy. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 7, p. 605-608, 2007.

- 56 JIANG, W. H.; LIU, F. X.; WANG, Y. D.; ZHANG, H. F.; CHOO, H.; LIAW, P.K. Comparison of mechanical behavior between bulk and ribbon Cu-based metallic glasses. **Materials Science and Engineering A**, v. 430, n. 1-2, p. 350-354, 2006.
- 57 LI, N.; LIU, L.; CHEN, Q.; PAN, J.; CHAN, K. C. The effect of free volume on the deformation behavior of a Zr-based metallic glass under nanoindentation. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 19, p. 6055-6059, 2007.
- 58 ANAND, L.; SU, C. A theory for amorphous viscoplastic materials undergoing finite deformations, with application to metallic glasses. **Journal of Mechanics and Physics of Solids**, v. 53, n. 6, p. 1362-1396, 2005.
- 59 JIANG, W. H.; FAN, G. J.; LIU, F. X.; WANG, G. Y.; CHOO, H.; LIAW, P. K. Spatiotemporally inhomogeneous plastic flow of a bulk-metallic glass. **International Journal of Plasticity**, v. 24, n. 1, p. 1-16, 2008.
- 60 SCHUH, C. A.; HUFNAGEL, T. C.; RAMAMURTY, U. Mechanical behavior of amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 55, n. 12, p. 4067-4109, 2007.
- 61 FORNELL, J.; CONCUSTELL, A.; SURIÑACH, S.; LI, W. H.; CUADRADO, N.; GEBERT, A.; BARÓ, M. D.; SORT, J. Yielding and intrinsic plasticity of Ti-Zr-Ni-Cu-Be bulk metallic glass. **International Journal of Plasticity**, v. 25, n. 8, p. 1540-1559, 2009.
- 62 OGATA, S.; SHIMIZU, F.; LI, J.; WAKEDA, M.; SHIBUTANI, Y. Atomistic simulation of shear localization in Cu-Zr bulk metallic glass. **Intermetallics**, v. 14, n. 8-9, p. 1033-1037, 2006.
- 63 LIANG, W. Z.; SHEN, J.; SUN, J. F. Effect of Si addition on the glass-forming ability of a NiTiZrAlCu alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 420, n. 1-2, p. 94-97, 2006.
- 64 LEONHARDT, M.; LÖSER, W.; LINDENKREUZ, H. G. Solidification kinetics and phase formation of undercooled eutectic Ni-Nb melts. **Acta Materialia**, v. 47, n. 10, p. 2961-2968, 1999.
- 65 WANG, X. M.; YOSHII, I.; INOUE, A.; KIM, Y. H.; KIM, I. B. Bulk amorphous $Ni_{75-x}Nb_5M_xP_{20-y}B_y$ ($M = Cr, Mo$) alloys with large supercooling and high strength. **Materials Transactions JIM**, v. 40, n. 10, p. 1130-1136, 1999.

- 66 AKATSUKA, R.; ZHANG, T.; KOSHIBA, H.; INOUE, A. Preparation of new Ni-based amorphous alloys with a large supercooled liquid region. **Materials Transactions JIM**, v. 40, n. 3, p. 258-261, 1999.
- 67 KAWASHIMA A.; HABAZAKI H.; HASHIMOTO K. Highly corrosion-resistant Ni-based bulk amorphous alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 304–306, p. 753–757, 2001.
- 68 HABAZAKI, H.; SATO, T.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, K. Preparation of corrosion-resistant amorphous Ni–Cr–P–B bulk alloys containing molybdenum and tantalum. **Materials Science and Engineering A**, v. 304-306, p. 696-700, 2001.
- 69 PARK, T. G.; YI S.; KIM D. H. Development of new Ni-based amorphous alloys containing no metalloid that have large undercooled liquid regions. **Scripta Materialia**, v. 43, n. 2, p. 109-114, 2000.
- 70 PANG, S. J.; ZHANG, T.; ASAMI, K.; INOUE, A. Formation of bulk glassy Ni-(Co-)Nb-Ti-Zr alloys with high corrosion resistance. **Materials Transactions**, v. 43, n. 7, p. 1771-1773, 2002.
- 71 PANG, S. J.; ZHANG, T.; ASAMI, K.; INOUE, A. Bulk glassy Ni(Co-)Nb-Ti-Zr alloys with high corrosion resistance and high strength. **Materials Science and Engineering A**, v. 375–377, p. 368–371, 2004.
- 72 PANG S. J.; ZHANG, T.; ASAMI, K.; INOUE, A. Erratum to “Bulk glassy Ni-(Co-)Nb-Ti-Zr alloys with high corrosion resistance and high strength” [Mater. Sci. Eng. A375-377 (2004) 368-371]. **Materials Science and Engineering A**, v. 392, n. 1-2, p. 455–455, 2005.
- 73 YI S.; PARK, T. G.; KIM, D. H. Ni-based bulk amorphous alloys in the Ni–Ti–Zr–(Si,Sn) system. **Journal of Materials Research**, v. 15, n. 11, p. 2425-2430, 2000.
- 74 YI, S.; LEE, J. K.; KIM, W. T.; KIM, D. H. Ni-based bulk amorphous alloys in the Ni-Ti-Zr-Si system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 291, n. 1-2, p. 132-136, 2001.
- 75 LEE, J. K.; KIM, S. H.; YI, S. H.; KIM, W. T.; KIM, D. H. A study on the development of Ni-based alloys with wide supercooled liquid region. **Materials Transactions**, v. 42, n. 4, p. 592-596, 2001.

