

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

LIGAS METÁLICAS AMORFAS: UM NOVO MÉTODO DE PREDIÇÃO DE
COMPOSIÇÃO COM CAPACIDADE DE FORMAÇÃO DE AMORFOS

Carlos Ociran Silva Nascimento

São Carlos

2014

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

LIGAS METÁLICAS AMORFAS: UM NOVO MÉTODO DE PREDIÇÃO DE
COMPOSIÇÃO COM CAPACIDADE DE FORMAÇÃO DE AMORFOS

Carlos Ociran Silva Nascimento

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. ALBERTO MOREIRA JORGE JÚNIOR
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2014

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

N244Lm

Nascimento, Carlos Ociran Silva.

Ligas metálicas amorfas : um novo método de predição de composição com capacidade de formação de amorfos / Carlos Ociran Silva Nascimento. -- São Carlos : UFSCar, 2015.

100 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Engenharia de materiais. 2. Metais amorfos. 3. Amorfização. 4. Empacotamento de partículas. 5. *Clusters*. 6. Densidade. I. Título.

CDD: 620.11 (20^a)

DEDICATÓRIA

A Elias Ribeiro do Nascimento, meu pai (in memoriam), dedico.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Matemática Profissional pela UNICAMP (2008);
Bacharel em Matemática Pela UFMA (1987).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
CARLOS OCIRAN SILVA NASCIMENTO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 21 DE FEVEREIRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. Tomaz Toshimi Ishikawa
Presidente
PPG-CEM/UFSCar



Dr. Aluísio Alves Cabral Junior
IFMA



Dr. Antonio Ernandes Macêdo Paiva
IFMA



Drª Odila Florêncio
PPG-Física/UFSCar



Dr. Walter José Botta Filho
PPG-CEM/UFSCar

“Grande é quem tem todas as qualidades, mas nenhuma em sua própria opinião.”

(Baltazar Gracián)

AGRADECIMENTOS

A DEUS, pela vida.

À esposa Ana Luci, aos filhos Luciana, Elisiana, Caroline e Márcio; aos netos Celso Ociran, Sophia Maria e Anny Caroline.

À D. Ana, minha mãe e a meus irmãos.

Aos companheiros de trabalho da UEMA e IFMA que muito contribuíram para a realização desse trabalho.

De forma especial ao amigo Prof. Dr. Nivaldo Costa Muniz e sua esposa Élide, pela ajuda inestimável.

A Ivaldo Paula pelo apoio técnico, trabalho, dedicação e atenção.

A José Fernandes, pela amizade, apoio e incentivo.

Ao Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Júnior, pela amizade e orientação segura, correta e honesta.

Ao Prof. Dr. Aluisio Cabral, pela contribuição inestimável.

A todos os demais professores do DINTER-CEM UFSCar/IFMA/IFCE

À UFSCar, ao DEMA e ao PPGCEM, pela infraestrutura e acolhimento.

À CAPES, pela concessão da bolsa durante a estadia em São Carlos.

RESUMO

Esta tese apresenta o desenvolvimento de um novo critério para indicar novas composições de ligas metálicas amorfas. Este novo critério foi baseado no empacotamento denso de esferas combinado com o critério lambda através do número de coordenação. O desenvolvimento matemático é apresentado e um software que engloba e concatena diversos outros critérios foi desenvolvido com o propósito de indicar as melhores ligas metálicas com alta tendência à formação de vidros (*GFA*). Para tal, houve uma análise matemática dos critérios, entre eles: (i) o critério λ_{min} , que usa o parâmetro de mínima instabilidade topológica, usado como indicativo da competição de fases durante a solidificação; (ii) o parâmetro γ , que reflete a *GFA* relativa entre vidros metálicos volumosos (*BMG*) com base nas temperaturas características como a temperatura de transição vítrea - T_g ; temperatura de início de cristalização - T_x e a temperatura liquidus - T_l ; (iii) o parâmetro Z_c , que é a espessura crítica para a formação do vidro volumoso e que corresponde à máxima dimensão com que o fundido pode ser formado sem que haja precipitação de cristais e (iv) o parâmetro R_c , que é a taxa de resfriamento crítico para a formação de vidro a qual decresce inversamente aos valores de Z_c . Através de formalismo matemático para combinar todos os parâmetros, o software pode decidir qual a faixa de composição mais adequada para a produção de uma nova liga. Os resultados são apresentados e comparados com a bibliografia existente, além de terem sido desenvolvidas ligas experimentais para comparação. Estes resultados indicam uma boa concordância com a literatura e com os dados experimentais, uma vez que não se trata de uma teoria geral, mas que pretende atender a alguns casos específicos com razoável convergência e que ainda precisam ser melhor estudados.

Palavras-chave: Engenharia de materiais; Metais amorfos; Amorfização; Empacotamento de partículas; Clusters; Densidade.

AMORPHOUS ALLOYS: A NEW METHOD FOR PREDICTING COMPOSITION CAPABLE OF FORMING AMORPHOUS

ABSTRACT

This thesis presents the development of a new criterion which can indicate new compositions for amorphous metallic alloys. This new criterion was based on dense packing of spheres combined with the lambda criterion through the coordination number. The mathematical development is presented and a software was developed with the purpose of indicating alloys with best glass forming ability (*GFA*). This software includes and concatenates several other criteria. For this purpose, we performed a mathematical analysis of the criteria, which included: (i) (λ_{min}) criterion which uses the minimum topological instability parameter and it is used as an indication of phase competition during the solidification. (ii) the γ parameter, which reflects the relative GFA between bulky metallic glasses (*BMG*) and it is based on characteristic temperatures, such as: the glass transition temperature - T_g , the crystallization onset temperature - T_x and the liquidus temperature - T_l . (iii) the parameter Z_c that is the critical thickness for bulky glass formation, which corresponds to the maximum dimension in which the molten can be formed without any crystals precipitation and (iv) the parameter R_c that is the critical cooling rate for glass formation, which decreases inversely to the Z_c values. Through a mathematical formalism combining all the parameters, the software can decide the most suitable composition range to produce a new alloy. The results are presented and compared with the ones available on the literature. Also, for comparison, new alloys were developed by using the new criterion. These results indicate good agreement with the literature and with the experimental data since it is not a general theory, but intends to meet some specific cases with a reasonable convergence and which still need to be better studied.

Keywords: Engineering materials; Amorphous metals; amorphization; Particle packing; clusters; density

PUBLICAÇÕES

1º ENCONTRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DE SÃO CARLOS Energia, Sustentabilidade e Inovação (ECEM - SanCas 2013) C. O. Silva Nascimento; A. M. Jorge Junior

Predição de Materiais Amorfos Pelo Critério do Empacotamento Denso, Lambda e Gamma Combinados São Carlos - São Paulo - Brasil, 27 e 29 de Novembro de 2013 - Apresentação de Poster. Submissão de artigo completo.

Carlos Ociran Silva Nascimento, A. M. J. J. New Criterion for Prediction of Amorphous Alloy Compositions: A combination of Dense Packing of Spheres and the Lambda Criterion through the Coordination Number. Materials Research [2700 - 14] - submission complete, 2014.

New Criterion for Prediction of Amorphous Alloy Compositions: A Combination of Dense Packing of Spheres and the Lambda Criterion through the Coordination Number C. O. Silva Nascimento and A. M. Jorge Junior Applied Mechanics and Materials Vol. 698 (2015) pp 411 - 418 I' (2015) Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.698.411

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
PUBLICAÇÕES.....	xi
SUMÁRIO.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações iniciais.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	5
2.1 Primeiros princípios	5
2.1.1 Estruturas Amorfas	6
2.1.2 Caos	8
2.1.2.1 Introdução	8
2.1.2.2 Matemática, problemas, ideias e soluções	8
2.1.3 Reticulados	14
2.1.3.1 Conceitos, Densidade e Kissing number	14
2.1.3.2 Reticulados - conceitos fundamentais	14
2.1.3.3 Empacotamento esférico reticulado, densidade	17
2.2 Critérios	24
2.2.1 Histórico	24
2.2.1.1 Critérios para a determinação da GFA - glass forming ability.....	30
2.2.1.2 O critério lambda	34
3 METODOLOGIA.....	39
4 RESULTADO E DISCUSSÕES	41
4.1 Introdução	41
4.2 Número de coordenação para duas dimensões	41
4.3 Relação de raios pela geometria plana	43

4.4	Número de coordenação para três dimensões	44
4.5	Relação de λ_n com R_c e Z_c	51
4.6	Resultados comparativos com a literatura	61
5	CONCLUSÃO	73
5.1	Equações principais e leitura do gráfico - síntese	73
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	78
6	APÊNDICE - A	81
6.1	O critério Gama-m	81
7	APÊNDICE - B	85
7.1	Representação de composição quaternária em espaço 3D	85
8	APÊNDICE - C	89
8.1	Abordagem Termodinâmica	89
8.2	Abordagem Cinética	90
8.3	Abordagem Empírico - Estrutural	91
8.4	Critério de instabilidade topológica lambda	95
	REFERÊNCIAS	97

ÍNDICE DE TABELAS

1	Relação de raios e sistemas extraídos de Egami [1]	47
2	Tabela com dados de temperaturas e cálculos dos critérios Gama e Gama-m adaptada de [2]	53
3	Elementos químicos das relações de raios frequentes	59
4	Composições da bibliografia vs software	63

ÍNDICE DE FIGURAS

1	Reticulado no plano gerado pela base canônica do R^2	15
2	Reticulado hexagonal no plano gerado por $\left\{ (1, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \right\}$	16
3	Reticulado no espaço gerado pela base canônica do R^3	16
4	Reticulado no espaço gerado pela base $\left\{ (1, 0, 0); (0, 1, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right) \right\}$ R^3	17
5	Empacotamento hexagonal de discos	18
6	Doze esferas unitárias com centro nos vértices de um icosaedro tangenciando uma esfera cenral. Fig. cedida por C. Torezzan. [3]	20
7	Esfera em dimensão 1	21
8	Esfera em dimensão 2	22
9	Doze chapéus esféricos sobre centros nos vértices de um icosaedro regular	23
10	Comparação entre a região de formação de vidro em volume e a região determinada pelo critério lambda do sistema $Zr - Al - Ni$	37
11	Relação de raios em função do número de coordenação	40
12	Ângulo de contato de uma esfera no plano. $\theta = 45$	42
13	Relação de raios	43
14	Relação entre Gama, Lambda-n e R_c	58
15	Sistema $Zr - Cu - Al$	60
16	Tela de abertura do software	65
17	“Grid” de saída de dados	65
18	Seleção dos elementos químicos	66
19	Limites de porcentagens dos elementos químicos	66
20	Faixas de lambda	67
21	“Grid” com dados processados	67
22	Representação gráfica 1	68
23	Representação gráfica 2	68

24	Diagrama ternário comparando a faixa de composição apresentada pelo novo critério (em branco), a ligas testadas (preto e vermelho), a literatura (verde), e o critério da instabilidade topológica combinado com o critério eletrônico ($\lambda + \Delta h^2$) [4, 5, 6], além de linhas de composições eutéticas.	70
25	Comparação dos resultados obtidos pelo novo critério em termos de $Z_c(mm)$ e o correspondente valor de λ_n calculado também pelo novo critério.	70
26	Correlação entre o Z_c experimental [7] e o calculado pelo novo critério..	71
27	Gráfico síntese	75
28	Valores de lambda no plano	75
29	Relação entre cluster, composição e lambda	76
30	Curvas R_c e Z_c	76
31	Superfície “liquidus”	77
32	Superfície “liquidus”	77
33	Relação entre T_x , T_l e T_g	82
34	Representação 4D - 2D	87
35	Representação 4D - 3D	88

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

b - Fator de forma

C.Q.D. - Como Queríamos Demonstrar

ΔT_x - Região de líquido superresfriado

ΔT_r - Superresfriamento reduzido

ΔG - Energia livre de Gibbs

ΔH - Variação de entalpia

ΔS - Variação de entropia

ΔH_m - Entalpia de mistura

ΔS_m - Entropia de mistura do líquido

ΔH^{amf} - Entalpia de formação da fase amorfa

ΔH^{int} - Entalpia de formação dos componentes intermetálicos

ΔH^{liq} - Entalpia de formação da fase líquida

E_R - Eletronegatividade do soluto

E_{r_i} - Eletronegatividade do solvente

f_{ed} - Fator de empacotamento denso

f - Fração de sítios de núcleos na interface de crescimento

γ - Critério gama

γ_m - Critério gama-m

xx

GFA - (Glass Forming Ability) - capacidade de formação vítrea

I - Taxa de nucleação homogênea

λ - Critério lambda

λ_n - Critério lambda para multicomponentes

Λ - Reticulado

η - Viscosidade

N_0 - Número de Avogadro

R_c - Taxa crítica de resfriamento

R - Constante universal dos gases

T_g - Temperatura de transição vítrea

T_m - Temperatura de fusão

T_x - Temperatura de cristalização

T_l - Temperatura liquidus

TFA - Tendência à formação amorfa

TFV - Tendência à formação de vidros

τ - kissing number

T_R - Temperatura reduzida

U - Velocidade de crescimento

VMV - Vidros metálicos volumosos

V_a - Volume atômico

Z_c - Espessura crítica para a formação vítrea

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Além da vontade pessoal de conhecer a área da Engenharia de Materiais, motivada pela curiosidade científica e reforçada pelos relatos efusivos dos amigos Doutores Gedeon Reis e Antonio Ernandes Macêdo Paiva, o incentivo da família e o desejo de meu pai, quando ainda em vida, chamava-me Dr. Carlos, sem que eu o fosse, foram fundamentais para a nova empreitada. Entretanto, as dificuldades iniciais encontradas nas primeiras leituras fizeram arrefecer os ânimos. Não fosse a excelente qualidade profissional da equipe que implantou e vem conduzindo esse projeto (DINTER: UFSCar/IFMA/IFCE) e o alto nível das aulas, muito provavelmente esse relato não estivesse sendo feito.

Com formação em Matemática e com pendor para a Filosofia e Letras, vontades remanescentes que afloram vez por outra, a mudança para a Engenharia de Materiais, embora parecesse suave e natural, não o foi. Contudo, o ambiente de trabalho, o universo de novas informações que eram mostradas a cada aula, a competência dos professores e o fascínio pela ciência, fizeram-me seguir em frente, principalmente no período de estudos em São Carlos. As boas condições de trabalho, a cidade e a Universidade, na qual se respira ciência, foram determinantes.

O desafio de estudar materiais amorfos fora circunstancial, uma vez que os estudos estavam sendo desenvolvidos em outra direção. Desafio proposto pelo orientador, desafio aceito, dificuldades postas. O caminho inicialmente tomado foi a simulação computacional que leva rapidamente à Física do Estado Sólido, Física Estatística, Dinâmica Molecular, enfim. Áreas extremamente técnicas e de difícil acesso, requerendo, portanto, um sólido conhecimento anterior que desse suporte ao desenvolvimento da tese.

As hipóteses inicialmente colocadas, tiveram como alternativas as teorias das

tesselações de Voronoi¹ e as triangulações de Delaunay,² que por sua vez conduziram à teoria do Reconhecimento de Padrões e às Transformadas de Hartley,³ entre outras. O retorno dos estudos, ainda que me enriquecesse consideravelmente de informação, não atingiu o objetivo traçado. Uma dificuldade ou outra impostas impediam-me desenvolver algo novo que pudesse contribuir de forma relevante na busca de encontrar novos materiais amorfos, ou que pudesse aperfeiçoar métodos e critérios já estabelecidos.

Foi lendo os trabalhos indicados pelo meu orientador, com a visão e a sabedoria de quem já trilhou esses caminhos, que uma luz surgiu. Foi possível associar o empacotamento denso de esferas, a formação de clusters, os critérios lambda-n e gama. Essas informações indicaram que o empacotamento denso de esferas converge para onde a ocorrência de clusters na forma icosaedral, entre outras relativamente tão densas quanto esta, são mais prováveis, sem deixar de contemplar outros arranjos possíveis, inclusive não regulares, uma vez que a natureza e seus caprichos teimam em não obedecer à risca os modelos produzidos pelo homem. Notadamente em se tratando de simulação.

Ligas metálicas amorfas são materiais com configuração estrutural cuja formação da estrutura cristalina regular é inexistente e cujo processo de nucleação e crescimento pode ser suplantado.

Desde a descoberta da formação da estrutura amorfa em ligas metálicas por resfriamento rápido do metal líquido, a pesquisa nessa direção foi intensificada e muito contribuiu para o entendimento de metais vítreos e amorfos. As propriedades dos materiais amorfos impuseram substancial mudança na compreensão dos sólidos cristalinos baseada, principalmente, na sua periodicidade. Conceitos teóricos foram reformulados e acrescidos para melhor e mais claramente explicar o movimento translacional e periódico para lidar com a dinâmica da rede e a estrutura eletrônica cristalina.

A capacidade que ligas metálicas apresentam em atingir o estado amorfo depende fundamentalmente do tipo de ligação química, da forma como os átomos se arranjam no espaço, do tamanho desses átomos, da taxa de resfriamento e da densidade da fase líquida. Inicialmente, a obtenção dos primeiros amorfos foi baseada em regras empíricas com relação à taxa de resfriamento, escolha

¹ Matemático nascido no Império Russo, Ucrânia, (Poltava, 28/04/1868 - Poltava, 20/11/1908).

² Matemático Russo, (São Petersburgo, 15/03/1890 - Moscou, 17/07/1980).

³ Engenheiro Elétrico Americano, (Spruce, Nevada, 30/11/1888 - New Jersey, 01/05/1970).

dos elementos que, em princípio, teriam tendência à formação de ligas amorfas, pureza e raios atômicos, composição, coesão, etc. A capacidade de formação de uma liga amorfa está também relacionada ao retardamento da cristalização. Essas regras não tem alcance geral, uma vez que a obtenção de novas ligas amorfas em volume foi conseguida mesmo não obedecendo às regras estabelecidas. Apesar dos grandes avanços nos mais de cinquenta anos de pesquisas na área de ligas amorfas, a sua formulação não é simples. A tendência à formação de vidro (*TFV*) de uma liga (em inglês, denotada por (GFA) - *glass forming ability*), depende tanto da escolha adequada dos elementos químicos como também das proporções corretas destes e, na verdade, muitas vezes apenas faixas estreitas de composições químicas permitem a formação de tais ligas.

Após a utilização dos primeiros critérios empíricos, vários outros métodos ou critérios que tentam prever ou avaliar a tendência à formação de vidro em ligas metálicas foram criados, estudados e analisados. Os principais critérios que avaliam a *TFV* são baseados em dados térmicos e relacionam diferentes temperaturas características das transformações que ocorrem no material durante aquecimento controlado, como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_x), a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura liquidus (T_l). Estes critérios, baseados em temperaturas características, apresentam uma boa correlação com as taxas de resfriamento mínimas necessárias à obtenção de vidro, mas estes não conseguem fornecer composições químicas propensas à formação de vidros metálicos.

No tocante à composição química, inúmeros métodos vêm sendo propostas, inclusive em nosso Grupo de Materiais Amorfos da UFSCar. Estes métodos envolvem critérios cinéticos, termodinâmicos e estruturais, cálculos de diagramas de fases e de simulação da dinâmica molecular. Mas, mais uma vez, o problema de precisão é extremamente importante e, além disso, muitas vezes ficam limitados a um único sistema ou ainda ao uso de elementos químicos que podem ser considerados metalóides ou somente a metais.

Assim, neste amplo e vasto contexto, o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver um critério relativamente simples e que se pode considerar com boa precisão e, dentro dos sistemas estudados, com boa abrangência.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Primeiros princípios

Ligas metálicas amorfas são materiais com configuração e estrutural semelhante à do líquido congelado, ou seja, não ocorre a formação da estrutura cristalina regular, cujo processo de nucleação e crescimento pode ser suplantado. Desde a descoberta de Klement, Willen e Duwez [8] da formação da estrutura amorfa em ligas metálicas por resfriamento rápido do metal líquido ($10^6 K/s$), a pesquisa nessa direção foi intensificada e muito contribuiu para o entendimento da matéria não cristalina como um todo. As propriedades então recentes dos materiais amorfos impuseram substancial mudança na compreensão dos sólidos cristalinos, baseada, principalmente na sua periodicidade. Conceitos teóricos foram reformulados e acrescidos para melhor e mais claramente explicar o movimento translacional e periódico para lidar com a dinâmica da rede e a estrutura eletrônica cristalina. Veja de forma mais precisa em [9].

Os materiais amorfos possuem excelentes propriedades em decorrência da forma que sua estrutura é organizada. Melhor seria dizer, desorganizada. Não apresentam discordâncias ou grãos e por isso os mecanismos de deformação plástica são distintos dos mecanismos de deformação por movimento e interação de linhas de discordâncias. Por atingirem elevado nível de tensão, a deformação ocorre por bandas de cisalhamento, fazendo com que os reduzidos planos escorreguem.

As propriedades superiores das ligas amorfas, como por exemplo a alta resiliência, elevada resistência mecânica, elevada resistência à corrosão, elevada dureza, em geral boa condutividade térmica, conformabilidade, propriedades magnéticas [10], intensificaram o estudo em grandes centros de pesquisa na busca de aplicações diversas, movimentando uma grande variedade de áreas do conhecimento. Só para citar algumas aplicações, temos sensores de segurança, que

exploram as propriedades de magneto mole, construção de núcleos de transformadores por apresentarem histerese com baixa perda; aplicações em áreas diversas como joalheria, devido permitirem excelente acabamento superficial, enfim... à proporção em que as pesquisas avançam, as aplicações se multiplicam. Entretanto, apesar da euforia inicial, por longas três décadas a produção de ligas amorfas ficou restrita a fitas, arames, e pós com espessuras e grãos reduzidos na ordem de 25 a 30 μm , dependendo da técnica de obtenção. Essa dificuldade é devida a altas taxas de resfriamento da ordem superior a $10^4 K/s$. Na década de 90, a taxa de resfriamento caiu substancialmente (10K/s) ou menor, o que possibilitou a produção em maior volume e espessura. A façanha coube a Turnbull e colaboradores, em 1982. Obtiveram liga amorfa em volume de $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ com taxa inferior a $10K/s$ e espessura da ordem de nanômetro, mas que pode chegar a centímetros [11]. A partir dessa descoberta muitos problemas foram superados. Contudo, há ainda um longo caminho pela frente.

2.1.1 Estruturas Amorfas

Conceitualmente são estruturas formadas por arranjos atômicos aleatórios e sem simetria aparente, ou seja, sem ordenação de médio e longo alcances. Por definição, um material é amorfo quando, após ter sido resfriado a uma taxa suficientemente elevada, atinge uma viscosidade de 10^{12} a 10^{13} poises ¹. A unidade análoga no Sistema Internacional de Unidades é o Pascal segundo ($1Pa.s = 1Kgm^{-1}.s^{-1} = 10P$) na temperatura de transição vítrea. Com isto, a mobilidade das unidades estruturais fica cada vez mais limitada com a continuidade do resfriamento. À temperatura ambiente, pode-se dizer que o material vítreo tem estrutura de líquido super-resfriado e propriedades de materiais sólidos, tais como dureza, condutividade elétrica, etc.

A diferença do processo de formação da estrutura cristalina e da estrutura amorfa pode ser melhor entendida a partir da variação de volume durante o resfriamento do material líquido. Quando o material cristaliza-se a uma determinada temperatura (temperatura de fusão - T_m), ocorre uma rápida variação de volume como consequência da reorganização dos átomos. Por outro lado, quando a variação é contínua durante o resfriamento, esse processo é chamado de vitrificação. Na

¹É uma unidade de viscosidade dinâmica no sistema CGS de unidades. Seu nome é em homenagem a Jean-Louis-Marie Poiseuille. $1P = 1g.cm^{-1}.s^{-1}$

vitrificação, a organização dos átomos não ocorre totalmente. A temperatura de vitrificação é inferior à temperatura de cristalização.

A capacidade que ligas metálicas apresentam em atingir o estado amorfo, depende fundamentalmente do tipo de ligação química, da forma como os átomos se arranjam no espaço, do tamanho desses átomos, da taxa de resfriamento e da densidade da fase líquida. Inicialmente, a obtenção dos primeiros amorfos se deu baseado em regras empíricas com relação à taxa de resfriamento, escolha dos elementos que, em princípio, teriam tendência à formação de ligas amorfas, pureza e raios atômicos, composição, coesão, etc. A capacidade de formação de uma liga amorfa está também relacionada ao retardamento da cristalização, a qual ocorre mais facilmente em composições com eutético profundo.

O princípio da confusão baseia-se na utilização de um maior número de elementos com grande variação de tamanho, o que viria inviabilizar a formação da estrutura cristalina durante o resfriamento, aumentando a chance da formação de vidro. Inoue [5] propôs três regras empíricas para a formação de ligas amorfas, com exceção das ligas à base de Pd.

1. Sistemas multicomponentes com número de elementos maiores ou iguais a três;
2. Significativa diferença de raios atômicos entre os três principais elementos da liga acima de 12%;
3. Entalpia de mistura negativa entre os principais elementos.

Inoue afirmava que amorfos com alta tendência à formação vítrea obedecem a essas regras em decorrência do surgimento de uma nova estrutura caracterizada pelo empacotamento altamente denso.

Essas regras não tem alcance geral, uma vez que a obtenção de novas ligas amorfas em volume foram conseguidas mesmo não obedecendo as regras estabelecidas. Esse trabalho baseia-se fortemente na influência do empacotamento denso como fator impactante na formação de ligas amorfas com tendência à formação vítrea. Entretanto, não ignora outros fatores de igual ou maior importância. A escolha se deu pelo viés matemático do problema de empacotamento denso que, acredito, pode muito contribuir para o aprimoramento da pesquisa de ligas metálicas com forte tendência à formação de vidro.

2.1.2 Caos

2.1.2.1 Introdução

Os materiais amorfos são também caracterizados pela ausência de cadeias de átomos de longo alcance, propriedade presente nos materiais cristalinos. A desordem como são arranjados os átomos e a forma como interagem com os primeiros e segundos vizinhos é que determinam muitas de suas propriedades. Compreender como esse processo ocorre, a sua dinâmica e interação, a aparente desordem são fundamentais para desvendar os “segredos” desses materiais. Para tanto, nesta seção um tanto quanto incomum a trabalhos de Ciência e Engenharia de Materiais, faremos uma abordagem transitando pela evolução da matemática e suas ferramentas de como problemas desse porte são atacados e resolvidos, as suas dificuldades inerentes, as técnicas empregadas e desenvolvidas. Vale ressaltar que a Matemática, a Física, a Química e as Engenharias andam de mãos dadas, numa simbiose virtuosa acrescentando e desenvolvendo-se mutuamente.

2.1.2.2 Matemática, problemas, ideias e soluções

As ferramentas que o homem possui para desvendar os mistérios da natureza são poucas, insuficientes e imprecisas. Curiosamente surge dessas limitações a principal motivação para criar, aperfeiçoar e perscrutar desde o vasto universo ao ínfimo espaço entre os átomos. Numa análise mais profunda, observando mais amiúde a nossa fragilidade e importância, sentimo-nos como passageiros de uma nave em que não conhecemos o condutor, tampouco o destino, ainda que o ambiente interno seja bastante familiar. As respostas são poucas em comparação ao grande número de perguntas. Entretanto, o gênio humano dotado do grande combustível que é a curiosidade, desenvolveu ferramentas que em determinado nível e para um número limitado de pessoas, traz respostas razoavelmente satisfatórias. Todo o mais permanece no limbo da ignorância utilizando-se indiretamente do grande esforço intelectual de alguns poucos obstinados - os cientistas. A Matemática, a Física, a Química, entre outras áreas ditas de base, dão muitas respostas às perguntas formuladas. No excelente livro de Ian Stewart, [12] (Será que Deus joga dados?), o autor discorre sobre

as ideias matemáticas como segue:

... uma ideia matemática deve viver sua própria vida, existindo como que num limbo, sendo desdobrada e discutida em si mesma, como um objeto puramente matemático, até que seus segredos íntimos sejam desvendados e sua significância física seja percebida. Talvez a matemática seja eficaz porque representa a linguagem subjacente do cérebro humano. Talvez os únicos padrões que conseguimos perceber sejam matemáticos porque a matemática é o instrumento da nossa percepção. Talvez a matemática seja eficaz em organizar a existência física por ser inspirada por ela. Quem sabe, seu êxito não passe de uma ilusão cósmica ou talvez não existam padrões reais, somente aqueles em que nossas frágeis mentes inspiram. A realidade pragmática é o mais efetivo e confiável método que conhecemos para o que vemos à nossa volta.

O objetivo desse trabalho não é mostrar a eficácia ou os limites do alcance da matemática, mas não podemos ignorar essa questão, dado que os problemas da Engenharia e Ciência dos Materiais têm como parâmetros e hipóteses embutidos, questões, situações e problemas da Matemática e da Física. Todos de difícil trato, inclusive problemas em aberto. Por essas razões, discorreremos sobre a evolução dessas questões, seus avanços e dificuldades encontradas ao longo dos anos, bem como as soluções encontradas, por vezes, de forma absurdamente simples e geniais e por outras, complexas e compreendidas por poucos. O Século XVIII foi marcado pela tentativa de domínio sobre os mares. Mentres grandiosas como as de Euler² voltaram suas atenções para os fluidos. Por volta de 1775, Euler tinha formado um sistema de equações diferenciais parciais para descrever o movimento de um fluido sem viscosidade. Joseph Fourier³ desenvolveu uma equação para descrever o fluxo do calor e acabou por criar um poderoso método largamente usado até hoje, conhecido como Análise de Fourier. A ideia

²Leonhard Paul Euler (Basileia, 15 de abril de 1707 São Petersburgo, 18 de setembro de 1783) foi um grande matemático e físico suíço de língua alemã que passou a maior parte de sua vida na Rússia e na Alemanha.

³Jean-Baptiste Joseph Fourier (Auxerre, 21 de março de 1768 Paris, 16 de maio de 1830) foi um matemático e físico francês, celebrado por iniciar a investigação sobre a decomposição de funções periódicas em séries trigonométricas convergentes chamadas séries de Fourier e a sua aplicação aos problemas da condução do calor. A Transformada de Fourier foi designada em sua homenagem.

central consiste em representar qualquer curva em forma de onda como uma superposição de senoides.

Deformação de materiais sob tração conduziu às equações da elasticidade, fundamentais para a Engenharia. Análises mais profundas da gravitação levaram às equações de Pierre Simon de Laplace⁴ e Siméon Denis Poisson⁵. Essas mesmas equações aparecem na Hidrodinâmica e na Eletrostática e levaram ao desenvolvimento da teoria do potencial que permitiu enfrentar problemas da atração gravitacional devida a um elipsóide, fundamental em Astronomia, uma vez que a maior parte dos planetas não são esféricos, mas achatados nos polos.

O início do Século XIX foi marcado pelo forjamento das grandes teorias da Física Matemática clássica. Podemos destacar as equações de Navier-Stokes⁶ para o fluxo de um fluido viscoso e as equações de James Clerk Maxwell⁷ para o Eletromagnetismo, que por sua vez permitiram descobrir as ondas de rádio. As equações diferenciais eram os tijolos com os quais a natureza devia ser moldada, porém formular equações é uma coisa, resolvê-las é muito diferente. Euler, com toda sua capacidade, certa vez afirmou:

se não nos é permitido penetrar num conhecimento completo a respeito dos movimentos dos fluidos, não é a mecânica ou a insuficiência dos princípios conhecidos que devemos atribuir a causa. É a própria análise que nos abandona aqui.

O problema era de ordem conceitual. O determinismo matemático das equações de movimento levava à criação de modelos determinísticos. Como o mundo não é determinístico, essas equações deixaram brechas. Questões como a do movimento de três corpos ficaram marcadas pela impenetrabilidade. Esse problema

⁴Pierre Simon, Marquês de Laplace (Beaumont-en-Auge, 23 de março de 1749 Paris, 5 de março de 1827) foi um matemático, astrônomo e físico francês que organizou a astronomia matemática, resumindo e ampliando o trabalho de seus predecessores nos cinco volumes do seu *Mécanique Céleste* (1799-1825)

⁵Siméon Denis Poisson (Pithiviers, 21 de Junho de 1781 Paris, 25 de Abril de 1842) Foi Engenheiro e Matemático francês, descobriu a forma limitada da distribuição binomial que posteriormente recebeu o seu nome - Distribuição de Poisson. O seu nome está associado a uma extensa área de ideias, entre as quais, mecânica, electricidade, elasticidade, e estudos matemáticos.

⁶Claude Louis Marie Henri Navier (Dijon, 10 de fevereiro de 1785 Paris, 21 de agosto de 1836) foi engenheiro, matemático e físico francês e George Gabriel Stokes (Skreen, Condado de Sligo, 13 de Agosto de 1819 Cambridge, 1 de Fevereiro de 1903) foi um matemático e físico irlandês que se distinguiu pelas suas contribuições na dinâmica de fluidos, na óptica e física matemática.

⁷James Clerk Maxwell (Edimburgo, 13 de Junho de 1831 Cambridge, 5 de Novembro de 1879) foi um físico e matemático britânico. É mais conhecido por ter dado forma final à teoria moderna do eletromagnetismo, que une a eletricidade, o magnetismo e a óptica.

por si só marcava a ruína do determinismo de Laplace.

Eis que surge Lagrange⁸. Em 1750, a partir das ideias de Euler, Lagrange reformulou a dinâmica com suas grandes ideias. A primeira, o princípio da conservação da energia, o qual corresponde a: em sistemas conservativos, a energia mecânica, que corresponde a soma das energias potencial (posição) e cinética (movimento) é constante. A segunda ideia foi introduzir coordenadas generalizadas derivando as equações do movimento numa forma que não depende do sistema de coordenadas escolhido, evitando assim as maçantes (e difíceis) transformações de coordenadas.

Por sua vez, o grande matemático irlandês Willian Rowan Hamilton⁹ reformulou a dinâmica mais uma vez, tornando-a geral. Seu sistema associa um conjunto de coordenadas de posição ao modelo de Lagrange com um conjunto de coordenadas de momento. Com isso, define a energia total em termos dessas posições e momentos, a chamada Hamiltoniana. Ainda sobre o livro de Ian Stewart, o autor com clareza sem igual, consegue nos mostrar de alguma forma os limites e a complexidade da natureza. Afinal, o mundo não é rígido e determinístico. As geometrias reais não podem ser satisfatoriamente descritas por retas, triângulos e cubos. Enfim, formas regulares rigidamente definidas.

Os matemáticos tinham finalmente conseguido captar pelo menos alguma ordem no universo e as razões que a comandavam, mas ainda viviam num mundo desordenado. Acreditavam, com alguma justificação, que grande parte da desordem obedece às mesmas leis fundamentais; sua incapacidade de aplicar tais leis para todo e qualquer efeito era uma mera questão de complexidade. O movimento de duas massas pontuais sob ação de forças mútuas podia ser calculado com precisão. O de três forças já era difícil demais para permitir uma solução completa, embora em casos específicos, métodos aproximados pudessem ser de alguma valia. O movimento de longo prazo de cerca de cinquenta grandes corpos do sistema solar não podia ser

⁸Joseph Louis Lagrange (Turim, 25 de janeiro de 1736 Paris, 10 de abril de 1813) foi um matemático italiano. O pai de Lagrange havia sido tesoureiro de guerra da Sardenha, tendo se casado com Marie-Thérèse Gros, filha de um rico físico. Foi o único de dez irmãos que sobreviveu à infância. Napoleão Bonaparte fez dele senador, conde do império e grande oficial da Legião de Honra.

⁹William Rowan Hamilton (Dublin, 4 de agosto de 1805 Dublin, 2 de setembro de 1865) foi um matemático, físico e astrônomo irlandês.

inteiramente apreendido, mas qualquer característica específica podia ser razoavelmente bem compreendida por meio de um considerável esforço computacional. Ocorre que um miligrama de gás contém cerca de cem trilhões de partículas. Só para escrever as equações de movimento correspondentes, seria preciso um papel de tamanho comparável ao da área compreendido pela órbita da lua. Pensar seriamente em resolvê-las é ridículo.

Isso tudo é desanimador, mas a mente humana é versátil e quando um problema não pode ser resolvido pela força bruta computacional, alguma nova ideia surge. Diante de um grande problema, resta-nos buscar soluções alternativas, fracioná-lo e tentar resolver as partes para depois fazer uma composição das soluções. Ocorre que solucionar algumas partes é tão difícil quanto o todo. O autor supra citado ameniza a situação com o comentário seguinte:

A ciência, porém, não iria se desesperar só porque era impossível descrever os movimentos individuais de toda e qualquer partícula. Ainda que minúcias da complexidade de grande número de partículas fossem inimagináveis, era possível avançar tendo em mira metas mais realistas. Os experimentos sugerem que, a despeito da complexidade, os gases se comportam de uma maneira bastante regular. Se é impossível reconhecer em detalhes o comportamento de grandes sistemas, não poderíamos descobrir regularidades no comportamento médio? A resposta é "sim!" e a matemática necessária para isso é a Teoria da Probabilidade e sua prima aplicada, a Estatística.

O fim do Século XIX coloca em contraponto os dois paradigmas: As equações diferenciais, que em princípio seriam capazes de determinar toda equação do universo, mas diante da imensa dificuldade de resolvê-las, só eram aplicadas a problemas muito bem formulados e relativamente simples, o que ainda hoje constatamos, mesmo diante de avançadas técnicas e o poder da computação. O segundo ramo ainda imberbe e em pleno desenvolvimento era a Análise Estatística de quantidades médias, que descrevem configurações gerais do movimento de sistemas de alta complexidade. A sua aplicação ainda é vista com certa desconfiança, principalmente pelos puristas que esquecem que modelos criados,

por mais cuidadosos que sejam, tem suas imprecisões, às vezes cumulativas, comprometendo conclusões outrora tidas e ditas como precisas e definitivas. O ideal desejável seria uma aproximação entre as duas vertentes. Assim sendo, as leis estatísticas estavam longe de serem calculadas como consequência das leis da dinâmica, uma vez que se comportavam como uma camada sobreposta aos modelos matemáticos aplicados à física, fundamentados na intuição.

A ciência evolui de forma inesperada, às vezes se arrasta de forma lenta durante extensos períodos, e por vezes, em grandes saltos, principalmente quando os problemas são vistos sem os vícios de pensamento sobre eles. Desafios imensos teimam em barrar grandes avanços. Notadamente se pode perceber que a dedução rigorosa do comportamento da matéria agregada, fundamentada nas leis da dinâmica, continua sendo tarefa para hercúleos físicos matemáticos. É recente ainda a aproximação de uma prova de que um sistema adequadamente definido, os gases existem. Cristais, líquidos e sólidos amorfos, este último nosso objeto de pesquisa, continuam claramente inatingíveis na sua plenitude.

No decorrer do Século XX, a Estatística e sua metodologia conquistaram um patamar de credibilidade colocando-se em pé de igualdade com a modelagem determinística. Derivada do grego *stochastikos*, que significa etimologicamente hábil na mira, uma nova palavra fora cunhada para refletir a descoberta de que o acaso tem suas leis: estocástica. A nova matemática desses processos ou seja, sequência de eventos determinados pela influência do acaso, teve grande avanço em paralelo com a matemática dos processos determinísticos. Uma conclusão irônica que podemos chegar é que a ordem já não era sinônimo de lei imutável, tampouco a desordem sinônimo de ausência de lei. Segundo Caetano Rodrigues Miranda[13] existe uma grande diversidade de arranjos e estruturas cristalinas possíveis. Sendo que, para uma mesma espécie química, diferenças entre estruturas cristalinas podem levar a propriedades físicas e químicas completamente diferentes. Apesar dessa diversidade, a regularidade das posições atômicas leva a uma ordem de longo alcance, permitindo usar o teorema de Bloch (1905-1983)¹⁰, responsável pelo grande avanço da teoria cristalina em

¹⁰Félix Bloch, físico suíço, laureado com o Prêmio Nobel de Física de 1953, é autor de um teorema que descreve o movimento dos elétrons em um sólido baseando-se nas seguintes hipóteses: 1 - Os átomos do cristal formam uma estrutura periódica que ocupam as posições de uma Rede de Bravais denotada por um vetor r ;

2 - Devido ao ordenamento dos átomos, o potencial do cristal é uma função periódica, ou seja $U(r + R) = U(R)$ para todo vetor de translação R da rede;

3 - Os elétrons são independentes, não interagem entre si e cada um satisfaz a *Equação de*

determinar as propriedades físicas dos cristais. Entre os extremos absolutos de ordem e desordem estrutural, é possível observar elementos de ordem na desordem, como é o caso dos líquidos e amorfos que, apesar de não possuírem ordem em longo e médio alcance, caracterizam-se por uma ordem estrutural local.

Foi somente no início do Séc. XX que o estudo sistemático dos materiais teve início sob o ponto de vista atomístico. Isto se deveu aos estudos de difração de raios-X em cristais, o que levaria a compreensão da estrutura atômica e, conseqüentemente à predição e determinação de propriedades específicas dos materiais. Tudo isso acarreta à ciência dos materiais um caráter muito mais experimental que teórico, fazendo com que a teoria esteja em relativo atraso em relação aos experimentos, exercendo um papel mais no sentido de explicar do que prever fenômenos. Posto isso, no capítulo seguinte, vamos abordar nosso problema comentando sobre a sua raiz e as ferramentas que possivelmente possam resolvê-lo.

2.1.3 Reticulados

2.1.3.1 Conceitos, Densidade e Kissing number

Nos itens subsequentes, trataremos de forma sucinta da teoria dos reticulados fornecendo alguns exemplos. Essas informações iniciais permitirão tratar da análise da densidade de empacotamentos esféricos reticulados, o que nos levará a conhecer as dificuldades de lidar com empacotamentos mais densos, assim como o problema do *kissing number*, semelhante ao do empacotamento esférico. Alguns conceitos da álgebra linear serão introduzidos.

2.1.3.2 Reticulados - conceitos fundamentais

O estudo de reticulados e sua conexão com problemas de empacotamento esférico, tem aplicações em diversas áreas do conhecimento, particularmente a Matemática, a Ciência e Engenharia de Materiais e a Computação. Esta última

Schrodinger para o potencial periódico.

no desenvolvimento de criptossistemas pós-quântico.¹¹ Focaremos nossa atenção ao problema do empacotamento esférico que consiste em arranjar esferas de mesmo raio de modo que:

- 1 - Duas esferas quaisquer deste arranjo apenas se toquem em um ponto da superfície, ou não possuam intersecção;
- 2 - Este arranjo de esfera ocupe o maior espaço possível. O reticulado esférico é caracterizado quando os centros das esferas estão sobre pontos do reticulado. A partir dessa condição, passa-se a ter uma estrutura algébrica (um conjunto associado a uma ou mais operações sobre o conjunto que satisfazem certos axiomas) permitindo que o problema seja tratado matematicamente.

Definição .1 Seja $\beta = \{u_1, \dots, u_m\}$ um conjunto linearmente independente de vetores do R^n . Chamamos de reticulado ao seguinte conjunto:

$$\Lambda = \{a_1u_1 + \dots + a_mu_m; a_i, i \leq i \leq m\}, \quad \text{onde } \beta \text{ é chamada base do reticulado.}$$

Pela definição acima, nota-se que o reticulado é um conjunto discreto no subespaço de dimensão m gerado por β . Podemos dizer também que Λ é um reticulado de dimensão m contido em R^n . As figuras (1) e (3) correspondem a imagens de reticulados gerados pelas bases canônicas dos espaços (R^2) e (R^3) , respectivamente.

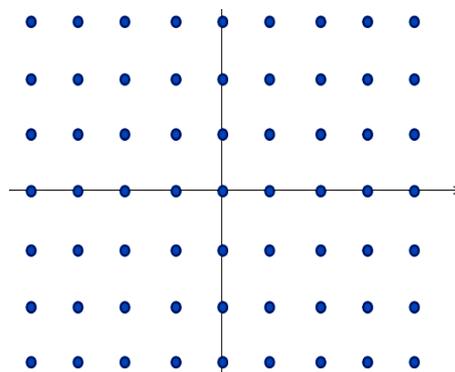


Figura 1: Reticulado no plano gerado pela base canônica do R^2

¹¹Criptografia baseada nas propriedades da Mecânica Quântica e na estrutura de reticulados no sentido de criar sistemas de proteção de dados.

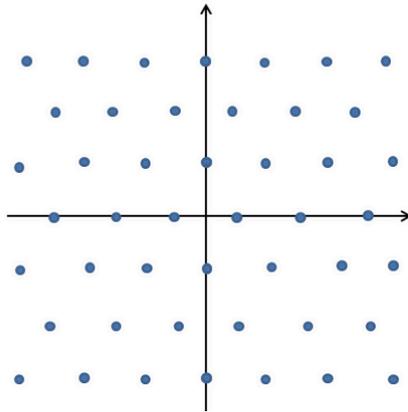


Figura 2: Reticulado hexagonal no plano gerado por $\left\{ (1, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \right\}$

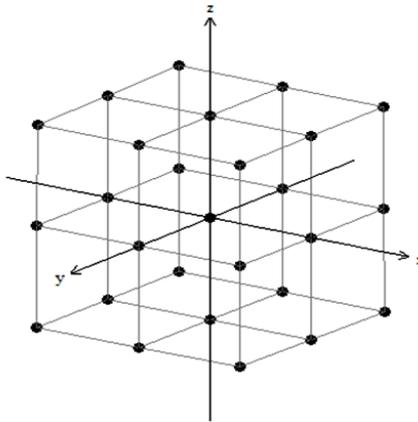


Figura 3: Reticulado no espaço gerado pela base canônica do R^3 .