- 76 LEE, J. K.; BAE, D. H.; YI, S.; KIM, W. T.; KIM, D. H. Effects of Sn addition on the glass forming ability and crystallization behavior in Ni–Zr–Ti–Si alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 333, n. 2, p. 212–220, 2004.
- 77 YI, S.; JANG, J. S.; KIM, W. T.; KIM, D. H. Ni-based amorphous alloys in the Ni–Zr–Al–Y system that have high glass forming ability and large undercooled liquid regions. **Materials Letters**, v. 48, n. 5, p. 258–262, 2001.
- 78 LEE, J. K.; BAE, D. H.; KIM, W. T.; KIM, D. H. Effect of liquid temperature on thermal stability and crystallization behavior of Ni-based amorphous alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 375–377, p. 332–335, 2004.
- 79 LEE, J. Y.; BAE, D. H.; LEE, J. K.; KIM, D. H. Bulk glass formation in the Ni–Zr–Ti–Nb–Si–Sn alloy system. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 8, p. 2221–2225, 2004.
- 80 LEE, M. H.; LEE, J. Y.; BAE, D. H.; KIM, W. T.; SORDELET, D. J.; KIM, D. H. A development of Ni-based alloys with enhanced plasticity. **Intermetallics**, v. 12, n. 10–11, p. 1133–1137, 2004.
- 81 XU, D. H.; DUAN, G.; JOHNSON, W. L.; GARLAND, C. Formation and properties of new Ni-based amorphous alloys with critical casting thickness up to 5 mm. **Acta Materialia**, v. 52, n. 12, p. 3493–3497, 2004.
- 82 JING, Q.; ZHANG, Y.; LI, Y. Composition optimization of the NiZrYAl glass forming alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 424, n. 1–2, p. 307–310, 2006.
- 83 NA, J. H.; KIM, W. T.; KIM, D. H.; YI, S. Bulk metallic glass formation in Ni–Zr–Nb–Al alloy systems. **Materials Letters**, v. 58, n. 5, p. 778–782, 2004.
- 84 NA, J. H.; PARK, J. M.; HAN, K. H.; PARK, B. J.; KIM, W. T.; KIM, D. H. The effect of Ta addition on the glass forming ability and mechanical properties of Ni–Zr–Nb–Al metallic glass alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 431, n. 1–2, p. 306–310, 2006.
- 85 LOUZGUINE-LUZGIN, D. V.; LOUZGUINA-LUZGINA, L. V.; XIE, G. Q.; LI, S.; ZHANG, W.; INOUE, A. Glass-forming ability and crystallization behavior of some binary and ternary Ni-based glassy alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1–2, p. 409–413, 2008.

- 86 ZHANG, W.; INOUE, A. Effects of Ti on the thermal stability and glass-forming ability of Ni-Nb glassy alloy. **Materials Transactions**, v. 43, n. 9, p. 2342-2345, 2002.
- 87 INOUE, A.; ZHANG, W.; ZHANG, T. Thermal Stability and Mechanical Strength of Bulk Glassy Ni-Nb-Ti-Zr Alloys. **Materials Transactions**, v. 43, n. 8, p. 1952-1956, 2002.
- 88 ZHANG, T.; INOUE, A. New Bulk Glassy Ni-Based Alloys with High Strength of 3000MPa. **Materials Transactions**, v. 43, n. 4, p. 708-711, 2002.
- 89 ZHANG, T.; PANG, S. J.; ASAMI, K.; INOUE, A. Glassy Ni-Ta-Ti-Zr(-Co) alloys with high thermal stability and high corrosion resistance. **Materials Transactions**, v. 44, n. 11, p. 2322-2325, 2003.
- 90 ZHANG, W.; INOUE, A. Formation and mechanical properties of Ni-based Ni-Nb-Ti-Hf bulk glassy alloys. **Scripta Materialia**, v. 48, n. 5, p. 641-645, 2003.
- 91 SHIMADA, T.; LOUZGUINE, D. V.; SAIDA, J.; INOUE, A. Thermal stability and devitrification behavior of ternary Ni-Nb-Ti and quaternary glassy alloys containing noble metals. **Materials Transactions**, v. 46, n. 3, p. 675-680, 2005.
- 92 LOUZGUINE-LUZGIN, D. V.; SHIMADA, T.; INOUE, A. Ni-based bulk glassy alloys with large supercooled liquid region exceeding 90 K. **Intermetallics**, v. 13, n. 11, p. 1166-1171, 2005.
- 93 XIA, L.; LI, W. H.; FANG, S. S.; WEI, B. C.; DONG, Y. D. Binary Ni-Nb bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 2, article number 026103, 2006.
- 94 XIA, L.; SHAN, S. T.; DING, D.; DONG, Y. D. Binary bulk metallic glass Ni₆₂Nb₃₈ with high compressive strength of 3100 MPa. **Intermetallics**, v. 15, n. 8, p. 1046-1049, 2007.
- 95 ZHU, Z. W.; ZHANG, H. F.; PAN, D. G.; SUN, W. S.; HU, Z. Q. Fabrication of binary Ni-Nb bulk metallic glass with high strength and compressive plasticity. **Advanced Engineering Materials**, v. 8, n. 10, p. 953-957, 2006.

- 96 LEE, M. H.; KIM, W. T.; KIM, D. H.; KIM, Y. B. The effect of Al addition on the thermal properties and crystallization behavior of Ni₆₀Nb₄₀ metallic glass. **Materials Science and Engineering A**, v. 375–377, p. 336–340, 2004.
- 97 LEE, M. H.; BAE, D. H.; KIM, W. T.; KIM, D.H. Ni-based refractory bulk amorphous alloys with high thermal stability. **Materials Transactions**, v. 44, n. 10, p. 2084-2087, 2003.
- 98 CHOI-YIM, H.; XU, D. H.; JOHNSON, W. L. Ni-based bulk metallic glass formation in the Ni–Nb–Sn and Ni–Nb–Sn–X(X=B,Fe,Cu) alloy systems. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 7, p. 1030-1032, 2003.
- 99 CHOI-YIM, H.; XU, D. H.; LIND, M. L.; LÖFFLER, J. F.; JOHNSON, W. L. Structure and mechanical properties of bulk glass-forming Ni–Nb–Sn alloys. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 2, p. 187–190, 2006.
- 100 SHADOWSPEAKER, L.; BUSCH, R. On the fragility of Nb-Ni-based and Zr-based bulk metallic glasses. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 13, p. 2508-2510, 2004.
- 101 ANGELL, C. A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. **Science**, v. 267, n. 5206, p. 1924-1935, 1995.
- 102 CHEN, L. Y.; HU, H. T.; ZHANG, G. Q.; JIANG, J. Z. Catching the Ni-based ternary metallic glasses with critical diameter up to 3mm in Ni–Nb–Zr system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 443, n. 1-2, p. 109-113, 2007.
- 103 CHANG, H. J.; PARK, E. S.; JUNG, Y. S.; KIM, M. K.; KIM, D. H. The effect of Zr addition in glass forming ability of Ni–Nb alloy system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 434–435, p. 156–159, 2007.
- 104 ZHU, Z. W.; ZHANG, H. F.; SUN, W. S.; HU, Z. Q. Effect of Zr addition on the glass-forming ability and mechanical properties of Ni–Nb alloy. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 2, p. 453-459, 2007.
- 105 MIRACLE, D. B. A structural model for metallic glasses. **Nature Materials**, v. 3, n. 10, p. 697-702, 2004.