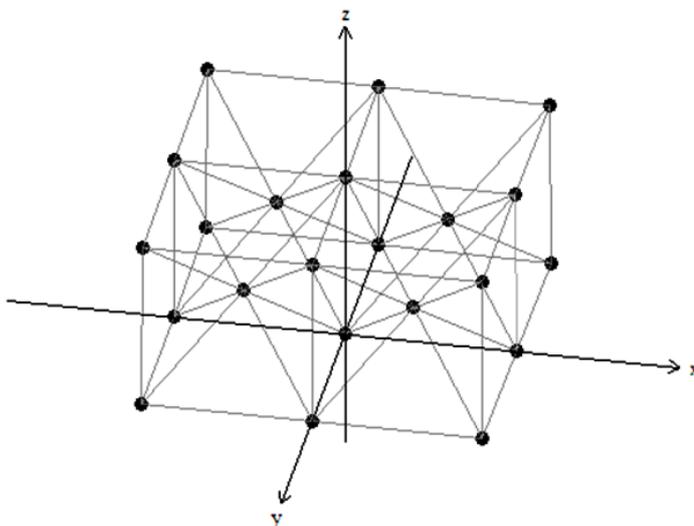


Figura 4: Reticulado no espaço gerado pela base $\left\{ (1, 0, 0); (0, 1, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \right\}$ do \mathbb{R}^3

2.1.3.3 Empacotamento esférico reticulado, densidade

Definição .2 *Um empacotamento esférico em \mathbb{R}^n é uma distribuição de esferas de mesmo raio ρ no \mathbb{R}^n de forma que a intersecção entre quaisquer duas esferas tenha no máximo um ponto.*

Considerando o reticulado hexagonal representado na figura (2), um empacotamento esférico por disco é feito colocando-se discos de raio ρ com centros nos pontos do reticulado de tal forma que o raio seja o maior possível sem que possa haver sobreposição de discos.

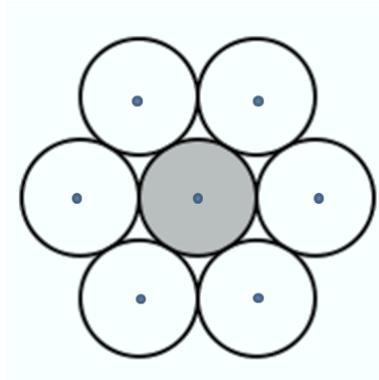


Figura 5: Empacotamento hexagonal de discos

Assim como colocamos discos de raios ρ com centros nos pontos dos reticulados, podemos estender o procedimento para esferas e realizar o empacotamento de esferas. O reticulado no espaço representado pela figura (6) seguinte, é denominado *body-centered cubic (bcc)*. Ele resulta quando colocamos círculos com centros nos pontos do reticulado da figura (4). Naturalmente os poucos exemplos que apresentamos tratam de modelos matemáticos que permitem estudar as interações atômicas. Na realidade, os cristais são formados por átomos que se distribuem espacialmente em todas as direções formando padrões que se repetem dentro de sua estrutura. Rigorosamente, essa organização não é absoluta. Imperfeições constitucionais, impurezas químicas, defeitos físicos internos e de fronteiras, variações térmicas, quebram essa periodicidade. A relação entre os cristais ideais e os reais está no fato de que os primeiros são corpos imaginários, infinitos e com átomos *congelados* nas suas posições de equilíbrio, sendo, portanto uma aproximação razoável daqueles produzidos pela natureza ou manipulados cientificamente. Do ponto de vista matemático, um cristal ideal é descrito como um conjunto de átomos dispostos numa rede definida por três vetores chamados vetores fundamentais de translação, linearmente independentes a , b e c , tais que o arranjo atômico é semelhante em todos os aspectos quando observados de dois pontos como vetores de posição. Estão relacionados pela seguinte combinação linear:

$$r' = r + ha + kb + lc \quad (2.1)$$

Com h , k e l inteiros arbitrários. Com r fixo, ao conjunto de pontos que se obtém variando h , k e l na equação (2.1) denomina-se rede cristalina ou de Rede de

Bravais ¹². A seguir, daremos algumas definições seguidas de proposições sem a correspondente demonstração. Para saber mais, ver em Torezzan [3].

Definição .3 (Densidade) *Dado um reticulado n -dimensional Λ em R^n , definimos a densidade de um empacotamento de esferas com centros em Λ como sendo:*

$$\Delta = \frac{\text{vol}(B_\rho(0))}{(\det(\Lambda))^{1/2}} = \frac{\text{Volume de uma esfera em } R^n}{\text{Volume de uma região fundamental}} \quad (2.2)$$

De posse dessas informações, é possível calcular a densidade de um empacotamento esférico reticulado para empacotamentos não reticulados, que é o caso dos arranjos de átomos no interior da matéria amorfa, tomando-se o objeto de estudo como uma região esférica amorfa de raio muito grande R , a densidade é encontrada calculando a proporção dessa região que é ocupada pelas esferas (átomos) do empacotamento e fazendo $R \rightarrow \infty$.

Para reticulados n -dimensionais em R^n toma-se a expressão seguinte $V = V_n \rho^n$, onde V_n representa o volume de uma esfera de raio 1, dado por:

$$V_n = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!} = \frac{2^n \pi^{n-1/2} ((n-1)/2)!}{n!} \quad (2.3)$$

A primeira expressão é usada para n par e a segunda para n ímpar.

Observe que as fórmulas acima contemplam as já conhecidas nossas da geometria analítica. Por exemplo, nas dimensões 2 e 3 teremos, respectivamente:

$$V_2 = \frac{\pi^{2/2}}{(2/2)!} = \frac{\pi}{1!} = \pi$$

que é a área de um círculo de raio 1 (*uma esfera em R^2*) e

$$V_3 = \frac{2^3 \pi^{3-1/2} ((3-1)/2)!}{3!} = \frac{8\pi}{3 \cdot 2 \cdot 1} = \frac{4\pi}{3}$$

o volume de uma esfera de raio 1 em R^3 .

Definição .4 *O Kissing number τ é o maior número $\tau(n, \rho, r)$ de esferas n -dimen-*

¹²Redes de Bravais, em homenagem a Auguste Bravais que demonstrou a sua existência em 1848, é a denominação dada às configurações básicas que resultam da combinação dos sistemas de cristalização com a disposição das partículas em cada uma das células unitárias de uma estrutura cristalina, sendo estas células entendidas como os paralelepípedos que constituem a menor subdivisão de uma rede cristalina que conserva as características gerais de todo o retículo, permitindo que por simples replicação da mesma se possa reconstruir o sólido cristalino completo. Para além da sua utilização em cristalografia, as redes de Bravais constituem uma importante ferramenta de análise tridimensional em geometria euclidiana.

sionais de raio ρ que podem tocar simultaneamente uma esfera n-dimensional de raio r .

No espaço n-dimensional, o problema do Kissing number é considerado análogo ao problema do empacotamento esférico. A formulação clássica do problema do máximo Kissing number $\tau(n, \rho, r)$ é para $\rho = r$ e, neste caso, adota-se simplesmente a notação $\tau(n)$, uma vez que, tendo as esferas raios iguais, τ passa a depender unicamente da dimensão, Rodrigues [14].

Para $n = 2$, o problema do máximo $\tau(n)$ pode ser visto na figura (5), considerando-se os raios unitários. Para $n = 3$, temos a conjectura de Kepler que passaremos a comentar, mas que pode ser vista na figura (6).

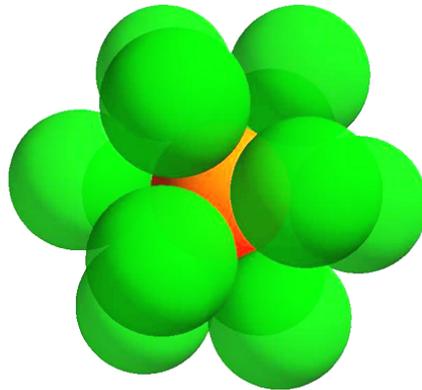


Figura 6: Doze esferas unitárias com centro nos vértices de um icosaedro tangenciando uma esfera cenral. Fig. cedida por C. Torezzan. [3]

O problema do empacotamento denso foi colocado por David Hilbert ¹³, como o 18º de uma lista de 23 problemas, apresentados em 1900 no Congresso Internacional de Matemáticos, em Paris, dos quais restam alguns que não foram resolvidos até hoje. O problema em si, também chamado conjectura de Kepler, consiste em construir um espaço euclidiano com poliedros congruentes e nele determinar a maneira mais densa de se empacotarem esferas. Uma solução foi anunciada em 1998 por Thomas Hales. A outra parte do problema foi resolvida por Ludwig Bieberbach, em 1910.

O problema do kissing number, como também é conhecido, por ser uma forma

¹³David Hilbert (Königsberg, 23 de janeiro de 1862, Göttingen, 14 de fevereiro de 1943) foi um matemático alemão. David Hilbert é um dos mais notáveis matemáticos, e os tópicos de suas pesquisas são fundamentais em diversos ramos da matemática atual.

equivalente, surgiu em uma discussão entre Isaac Newton¹⁴ e David Gregory,¹⁵ em 1694. A questão era descobrir quantas esferas idênticas podem ser arranjadas de forma que todas elas toquem uma esfera idêntica central. No espaço tridimensional Newton acreditava serem doze esferas e Gregory, treze. Newton estava correto. A prova de Hales é uma prova pelo método da exaustão que envolve verificação de muitos casos individuais usando cálculos computacionais complexos. Os Referees disseram que a prova de Hales está *99% certa*. Assim a conjectura de Kepler está agora muito perto de transformar-se em um teorema. Em 2003, T. Hales publicou um artigo descrevendo a parte não computacional desta prova, em detalhes. Ele trabalha em uma prova formal para remover qualquer resto de incerteza, como também estima que uma prova formal tomará cerca de 20 anos de trabalho.

Dando suporte ao problema do empacotamento denso de esferas há uma rigorosa matemática e muitas aplicações e conexões com várias áreas da matemática como Geometria Hiperbólica, Álgebra de Lie, etc, e fora desta, por exemplo, códigos esféricos, hoje largamente utilizados na área de segurança de dados, como já fora dito.

Para entendermos como uma esfera ocupa espaço em dimensões distintas, vamos fazer uma ligeira analogia: No espaço de dimensão 1 (geometricamente representada pela reta) uma esfera é um segmento de reta de comprimento $2r$.

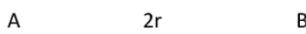


Figura 7: Esfera em dimensão 1

¹⁴Isaac Newton (Woolsthorpe, 25 de dezembro de 1642 Londres, 31 de março de 1727) foi um cientista inglês, mais reconhecido como físico e matemático, embora tenha sido também astrônomo, alquimista, filósofo natural e teólogo. Sua obra, *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, é considerada uma das mais influentes na história da ciência. Publicada em 1687, descreve a lei da gravitação universal e as três leis de Newton, que fundamentaram a mecânica clássica.

¹⁵David Gregory, (Aberdeen, 3 de junho de 1659 Maidenhead, 10 de outubro de 1708) foi um matemático e astrônomo escocês. Foi professor de matemática na Universidade de Edimburgo, professor da Cátedra Saviliana de Astronomia da Universidade de Oxford e referenciador da obra *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica* de Isaac Newton.

A esfera ocupa todo o espaço do segmento \overline{AB} , logo o empacotamento é de 100%. No espaço de dimensão dois (R^2) que aqui vamos representar por um quadrado de lado $2r$, temos

$$\frac{\text{Área da circunferência}}{\text{Área do quadrado}} = \frac{\pi r^2}{(2r)^2} = \frac{\pi}{4} \cong 78,54\%$$

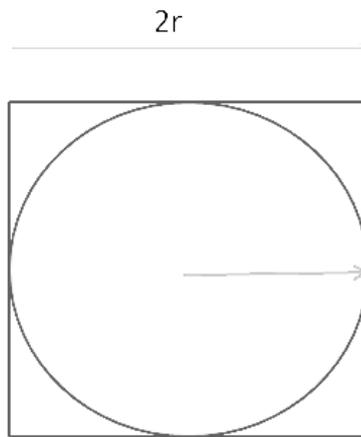


Figura 8: Esfera em dimensão 2

No espaço de dimensão três, nosso mundo palpável, teremos uma esfera de raio r inscrita em um cubo de lado $2r$.

$$\frac{\text{Volume da esfera}}{\text{Volume do cubo}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{8r^3} = \frac{\pi}{6} \cong 54\%$$

No espaço de dimensões maiores ou iguais a três, de forma indutiva, podemos concluir que a razão entre o volume de uma esfera do R^3 ou superior e o volume de uma região fundamental desse espaço é menor que 30%. Isso “demonstra” em termos, a dificuldade de ocupar o espaço com esferas.

Um outro problema semelhante ao de empacotamento de esferas é o de cobertura esférica, que aqui não entraremos em maiores detalhes. Trata-se de minimizar a distância máxima de um ponto qualquer até o ponto mais próximo distribuídos sobre a superfície de uma esfera. Esse problema é dito de cobertura esférica e tem soluções idênticas ao de empacotamento de esferas, exceto em

alguns casos. A figura a seguir ilustra bem o problema quando se trata de cobrir a superfície esférica com “chapéus”. Essa solução é equivalente à solução da conjectura de Kepler, agora com argumentos a favor de Gregory na querela que teve com Newton, uma vez que em um arranjo diferente do icosaedral haveria a possibilidade de se colocar a 13ª esfera. Esse número pode ser estimado dividindo-se a área da superfície da esfera pela área de um chapéu. Nesse caso, $n = 3$, ter-se-á $12 \leq \tau(3) \leq 14$.

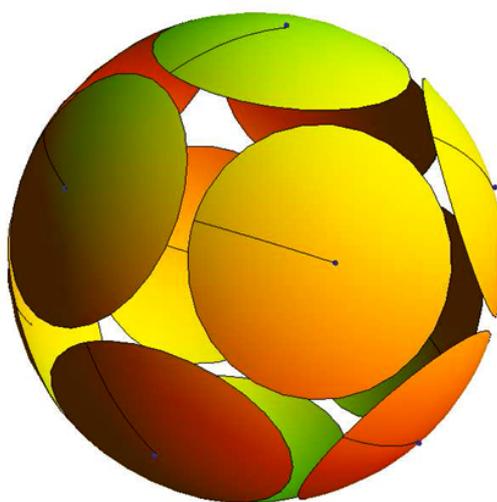


Figura 9: Doze chapéus esféricos sobre centros nos vértices de um icosaedro regular

É conhecida a densidade de empacotamento dos principais reticulados. Contudo, o cálculo da densidade de empacotamento de um reticulado qualquer é um *problema NP completo*¹⁶ bastante difícil.

¹⁶Na teoria da complexidade computacional, a classe de complexidade NP - completo é o subconjunto dos problemas de decisão em NP de tal modo que todo problema em NP se pode reduzir, com uma redução de tempo polinomial, a um dos problemas NP - completo. Pode-se dizer que os problemas de NP - completo são os problemas mais difíceis de NP e muito provavelmente não formem parte da classe de complexidade P. A razão é que se se conseguisse encontrar uma maneira de resolver qualquer problema NP - completo (em tempo polinomial), então poderiam ser utilizados algoritmos para resolver todos problemas NP rapidamente.

2.2 Critérios

Nesta seção daremos atenção ao *Critério Lambda-n* por se tratar de ferramenta básica do trabalho, juntamente com o critério Gama. No nosso entendimento, a associação constitui um forte instrumento para a predição de materiais amorfos quando fortemente conectados com o empacotamento denso de esferas.

2.2.1 Histórico

Desde que as primeiras ligas metálicas amorfas foram obtidas por Buckel em 1954 [15], muitas pesquisas tem sido feitas nesse sentido e novos processos foram desenvolvidos. Em setembro de 1959, o grupo de pesquisa liderado por Duwez obteve a primeira síntese de uma fase amorfa a partir do líquido, na liga $Au_{75}Si_{25}$, através do processo de melt-spinning. Os trabalhos de Duwez demonstraram que os processos de nucleação e crescimento cristalino de uma fase podem ser cineticamente suplantados obtendo-se configuração típica de um líquido congelado, chamado de vidro metálico. Duwez obteve avanços significativos quando constatou propriedades ferromagnéticas na liga amorfa $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ e, finalmente a sua importância tecnológica, ainda que a utilização comercial de liga amofa só tenha ocorrido a partir de 1969.

Os problemas que inviabilizavam o desenvolvimento de produtos e suas respectivas aplicações estavam diretamente relacionados com a espessura superior a $100\mu m$ como também a redução nas taxas de resfriamento. O avanço foi conseguido em 1974 quando Chen [16] utilizou o método de fundição com sucção para a obtenção de tarugos de ligas amorfas com diâmetros variando de 1 a 3 mm e alguns centímetros de comprimento. A taxa de resfriamento foi conseguida em torno de $10^3 k/s$.

No decorrer do desenvolvimento das ligas amorfas, nova classe de materiais foi descoberta por Gleiter e colaboradores em 1981 quando sintetizaram partículas metálicas ultrafinas, de tamanho nanométrico, utilizando a técnica de condensação em gás inerte e consolidação *in situ* em pequenos discos sob condições de ultra-alto vácuo (UHV) [17].

Segundo [18], num sólido os átomos estão distribuídos de três maneiras:

- Arranjos periódicos correspondendo ao estado cristalino;
- Arranjos aperiódicos, ou seja, sem simetria translacional, mas com simetria rotacional, chamado de quase-cristal
- Arranjos completamente aleatórios, não tendo nenhuma ordem de médio e longo alcance correspondendo ao estado amorfo

Dando destaque ao último item, o autor acrescenta que a capacidade que ligas metálicas apresentam em atingir o estado amorfo, depende fundamentalmente do tipo de ligação química existente, da estrutura com que os átomos podem se arranjar no espaço, do tamanho dos átomos, da taxa de resfriamento e da densidade na fase líquida. A formação de uma estrutura amorfa, a partir do líquido, está relacionada com a taxa de resfriamento imposta. Portanto, a taxa de resfriamento mínima necessária para que a cristalização seja evitada é denominada taxa crítica de resfriamento, R_c . As características químicas e termodinâmicas dos materiais influenciam a R_c .

Ao se resfriar o líquido, este permanece em estado super-resfriado até alcançar uma viscosidade de 10^{13} Poise, onde nenhuma força externa é capaz de fazê-lo fluir, nos tempos de observação usuais. Nesse ponto o material se comporta como um sólido, no caso um sólido amorfo. A temperatura em que ocorre a transição do líquido para o estado amorfo é chamada de temperatura de transição vítrea, T_g . A transição vítrea ocorre quando o tempo necessário para que a estrutura atômica do líquido se reorganize é superior ao tempo disponível devido à taxa de resfriamento imposta. Deste modo, o aumento da viscosidade impede que os átomos se reorganizem e nesse ponto ocorre a transição vítrea, onde fica retida certa quantidade de volume livre.

A transição vítrea pode ser observada no aquecimento de um sólido amorfo, e corresponde à passagem do sólido amorfo para um líquido superresfriado. Existem algumas ligas que não apresentam T_g durante o aquecimento devido à cristalização ocorrer a uma temperatura inferior a T_g . Nestes casos a vibração atômica decorrente do aumento da temperatura é suficiente para que ocorra o rearranjo dos átomos na estrutura cristalina antes mesmo que a condição de líquido superresfriado seja atingida [18]. Entretanto, em alguns casos, a tem-

peratura de cristalização se dá muito próxima a T_g , e portanto, T_g não é observada nos experimentos normais de DSC.

O primeiro a apresentar um modelo estrutural, baseado em uma forma de empacotamento foi Miracle [6], que denominou *Dense Packing of Atomic Cluster*. O modelo proposto tem por fim descrever o posicionamento aleatório de átomos do solvente com ordenamento de médio alcance dos átomos do soluto. O objetivo foi reproduzir dados de difração até a distância de $1nm$. Observou que, embora os vidros metálicos possam ter qualquer número de espécies de soluto quimicamente diferentes, o modelo demonstrou que não existem mais que três posições topológicas do soluto e estes com tamanhos previsíveis em relação aos átomos do solvente. Desse modo, o modelo foi capaz de prever o número de átomos da primeira camada de coordenação de um particular átomo do solvente, determinando corretamente a composição para uma gama considerável de ligas.

O modelo ainda foi capaz de estender além da primeira camada de vizinhos e, assim, clusters de solventes centrados no soluto foram propostos como elementos estruturais locais. Empacotamentos eficientes de clusters do tipo cúbico de face centrada (CFC) ou hexagonal compacto (HC) são fornecidos para preencherem o espaço e induzir uma base física para observação além dos primeiros vizinhos. Supõe-se nesse modelo que deformações internas degradem o ordenamento de longo alcance.

O tamanho preferencial dos átomos do soluto em relação ao tamanho dos átomos do solvente que produz empacotamento eficiente de clusters, é dado pela razão

$$R = \frac{\text{Raio do soluto}}{\text{Raio do solvente}}$$

Através da relação de raios é teoricamente possível calcular o tamanho dos interstícios entre os agrupamentos primários, como também podem ser feitas avaliações de natureza discreta, não esférica da superfície dos agrupamentos e das relaxações atômicas. Foi constatado que a estrutura do cluster de empacotamento denso compreende uma grande quantidade de interpretações de eficientes empacotamentos. O empacotamento eficiente produz sistema com baixo volume que, por sua vez, reduz o volume termodinâmico livre, como também a energia da estrutura amorfa. Produz também um líquido com viscosidade elevada, tendo como consequência imediata a diminuição significativa da cinética de nucleação e crescimento do estado cristalino. Para Miracle, Egami e Senkov,

a estrutura química fornece informações específicas quanto ao número relativo de posições tais como estequiometria e concentração como também os raios relativos de átomos constituintes nas estruturas químicas. A previsão das concentrações, bem como os tamanhos relativo dos átomos podem ser obtidos pelas equações a seguir:

$$N = \frac{4\pi}{\pi(2-q) + 2q \arccos \left\{ \sin\left(\frac{\pi}{q}\right) \left[1 - \frac{1}{(R+1)^2}\right]^{1/2} \right\}} \quad (2.4)$$

$$R = \frac{\text{Raio do soluto}}{\text{Raio do solvente}} \quad (2.5)$$

$$C_i \cong \frac{0,1R_A^3}{R_B^3 - K^3 R_A^3} \quad (2.6)$$

$$L_{ij} = \frac{(\delta_{ij} + N_{ij})(100\%)}{\sum_j (N_{ij}) + 1} \quad (2.7)$$

A concentração total pode ser obtida pela seguinte fórmula:

$$C_{j,tot} = \sum_i (C_i) (L_{ij}) \quad (2.8)$$

Descrição dos componentes das fórmulas:

- N é descrito como o número de esferas de tamanhos iguais (solvente) que estão em contato com uma esfera central (soluto); Segundo Miracle [19], N representa agrupamentos atômicos de soluto centrado, o qual pode ser determinado experimentalmente ou calculado pela equação (2.4);
- q é o número máximo de átomos do solvente que estão na primeira camada de coordenação, cujo valor depende de R ;
- R é o valor da razão entre o raio do soluto e o raio do solvente;
- C_i estimativa da concentração de elementos intersticiais necessários para desestabilizar a estrutura cristalina em consequência do aumento da tensão interna até atingir um valor crítico capaz de provocar mudança no número de coordenação, obtendo assim a *fase amorfa* termodinamicamente prevista. A estimativa utiliza os átomos do soluto R_B numa matriz de átomos R_A que representa um coeficiente de proporcionalidade K variando de

acordo com a posição dos interstícios na estrutura da matriz;

- L_{ij} é a concentração local média proporcional global, onde $\delta_{ij} = 1$ quando $i = j$, e $\delta_{ij} = 0$ quando $i \neq j$;
- C_{ij} é a concentração em volume de cada elemento;

De forma mais simples e condensada, o modelo pode ser assim explicado:

1. Um cluster é gerado na forma de uma célula CFC (cúbica de face centrada) com 12 átomos na primeira camada de coordenação (átomos do solvente) e um átomo central (soluto);
2. Quando há menos de 12 átomos na primeira camada, uma célula CS (cúbica simples) é preferencialmente formada;
3. Os clusters formados possuem interstícios octaédricos e tetraédricos que podem ser ocupados por outros átomos, aumentando assim a densidade do empacotamento;
4. Clusters adjacentes são formados na primeira camada de coordenação compartilhando vértices, o que minimiza as tensões internas;
5. O compartilhamento de arestas e vértices ocorre entre clusters diferentes;
6. A não existência de orientação entre os clusters, caracteriza a aleatoriedade dos átomos do solvente, uma das propriedades dos vidros metálicos;
7. A razão de raios R entre átomos do soluto (central) e do solvente (camada) favorece a alta densidade do empacotamento de clusters, sendo que átomos com diferença de raios de 2% são considerados topologicamente equivalentes. A seguir, uma breve e sucinta apresentação do modelo:

Vamos ilustrar as três primeiras fórmulas com um exemplo hipotético considerando-se um cluster de $Zr - Al$, com $r_{Zr} = 0,158nm$ e $r_{Al} = 0,143nm$, $q = 4$ e uma

posição octaédrica numa estrutura empacotamento fechado, $K = 0,4142$ [20].

$$R = \frac{\text{Raio do soluto}}{\text{Raio do solvente}} = \frac{0,143}{0,158} = 0,905$$

$$\begin{aligned} N &= \frac{4\pi}{\pi(2-q) + 2q \arccos \left\{ \text{sen} \left(\frac{\pi}{q} \right) \left[1 - \frac{1}{(R+1)^2} \right]^{1/2} \right\}} \\ &= \frac{4\pi}{\pi(2-4) + 2 * 4 \arccos \left\{ \text{sen} \left(\frac{\pi}{4} \right) \left[1 - \frac{1}{(0,905+1)^2} \right]^{1/2} \right\}} \\ &= \frac{4\pi}{(-2)\pi + 8 \arccos \{(0,707) [0,724]\}} \\ &= \frac{12,566}{(-6,283) + 8 \arccos \{0,512\}} \end{aligned}$$

$$N \cong 6,33$$

$$C_i \cong \frac{0,1R_A^3}{R_B^3 - K^3R_A^3} = \frac{0,1(0,143)^3}{(0,158)^3 - (0,4142)^3(0,143)^3}$$

$$C_i = \frac{2,924207x10^{-4}}{3,944312x10^{-3} - 2,077965803x10^{-4}} = \frac{2,924207x10^{-4}}{3,73651542x10^{-3}} \cong 0,0783$$

No nosso exemplo hipotético, $R = 0,905$ está dentro do intervalo dos sistemas vítreos ($0,6 \leq R \leq 1,4$). $N = 6,33$ indica que há 6 átomos do solvente em contato com um átomo do soluto. A fração $0,33$ de N corresponde a espaços que possibilitam rearranjos no cluster com a ocupação dos interstícios. Essa hipótese é confirmada com o cálculo de $C_i = 0,0783$ ou seja, há uma estimativa de que 7,83% de elementos intersticiais são necessários para que a estrutura cristalina seja desestabilizada e provoque mudanças no número de coordenação para que a fase amorfa seja obtida.

Ainda segundo Miracle, os sistemas vítreos são representados por qualquer combinação de 1, 2 ou 3 solutos com $0,6 \leq R \leq 1,4$. O modelo de Miracle constituiu-se num marco para apontar direções que indiquem o descobrimento de novas ligas de vidros metálicos em volume com a pretensão de substituir as normas empíricas estabelecidas há mais de 46 anos.

2.2.1.1 Critérios para a determinação da GFA - glass forming ability

Turnbul e colaboradores [4], observaram que os vidros metálicos apresentam temperatura de transição vítrea T_g menor que a temperatura de fusão da liga T_m . Baseados nessas informações, desenvolveram um critério para a determinação da GFA (glass forming ability) que em tradução livre significa tendência à formação de vidros, simbolizada por T_{rg} e sintetizada na fórmula seguinte:

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_m} \quad (2.9)$$

Inoue percebeu que a regra de Turnbull não fazia conexão com a composição da liga e, a partir dessa observação desenvolveu uma fórmula que fazia essa “ponte”, dada a seguir

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (2.10)$$

Que expressa a diferença da temperatura de cristalização e a temperatura de transição vítrea. ΔT_x é interpretada como a região do líquido superresfriado e T_x como a temperatura do início da cristalização. Observou ainda que a mudança de um sistema ternário, por exemplo, para um sistema com mais componentes, acarreta um aumento na ΔT_x e isso tem como consequência um aumento na espessura crítica para a formação vítrea Z_c .

Lu e colaboradores [21] observaram inconsistências nas equações de Turnbull e Inoue. Diante disso, propuseram um novo parâmetro denominado (Gama) com o propósito de determinar a taxa crítica de resfriamento R_c , afirmada como a medida mais eficiente para medir a GFA, porém muito mais difícil de ser obtida experimentalmente, mas apontando que pode ser determinada a partir da composição da liga amorfa e assim estabelecer uma medida confiável e simples para a GFA utilizando medidas experimentais da T_g e T_x , como segue:

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad (2.11)$$

onde T_l é a medida da temperatura do início da fusão [21]. Foi observado ainda que R_c diminui com o aumento da viscosidade do líquido superresfriado, da energia de ativação do fluxo viscoso, da entropia de fusão e com a diminuição da temperatura *liquidus*. Na equação de Lu e colaboradores, as três temperaturas podem ser determinadas através do DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) ou análise térmica diferencial (DTA).

Para vidros metálicos em volume, γ - (*Gama*) é utilizado para determinar a taxa crítica de resfriamento dada em k/s quando varia no seguinte intervalo $0,350 \leq \gamma \leq 0,500$, ΔT_x e T_{rg} nos intervalos subsequentes $16,3k \leq \Delta T_x \leq 117k$ e $0,503 \leq T_{rg} \leq 0,690$. Lu e colaboradores estabeleceram a seguinte equação para calcular R_c em função de γ .

$$R_c = 5,1 \times 10^{21} e^{-117,19\gamma} \quad (2.12)$$

A equação nos remete a um intervalo de R_c com base no intervalo para vidros metálicos em volume. Cálculos realizados para os limites do intervalo acima nos fornece $1,82 \times 10^{-4} \leq R_c \leq 7.840$.

Liu e colaboradores [2], afirmaram que a GFA de uma massa fundida pode ser bem avaliada pela espessura crítica para a formação vítrea Z_c , que é a maior medida que se pode obter para manter o fundido amorfo. Segundo os autores, quanto maior o Z_c de uma estrutura vítrea, maior a GFA. No entanto, o parâmetro não pode ser obtido antes do congelamento da formação vítrea, por essa razão muito esforço tem sido despendido para a busca de uma medida confiável e simples da GFA de vidros metálicos. Os critérios até então desenvolvidos foram utilizados com algum sucesso para diferentes vidros metálicos, mas não podem ser calculados antes da difração de raios-x (XRD) ou pelo microscópio eletrônico de transmissão (TEM). No caso de Z_c pode ser determinada uma vez que a composição e a técnica de fabricação sejam conhecidas. Por outro lado, R_c , a taxa crítica de resfriamento, é *inversa* ao valor de Z_c , ou seja, um GFA maior implica em um valor de R_c menor, uma vez que, como já fora dito, R_c é afirmado como a medida mais eficiente para medir a GFA.

É razoável pensarmos que, se a medida de R_c cumpre eficientemente o seu propósito e considerarmos que esse parâmetro seja inversamente proporcional ao GFA ($R_c \propto \frac{1}{GFA}$), como γ é dado por $\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l}$, podemos concluir que $R_c \propto \frac{T_g + T_l}{T_x}$. R_c é um parâmetro eficaz para medir a GFA, contudo, é difícil medir com precisão. No trabalho citado, propõem duas novas equações para calcular os parâmetros (Z_c e R_c) após comparar dados experimentais com dados calculados por duas outras equações compostas como combinação linear de sete outros

critérios conhecidos, utilizando a técnica de regressão.

$$Z_c^{exp} = (1,02 \pm 0,042)Z_c^{cal} - (2,24 \pm 0,49)$$

e

$$R_c^{exp} = (0,59 \pm 0,06)R_c^{cal} + (8,62 \pm 20,50)$$

As equações resultantes são dadas a seguir:

$$\text{Ln}Z_c = -10,78 + 30,35\gamma \quad (2.13)$$

$$\text{Ln}R_c = 35,57 - 81,54\gamma \quad (2.14)$$

As equações acima apresentadas, apesar de o autor afirmar que R_c e Z_c são inversos um do outro, na verdade, enquanto um cresce, o outro decresce, mas as equações não são, a rigor, uma inversa da outra. Para a nova equação de Liu e colaboradores [2], faremos os mesmos cálculos que determinarão um novo intervalo para R_c , utilizando o mesmo intervalo de γ . Feitas as contas, as quais não apresentaremos aqui, temos: $5,52 \times 10^{-3} \leq R_c \leq 1.131,16$. Observamos de imediato que a nova equação restringe consideravelmente o intervalo para vidros metálicos em volume.

Um outro fato que poderemos verificar é calcular uma constante média (\bar{K}) considerando o fato de que $R_c \propto \frac{T_g + T_l}{T_x}$. Temos, então

$$R_c = K \left(\frac{T_g + T_l}{T_x} \right) = K \left(\frac{T_g + T_l}{T_x} \right)$$

Como $R_c = \exp(35,57 - 81,54\gamma)$, então $k = \gamma(\exp(35,57 - 81,54\gamma)) \Rightarrow k = \gamma R_c$

Para $\gamma = 0,350$ temos $K_1 = 395,91$

Para $\gamma = 0,500$ temos $K_2 = 0,00276$

Portanto, $\bar{K} = 197,96$, o que nos permite escrever:

$$R_c \cong 197,96 \left(\frac{T_g + T_l}{T_x} \right) \Rightarrow R_c \cong \frac{197,96}{\gamma} \quad (2.15)$$

Vamos, então considerar o fato de que R_c e Z_c , por dependerem do mesmo parâmetro γ , são aproximadamente inversos um do outro num determinado intervalo. Dessa forma, podemos obter Z_c em função da constante média.

$$R_c \cong \frac{197,96}{\gamma} \Rightarrow Z_c \cong 0,00505\gamma \quad (2.16)$$

Obtendo-se um, naturalmente ter-se-á o outro, uma vez que uma função para que possua inversa tem que ser bijetora e o contradomínio de uma será o domínio da

outra. Como já fora dito que as equações de Liu não resultam uma inversa da outra, passemos a encontrar a inversa de cada uma. Apresentaremos somente o resultado, evitando aqui cálculos desnecessários. Para a primeira equação, tem-se:

$$\ln Z_c = -10,78 + 30,35\gamma \Rightarrow \ln R_c = 10,78 - 30,35\gamma$$

Para a segunda equação, tem-se:

$$\ln R_c = 35,57 - 81,54\gamma \Rightarrow \ln Z_c = -35,57 + 81,54\gamma$$

Vamos exemplificar tomando uma composição $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ que consta em tabela em [2]. Os dados fornecidos são: $T_g(K) = 720$, $T_x(K) = 757$, $T_l = 1160$, $Z_c = 4$, Ref[25]

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \Rightarrow \gamma = \frac{757}{720 + 1160} \cong 0,403$$

Para as primeiras equações, tem-se:

$$Z_c \cong 4,268; \quad R_c \cong 0,234$$

Para as segundas equações, tem-se:

$$R_c \cong 15; \quad Z_c \cong 0,07$$

Veja que se calcularmos R_c utilizando a constante média que determinamos, encontramos

$$R_c \cong 12 \quad e \quad Z_c \cong 0,08$$

Como se pode observar, os últimos resultados estão mais próximos, entretanto, para esse caso em particular, as primeiras equações apresentam resultados mais próximos dos valores da referência, embora o autor não tenha fornecido valores de R_c .

À proporção que as pesquisas avançam, novos parâmetros são propostos para melhor descrever o processo de formação dos vidros metálicos. Em 2007, Liu e colaboradores [2] propuseram um novo parâmetro que denominou γ_m (Gama-m). O novo parâmetro tem o propósito de refletir os efeitos da T_g , T_x e T_l . Segundo os autores, o novo parâmetro exhibe melhor correlação com a GFA entre todos os parâmetros até então sugeridos. Isto porque considera corretamente todos os fatores relacionados para a estabilidade da fase líquida e a resistência à cristalização durante a formação vítrea. A figura (Fig. 33) sintetiza o parâmetro (critério)

cuja fórmula segue:

$$\gamma_m = \frac{2T_x - T_g}{T_l} \quad (2.17)$$

Uma nova equação foi proposta com excelente relação entre γ_m e R_c . Consequentemente foi obtido uma ótima correlação estatística ($R^2 = 0,931$). Segue a equação:

$$\text{Log}R_c = 14,99 - 19,441\gamma_m \implies \text{Ln}R_c = 34,52 - 43,99\gamma_m$$

Obedecendo ao mesmo critério usado nas equações anteriores, apresentaremos a equação do Z_c correspondente e posteriormente faremos os cálculos utilizando os dados do nosso exemplo. Portanto,

$$\text{Ln}R_c = 34,52 - 44,76\gamma_m \quad (2.18)$$

$$\text{Ln}Z_c = 44,76 - 34,52\gamma_m \quad (2.19)$$

$$\gamma_m = \frac{2T_x - T_g}{T_l} = \frac{2(757) - 720}{1160} \cong 0,684$$

$$R_c = 49,61 \quad \text{e} \quad Z_c = 0,02.$$

Como podemos observar, os dados são diferentes, dependendo do critério que se utilize. O bom senso recomenda que utilizemos os dados calculados que tendem a convergir, associados com os resultados experimentais, ainda que estes carreguem em si as imprecisões das medidas.

2.2.1.2 O critério lambda

De formas diferentes, como reiteradas vezes já fora dito, os átomos distribuem-se dentro da matéria relativamente organizados ou de forma aleatória. As coordenadas dos átomos de um material cristalino podem ser determinadas com base no modelo de células unitárias, uma vez que elas se repetem em cadeias de longo alcance, a menos de defeitos estruturais ou algum outro fenômeno que quebre essas cadeias. Com os materiais amorfos isso não acontece. A possibilidade de se determinar a posição exata de um átomo ou um conjunto deles é praticamente impossível, utilizando o mesmo método para materiais cristalinos. A dificuldade se encontra em razão do comportamento aleatório dos átomos e da ausência de cadeias que se repetem. Uma outra abordagem é necessária que seja feita para que se possa descrever com certa confiabilidade as diferentes

e muitas propriedades dos materiais amorfos. A estatística é uma saída para o problema e a técnica utilizada denomina-se “Função de Distribuição Radial” - (FDR), determinada a partir de experimentos de espalhamento que fornecem uma medida da probabilidade de encontrar um átomo centrado a uma distância r de um átomo referencial. Uma de suas formas reduzidas é dada por [22]

$$g(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0]$$

Onde $\rho(r)$ é o número de átomos por unidade de volume a uma distância r ; ρ_0 é o número de átomos por unidade de volume de toda a amostra. Entretanto, essa não será abordagem feita aqui.

Recentemente os modelos desenvolvidos tem-se baseado em empacotamento aleatório denso de esferas rígidas, uma área que permeia a Física do Estado Sólido (Física da Matéria Condensada), Física Quântica, Álgebra - teoria dos grupos, com destaque aos trabalhos de J. H. Conway¹⁷, Ciência da Computação com ênfase à aplicação em Teoria dos Códigos, enfim. Ramos da ciência bastante áridos e nem por isso menos fascinantes. É nesses modelos tomados como base que faremos nossa abordagem no sentido de contribuir de alguma forma com a busca de novos materiais. Concentração mínima do soluto e a relação de raios Sabe-se que a relação entre átomos do soluto e do solvente exerce influência sobre a capacidade de formação de vidros metálicos e que a diferença de tamanhos atômicos maior que 12% é necessária para que haja um eficiente empacotamento atômico que favoreça a formação desses vidros. Egami e Waseda [1] constataram que a concentração crítica do soluto necessária para formar um vidro metálico é inversamente proporcional à diferença entre os volumes atômicos

¹⁷John Horton Conway (Liverpool, 26 de Dezembro de 1937) é um matemático ativo na teoria dos grupos finitos, teoria dos nós, teoria dos números, teoria combinatória dos jogos e teoria de códigos. Atualmente professor de matemática na Universidade de Princeton. Estudou na Universidade de Cambridge. Em 1981 foi eleito membro da Royal Society. Inventou um novo sistema de numeração, os números surreais, que são intimamente relacionados com jogos. Também inventou uma nomenclatura para números excessivamente grandes, a Conway chained arrow notation. Trabalhou na classificação de grupos simples finitos e descobriu os grupos de Conway. Em 2004 Conway e Simon Kochen, outro matemático de Princeton, provaram o Teorema do Livre Arbítrio. Afirma que dadas certas condições (que a maioria dos físicos consideram verdadeiras), se um pesquisador pode decidir livremente quais quantias medir em um experimento particular, então as partículas elementares devem ser livres para escolher seus spins para tornar as medidas consistentes com a lei física. Ou, como diz Conway: se os pesquisadores tiverem livre arbítrio, o mesmo terão as partículas.

micos do solvente e do soluto, segundo a equação:

$$C_{min} = \frac{0,1}{\left| \left(\frac{k_B}{k_A} \right)^3 - 1 \right|} \quad (2.20)$$

Onde C_{min} é a concentração mínima de soluto B em um solvente A ; r_A e r_B são os raios atômicos do solvente (matriz) e do soluto. Como todo modelo, o de Egami e Waseda tem limitações. Funciona bem para sistemas binários e para alguns sistemas multicomponentes formadores de vidros metálicos ditos ordinários. Uma variação desse modelo foi proposta por Miracle e Senkov [19]. Outro modelo que considera as concentrações de soluto foi formulado por Yan et al [23]. O modelo dá ênfase ao fato de que a estrutura icosaedral tem a menor energia livre entre as demais estruturas de clusters. Um forte aspecto parte do pressuposto que em um sistema monoatômico, a fração de empacotamento de uma estrutura poliedral sem defeitos, composta por 120 átomos é de 0,737 e para uma estrutura amorfa perfeita é de 0,624. Os autores encontram o valor de 0,181 que corresponde à relação dessas frações volumétricas, que por sua vez significa uma ótima concentração de defeitos no sistema amorfo monoatômico. Esse valor denominado λ_n corresponde à fração crescente do volume livre em relação ao volume do solvente quando átomos do soluto são substituídos por átomos do solvente de acordo com o modelo de clusters [23]. Os modelos baseados em estruturas de clusters vem sendo utilizados com notáveis resultados na busca de novos materiais amorfos. Isso nos remete à observação de Ilya Prigogine¹⁸ (1977 – 2003).

“Ordem e organização podem surgir de modo espontâneo da desordem e do caos, produzindo novas estruturas por meio de um processo de auto-organização”

O fato é que modelos com fundamentação em modelos de esferas rígidas, tem mostrado que existe dentro da aleatoriedade aparente de como os átomos se organizam que há algumas relações de raios que aparecem com frequência para formar estruturais de clusters. São elas: (0, 52; 0, 621; 0, 80; 0, 88; 0, 90; 1, 18; 1, 25) [24]. Como exemplo de aplicação do critério λ_n , foi feita uma avaliação do sistema $Zr - Al - Ni$, cujos resultados concordaram com os valores experimentais.