- 106 WANG, A. P.; WANG, J. Q. A topological approach to design Ni-based bulk metallic glasses with high corrosion resistance. **Journal of Materials Research**, v. 22, n. 1, p. 1-4, 2007.
- 107 HU, H. T.; CHEN, L. Y.; WANG, X. D.; CAO, Q. P.; JIANG, J. Z. Formation of Ni–Nb–Zr–X (X = Ti, Ta, Fe, Cu, Co) bulk metallic glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 460, n. 1-2, p. 714-718, 2008.
- 108 TIEN, H. Y.; LIN, C. Y.; CHIN, T. S. New ternary Ni–Ta–Sn bulk metallic glasses. **Intermetallics**, v. 14, n. 8-9, p. 1075–1078, 2006.
- 109 SHEN, B. L.; CHANG, C. T.; INOUE, A. Ni-based bulk glassy alloys with superhigh strength of 3800 MPa in Ni–Fe–B–Si–Nb system. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 20, article number 201903, 2006.
- 110 HE, Y.; SCHWARZ, R. B.; ARCHULETA, J. I. Bulk glass formation in the Pd–Ni–P system. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 13, p. 1861-1863, 1996.
- 111 ZENG, Y. Q.; NISHIYAMA, N.; WADA, T.; LOUZGUINE-LUZGIN, D. V.; INOUE, A. Ni-rich Ni–Pd–P glassy alloy with high strength and good ductility. **Materials Transactions**, v. 47, n. 1, p. 175-178, 2006.
- 112 ZENG, Y. Q.; NISHIYAMA, N.; INOUE, A. Formation of a Ni-based glassy alloy in centimeter scale. **Materials Transactions**, v. 48, n. 6, p. 1355-1358, 2007.
- 113 ZENG, Y. Q.; INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; CHEN, M. W. Remarkable effect of minor boron doping on the formation of the largest size Ni-rich bulk metallic glasses. **Scripta Materialia**, v. 60, n. 11, p. 925–928, 2009.
- 114 ZENG, Y. Q.; INOUE, A.; NISHIYAMA, N.; CHEN, M. W. Ni-rich Ni–Pd–P bulk metallic glasses with significantly improved glass-forming ability and mechanical properties by Si addition. **Intermetallics**, v. 18, n. 9, p. 1790-1793, 2010.
- 115 ZENG, Y. Q.; QIN, C. L.; NISHIYAMA, N.; INOUE, A. Ni-rich Ni–Pd–P New nickel-based bulk metallic glasses with extremely high nickel content. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, n. 1, p. 80-83, 2010.
- 116 MASSALSKI, T.B. **Binary alloy phase diagrams**. 2. ed. Ohio: ASM International, 1990.

- 117 VILLARS, P.; PRINCE, A.; OKAMOTO, H. **Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams**. ASM International, 1995.
- 118 KIMURA, H.; INOUE, A.; YAMAURA, S. I.; SASAMORI, K.; NISHIDA, M.; SHINPO, Y.; OKOUCHI, H. Thermal Stability and Mechanical Properties of Glassy and Amorphous Ni-Nb-Zr Alloys Produced by Rapid Solidification. **Materials Transactions**, v. 44, n. 6, p. 1167-1171, 2003.
- 119 SANDERS, W. S.; WARNER J. S.; MIRACLE D. B. Stability of Al-rich glasses in the Al-La-Ni system. **Intermetallics**, v. 14, p. 348-351, 2006.
- 120 INOUE A.; MATSUMOTO N.; MASUMOTO T. Al-Ni-Y-Co amorphous alloys with high mechanical strengths, wide supercooled liquid region and large glass-forming capacity. **Materials Transactions**, v. 31, n. 6, p. 493-500, 1990.
- 121 JONES, H. Cooling rates during rapid solidification from a chill surface. **Materials Letters**, v. 26, n. 3, p. 133-136, 1996.
- 122 ZHANG, Q. A.; LEI, Y. Q. Effects of rapid solidification on the phase structures and electrochemical properties of a V₃TiNi_{0.56}Co_{0.14}Nb_{0.047}Ta_{0.047} alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 370, n. 1-2, p. 321-325, 2004.
- 123 SCHUH, C. A.; NIEH, T. G. A survey of instrumented indentation studies on metallic glasses. **Journal of Materials Research**, v. 19, n. 1, p. 46-57, 2004.
- 124 WANG, W. H. Elastic moduli and behaviors of metallic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 16-17, p. 1481-1485, 2005.
- 125 LI, W. H.; ZHANG, T. H.; XING, D. M.; WEI, B. C.; WANG, Y. R.; DONG, Y. D. Instrumented Indentation study of plastic deformation in bulk metallic glasses. **Journal of Materials Research**, v. 21, n. 1, p. 75-81, 2006.
- 126 MURALI, P.; RAMAMURTY, U. Embrittlement of a bulk metallic glass due to sub-T_g annealing. **Acta Materialia**, v. 53, p. 1467-1478, 2005.
- 127 SCHUH, C. A.; LUND, A. C.; NIEH, T. G. New regime of homogeneous flow in the deformation map of metallic glasses: elevated temperature nanoindentation experiments and mechanistic modeling. **Acta Materialia**, v. 52, n. 20, p. 5879-5891, 2004.

- 128 VAIDYANATHAN, R.; DAO, M.; RAVICHANDRAN, G.; SURESH, S. Study of mechanical deformation in bulk metallic glass through instrumented indentation, **Acta Materialia**, v. 49, n. 18, p. 3781-3789, 2001.
- 129 SORT, J.; FORNELL, J.; LI, W.; SURIÑACH, S.; BARÓ, M. D. Influence of the loading rate on the indentation response of Ti-based metallic glass. **Journal of Materials Research**, v. 24, n. 3, p. 918-925, 2009.
- 130 QIANG, J. B.; Zhang, W.; INOUE, A. Effects of Al and Ti additions on the thermal stability, glass-forming ability and mechanical properties of $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ glassy alloy. **Materials Science and Engineering B**, v. 148, p. 114–118, 2008.
- 131 QIANG, J. B.; ZHANG W.; INOUE, A. Ni-(Zr/Hf)-(Nb/Ta)-Al bulk metallic glasses with high thermal stabilities. **Intermetallics**, v. 17, n. 4, p. 249-252, 2009.
- 132 HE, Y.; SHEN, T.; SCHWARZ, R. B. Bulk Amorphous Metallic Alloys: Synthesis by Fluxing Techniques and Properties. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29A, p. 1795-1804, 1998.

APÊNDICE A

Simulação numérica do resfriamento em molde de cobre

Foi realizada simulação numérica por elementos finitos do enchimento do molde e solidificação utilizando o *software* MAGMASOFT. Foi utilizado um molde de cobre puro à temperatura de 30°C com as dimensões utilizadas no processamento por sucção da liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$, conforme Figura A.1. Na base de dados contida no MAGMASOFT, foi selecionada uma liga à base de Ni, com temperaturas *solidus* e *liquidus* de 1355 e 1385°C, respectivamente. Embora a liga $\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{22}$ apresente valores um tanto inferiores, isto é, 1112 e 1133°C, a simulação é válida para estimar a taxa de resfriamento em molde de cobre. Foi tomada uma temperatura de vazamento de 1650°C e um tempo de vazamento de 0,5 s, considerando o rápido enchimento do molde no processamento por sucção. Nas simulações, foram colocados termopares em posições correspondentes a 0,136; 0,195; 0,409; 1,000 e 2,007 mm de espessura, utilizando nos cálculos uma malha com 1 milhão de elementos. A partir das curvas de resfriamento, foram estimadas as taxas de resfriamento médias para cada espessura da cunha.

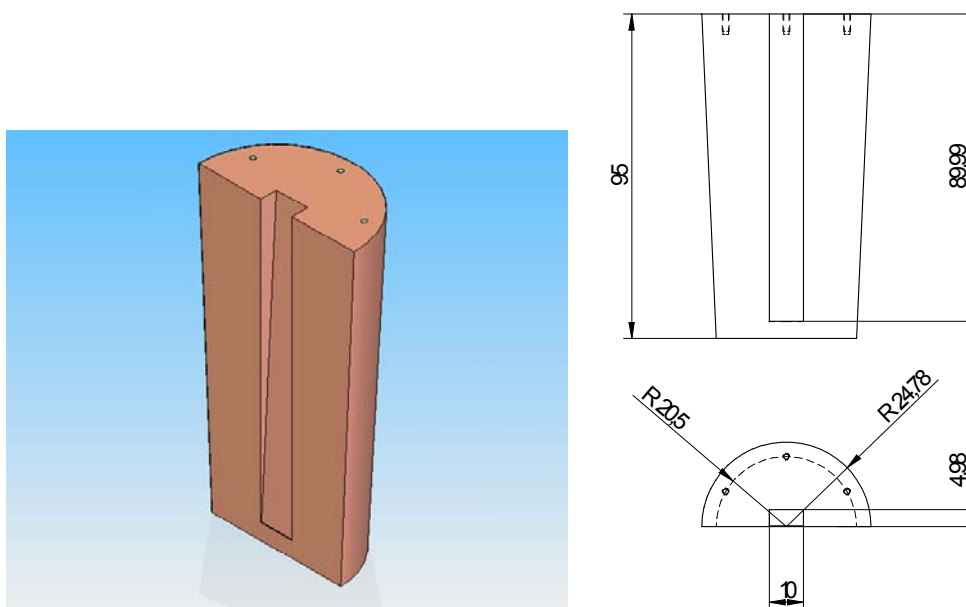


Figura A.1 – Molde de cobre utilizado em simulações numéricas para estimar a taxa de resfriamento.

As Figuras A.2 até A.6 apresentam as curvas de resfriamento simuladas em posições correspondentes a 0,136; 0,195; 0,409; 1,000 e 2,007 mm de espessura. Em todas as curvas, pode-se ver um intervalo de solidificação, durante o qual a temperatura cai de forma mais lenta com o tempo, e posterior resfriamento da amostra, sendo que a taxa de resfriamento diminui com o tempo, uma vez que a temperatura da amostra vai aproximando-se da temperatura do molde. Para obter uma estimativa da taxa de resfriamento, foi tomada uma secante à curva de resfriamento passando pelos pontos (t_1, T_1) e (t_2, T_2) , com os valores dados na Tabela A.1.

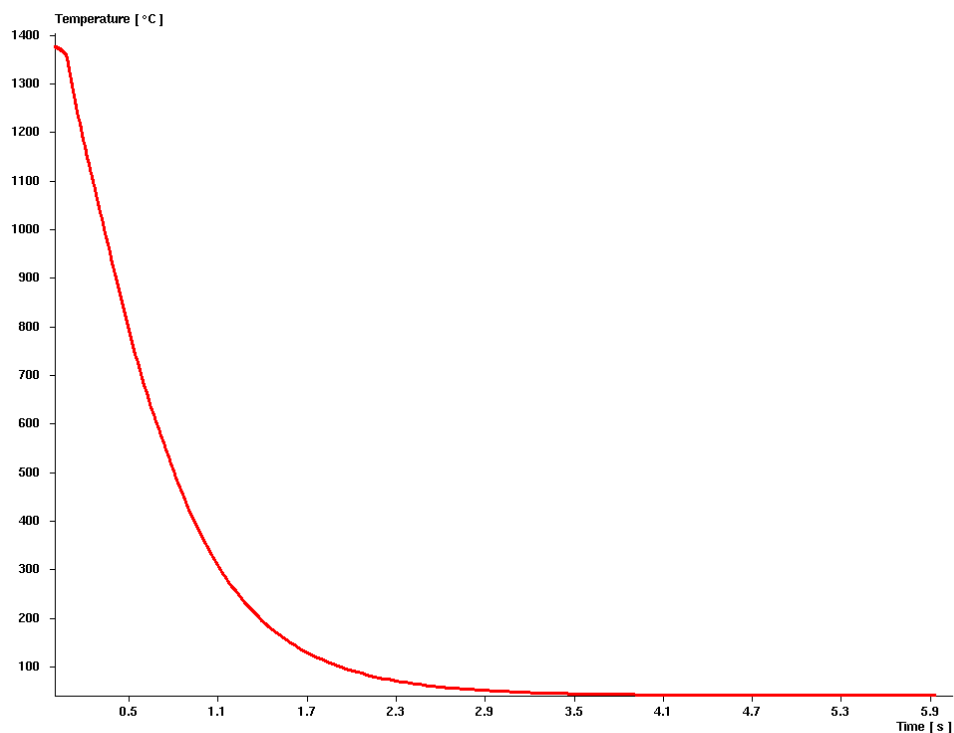


Figura A.2 – Curva de resfriamento simulada para uma espessura da cunha de 0,136 mm.