¹⁸ Químico Russo, naturalizado Belga, nobel de Química (1997) por estudos em termodinâmica

As linhas Iso - λ_n com os respectivos valores (0,16; 0,18; e 0,20) estão ilustradas na figura seguinte:

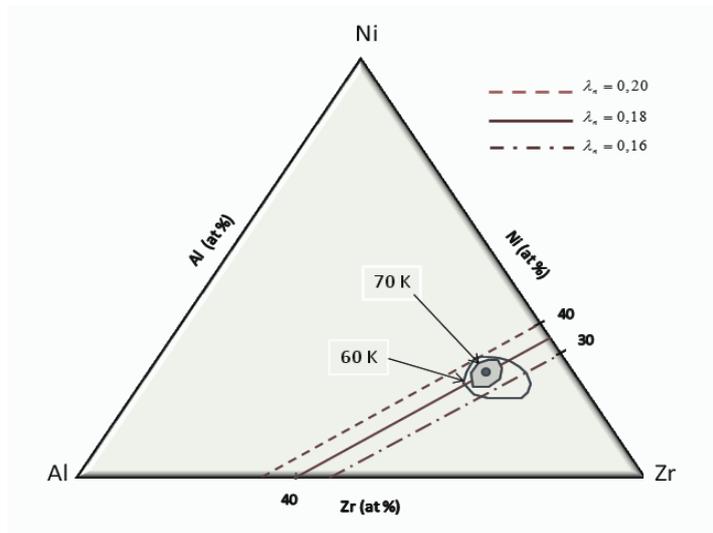


Figura 10: Comparação entre a região de formação de vidro em volume e a região determinada pelo critério lambda do sistema $Zr - Al - Ni$

A seguinte composição $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ é representada na figura acima com os seguintes dados: $\lambda_n = 0,175$; ΔT_x da ordem de $77k$ e a espessura crítica para a formação vítrea de $1,5mm$ [23]. O critério lambda é apresentado sob a seguinte equação:

$$\lambda_n = \sum_{B=1}^{n-1} \left| \left(\frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \right| C_B \quad (2.21)$$

Onde r_B e r_A são os raios atômicos do soluto e do solvente e C_B é a concentração do soluto. O autor destaca ainda que *quanto menor o R_c , ou maior o Z_c de um vidro metálico, melhor a sua GFA*. O trabalho citado apresenta dados da bibliografia utilizada onde constata que os formadores de vidro em volume possuem R_c variando de 1 a $200k/s$ corresponde ao máximo Z_c quando $\lambda_n = 0,18$. Os sistemas analisados tem como base Zr, Pd, Nd e Mg . Para ligas à base de Fe , quando $0,09 \leq \lambda_n \leq 0,147$, $0,1mm \leq Z_c \leq 1,5mm$ e por fim, observa que essas ligas que geram vidros metálicos em volume são eutéticas ou próximas de uma composição eutética.

O trabalho de Yan e colaboradores [23] demonstra com contundência a importância dos clusters icosaedrais na composição de estruturas maiores em ligas à base de zircônio. Esse trabalho é fortemente influenciado por essa tendência e pela convicção que a eficiência do empacotamento atômico,

conta a aleatoriedade, a relação entre os raios, tem significativa influência sobre a estabilidade estrutural dos vidros metálicos constituindo-se em forte componente para a predição de novos materiais amorfos.

3 METODOLOGIA

Ao estudar a influência do empacotamento atômico eficiente na formação dos vidros metálicos, Miracle e colaboradores [19], observaram que esses materiais apresentam elevada densidade relativa quando comparados aos materiais no estado cristalino, considerando-se a mesma composição. Constataram que a densidade de ligas metálicas convencionais no estado amorfo (fundido) em comparação com o estado cristalino, fica entre 92% a 94%. Essa alta densidade relativa exige um excepcional empacotamento eficiente na estrutura amorfa,

o que produz um baixo volume e, conseqüentemente, reduz a energia livre do sistema, como também aumenta a viscosidade, diminuindo significativamente a cinética de nucleação e crescimento do estado cristalino concorrente. Descreveremos aqui, de forma sucinta, como procedemos para chegar aos resultados constantes desse trabalho. Para relacionar o empacotamento denso de esferas ao critério lambda-n, foi utilizada a relação de raios. Para tanto, antes foi necessário aproximar o fator $\sqrt{\frac{R(R+2)}{(R+1)^2}}$ por um polinômio de Taylor, segundo o resumo a seguir:

$$N^T = \frac{4\pi \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right)}{\left(1 - \sqrt{\frac{R(R+2)}{(R+1)^2}}\right)} \rightarrow R = \left|1,860 - \frac{10,862}{N^T}\right|. \quad (3.1)$$

$$\lambda_n = \sum_{n=1}^{B=1} \left| \left(\frac{r_B}{r_A}\right)^3 - 1 \right| C_b \rightarrow \lambda_n = \sum_{n=1}^{B=1} \left| \left|1,860 - \frac{10,862}{N^T}\right|^3 - 1 \right| C_B \quad (3.2)$$

O gráfico da relação de raios e o número de coordenação pode ser visto a seguir na figura (11)

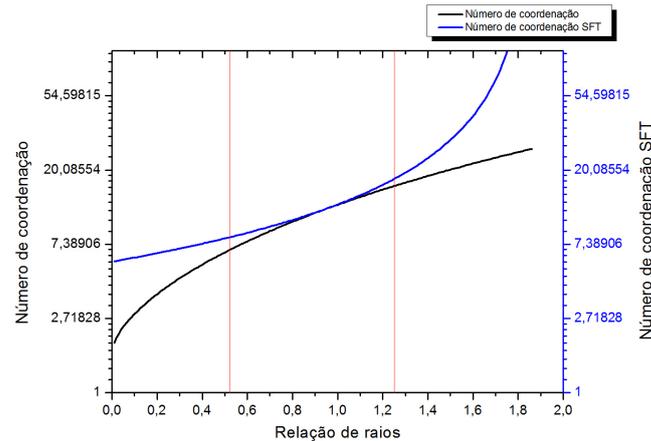


Figura 11: Relação de raios em função do número de coordenação

A curva inferior corresponde à equação (4.4) proposta por [25] para descrever em três dimensões o número de coordenação dos átomos em um cluster. Para contemplar o intervalo que contém as relações de raios mais frequentes que geram material amorfo, $0,5 < R < 1,5$, aproximamos essa curva através da série de Taylor, cujo gráfico corresponde à curva superior. Essa aproximação permitiu que se R fosse colocado em função de N^T e por conseguinte, o critério lambda-n. Com isso foi possível associar o critério com o empacotamento denso de esferas, conforme a equação (4.8).

O critério lambda-n e o critério gama foram comparados utilizando as equações de R_c construídas e baseadas em dados experimentais encontradas nos artigos de Liu e colaboradores, já mencionados.

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \longrightarrow \ln R_c = 35,57 - 81,54\gamma \quad (3.3)$$

$$\lambda_n \longrightarrow 0,350 \leq \gamma \leq 0,500 \longrightarrow \gamma = \left(\frac{0,4079}{0,18 + \Delta x} \right) \lambda_n$$

$$0,91(0,18 + \Delta x) \leq \lambda_n \leq 1,07(0,18 + \Delta x) \quad (3.4)$$

A variação de Δx implica na escolha da faixa de λ_n , que por sua vez implica na medida correspondente de R_c .

Um aplicativo foi desenvolvido sobre a plataforma operacional "Microsoft Windows" mas pode vir a ser futuramente desenvolvido em "Linux". A linguagem corretamente usada para implementar o algoritmo é Objective Pascal, associado ao ambiente Delphi (Embarcadero). O aplicativo dispõe duas faixas de gamas "realizáveis" (Gama Min e Gama Max) para um determinado lambda. Variando Δx ,

é possível realizar várias gamas. Os resultados são normalizados da seguinte forma:

1. Calcula-se MinGama e MaxGama com $-0,18 \leq \Delta x \leq 0,18$;
2. Se o intervalo $[Min; Max]$ intersecta o intervalo de referência $0,350 \leq \gamma \leq 0,500$, escolhe-se $Min = Max(0,350; Min)$;
3. Não havendo interseção, se $Max < 0,350$ o intervalo fica $[Max; Max]$;
4. Se $Min > 0,500$; o intervalo fica $[Min; Min]$

O filtro estabelecido acima não evita que a saída de dados apresente valores muito altos de R_c ou muito baixos de Z_c , incompatíveis com dados experimentais, uma vez que a natureza de suas equações é exponencial e resultados nos extremos dos intervalos podem assumir essa magnitude.

Os critérios λ_n , γ e o empacotamento denso de esferas são contemplados com o N^T inserido na equação de λ_n e convergem para seus pontos ótimos:

$$\lambda_n \rightarrow (0,18 + \Delta x); \gamma \rightarrow 0,350 \leq \gamma \leq 0,500 \quad (3.5)$$

O empacotamento denso de esferas convergem para onde a ocorrência de clusters na forma icosaedral é mais provável sem, contudo, deixar de contemplar outros arranjos possíveis, inclusive não regulares. Contudo, espera-se do modelo proposto que as composições encontradas sejam as que predominam o melhor arranjo possível de átomos, (maior densidade) com predominância de um determinado arranjo (icosaedral, por exemplo) e ainda contribua de forma significativa para que o material após processado de acordo com as técnicas adequadas de laboratório, resulte em material amorfo. De maneira mais amigável, podemos descrever a formação de clusters da seguinte forma, de acordo com Miracle, Egami e Senkov, porém acrescentamos algumas observações em alguns itens:

1. Preferencialmente, um cluster é gerado na forma de uma célula CFC (cúbica de face centrada) com 12 átomos na primeira camada de coordenação (átomos do solvente) e um átomo central (soluto);
2. Na impossibilidade de, pelo menos, 12 átomos na primeira camada, em decorrência dos tamanhos relativos de seus raios atômicos, e possivelmente

em função da eletronegatividade, uma célula CS (cúbica simples) é preferencialmente formada. Isso não inviabiliza a formação de outros arranjos distintos e não regulares;

3. Os clusters formados possuem, pelo número de átomos, tendência a formar interstícios octaédricos e tetraédricos que, eventualmente, podem ser ocupados por outros átomos, aumentando assim a densidade do empacotamento. Pode ocorrer, entretanto, dependendo do número de átomos na primeira camada, a diminuição da densidade, uma vez que o cluster pode ser expandido;
4. Clusters adjacentes são formados na primeira camada de coordenação compartilhando vértices ou arestas, o que minimiza as tensões internas;
5. O compartilhamento de arestas e vértices ocorre entre clusters diferentes. Isso ocorre em função da assimetria entre clusters;
6. A não existência de orientação entre os clusters, caracteriza a aleatoriedade dos átomos do solvente, uma das propriedades dos vidros metálicos. Por outro lado, não podemos deixar de notar que cluster semelhantes tendem a compartilhar faces e formar pequenos nichos organizados como uma tesselação do espaço;
7. A relação de raios R entre átomos do soluto (central) e do solvente (camada) favorece a alta densidade do empacotamento de clusters, sendo que átomos com diferença de raios de 2% são considerados topologicamente equivalentes. Esse item reforça o item anterior. Em vez de átomos, se pensarmos em diferença de clusters, podemos concluir que dentro da matéria, se há predominância de um tipo de cluster, esse material tende a ser cristalino. Caso contrário, tamanhos de clusters distintos e relativamente semelhantes, tendem a constituir material amorfo;
8. Assim como há tesselações mais raras do plano entre polígonos distintos, pode haver semelhantes tesselações do espaço com poliedros distintos. Esses poliedros tendem a ter um número grande de faces (icosaedros, por exemplo - 20 faces), entre outros, de forma irregular que podem se arranjar com alguma simetria.

4 RESULTADO E DISCUSSÕES

4.1 Introdução

Nesse capítulo apresentaremos o desenvolvimento matemático das ideias que constituem o núcleo principal desse trabalho. Muitas operações tidas como elementares foram omitidas, mas sem perda de generalidade ou prejuízo para um bom entendimento das equações e resultados. Sempre que possível, procuramos ilustrar com gráficos e tabelas o que queremos ressaltar. A ferramenta matemática utilizada não é insipiente, porém não chega a ser sofisticada. Acreditamos que mesmo ideias complicadas podem ser descritas por modelos simples, principalmente nos dias atuais em que a parte da força computacional fica a cargo da tecnologia.

4.2 Número de coordenação para duas dimensões

A relação de raios para a eficiência de empacotamento atômico para um dado cluster que consiste em um círculo central i de raio r_i e seus primeiros vizinhos j de raios r_j ; $R = \frac{r_i}{r_j}$ é denominado número de coordenação teórico N^T e dado pela equação (4.1) que pode ser encontrada em Egami, [26].

$$N^T = \frac{\pi}{\sin^{-1}\left(\frac{1}{1+R}\right)} \quad (4.1)$$

O número de coordenação (N^T) é um número real que representa o número inteiro de círculo e fração de j círculos que podem ser colocados em torno de um círculo central i . Em um sistema físico, o número de coordenação é o maior número inteiro N menor que o número real N^T . Uma medida simples do empacotamento eficiente é dado pela razão $\frac{N}{N^T}$, sendo que o maior valor que a razão

pode alcançar é a unidade. O empacotamento eficiente diminui gradualmente à medida que R aumenta. Algumas considerações sobre a equação acima podem ser feitas, como segue:

$$N^T = \frac{\pi}{\sin^{-1}\left(\frac{1}{1+R}\right)} \Rightarrow \sin^{-1}\left(\frac{1}{1+R}\right) = \frac{\pi}{N^T}$$

Pela definição de função trigonométrica inversa, temos que

$$\sin\left(\frac{\pi}{N^T}\right) = \frac{1}{1+R} \Rightarrow R = \frac{1}{\sin\left(\frac{\pi}{N^T}\right)} - 1 \quad (4.2)$$

Para $N^T = 4$, temos que $\sin\left(\frac{\pi}{4}\right) = \frac{1}{1+R}$ o que nos leva a concluir que o ângulo de contato de uma esfera central rodeada por quatro outras esferas é de 45° . De um modo geral, o ângulo de contato de uma esfera central com outras esferas é dado por $\theta = \frac{\pi}{N^T}$. Um esboço é dado a seguir:

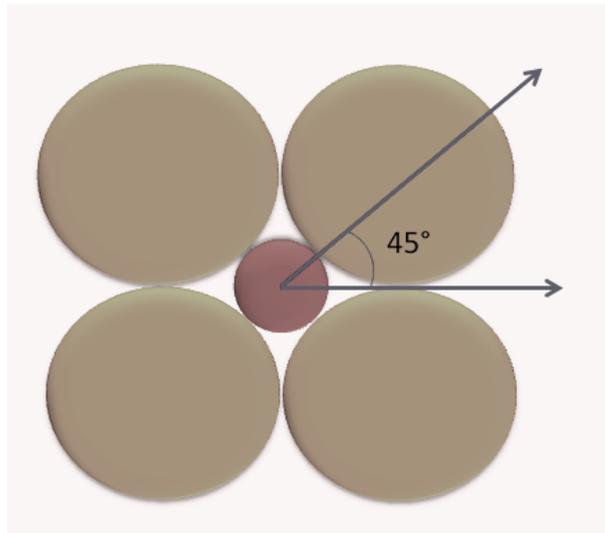


Figura 12: Ângulo de contato de uma esfera no plano. $\theta = 45$

Da equação $\sin\left(\frac{\pi}{4}\right) = \frac{1}{1+R}$ temos como resultado $R = 0,4142$ que coincide com o valor calculado por Egami, ^[26]. A figura (2) ilustra esse reticulado. Esse mesmo procedimento pode ser repetido para outros números de coordenação. Por exemplo: para $N^T = 6$, encontramos $\theta = \frac{\pi}{6}$ e $R = 1$.

4.3 Relação de raios pela geometria plana

Consideremos a figura (13):

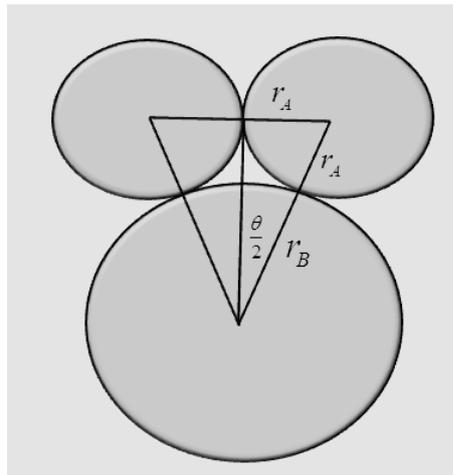


Figura 13: Relação de raios

Como uma reafirmação da relação de raios, vamos demonstrá-la usando geometria plana. Para tanto, fazendo uma simples inspeção na figura (13), podemos notar que $\frac{\theta}{2} = \frac{\pi}{N^T}$, como também $\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{r_A}{r_A + r_B}$. Por exemplo, se $N^T = 4$, então $\frac{\theta}{2} = 45^\circ$. Como pode ser verificado na figura (12). Logo, temos que, se

$$\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{r_A}{r_A + r_B} \Rightarrow \sin\left(\frac{\pi}{N^T}\right) = \frac{r_A}{r_A + r_B} \Rightarrow \sin\left(\frac{\pi}{N^T}\right) = \frac{1}{1 + \frac{r_B}{r_A}} \Rightarrow 1 + \frac{r_B}{r_A} = \frac{1}{\sin\left(\frac{\pi}{N^T}\right)}$$

Como $R = \frac{r_B}{r_A}$ a relação fica na forma

$$R = \frac{1}{\sin\left(\frac{\pi}{N^T}\right)} - 1 \quad (4.3)$$

Que corresponde à equação (4.2), (C.Q.D).

4.4 Número de coordenação para três dimensões

Egami apresenta uma equação em função da razão de raios que fornece uma boa estimativa do número de coordenação N^T para o espaço tridimensional

$$N^T = \frac{4\pi \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right)}{\left(1 - \sqrt{\frac{R(R+2)}{(R+1)^2}}\right)} \quad (4.4)$$

Antes de trabalharmos na equação acima, feremos algumas considerações pertinentes.

1. Se R tende para zero ($R \rightarrow 0$); ($N^T \rightarrow 1,7$). Como o menor cluster regular em R^3 é o tetraedro, o número de coordenação mínimo é quatro, ($N^T = 4$) $\implies R \cong 0,225$;
2. Se $R = 1 \implies N^T \cong 12$. Ao considerarmos $N = 12$ e em cada vértice uma esfera tocando uma esferas central, temos um cluster icosaédrico que gera um excelente empacotamento ($N^T \cong 12 \implies R$ maior que $0,902$). No plano, o empacotamento ótimo ocorre para $N = 6$. Isso, claro, considerando-se esferas de mesmo tamanho;
3. Uma melhor aproximação de $N^T(R)$ que a apresentada por Miracle [25] é possível. Segundo seus cálculos, $N^T(0,902) = 11,24$, contudo, encontramos $N^T(0,958) \cong 12,0036$. Trabalharemos com esse número mais próximo do icosaedro.

Na equação (4.4) vamos tomar o fator $\sqrt{\frac{R(R+2)}{(R+1)^2}}$ e nomeá-lo como uma função de R , ou seja

$$f(R) = \sqrt{\frac{R(R+2)}{(R+1)^2}}$$

Em seguida, considerando que um ótimo empacotamento denso em três dimensões ocorre para $R > 0,902$, vamos aproximar a função $f(R)$ pelo polinômio de Taylor¹ de ordem 1 na vizinhança de $R = 0,958$.

Definição .5 Para uma função de $I \rightarrow R$, $I \subset R$ com derivadas contínuas até ordem $n + 1$ em um ponto a do intervalo I , considera-se a seguinte aproximação

¹Brook Taylor (1685-1731) publicou um livro contendo os polinômios e séries que levam seu nome em 1715.

$$f(a+h) = f(a) + f'(a)h + \frac{f''(a)}{2!}h^2 + \dots + \frac{f^{(n)}(a)}{n!}h^n + r_n(h)$$

Onde $r_n(h) = \frac{f^{(n+1)}(c)}{(n+1)!}h^{(n+1)}$ e c é um valor que está entre a e $a+h$.

De acordo com a definição acima, $R = a+h \Rightarrow h = R-a$. No nosso caso, $a = 0,958$, portanto:

$$f(R) \cong f(0,958) + f'(0,958)(R - 0,958) \quad (4.5)$$

Efetando os devidos cálculos, cujas operações consideradas mais elementares omitimos aqui para que a leitura não se torne tão enfadonha, temos que

$$f'(R) = \frac{1}{\sqrt{R(R+2)}(R+1)^2}$$

Cujo valor para $R = 0,958$ encontramos $f(0,958) = 0,86$ e $f'(0,958) = 0,155$. Substituindo esses valores na equação (4.5), temos a função de aproximação desejada

$$\begin{aligned} f(R) &\cong f(0,958) + f'(0,958)(R - 0,958) = 0,86 + (0,155)(R - 0,958) \\ &= 0,86 - 0,1485 + 0,155R \implies f(R) \cong 0,7115 + (0,155)R \end{aligned} \quad (4.6)$$

A equação (4.4) pode, então, ser reescrita na seguinte forma:

$$N^T = \frac{4\pi \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right)}{(1 - f(R))} = \frac{4\pi \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right)}{(1 - (0,7115 + (0,155)R))}$$

Portanto,

$$N^T(R) = \frac{4\pi \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right)}{(0,2885 - 0,155R)} \quad (4.7)$$

Como N^T é um número real positivo, temos que

$$0,2885 - 0,155R > 0 \Rightarrow R < 1,861$$

O valores de R devem variar no intervalo $0,225 \leq R \leq 1,860$. Um intervalo razoável pode ser tomado de $0,225 \leq R \leq 1,5$, o que resulta $(5 < N^T < 31)$. Além das relações frequentes já citadas, a equação (4.7) também contempla várias relações de raios de vários sistemas binários de vidros metálicos elencados por Egami e Waseda. A tabela (4.4) a seguir, mostrará a relação encontrada com os respectivos sistemas binários. O número de coordenação sugere como

os clusters são formados. A fração que resulta de $(N^T - N)$ deve corresponder aos interstícios. Entendemos que, considerando-se somente a possibilidade numérica de combinação dos elementos, independentemente da ordem, sugestões de ligas ternárias ou maior, podem ser feitas. Por exemplo, no *item 8* da tabela (4.4), podemos, por exemplo, ter combinações que resultam nos seguintes sistemas:

- Sistemas ternários $Ca-Zr-Ti$; $Ca-Zr-Si$; $Ca-Ti-Si$; $Zr-Ti-Si$
- Sistema quaternário $Ca - Zr - Ti - Si$

Tabela 1: Relação de raios e sistemas extraídos de Egami [1]

	R	N^T	N	$\frac{N}{N^T}$	Sistemas binários
1	0,600	8,612	8	0,929	Fe-C
2	0,610	8,680	8	0,922	Co-B; Fe-B; Ni-B
3	0,615	8,715	8	0,918	Na-Ge
4	0,645	8,930	8	0,896	Ca-Cu; Zr-Si
5	0,670	9,118	9	0,987	Ca-Ga
6	0,685	9,234	9	0,975	La-Ni; Na-Cu
7	0,690	9,273	9	0,971	Na-Ni
8	0,700	9,353	9	0,962	Ca-Zr; Ti-Si
9	0,705	9,394	9	0,954	Th-Fe; Y-Ni; Zr-Be
10	0,715	9,476	9	0,950	Ag-Si; Na-Ga
11	0,720	9,517	9	0,956	Ca-Ag
12	0,725	9,559	9	0,942	Ca-Al; Pd-Si; Pt-P
13	0,735	9,644	9	0,932	Gd-Cu; Gd-Fe
14	0,740	9,687	9	0,929	Pt-Si
15	0,760	9,863	9	0,913	Rh-Si
16	0,765	9,908	9	0,908	Hf-Co; Hf-Ni; La-Al; Na-Ag; Ti-Be
17	0,775	9,999	9	0,90	La-Au; Mn-Si
18	0,780	10,045	10	0,996	Co-P; Fe-P; Ni-P
19	0,785	10,092	10	0,991	Au-Ge; Na-Au
20	0,805	10,283	10	0,972	Zr-Cu
21	0,810	10,331	10	0,968	Ca-Mg; Pd-Ge; U-Co; U-Ni; Zr-Co; Zr-Fe; Zr-Ni
22	0,820	10,431	10	0,959	Gd-Al
23	0,825	10,481	10	0,954	Mg-Ga; Pt-Ge
24	0,830	10,532	10	0,949	Pb-Au
25	0,835	10,584	10	0,945	U-Mn
26	0,845	10,688	10	0,936	U-V; Zr-Rh
27	0,865	10,902	10	0,917	Mg-Zn
28	0,875	11,013	11	0,999	Nb-Ni; Ti-Ni
29	0,880	11,069	11	0,994	Al-Cu

30	0,890	11,183	11	0,984	Zr-Pd
31	0,905	11,35824	11	0,96846	Zr-Al
32	0,930	11,66314	11	0,943142	Ag-Mg; Zr-Al
33	0,985	12,39517	12	0,968119	Mg-Zr
34	1,115	14,55435	14	0,961912	Au-Sn
35	1,125	14,75202	14	0,949022	Ni-Zr
36	1,135	14,95514	14	0,936133	Co-Au
37	1,150	15,27052	15	0,982285	Co-Ti
38	1,165	15,59949	15	0,96157	Ni-Ta
39	1,205	16,55025	16	0,966753	Au-Pb
40	1,215	16,80633	16	0,952022	Al-Gd
41	1,230	17,20567	17	0,988047	Al-Er; Mg-Ca
42	1,235	17,34303	17	0,980221	Co-Zr; Fe-Zr
43	1,245	17,62444	17	0,96457	Cu-Zr
44	1,260	18,0641	18	0,996451	Al-Y
45	1,270	18,36961	18	0,979879	Al-Ce; Au-Pb
46	1,305	19,52536	19	0,973093	Al-La; Co-Hf; Ni-Hf
47	1,35	21,24384	21	0,988522	Fe-Hf
48	1,36	21,66762	21	0,969188	Fe-Gd
49	1,385	22,80494	22	0,964703	Ni-Dy
50	1,41	24,06825	24	0,997164	Co-Ti

Isolando R na equação (4.7) e substituindo o seu valor no segundo membro da equação (2.21), teremos a equação que sintetiza o critério lambda para sistemas multicomponentes assim determinada:

$$\lambda_n = \sum_{B=1}^{n-1} \left| \left(\frac{r_B}{r_A} \right)^3 - 1 \right| C_B \Rightarrow \lambda_n = \sum_{B=1}^{n-1} \left| \left| 1,86 - \frac{10,862}{N^T} \right|^3 - 1 \right| C_B \quad (4.8)$$

A partir desse ponto, passaremos a desenvolver um resultado de extrema importância dentro desse trabalho. Ilustraremos com exemplos simples, fazendo quase todas as passagens de cálculos para que o seu entendimento seja imediato.