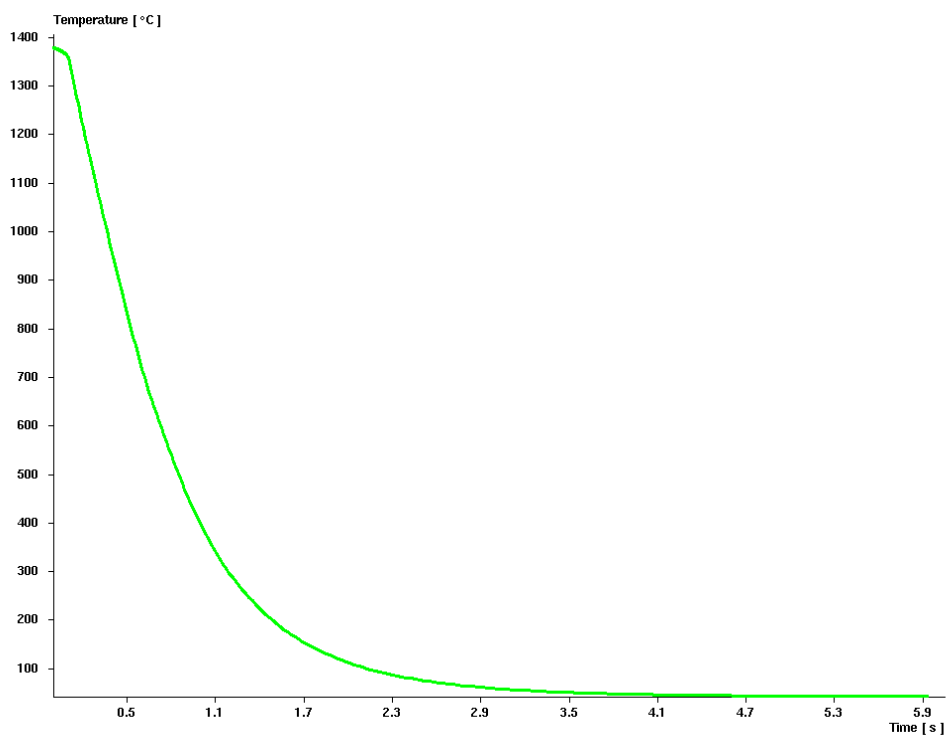


Figura A.3 – Curva de resfriamento simulada para uma espessura da cunha de 0,195 mm.

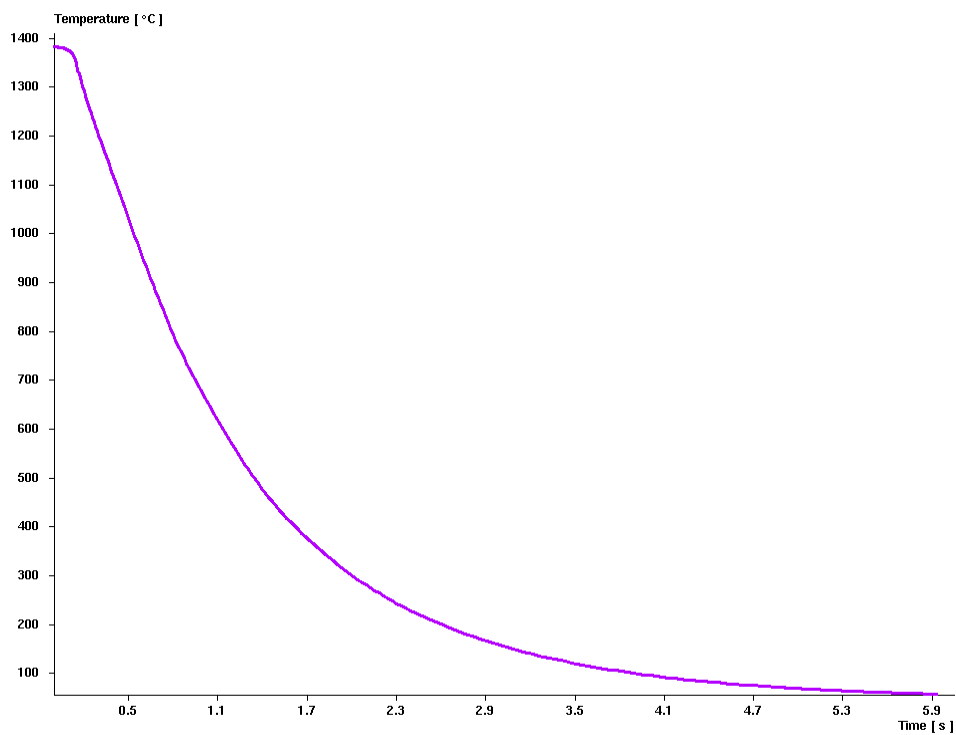


Figura A.4 – Curva de resfriamento simulada para uma espessura da cunha de 0,409 mm.

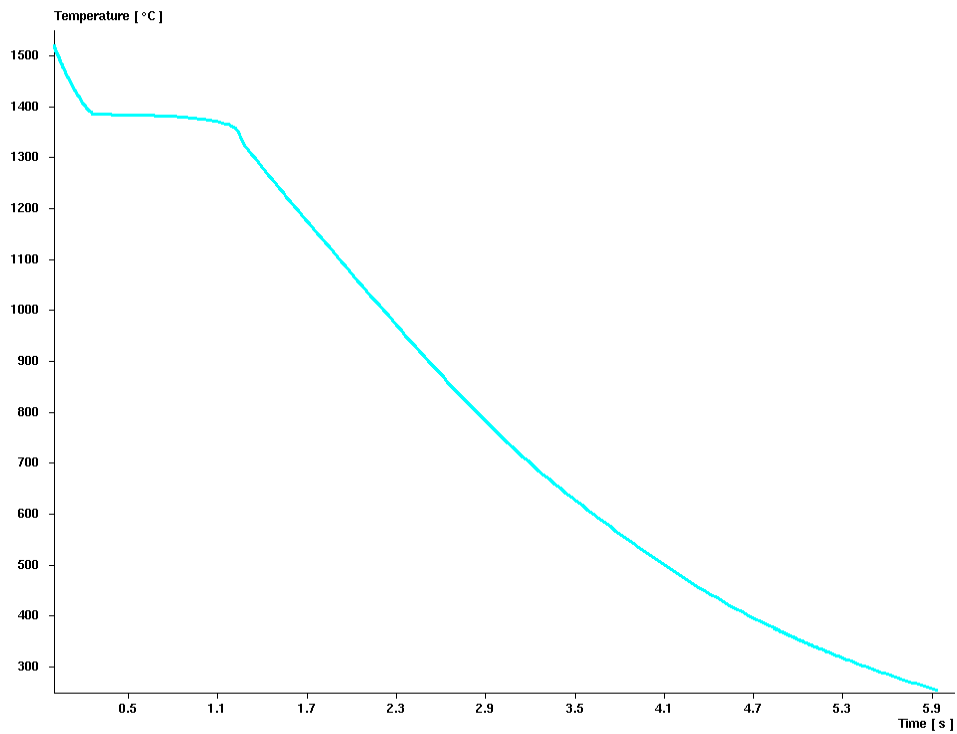


Figura A.5 – Curva de resfriamento simulada para uma espessura da cunha de 1,000 mm.

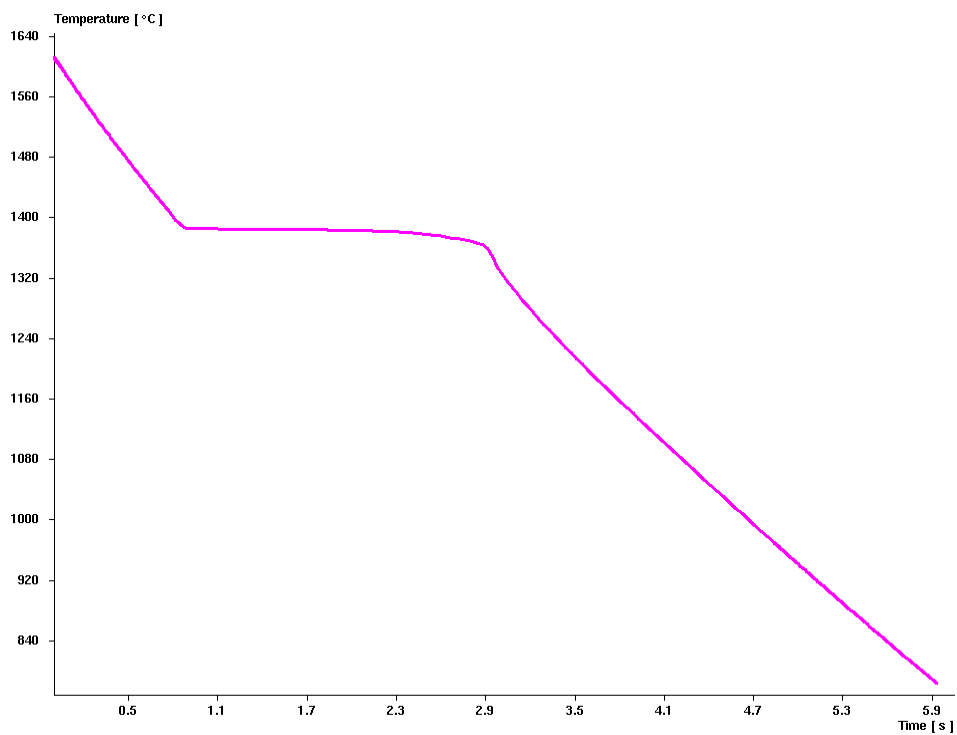


Figura A.6 – Curva de resfriamento simulada para uma espessura da cunha de 2,007 mm.

Tabela A.1 – Taxas médias de resfriamento para diferentes espessuras da amostra em forma de cunha, obtidas por simulação numérica utilizando o software MAGMASOFT. (t_1, T_1) e (t_2, T_2) representam os pontos utilizados para o cálculo da taxa média de resfriamento.

Espessura (mm)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	t_1 (s)	t_2 (s)	Taxa de resfriamento (°C/s)
0,136	1300	500	0,104	0,812	1130
0,195	1300	500	0,133	0,828	1151
0,409	1300	500	0,188	1,347	690
1,000	1300	500	1,331	4,107	288
2,007	1000	783	4,675	5,935	172

ANEXO A

Composição, espessura máxima totalmente amorfa e características térmicas (T_g , T_x , T_s , T_l , ΔT_x , T_{rg} e γ) de ligas de níquel com alta TFA levantadas na literatura. $T_{rg} = T_g/T_l$; $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$.

Composição	Diâmetro ou espessura (mm)	T_g (K)	T_x (K)	T_s (K)	T_l (K)	ΔT_x (K)	T_{rg}	γ	Taxa do DSC (K/min)	Ano e Referência
Ni ₆₅ Nb ₅ Cr ₅ Mo ₅ P ₁₆ B ₄	1	703				50			40	1999 [65]
Ni ₆₅ Nb ₅ Cr ₅ Mo ₅ P ₁₄ B ₆	1	701				61			40	1999 [65]
(Ni-35Nb-5Ta) _{0,95} -5P	2	Não-visível	~1000						40	2001 [67]
Ni-15Cr-10Mo-16P-4B	1	706	745			39			20	2001 [68]
Ni-10Cr-5Ta-16P-4B	1								20	2001 [68]
Ni ₅₇ Ti ₁₈ Zr ₂₀ Si ₅	2	831	891			60			40	2000 [73]
Ni ₅₉ Zr ₂₀ Ti ₁₆ Si ₅	2	830	876	1256	1304	46	0,636	0,41	20	2001, 2004 [75, 76]
Ni ₅₉ Zr ₂₀ Ti ₁₆ Si ₂ Sn ₃	3	821	877	1213	1272	56	0,645	0,419	20	2004 [76]
Ni ₅₉ Zr ₂₀ Ti ₁₆ Sn ₅	1	819	854	1221	1288	35	0,636	0,405	20	2004 [76]
Ni ₅₉ Zr ₁₇ Ti ₁₃ Si ₂ Sn ₃ Nb ₆	3	841	891	1265	1299	50	0,647	0,416	20	2004 [79]
Ni ₅₉ Zr ₁₉ Ti ₁₁ Si ₂ Sn ₃ Nb ₆	3	840	892	1265	1301	52	0,646	0,417	20	2004 [79]
Ni ₅₉ Zr ₂₁ Ti ₉ Si ₂ Sn ₃ Nb ₆	3	840	896	1280	1316	56	0,638	0,416	20	2004 [79]
Ni ₅₉ Zr ₁₆ Ti ₁₃ Si ₂ Sn ₃ Nb ₇	3	837	889	1267	1300	52	0,644	0,416	20	2004 [79]
Ni ₅₉ Zr ₁₉ Ti ₁₁ Si ₃ Sn ₂ Nb ₆	5	845	889	1267	1298	44	0,651	0,415	20	2004 [79]