De acordo com a equação (4.8), a porcentagem de soluto no sistema está for-

temente relacionada à relação de raios e ao empacotamento denso dos átomos num determinado cluster. Denominaremos fator de empacotamento denso a seguinte equação:

$$f_{ed} = \left| \left| 1,86 - \frac{10,862}{N^T} \right|^3 - 1 \right| \quad (4.9)$$

Conjecturamos que C_B seja proporcional a f_{ed} e que cada relação de raios seja proporcional à concentração local C_{B_i} , com $(i = 1, 2, 3, \dots, n - 1)$, ou seja:

$$C_{B_1} |(R_1)^3 - 1| + C_{B_2} |(R_2)^3 - 1| + \dots + C_{B_{n-1}} |(R_{n-1})^3 - 1| = C_B \cdot f_{ed} \quad (4.10)$$

Onde a porcentagem do soluto é dada por $C_B = 1 - [C_{B_1} + C_{B_2} + \dots + C_{B_{n-1}}]$. Do ponto de vista puramente matemático, o que a equação (4.10) nos “diz” é que em uma dada composição (liga), a forma como os átomos se arranjam (tipos de clustes - números de coordenação) é proporcional à concentração do soluto e pode ser descrita como uma combinação linear das concentrações locais (relações entre raios). As proporções desses átomos são determinadas pelas relações de raios e o fator de empacotamento.

Vamos construir um exemplo para o sistema $Ag - Mn - Si$, considerando os seguintes raios atômicos em (nm):

$$r_{(Ag)} = 0,142; \quad r_{(Mn)} = 0,132 \quad \text{e} \quad r_{(Si)} = 0,102.$$

$$R_1 = \frac{0,132}{0,142} = 0,930; \quad R_2 = \frac{0,102}{0,142} = 0,718$$

Substituindo esses dados na equação (4.10), temos:

$$C_{B_1} |(0,930)^3 - 1| + C_{B_2} |(0,718)^3 - 1| = [1 - [C_{B_1} + C_{B_2}]] f_{ed}$$

$$C_{B_1} (0,196) + C_{B_2} (0,630) = [1 - [C_{B_1} + C_{B_2}]] f_{ed}$$

$$C_{B_1} (0,196 - f_{ed}) + C_{B_2} (0,630 - f_{ed}) = f_{ed}$$

$$C_{B_1} = \frac{f_{ed} - C_{B_2} (0,630 - f_{ed})}{0,196 - f_{ed}}$$

Calculemos uma composição para um caso em particular. $N^T = 13 \Rightarrow f_{ed} = 0,075194353$.

$$C_{B_1} = \frac{0,075194353 - C_{B_2} (0,630 - 0,075194353)}{0,196 - 0,075194353}$$

$$C_{B_1} = \frac{0,075194353 - C_{B_2} (0,554805647)}{0,120805647}$$

Por exemplo, para $C_{B_2} = 10\% \Rightarrow C_{B_1} = 16,3\% \Rightarrow C_B = 73,7\%$. Temos, então a seguinte composição ternária: $Ag_{73,7}Mn_{16,3}Si_{10}$.

Observando a tabela (4.4) com atenção aos itens 29 ($Al - Cu$) e 30 ($Zr - Pd$), podemos ter o seguinte sistema ternário $Zr - Cu - Al$ com N^T médio de 11,126. Vamos efetuar os cálculos e mostrar uma composição ternária com possível capacidade de formação vítrea.

Dados: $r_{(Zr)} = 0,158$; $r_{(Cu)} = 0,127$ e $r_{(Al)} = 0,143$. $R_1 = \frac{0,127}{0,158} = 0,8038$;
 $R_2 = \frac{0,143}{0,158} = 0,9051$; $N^T = 11,126$; $f_{ed} = 0,310$.

$$C_{B_1} |(0,8038)^3 - 1| + C_{B_2} |(0,9051)^3 - 1| = [1 - [C_{B_1} + C_{B_2}]](0,310)$$

$$C_{B_1}(0,4807) + C_{B_2}(0,2585) = [1 - [C_{B_1} + C_{B_2}]t](0,310)$$

$$C_{B_1}(0,7907) + C_{B_2}(0,5650) = 0,310$$

$$C_{B_1} = \frac{0,310 - C_{B_2}(0,5650)}{0,7907}$$

Por exemplo, para $C_{B_2} = 10\% \Rightarrow C_{B_1} = 32\% \Rightarrow C_B = 58\%$. Temos, então, a seguinte composição ternária: $Zr_{58}Cu_{32}Al_{10}$.

Ainda com base na tabela (4.4), observando os itens 21 ($Ca - Mg$; $Pd - Ge$; $U - Co$; $U - Ni$; $Zr - Co$; $Zr - Fe$; $Zr - Ni$) e 29 ($Al - Cu$), podemos constituir um sistema quaternários $Zr - Al - Ni - Cu$ e calcular uma composição com possível capacidade de formação vítrea.

Dados: $r_{(Zr)} = 0,158$; $r_{(Al)} = 0,143$; $r_{(Ni)} = 0,128$ e $r_{(Cu)} = 0,127$. $R_1 = \frac{0,143}{0,158} = 0,905$; $R_2 = \frac{0,128}{0,158} = 0,810$; $R_3 = \frac{0,127}{0,158} = 0,804$; $N^T = 10,69$; $f_{ed} = 0,340$.

$$C_{B_1} |(0,905)^3 - 1| + C_{B_2} |(0,810)^3 - 1| + C_{B_3} |(0,804)^3 - 1| = [1 - [C_{B_1} + C_{B_2} + C_{B_3}]](0,340)$$

$$C_{B_1}(0,590) + C_{B_2}(0,469) + C_{B_3}(0,480) = [1 - [C_{B_1} + C_{B_2}] + C_{B_3}](0,340)$$

$$C_{B_1}(0,599) + C_{B_2}(0,809) + C_{B_3}(0,820) = 0,340$$

Na composição ternária, tínhamos um grau de liberdade para atribuir porcentagem a um dos elementos químicos. Na composição quaternária, temos dois graus de liberdade. Vamos atribuir 10% a C_{B_1} e C_{B_2} . Dessa forma, teremos, respectivamente $C_{B_3} = 24\%$ e $C_B = 56\%$. A composição quaternária fica assim determinada: $Zr_{56}Al_{10}Ni_{10}Cu_{24}$.

4.5 Relação de λ_n com R_c e Z_c

A combinação de critérios, ainda que de natureza distintas, pode ser de grande valia, a exemplo que fizeram Liu e colaboradores [2]. Entendemos que são complementares no sentido que possibilitam aprimorar a busca por melhores e mais eficientes e específicos materiais. Baseados em dados experimentais obtidos pelos critérios *a priori* e *a posteriori*, os primeiros podem ser aperfeiçoados em função dos últimos. Essa concepção tem forte peso nesse trabalho. Utilizamos diferentes critérios γ e λ_n e estabelecemos relações com R_c e Z_c . λ_n (λ_n) corresponde à fração crescente de volume livre em relação ao volume do solvente quando átomos do soluto são substituídos por átomos do solvente Yan [23]. Com base em experimentos, observa-se que quanto menor o R_c (taxa crítica de resfriamento) ou maior o Z_c (espessura crítica para a formação vítrea), melhor é o GFA (capacidade de formação vítrea) de uma liga amorfa. Com essas informações, nesta seção, estabeleceremos equações que relacionam esses parâmetros de tal forma que, conhecendo os dados de um, poderemos encontrar aproximadamente o outro dentro de um intervalo estabelecido. Isso permitirá que inferências possam ser feitas com dados ainda não contantes na bibliografia, comparar resultados experimentais e perscrutar novos sistemas sem a necessidade do uso imediato do laboratório, eliminando assim a busca pela tentativa e erro que tanto desperdício de material, energia e tempo tem causado.

A associação de mais de um critério possibilitará fazer uso do melhor e mais eficiente que existe em cada um. Essas equações, bem como as considerações feitas até aqui, foram condensadas e implementadas em um software que fornecerá como saída, medidas dos critérios considerados nos parâmetros e as composições de cada sistema. No caso dos sistemas ternários, um triângulo de composições será desenhado com a alocação dos resultados tidos como satisfatórios dentro dos intervalos escolhidos. A entrada de dados será dada pelo símbolo químico de cada elemento e em seguida uma faixa de porcentagem previamente estabelecida. Forneceremos ao final deste capítulo mais detalhes da operacionalidade e análise dos dados.

Liu e colaboradores propuseram um novo critério para determinar a GFA de uma liga [2]. Argumentaram que uma diferença muito pequena entre tamanhos atômi-

cos ou eletronegatividade pode produzir solução sólida, enquanto uma diferença muito grande entre esses parâmetros, resulta na formação de compostos. Observaram, então, que esses parâmetros podem ser otimizados. Com base em resultados experimentais, utilizando técnicas de regressão, combinaram dois critérios fundamentados na diferença de eletronegatividade (L e L') e três outros que são fundamentados nos tamanhos de raios atômicos (W , W' e λ_n), cujas equações são listadas abaixo.

1. $L = \sum_{i=1}^n C_i |x_i - \bar{x}|$,
2. $L' = \sum_{i=1}^n C_i \left| 1 - \frac{x_i}{\bar{x}} \right|$,
3. $W = \sum_{i=1}^n C_i |r_i - \bar{r}|$,
4. $W' = \sum_{i=1}^n C_i \left| 1 - \frac{r_i}{\bar{r}} \right|$,
5. $\lambda_n = \sum_{i=1}^n C_i \left| 1 - \left(\frac{r_i}{\bar{r}} \right)^3 \right|$

Os autores sugeriram ainda que a GFA de uma liga é limitada se o tamanho atômico ou a eletronegatividade forem desfavoráveis. Entretanto perceberam que se esses fatores forem favoráveis, outros fatores adicionais devem ser considerados. Para tanto, propuseram considerar a diferença de elétrons de valência (Y) e a temperatura de fusão reduzida, descritas a seguir:

1. $Y = \sum_{i=1}^n C_i \left| n_i^{1/3} - \bar{n}^{1/3} \right|$
2. $T_{rm} = \sum_{i=1}^n C_i \left| 1 - \frac{T_{mi}}{T_m} \right|$, $\bar{T}_m = \sum_{i=1}^n C_i T_m$,

onde C é a fração molar; T_m é a temperatura de fusão e \bar{T}_m é a temperatura de fusão calculada a partir de regras simples de mistura. Os autores compuseram uma equação como uma combinação desses critérios na forma seguinte:

$$\ln f(u) = A_0 + A_1 L + A_2 L' + T_{rm} (A_3 W + A_4 W' + A_5 \lambda_n) + A_6 Y \quad (4.11)$$

Onde $f(u)$ representa os valores calculados de $\ln Z_c$, $\ln R_c$, $\ln T_{xg}$, $\ln T_g$, $\ln T_x$, ou $\ln T_i$; A_i ($i = 0, 1, \dots, 6$) representam constantes de uma série de valores que se obtém na computação dos dados. Ao comparar dados experimentais com dados

fornecidos pela equação, os autores compõem uma equação para R_c e outra para Z_c dadas a seguir:

$$\ln R_c = 35.57 - 81.54\gamma \quad (4.12)$$

$$\ln Z_c = -10.78 + 30.35\gamma \quad (4.13)$$

A tabela a seguir, (Tab.4.5) contém dados de 70 sistemas que constam da (Tab.1) em [2]. Da tabela original, foram incluídos somente os sistemas que constam as temperaturas de T_g , T_x e T_l , necessárias para os cálculos dos critérios Gama e Gama-m. Na última linha temos as médias desses dados.

Tabela 2: Tabela com dados de temperaturas e cálculos dos critérios Gama e Gama-m adaptada de [2]

	Tg	Tx	Tl	Tg/(Tg+Tl)	(2Tx-Tg)/Tl	Lambda-n	Rc
1	672	708	1251	0,36797	0,5940847	0,19089	261,38
2	662,3	721	1201	0,38683	0,6488175	0,20068	56,151
3	665,1	733	1172	0,39871	0,6824503	0,20684	21,319
4	657,2	737	1171	0,40305	0,6972493	0,2091	14,955
5	630	733	1211	0,39815	0,6903386	0,20655	22,3
6	650	750	1153	0,41597	0,7372073	0,2158	5,2151
7	656,5	736	1168	0,40327	0,6977561	0,20921	14,696
8	676,7	720	1145	0,39519	0,6665211	0,20502	28,39
9	623	672	996	0,41507	0,7238956	0,21533	5,6131
10	630	678	1003	0,41519	0,7238285	0,21539	5,5603
11	623	712	1057	0,42381	0,7578051	0,21986	2,7526
12	625	739	1206	0,40361	0,7072968	0,20938	14,297
13	623	740	1239	0,39742	0,6916868	0,20617	23,67
14	622	727	1185	0,40232	0,7021097	0,20872	15,871
15	629	667	1013	0,40621	0,6959526	0,21073	11,559
16	622	662	1009	0,40589	0,6957384	0,21057	11,87
17	621	668	1009	0,40982	0,7086224	0,2126	8,6158
18	698,4	727	1169	0,38938	0,646596	0,202	45,613
19	726	800	1310	0,39293	0,6671756	0,20384	34,149
20	720	757	1160	0,40266	0,6844828	0,20889	15,442
21	730	795	1160	0,42064	0,7413793	0,21822	3,5659

22	671	717	1160	0,39159	0,6577586	0,20315	38,085
23	720	757	1282	0,37812	0,6193448	0,19616	114,2
24	720	765	1140	0,41129	0,7105263	0,21337	7,6401
25	693	770	1143	0,41939	0,7410324	0,21757	3,9469
26	672	772	1113	0,43249	0,7834681	0,22437	1,356
27	712	769	1287	0,38469	0,6418026	0,19957	66,834
28	590	671	991	0,42442	0,7588295	0,22018	2,6201
29	576,9	656	836	0,46415	0,8788278	0,24079	0,1026
30	633	670	1097	0,38722	0,6443088	0,20088	54,402
31	635	675	1086	0,39221	0,6583794	0,20347	36,193
32	637	678	1058	0,39998	0,6795199	0,2075	19,22
33	645	685	1136	0,38464	0,6382604	0,19954	67,135
34	652	680	1154	0,37661	0,6137309	0,19538	129,22
35	642,4	686	1128	0,38762	0,6472882	0,20109	52,635
36	404	429	763	0,36761	0,5950197	0,19071	269,12
37	405	431	724	0,38175	0,6312155	0,19805	84,926
38	405	431	674	0,39944	0,6780415	0,20722	20,072
39	417	446	738	0,38615	0,6436314	0,20033	59,357
40	467,4	547	835	0,42015	0,7508982	0,21796	3,7107
41	455,9	495	896	0,36598	0,5955809	0,18986	307,45
42	465,2	542	823	0,42075	0,7518541	0,21828	3,5326
43	395	449	731	0,39876	0,6880985	0,20687	21,229
44	473,6	541	900	0,39412	0,6767452	0,20446	30,994
45	459,1	520	878	0,38887	0,661542	0,20174	47,531
46	776	834	1004	0,46854	0,8884462	0,24307	0,0717
47	430	475	779	0,39289	0,6675225	0,20382	34,261
48	445	469	744	0,39445	0,6626344	0,20463	30,163
49	591	722	958	0,46611	0,8903967	0,24181	0,0875
50	382	402	705	0,36983	0,5985816	0,19186	224,63
51	399	416	703	0,3775	0,6159317	0,19584	120,19
52	367	402	743	0,36216	0,5881561	0,18788	419,6
53	395	410	760	0,35498	0,5592105	0,18416	753,77
54	904,6	916	1490	0,38266	0,6228694	0,19852	78,865

55	899,5	956	1496	0,39897	0,6764057	0,20697	20,872
56	901,1	959	1490	0,40101	0,6823032	0,20804	17,663
57	508	606	795	0,46508	0,8855346	0,24127	0,0951
58	515	589	873	0,42435	0,7594502	0,22015	2,6336
59	506	569	881	0,41024	0,7173666	0,21282	8,3244
60	401	459	644	0,43923	0,802795	0,22787	0,7826
61	348	383	654	0,38224	0,6391437	0,1983	81,653
62	892	932	1483	0,39242	0,6554282	0,20358	35,587
63	352	423	708	0,39906	0,6977401	0,20702	20,716
64	62	760	1048	0,68469	1,3912214	0,3552	2E-09
65	651	702	1079	0,40578	0,6978684	0,21051	11,974
66	590	657	950	0,42662	0,7621053	0,22132	2,1884
67	644	696	1074	0,40512	0,6964618	0,21017	12,634
68	627	677	1023	0,4103	0,7106549	0,21286	8,2804
69	619	868	1021	0,52927	1,0940255	0,27457	0,0005
70	603	658	1048	0,39855	0,6803435	0,20676	21,597
Média	587,4	656	1024	0,40792	0,7078471	0,21162	56,731
Desv Méd	114,5	112	171	0,02354	0,0673152	0,01238	62,497
Desv Pad	149,6	144	214	0,04352	0,1178688	0,02258	114,86
Tendênc	668,9	717	1153	0,39134	0,6623376	0,20302	37,983

Yan e colaboradores [23], também trabalhando com dados experimentais constantes na literatura, observaram que sistemas baseados em Zr, P d, Mg e Nd, apresentam baixo R_c e alto Z_c , $1 \leq R_c \leq 200$. Esses sistemas tem λ_n próximo de 0,18. Para sistemas baseados e F e, $0,092 \leq \lambda_n \leq 0,147$. Os autores notaram ainda que, além de apresentarem λ_n próximo de 0,18, essas ligas com maior GFA são eutéticas ou próximas de um eutético. Com base nas informações acima, e de posse da equação (4.12), temos:

$$\begin{aligned}
 1 \leq R_c \leq 200 &\Rightarrow \ln(1) \leq \ln R_c(200) \Rightarrow 0 \leq 35,57 - 81,54\gamma \leq 5,30 \\
 &\Rightarrow 0,371 \leq \gamma \leq 0,4362
 \end{aligned}
 \tag{4.14}$$

Ao calcularmos a média desse intervalo determinado pela equação, encontramos $\bar{\gamma}_{eq} = 0,4036$. Observe a proximidade com a média dos dados experimentais da

(Tab.4.5) $\bar{\gamma}_{exp} = 0,4079$. Observe que o desvio médio é de apenas 2%, o desvio padrão é de 4%. É razoável considerarmos que a mesma tendência prevalece para outros sistemas que não somente os citados acima. Dessa forma, para fazermos uma relação do critério Gama com o critério Lambda, vamos considerar que a variação média de gama corresponde aos valores de lambda em torno de 0,18. A escolha se deu em referência ao trabalho de Yan e colaboradores citado acima. Procedemos da forma seguinte:

$$\frac{\gamma}{\lambda_n} = \frac{0,4079}{0,18 + \Delta x} \Rightarrow \gamma = \frac{0,4079}{0,18 + \Delta x} \lambda_n \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \text{Como } \ln R_c = 35,57 - 81,54\gamma, \quad \text{então } \ln R_c &= 35,57 - 81,54 \left(\frac{0,4079}{0,18 + \Delta x} \right) \lambda_n \\ &= 35,57 - \left(\frac{33,26}{0,18 + \Delta x} \right) \lambda_n. \end{aligned}$$

$$\text{Portanto, } \ln R_c = 35,57 - \left(\frac{33,26}{0,18 + \Delta x} \right) \lambda_n \quad (4.16)$$

Fazendo R_c variar no seguinte intervalo, $1 \leq R_c \leq 200$, temos: $\ln(1) \leq \ln R_c \leq \ln(200)$

$$\Rightarrow 0 \leq 35,57 - \left(\frac{33,26}{0,18 + \Delta x} \right) \lambda_n \leq 5,30 \Rightarrow -35,57 \leq - \left(\frac{33,26}{0,18 + \Delta x} \right) \lambda_n \leq -30,27$$

tem-se:

$$0,91(0,18 + \Delta x) \leq \lambda_n \leq 1,07(0,18 + \Delta x) \quad (4.17)$$

Na desigualdade acima, $\Delta x > -0,18$, uma vez que $\lambda_n \geq 0$. A variação de Δx implica na escolha da faixa de λ_n , que por sua vez implica na medida de R_c . Isso é conveniente. Conjecturamos, pois, que alguns clusters como, por exemplo, $4 \leq N^T \leq 10$ podem ser formados em sistemas binários ou mesmo ternários, como pode ser percebido na (Tab. 4.4). Como também outros podem ser formados com aglomerados de átomos em maior número. Para cada faixa de clusters, ter-se-ia uma faixa de λ_n . Vejamos:

$\Delta x = 0 \Rightarrow 0,1638 \leq \lambda_n \leq 0,1926$. Nessa faixa os átomos tendem se aglomerar em forma icosaedral, como já fora dito. Quanto mais nos afastamos para a direita de 0,18, os clusters tendem a ficar mais raros, como pode ser percebido na distribuição de sistemas em (Fig.4.4).

A equação correspondente a $\ln R_c$ e λ_n é dada por:

$$\ln R_c = 35,57 - 184,8\lambda_n \quad (4.18)$$

Para valores à esquerda de 0,18 uma outra faixa de λ_n deve ser encontrada, por exemplo, para detectar sistemas à base de Fe , onde $0,092 \leq \lambda_n \leq 0,147$. Esses valores terão como eixo $\lambda_n = 0.1$. A equação que capta os sistemas nesse intervalo é dada por:

$$\ln R_c = 35,57 - 332,6\lambda_n \quad (4.19)$$

Da mesma forma que foi feita para estabelecer as equações que relacionam $\ln R_c$ e λ_n , o mesmo pode ser feito em relação a $\ln Z_c$ e λ_n . Como segue para o primeiro e segundo intervalos, respectivamente:

$$\ln Z_c = -10,78 + 68,78\lambda_n \quad e \quad \ln Z_c = -10,78 + 123,8\lambda_n \quad (4.20)$$

A equação (4.15) estabelece uma relação entre γ e λ_n , dependendo ainda de um Δx que corresponde à variação de lambda. Observando os dados da tabela (4.5), temos que o desvio médio da lambda é de 0,011. Ao tomarmos $\Delta x = 0,011$, pode-se estabelecer a seguinte equação linear:

$$\lambda_n = \frac{\gamma}{2,136} \quad (4.21)$$

As equações (4.12) e (4.21) em função de gama, permitem interpretar os dados da tabela (4.5), bem como os intervalos de γ , λ_n e R_c , como mostra o gráfico (14)a seguir:

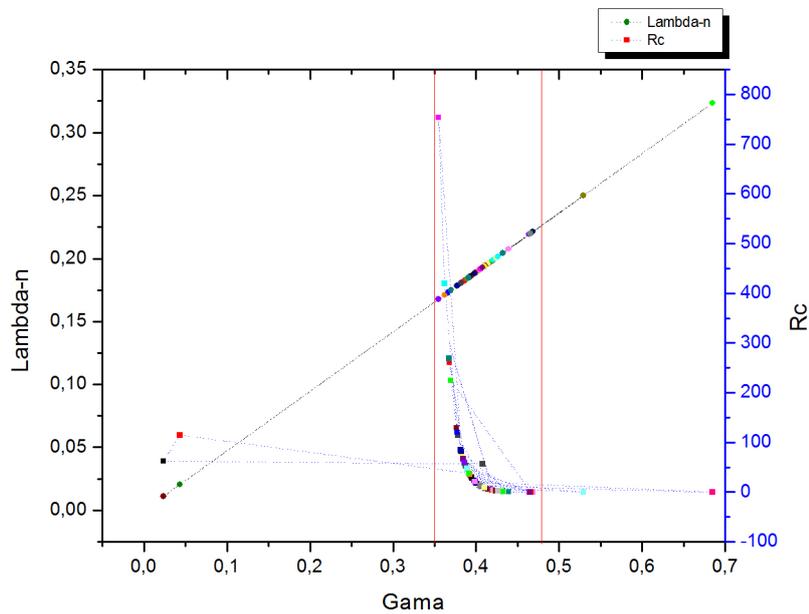


Figura 14: Relação entre Gama, Lambda-n e Rc

Uma informação que podemos concluir ao observar o gráfico (14) é que se $0,350 < \gamma < 0,50$, então espera-se que $0,15 < \lambda_n < 0,25$ e que $350K < Rc < 600K$. As equações que determinam as composições, bem como as relações entre os parâmetros já mencionados, foram implementadas no software desenvolvido como resultado desse trabalho. Portanto, ao simular novas composições, deve-se considerar aquelas que contemplam os intervalos acima descritos. Muito provavelmente essas composições após processadas em laboratório, terão grande chance de gerar material amorfo.

Como $\Delta x > -0,18$. A sua variação implica diretamente na inclinação da reta (4.21). Notadamente quando $-0,18 < \Delta x < 0$, a inclinação é pequena, implicando diretamente em menor λ_n e um menor intervalo de Rc . No software, temos a opção de escolher os intervalos de lambda para simular as desejadas composições. Alertamos que o sistema é dinâmico e que o gráfico (14) é apenas uma ilustração de uma situação particular.

Ainda sobre a relação de raios frequentes para a formação de clusters, com eficiente empacotamento atômico.

Tomando como base as relações, $(0,52; 0,621; 0,80; 0,88; 1,18; 1,25)$, que podem ser encontrada em [24] e de posse das medidas dos raios atômicos de 56 elementos químicos, elaboramos uma matriz de relação de raios que contempla

todas as possíveis relações entre esses elementos, perfazendo um total de 3.136 relações. Desse total, destacamos cada uma dessas relações contidas no intervalo $(R + 0, 001)$. Do rol dessas relações, destacamos especialmente $(R = 0, 621)$ por ser um número muito próximo do inverso da razão áurea, denominada $Fi, (\phi \sim 1, 618)$, presente em muitos fenômenos naturais, inclusive no padrão de difração dos quase-cristais (as distâncias interatômicas seguem a série de Fibonacci, cuja razão entre seus termos convergem para o número ϕ), conforme [27]. A matriz gerada resulta em 12 páginas de informações, destacando as relações principais dentro dos respectivos intervalos. São 328 relações, sendo que destas, 18 estão no intervalo do inverso de Fi e 8 correspondem ao intervalo de Fi . Esses números podem aumentar consideravelmente se não formos tão rigorosos com o intervalo. Elaboramos uma tabela constando os elementos que aparecem com mais frequência nessas relações, como pode ser vista em (Tab.3).

Tabela 3: Elementos químicos das relações de raios frequentes

Elem. Químico	Frequência
Ca, Cs, Fe, Ni, K	1
As, B, Co, Cr, S, Ru, Na	2
Ba, Cd, Ge, Ir, Mo, Os	3
Cu, Sr, La	4
Sb, Be, Bi, Dy, Re, Rh, Si, U, Va	5
Ce, Pb, Gd, Y, Mn, Pd, Th, W, Zn	6
Ga, Li, Ti	7
P, Po, Pt	8
Mg, Au, Ag	11
In, Hg	12
Al, Sn, Hf, Nb, Ta, Zr	13

A tabela completa pode ser útil como guia para escolha de uma determinada composição cujas relações de raios entre seus elementos obedeçam às relações principais. A seleção dos elementos químicos pode ser feita de acordo com o exemplo a seguir:

1. Tomemos o sistema $(Zr - Cu - Al)$;

2. Procuramos na tabela as relações de raios $\frac{Cu}{Zr} = 0,10$ e $\frac{Al}{Zr} = 0,905$;
3. Substituindo esses dados na (Eq.4.9), encontramos $N_1^T = 10,33$ e $N_2^T = 11,36$;
4. Observe que os números de coordenação são próximos. Isso sugere que localmente um átomo está em contato com dez ou onze outros na primeira camada;
5. No software, fazendo a porcentagem de Zr variar entre 55% a 65%; a de Cu variar entre 20% a 30% e a de Al variar entre 10% a 20%, teremos a região de composições plotadas como mostra a (Fig.15);
6. Uma composição, por exemplo, dentro do nicho mostrado na figura é $Zr_{60,5}Cu_{30}Al_{9,5}$

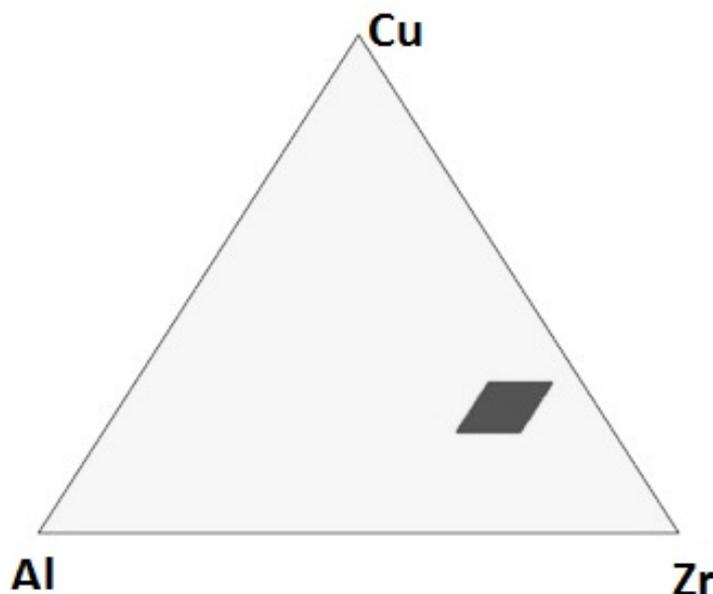


Figura 15: Sistema $Zr - Cu - Al$

Não é objeto do nosso trabalho, mas supondo que os átomos de um quase-cristal são arranjados de tal forma que a distância interatômica "obedece" com certa proximidade a razão áurea, ($\phi \cong 1,618$). podemos elaborar composições baseadas nesse critério. Curiosamente, as relações de raios de sistemas que sabidamente geraram quase-cristais, por exemplo: (Al-Cu-Fe) e (Al-Pd-Mn), temos as seguintes relações de raios entre esses elementos:

$$\frac{Al}{Cu} = 1,117; \frac{Al}{Fe} = 1,153; \frac{Cu}{Fe} = 1,032; \frac{Al}{Pd} = 1,044; \frac{Al}{Mn} = 1,277; \frac{Pd}{Mn} = 1,223;$$

$$\frac{Cu}{Al} = 0,895; \frac{Fe}{Al} = 0,867; \frac{Pd}{Al} = 0,958; \frac{Mn}{Pd} = 0,818; \frac{Fe}{Cu} = 0,969; \frac{Mn}{Al} = 0,783$$

Esses números ficam assim distribuídos:

(1, 117); (0, 618); (0, 783); (0, 818); (0, 867); (0, 895); (0, 958); (0, 969); (1, 032); (1, 044); (1, 153); (1, 223); (1, 228); (1, 618)

Todos, exceto 1,117 estão entre F_i e seu inverso². Pelo método desenvolvido nesse trabalho, encontramos a seguinte composição: $Al_{69,5}Cu_{19,5}Fe_{10}$. Uma composição bastante semelhante pode ser encontrada em [30]. Segundo a autora, como conclusão do seu trabalho, anota:

Obteve-se uma fase quase-cristalina icosaedral após moagem de pós elementares com composição $Al_{70}Cu_{20}Fe_{10}$ por 40 h, com subsequente tratamento térmico a 623K por 16h. Testes de hidrogenação nas amostras que apresentaram a referida fase icosaedral revelaram a viabilidade das mesmas para uso como armazenadores de hidrogênio.

4.6 Resultados comparativos com a literatura

Como objeto final dessa tese, foi desenvolvido um software tomando como base o cabedal matemático exposto no corpo do trabalho. Cálculos manuais foram feitos exaustivamente no sentido de comprovar as hipóteses levantadas em confronto com resultados obtidos em laboratórios e estabelecidos na bibliografia consultada. Somente depois dessa averiguação é que as equações foram implementadas em linguagem computacional. Vários sistemas foram testados sendo obtidos resultados bastante satisfatórios. A sua utilização é simples, exigindo somente algum conhecimento da área que permita análise crítica dos resultados (filtro analítico), uma vez que se trata de simulação computacional e dados não compatíveis com o mundo físico ou de acordo com teorias estabelecidas podem ocorrer. Algumas composições podem divergir do que fora até agora preconizado teoricamente, pois ainda se faz necessário verificar em quais sistemas a metodologia melhor se adapta, por exemplo: Metais e metalóides.

As composições da tabela a seguir (Tab.4.6), foram tomadas como parâmetro para a validação do método empregado. As simulações, entretanto, foram feitas

²Mais detalhes sobre esse fantástico número pode ser encontrado nos excelentes livros citados em [28, 29].

com maior número e variedade de sistemas. Em seguida, discorreremos sobre a operacionalização do software.

Tabela 4: Composições da bibliografia vs software

	Sistema	Zc(mm)	Zc(mm)	Lambda
		Bibliografia	Software	Software
1	Ca67 Mg19 Cu14	2	10,34	0,19
2	Ca68,5 Mg18,8 Cu12,7		5,04	0,18
3	Ca70 Mg19,6 Cu10,4		2,04	0,167
4	Mg75Ni15Nd10	2,8	11,77	0,192
5	Mg75,5Ni17Nd7,5		3,46	0,175
6	Mg75,75Ni17Nd7,25		2,85	0,172
7	Mg76Ni16,6Nd7,4		2,77	0,171
8	Mg76,5Ni15,6Nd7,9		2,84	0,172
9	Mg65Cu25Tb9 Y1	5	1,02	0,157
10	Mg60,5Cu27,5Tb12,2 Y0,3		4,89	0,18
11	Mg60,5Cu29Tb8,2 Y2,3		4,96	0,18
12	Mg60,5Cu30Tb8,6 Y0,9		5,06	0,18
13	Mg65 Cu20 Zn5 Y10	6	1,28	0,16
14	Mg61,5 Cu20,8 Zn7 Y10,9		4	0,177
15	Mg61 Cu21,8 Zn3,2 Y14		4,88	0,179
16	Mg61,5 Cu21,8 Zn3,2 Y14,5		5,65	0,182
17	Mg60,5 Cu21,6 Zn3,2 Y14,7		5,59	0,182
18	Zr65 Al7,5Ni10Cu17,5	3	1,4	0,162
19	Zr61 Al11,03 Ni5,62Cu22,35		3,07	0,173
20	Zr66 Al7,45Ni12Cu14,55		8,75	0,188
21	Zr61,5 Al7,12Ni10,5Cu20,87		4,97	0,18
22	Zr61,5 Al8,1Ni7,5Cu22,9		4,06	0,177
23	Zr66 Al7,45Ni12Cu14,55		1,04	0,157
24	Zr57 Ti5 Al10 Ni8 Cu20	10	5,95	0,183
25	Zr55,2 Ti3,6 Al12 Ni6,2 Cu23		10,2	0,19
26	Zr55,2 Ti3,8 Al12 Ni7 Cu22		9,99	0,19
27	Zr55,2 Ti3,8 Al12 Ni8 Cu21		10,18	0,19
28	Zr57 Ti3,6 Al9,4 Ni10 Cu20		8,68	0,188
29	Zr57 Ti5 Al9,6 Ni8,4 Cu20		6,36	0,184

30	Zr41,2 Ti13,8 Cu12,5 Ni10 Be22,5	50	»»»»	0,297
31	Zr47 Ti25 Cu15 Ni5 Be8		51,3	0,214
32	Zr47,5 Ti25 Cu 10 Ni10 Be7,5		45	0,212
33	Zr48 Ti20 Cu 20 Ni10 Be2		51,13	0,214
34	Zr49 Ti20 Cu 20 Ni5 Be6		50,76	0,214
35	Zr50 Ti20 Cu 15 Ni5 Be10		55,45	0,215
36	Zr50 Ti20 Cu 10 Ni15 Be5		39,11	0,21
37	Zr51 Ti20 Cu 8,5 Ni9 Be11,5		49,9	0,213
38	Zr51 Ti21 Cu 6,5 Ni8,3 Be11,5		50,38	0,214
39	Zr53 Ti14 Cu 15 Ni10 Be13,4		51,17	0,214
40	Zr54 Ti14 Cu 12,5 Ni8,2 Be11,3		50	0,214
41	Zr54 Ti15 Cu 9 Ni9,2 Be11,8		50,2	0,214
42	Pd40 Cu30 Ni10 P20	72	»>	0,24
43	Pd30 Cu35 Ni30 P5		74,4	0,219
44	Pd35 Cu40 Ni15 P10		70,12	0,218
45	Pd40 Cu40 Ni5 P15		75,99	0,22
46	Pd55 Cu10 Ni10 P25		71,14	0,219

A utilização do software é muito simples. Os passos seguintes não devem ser dados, necessariamente, na ordem apresentada.

A figura (16) mostra a tela de abertura:

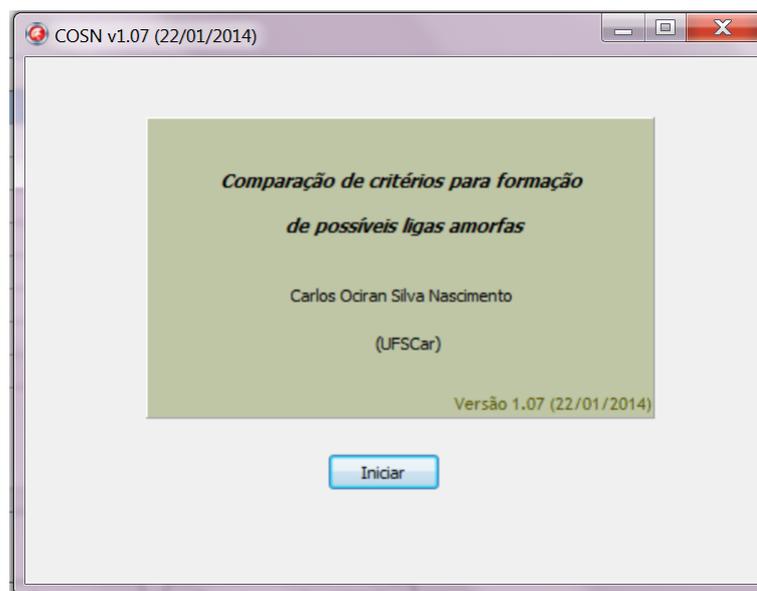


Figura 16: Tela de abertura do software

Nessa tela, figura (17) temos um “grid” de saída de dados e alguns botões para tarefas específicas. Ao acionarmos “Selecionar elementos”, uma nova tela é aberta para que a seleção dos elementos químicos seja feita.

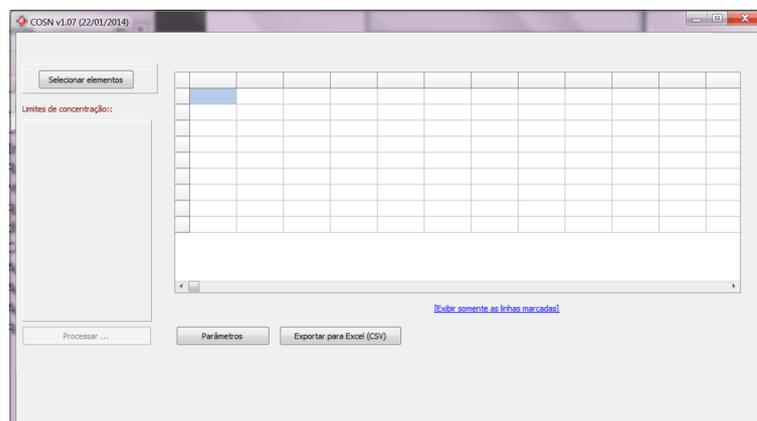


Figura 17: “Grid” de saída de dados

Havendo seleção anterior, basta que mandemos "Limpar tudo" e as 6 caixas de dados de entrada ficam livres para novos elementos. Acionando "Confirmar", voltamos para a figura (17). Na qual é acionada um sub-tela com caixas de entrada de dados para inserirmos os limites de porcentagens de cada elemento químico na composição desejada.

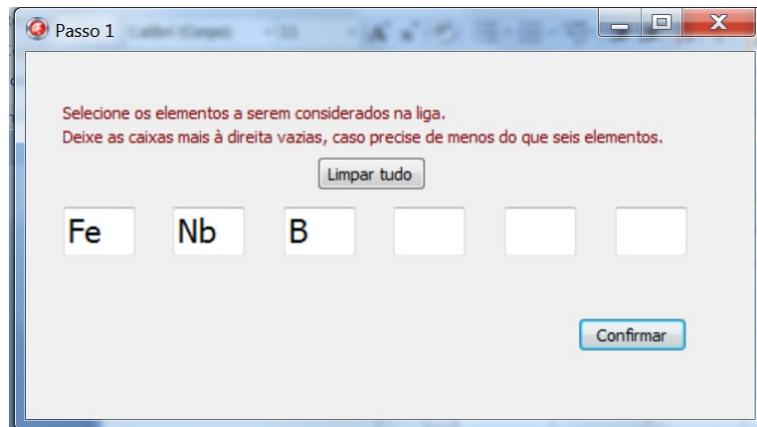


Figura 18: Seleção dos elementos químicos

Na (Fig.17) é acionada um sub-tela, figura (19) com caixas de entrada de dados para inserirmos os limites de porcentagens de cada elemento químico na composição desejada.

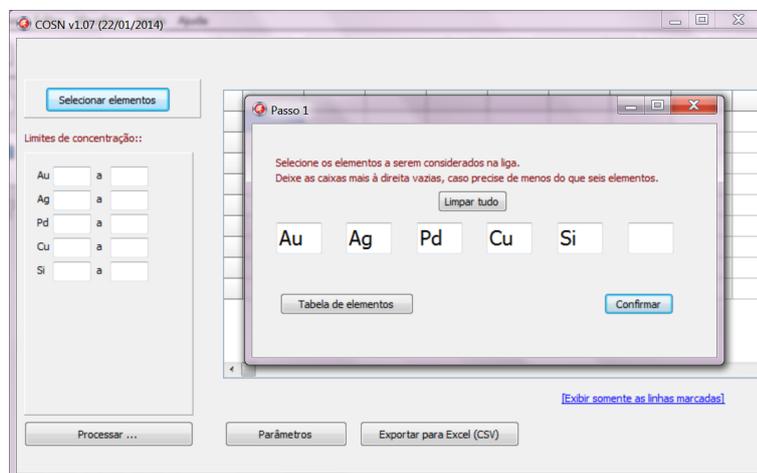


Figura 19: Limites de porcentagens dos elementos químicos

Mesmo não colocando os limites, ao acionarmos "Iniciar", o processamento é feito com resultados gerais e dentro dos intervalos máximos programados. Antes, porém, é necessário escolhermos as "Faixas de lambda". Para tanto, acionamos a caixa "Parâmetros" e uma nova tela, figura (20) é aberta.