$\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}_7$	5	845	885	1267	1301	40	0,650	0,412	20	2004 [79]
$\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{25}\text{Al}_{10}$	2	773	818			45			20	2004 [81]
$\text{Ni}_{40}\text{Cu}_6\text{Ti}_{16}\text{Zr}_{28}\text{Al}_{10}$	3	765	807			42			20	2004 [81]
$\text{Ni}_{40}\text{Cu}_5\text{Ti}_{16,5}\text{Zr}_{28,5}\text{Al}_{10}$	5	763	809			46			20	2004 [81]
$\text{Ni}_{39,8}\text{Cu}_{5,97}\text{Ti}_{15,92}\text{Zr}_{27,86}\text{Al}_{9,95}\text{Si}_{0,5}$	5	768	815			47			20	2004 [81]
$\text{Ni}_{42}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{21,5}\text{Al}_8\text{Cu}_5\text{Si}_{3,5}$	2,5	774	846	1266	1366	72	0,567	0,395	20	2006, [63]
$\text{Ni}_{42}\text{Ti}_{19}\text{Zr}_{22,5}\text{Al}_8\text{Cu}_5\text{Si}_{3,5}$	3	780	846	1264	1363	66	0,572	0,395	20	2006, [63]
$\text{Ni}_{55}\text{Zr}_{17}\text{Al}_{11}\text{Y}_{17}$	1	717	771	1135		54			40	2001 [77]
$\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{28}\text{Nb}_7\text{Al}_4$	1	848	898		1348	50	0,629	0,409	40	2004 [83]
$\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{24}\text{Nb}_7\text{Al}_4\text{Ta}_4$	2	857	915		1371	58	0,625	0,411	40	2006 [84]
$\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{22}\text{Nb}_7\text{Al}_4\text{Ta}_6$	2	867	927		1379	60	0,629	0,413	40	2006 [84]
$\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{17,5}\text{Al}_{2,5}$	~2	841	891	1341	1393	50	0,604	0,399	40	2008 [130]
$\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{15}\text{Al}_5$	>3	842	896	1343	1370	54	0,615	0,405	40	2008 [130]
$\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{2,5}\text{Nb}_{12,5}\text{Al}_5$	2	836	897	1331	1378	61	0,607	0,405	40	2008 [130]
$\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Nb}_5\text{Al}_5$	~2	814	872	1297	1391	58	0,585	0,395	40	2008 [130]
$\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{10}\text{Hf}_{10}\text{Nb}_{15}\text{Al}_5$	3	851	911		1405	60	0,606	0,404	40	2009 [131]
$\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{7,5}\text{Ta}_{7,5}\text{Al}_5$	3	863	935		1412	72	0,611	0,411	40	2009 [131]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{15}$	1,5	855	903		~1375	48	0,622	0,405	40	2002 [86]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{15}\text{Zr}_5$	2	841	898		1364	57	0,61	0,407	40	2002 [87]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{10}$	1					~50			40	2002 [70]
$\text{Ni}_{55}\text{Co}_5\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{10}$	1,5					~50			40	2002 [70]

$\text{Ni}_{50}\text{Co}_{10}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_{10}$	1,5				~50			40	2002 [70]	
$\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_7$	2	858	911		52			40	2007 [8]	
$\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_6\text{Cu}_3$	3	846	897	1265	51			40	2002 [88]	
$\text{Ni}_{55}\text{Ta}_{20}\text{Ti}_{10}\text{Zr}_8\text{Co}_7$	1	899	977		78			40	2003 [89]	
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{12,5}\text{Hf}_{7,5}$	1,5	848	908		1392	60	0,609	0,405	40	2003 [90]
$\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_5$	2	~870	~934		~1370	64	~0,64	~0,42	40	2005 [91]
$\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{10}\text{Zr}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Pt}_{7,5}\text{Cu}_{2,5}$	2	~836	~927		~1272	91	~0,66	~0,44	40	2005 [92]
$\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$	2	892	932		1483	40	0,60	0,392	20	2006, 2007 [93, 94]
$\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$	2								20	2007 [102]
$\text{Ni}_{61,5}\text{Nb}_{38,5}$	1,5									2006 [95]
$\text{Ni}_{59,5}\text{Nb}_{40,5}$	2		915							1999 [64]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$	1		933						20	2004 [96]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$	1								20	2007 [99]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$	1	891	924		1478	33	0,603	0,390	40	2007 [103]
$(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{95}\text{Al}_5$	1									2004 [96]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Ta}_{10}$	2	934	961	1481	1559	27	0,599	0,385	40	2003 [97]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{37}\text{Sn}_3$	~2	895	937			42			20	2003 [98]
$\text{Ni}_{59,5}\text{Nb}_{33,6}\text{Sn}_{6,9}$	~3	881	931			50			20	2003 [98]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{36}\text{Sn}_3\text{B}_1$	~3	882	940			58			20	2003 [98]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{35}\text{Sn}_3\text{B}_2$	~1								20	2003 [98]
$\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{35}\text{Fe}_3\text{Sn}_5$	~2	886	915			29			20	2003 [98]

$\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{31}\text{Sn}_9\text{Cu}_5$	~1									20	2003 [98]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{33,1}\text{Sn}_{6,9}$	2	~882	~932			~50				20	2006 [99]
$\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{33}\text{Zr}_5$	3	877	917	1408	1485	40	0,591	0,388		20	2007 [99]
$\text{Ni}_{62,5}\text{Nb}_{32,5}\text{Zr}_5$	3	878	921	1407	1503	43	0,584	0,387		20	2007 [99]
$\text{Ni}_{61,5}\text{Nb}_{33,5}\text{Zr}_5$	2,5									20	2007 [99]
$\text{Ni}_{61,5}\text{Nb}_{33,5}\text{Zr}_5$	3	883	918	1414	1444	35	0,612	0,395		20	2007 [104]
$\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{32,3}\text{Zr}_{5,7}$	3	899	935	1408	1448	36	0,621	0,398		20	2008 [9]
$\text{Ni}_{63}\text{Nb}_{31,45}\text{Zr}_{5,55}$	3	890	933	1412	1450	43	0,616	0,399		20	2008 [9]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{37}\text{Zr}_3$	1										2007 [106]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{35}\text{Zr}_5$	2	859	915			56				20	2007 [106]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{35}\text{Zr}_5$	1,5	887	911		1458	24	0,608	0,389		40	2007 [103]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{33}\text{Zr}_7$	1,5										2007 [106]
$\text{Ni}_{59,5}\text{Nb}_{33,4}\text{Zr}_{7,1}$	1,5										2007 [106]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_8$	1										2007 [106]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{30}\text{Zr}_{10}$	2	875	902		1413	27	0,619	0,394		40	2007 [103]
$\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{15}$	1,5	860	891		1390	31	0,619	0,396		40	2007 [103]
$\text{Ni}_{57}\text{Nb}_{33}\text{Zr}_5\text{Co}_5$	3,5	866	911	1404	1482	45	0,584	0,388		20	2008 [107]
$\text{Ni}_{57}\text{Co}_5(\text{Nb}_{33/38}\text{Zr}_{5/38})_{33}\text{Sn}_5$	2	835	920	1403	1452	85	0,574	0,403		20	2008 [107]
$\text{Ni}_{58}\text{Ta}_{36}\text{Sn}_6$	>2	935	996			61				20	2006 [108]
$[(\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	3	745	795	1232	1348	50	0,553	0,380		40	2006 [109]
$\text{Ni}_{57}\text{Pd}_{25}\text{P}_{18}$	≥ 10										1996, 1998 [110, 132]

Ni ₅₀ Pd ₃₀ P ₂₀	≥ 10	583	673			90			20	1996 [110]
Ni ₅₀ Pd ₃₀ P ₂₀	≥ 10	583	673		1010	90	0,58		20	1998 [132]
Ni ₅₀ Pd ₃₀ P ₂₀	7	599	~682	901	1058	~83	0,57	0,41	40	2006 [111]
Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₇ B ₃	12	605	695			90			40	2007 [112]
Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₇ B ₃	15	605	695	936	1074	90	0,563	0,414	40	2009 [113]
Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₇ B ₃	3,5	605	683	78					40	2007 [112]
Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₆ B ₄	3,5									2007 [112]
Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₈ B ₂	3									2007 [112]
Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₈ Si ₂	15	611	708	939	1124	97	0,544	0,408	40	2010 [114]
Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₈ Si ₂	3,5	610	684	939	1126	74	0,542	0,394	40	2010 [114]
Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₇ Si ₃	2,5	610	673	962	1071	63	0,570	0,400	40	2010 [114]
Ni ₆₀ Pd ₂₀ P ₁₉ Si ₁	2,0	608	673	943	1078	65	0,564	0,399	40	2010 [114]
Ni ₇₀ Pd ₁₀ P ₁₆ B ₄	2,5	620	683	1015	1126	63	0,550	0,391	40	2010 [115]
Ni ₇₀ Pd ₁₀ P ₁₄ B ₆	2	623	678	977	1125	55	0,553	0,388	40	2010 [115]
Ni ₇₀ Pd ₁₀ P ₁₈ B ₂	1,5	619	669	1014	1125	50	0,550	0,384	40	2010 [115]

ANEXO B

Fases do sistema Ni-Nb-Zr consideradas para cálculo dos mapas de λ_{\min} .

Fase	Volume molar (cm ³ /mol)	Sistema cristalino	Fator de empacotamento	Qualidade da ficha do JCPDS
Ni	6,596 ^a	Cúbico	0,74	-
Nb	10,87 ^a	Cúbico	0,68	-
Zr	14,06 ^a	Hexagonal	0,74	-
NiNb	17,11 ^a	Romboédrico	0,72	Alta
NiNb	17,00 ^b	-
NiNb ₃	37,45 ^b	-
Ni ₂ Nb ₁₅	166,93 ^b	-
Ni ₃ Nb	29,78 ^a	Ortorrômbico	0,74	Não-indexada
Ni ₃ Nb	26,97 ^a	Hexagonal	0,82	Questionável
Ni ₃ Nb	30,56 ^b	-
Ni ₄ Nb	36,66 ^a	Hexagonal	0,73	Não-indexada
Ni ₆ Nb ₇	112,24 ^b	-
Ni _{6,5} Nb _{6,5}	110,87	Romboédrico	0,72	Não-indexada
Ni ₈ Nb	62,60 ^a	Tetragonal	0,74	Não-indexada
Ni ₉₄ Nb ₆	698,36 ^b	-
NiZr	19,97 ^a	Ortorrômbico	0,76	Não-indexada
NiZr ₂	33,44 ^a	Tetragonal	0,77	Não-indexada
NiZr ₂	34,77 ^a	Cúbico	0,74	Não-indexada
Ni ₂ Zr	27,97 ^b	-
Ni ₂ Zr ₃	56,81 ^b	Questionável
Ni ₃ Zr	30,49 ^a	Hexagonal	0,82	Indexada
Ni ₅ Zr	44,88 ^a	Cúbico	0,77	Questionável
Ni ₅ Zr ₂	62,72 ^b	-
Ni ₇ Zr ₂	70,48 ^a	Monoclínico	0,78	Indexada
Ni ₇ Zr ₂	67,23 ^a	Cúbico	0,82	Calculada
Ni ₇ Zr ₂	282,68 ^a	Monoclínico	0,19	Questionável
Ni ₁₀ Zr ₇	157,3 ^a	Ortorrômbico	0,77	Alta
Ni ₁₁ Zr ₉	194,29 ^a	Tetragonal	0,76	Calculada
Ni ₂₁ Zr ₈	257,67 ^b	-
Ni ₂₃ Zr ₆	242,38 ^b	-
Ni ₄₂ Zr ₅₈	1066,87 ^a	Cúbico	0,76	Não-indexada
Nb ₅₀ Zr ₅₀	1232,25 ^b	-
Nb _{0,81} Zr _{0,19}	12,39 ^a	Cúbico	0,64	Não-indexada

^a Volume molar calculado pela massa molar dividida pela densidade.^b Volume molar calculado pelos raios atômicos considerando um fator de empacotamento médio de 0,72.