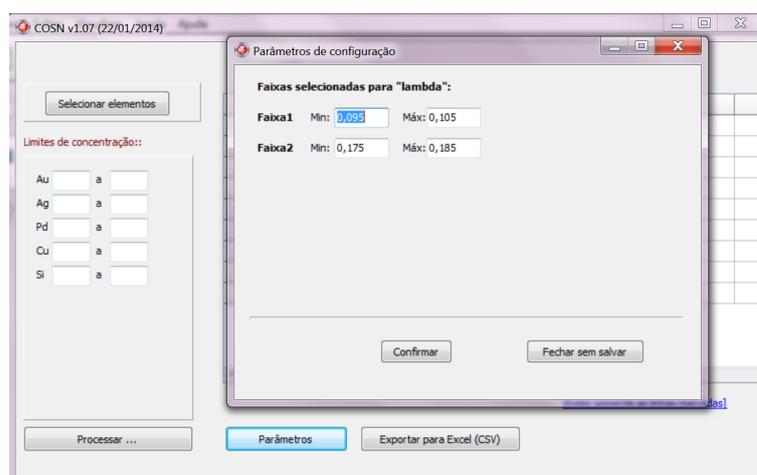


Figura 20: Faixas de lambda

Escolhidas as faixas de lambda desejadas, ao acionarmos um dos dois botões ("Confirmar", "Fechar sem salvar"), voltamos à figura (17).

Au	Ag	Pd	Cu	Si	Lambda	Gamma (m)	Gamma (max)	Rc	Zc	FaixaSe
0,5100	0,1550	0,1000	0,1500	0,0850	0,096765	0,350000	0,500000	29,546116	3,318491	A
0,5100	0,1550	0,1000	0,2000	0,0350	0,089161	0,350000	0,500000	370,593965	1,294483	
0,5100	0,1550	0,1500	0,0500	0,1350	0,096429	0,350000	0,500000	33,042363	3,183184	A
0,5100	0,1550	0,1500	0,1000	0,0850	0,088825	0,350000	0,500000	414,447047	1,241702	
0,5100	0,1550	0,1500	0,1500	0,0350	0,081220	0,350000	0,500000	5198,36773	0,484365	
0,5100	0,1550	0,2000	0,0500	0,0850	0,080884	0,350000	0,500000	5813,50037	0,464616	
0,5100	0,1550	0,2000	0,1000	0,0350	0,073280	0,350000	0,500000	72918,1521	0,181238	
0,5100	0,1550	0,2500	0,0500	0,0350	0,065339	0,350000	0,500000	1022832,00	0,067815	
0,5100	0,1575	0,0500	0,0500	0,2325	0,126394	0,350000	0,500000	0,001551	130,000320	
0,5100	0,1575	0,1000	0,0500	0,1825	0,110849	0,350000	0,500000	0,272971	18,974772	
0,5100	0,1575	0,1000	0,1000	0,1325	0,103245	0,350000	0,500000	3,423852	7,401711	A
0,5100	0,1575	0,1000	0,1500	0,0825	0,095641	0,350000	0,500000	42,949033	2,887272	A

Figura 21: "Grid" com dados processados

Como pode ser visto, a saída de dados mostra faixas selecionadas de acordo com as faixas de lambda escolhidas. Note que não é necessário preencher todos os limites de concentração. Nessa tela, temos o botão "Exportar para Excel (CSV)". Podemos exportar esses dados para planilhas Excel no formato CSV e trabalhar esses dados com todos os recursos que lá existem. Ao acionarmos a caixa "Representação gráfica", uma nova tela é aberta com um desenho (Diagrama Ternário) alocando os elementos selecionados de acordo com as porcentagens encontradas, conforme exemplo a seguir, figura (22).

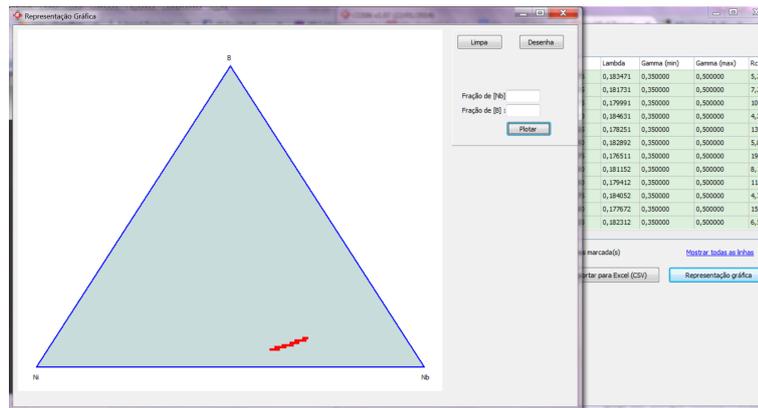


Figura 22: Representação gráfica 1

Aqui há ainda a opção de visualizar uma composição em particular, preenchendo as duas caixas mostradas no canto superior direito na figura (22), escolhendo duas porcentagens e mandando "plotar". Restringindo-se os intervalos percentuais na figura (21), as composições são otimizadas e o "desenho" na figura (22) fica mais compacto e mais restrito a uma determinada região do diagrama, como mostra a figura (23). A região acima tem o seguinte intervalo de composição: Nb - (0,55) a (0,65); B - (0,05) a (0,2); Ni - (0,2) a (0,4).

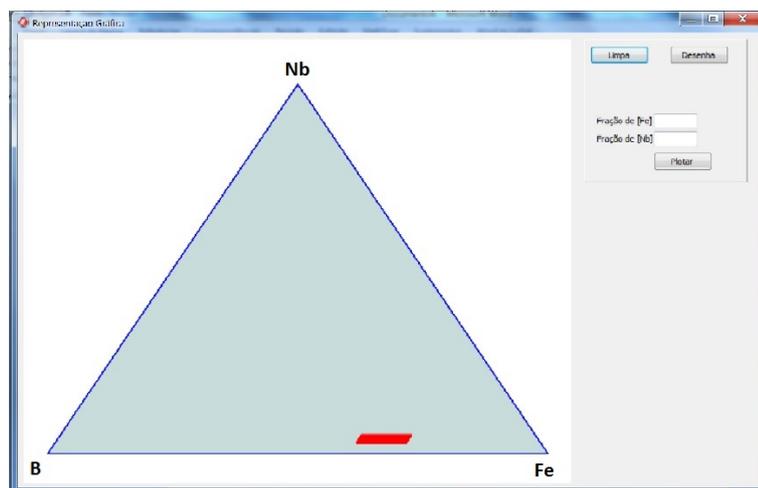


Figura 23: Representação gráfica 2

Vamos concluir esse capítulo mostrando mais um exemplo pelo critério proposto. Para tanto, escolhemos o sistema $Cu_{(60-x)}Zr_{40}Al_x$, com $0 < x \leq 10at\%$ conforme [22]. Considerando os seguintes raios atômicos em (nm): $Cu = 0,127$;

$Zr = 0,158$; $Al = 0,143$.

$R_1 = \frac{0,158}{0,127}$ $R_2 = \frac{0,143}{0,127}$. Inserindo-se esses dados na Eq. (4.12), tem-se:

$$C_{B_1} |(1,244)^3 - 1| + C_{B_2} |(1,126)^3 - 1| = [1 - (C_{B_1} + C_{B_2})] fed$$

$$C_{B_1}(0,925) + C_{B_2}(0,428) = C_{B_1}(0,925 + fed) + C_{B_2}(0,428 + fed) = fed$$

$$C_{B_1} = \frac{(fed - C_{B_2})(0,428 + fed)}{(0,925 + fed)}$$

Conforme comentado anteriormente, podemos escolher que tipo de cluster queremos que seja predominante dentro do material com a escolha de N^T , como também temos um grau de liberdade para a porcentagem de dois elementos de composição da liga. Neste caso, utilizamos $C_{B_2} = 5\%$, $N^T = 9$, o que gera um $fed \approx 0,7214$, determinaremos a seguinte composição ternária: $Cu_{54,7}Zr_{40,3}Al_5$. Conforme pode ser observado em [22], a composição obtida acima é extremamente similar à obtida experimentalmente, ou seja, $Cu_{55}Zr_{40}Al_5$, através da escolha assumida para N^T . Obviamente, outras ligas do mesmo sistema podem ser obtidas e outra delas foi $Cu_{58}Zr_{35,9}Al_{6,1}$, o que também é extremamente similar à obtida no artigo citado. Entretanto, diferentemente do exposto pelos autores em [22], o valor calculado para λ diminuiu para a segunda composição, o que significaria uma piora na GFA e este fato necessitaria de maiores estudos experimentais para verificar esta diferença. Uma explicação para tal fato é que possivelmente λ não seja o melhor critério para a medida de GFA para este sistema baseado em Cu.

Os sistemas que constam na tabela (4.6) que podem ser encontrados na literatura [7], foram utilizados para a validação do novo critério. A figura (24)

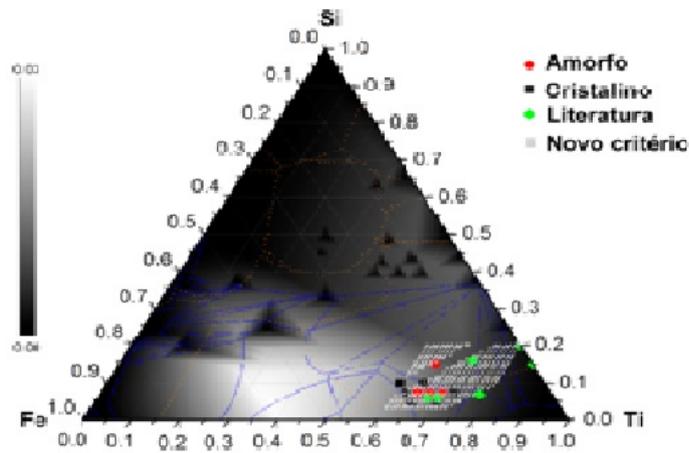


Figura 24: Diagrama ternário comparando a faixa de composição apresentada pelo novo critério (em branco), a ligas testadas (preto e vermelho), a literatura (verde), e o critério critério da instabilidade topológica combinado com o critério eletrônico ($\lambda + \Delta h^2$) [4-6], além de linhas de composições eutéticas.

apresenta a comparação dos resultados obtidos pelo novo critério em termos de $Z_c(mm)$ e o correspondente valor de λ_n . A figura (25),

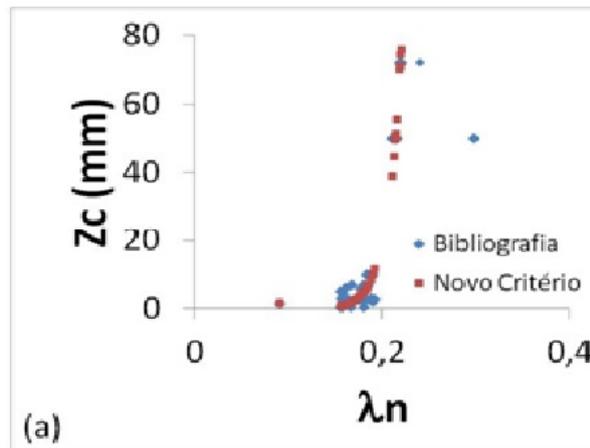


Figura 25: Comparação dos resultados obtidos pelo novo critério em termos de $Z_c(mm)$ e o correspondente valor de λ_n calculado também pelo novo critério.

mostra uma clara relação exponencial entre os valores de Z_c e λ_n , que é do tipo $Ln(Z_c + 0,26) \approx (1 + 69,56)\lambda_n$. Existe uma excelente correlação entre os

dados experimentais e os previsto pela metodologia utilizada. Esta correlação pode ser visualizada no gráfico da figura (26)

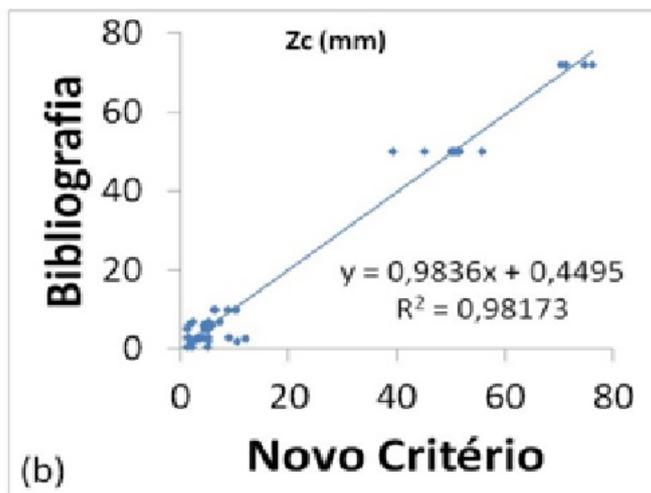


Figura 26: Correlação entre o Z_c experimental [7] e o calculado pelo novo critério.

onde a inclinação da reta é de aproximadamente 1 e $R^2 = 0,98173$. Entretanto, da mesma maneira que o observado no exemplo anterior para o sistema ($Cu - Zr - Al$), percebe-se a existência de pontos extremamente distantes à direita e acima do gráfico da figura (25), que não foram contemplados com nenhuma composição pelo novo critério e isto, novamente, pode estar relacionado à incompatibilidade de λ , como sendo o melhor critério para determinar a GFA com os sistemas baseados em Zr , que deveria ser o critério β [31]. Entretanto, curiosamente, este valor se refere a uma composição bastante específica ($Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$) e outras ligas baseadas no Zr foram contempladas pelo critério em acordo com o critério λ e, novamente, a relação entre melhores critérios para a determinação da GFA necessita de maiores análises experimentais para a verificação da validade ou não e do porque de tais discrepâncias. Entretanto, acredita-se que, da mesma forma que no presente trabalho, os critérios analisados em [31] foram obtidos pela média e com o melhor R^2 , e isto pode levar a alguma discrepância para certas composições, o que pode ser esperado para qualquer critério que tente prever GFA e novas composições. Evidentemente, o que se procura é o melhor critério, com a maior precisão possível, o que acreditamos ter conseguido até o momento nas composições analisadas. Para verificar a viabilidade do novo critério, várias composições do sistema ($Ti -$

$Fe-Si$) (com possibilidade de aplicações em implantes) foram simuladas e algumas testadas experimentalmente. A figura (24) apresenta um diagrama ternário comparando a faixa de composição apresentada pelo novo critério (em branco), a ligas testadas (preto e vermelho), a literatura (verde), e o critério da instabilidade topológica combinado com o critério eletrônico ($\lambda + \Delta h^2$) [4-6], além de linhas de composições eutéticas. A partir desta figura (24) é possível observar que os resultados experimentais representam muito bem novo critério, inclusive fornecendo possibilidades que o critério ($\lambda + \Delta h^2$) não apresenta como sendo apropriado (composições binárias e regiões escuras). Realmente, o sistema ($Ti - Fe - Si$) apresenta uma baixa GFA, e isto pode ser verificado pelo critério ($\lambda + \Delta h^2$), entretanto o novo critério fornece a possibilidade de composições mesmo dentro desta faixa ruim de composições. Ambos os critérios não seguem exatamente e apenas as linhas de composição eutéticas e apresentam composições fora destas linhas. Entretanto, como pode ser observado, várias composições testadas resultaram como cristalinas, ao redor de composições amorfas. Estes resultados, apesar de indicarem uma boa concordância com a literatura e com os dados experimentais, mostram uma realidade bastante complexa e que precisa ainda ser melhor estudada. Isto é previsto. Temos consciência do fato de que não se trata de uma teoria geral, mas que pretende atender a maior parte possível de casos com razoável convergência e que ainda precisam ser melhor estudados.

5 CONCLUSÃO

5.1 Equações principais e leitura do gráfico - síntese

Não há uma fórmula fechada que sintetize o método desenvolvido nesse trabalho. Uma combinação de funções obtidas pela composição de outras funções já estabelecidas na literatura formam o corpo do método. Para que isso pudesse ser feito, foram observadas, ainda que implicitamente as definições matemáticas, tais como os intervalos (domínios) de existência dessas funções e a continuidade nesses locais.

A densidade de empacotamento em um cluster atômico depende de como os átomos que compõem esse cluster estão arranjados na relação entre soluto e solvente, como também das relações de raios e das concentrações locais. A equação a seguir descreve essas relações

$$C_{B_1}|(R_1)^3 - 1| + C_{B_2}|(R_2)^3 - 1| + \dots + C_{B_{n-1}}|(R_{n-1})^3 - 1| = C_B \cdot f_{ed}$$

onde $f_{ed} = \left| \left| 1,86 - \frac{10,862}{NT} \right|^3 - 1 \right|$ e $C_B = 1 - [C_{B_1} + C_{B_2} + \dots + C_{B_{n-1}}]$

A relação entre lambda e gama é dada pela seguinte equação:

$$\gamma = \frac{0,4079}{0,18 + \Delta x} \lambda_n$$

Essa equação permite que se faça a escolha dos clusters próximos da forma icosaedral $\lambda_n \cong 0,18$ e, portanto, com alta densidade, ao mesmo tempo em que o critério gama avalia a maior probabilidade desse material vir a se constituir em material amorfo.

As equações a seguir descrevem a relação entre $\ln R_c$ e λ_n

$$\ln R_c = 35,57 - 184,8\lambda_n$$

com $0,1638 \leq \lambda_n \leq 0,1926$ e

$$\ln R_c = 35,57 - 332,6\lambda_n$$

com $0,092 \leq \lambda_n \leq 0,147$

Essas equações tem somente o propósito de estimar as prováveis temperaturas em que os materiais em estudo podem vir a se tornar amorfos. Sabemos, entretanto, que são muitas as variáveis que determinam essas temperaturas, como, por exemplo, as técnicas empregadas para obtenção desse material. Medidas obtidas em laboratório podem atestar (ou não!) a precisão das equações, de modo que ajustes possam ser posteriormente feitos.

As equações seguintes, a exemplo das imediatamente anteriores, descrevem a relação entre $\ln Z_c$ e λ_n , observando-se respectivamente os mesmos intervalos para lambda:

$$\ln Z_c = -10,78 + 68,78\lambda_n \quad e \quad \ln Z_c = -10,78 + 123,8\lambda_n$$

Da mesma forma, as equações acima tem somente o propósito de estimar as prováveis espessuras em que os materiais em estudo podem vir a se tornar amorfos, carecendo, portanto, de possíveis ajustes a posteriori.

O gráfico da figura (27) contém, em boa medida, a síntese desse trabalho. Sem o peso dos dados, faremos uma leitura analítica destacando cada aspecto em particular. Para um bom entendimento do que fora escrito até então, a leitura desse trabalho pode ser feita a partir das informações que seguem. Antes, porém, nomearemos os elementos, quando acompanhados de gráficos complementares ou parciais, concomitante ao desenvolvimento de cada item.

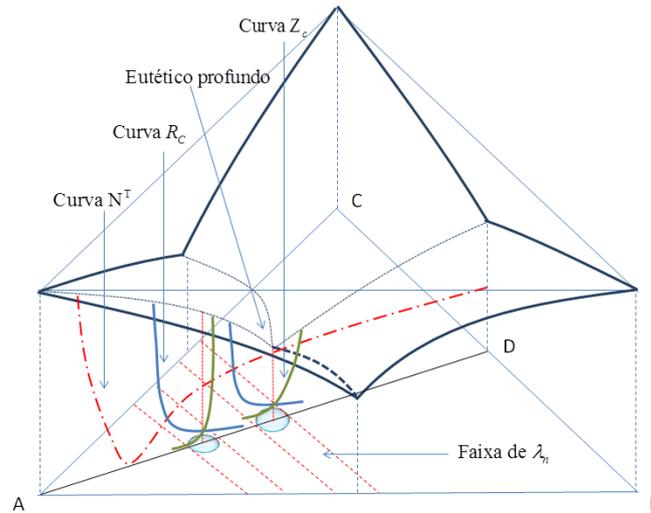


Figura 27: Gráfico síntese

1. No plano, sobre a reta \vec{AD} tem-se os valores de λ_n crescentes no sentido de $A \rightarrow D$, sendo que D varia entre B e C , dependendo da composição;

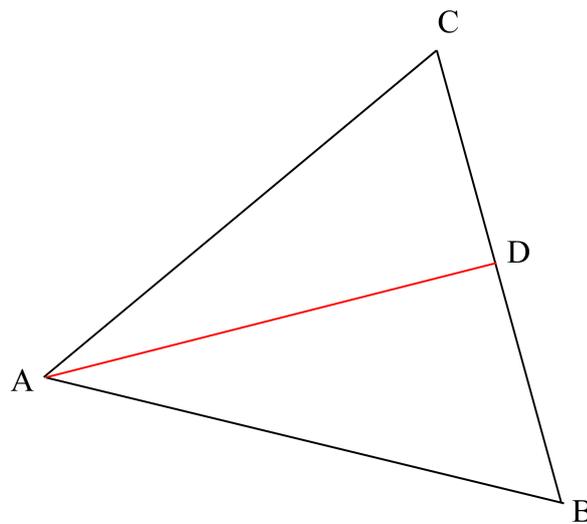


Figura 28: Valores de lambda no plano

2. A reta pode iniciar em cada vértice, depende somente em qual elemento químico o sistema é baseado. Para se ter uma idéia física, imagine uma rotação anti-horária de $\frac{\pi}{3}$ da figura (28), mantendo os vértices fixos. A reta iniciaria em B e D estaria sobre o segmento \overline{AD} ;
3. A curva N^T desloca-se ao longo da reta \vec{AD} mantendo a mesma forma, porém com variação de inclinação e alturas distintas, dependendo da relação de raios;

4. Considere agora o ponto E sobre a curva N^T e sua projeção F no plano e pertencente à reta \vec{AD} . O ponto E representa o tipo de cluster, ou seja, o tipo de arranjo atômico dos elementos da composição F que corresponde a um determinado valor de λ_n . Isso mostra a relação entre (Cluster \leftrightarrow composição $\leftrightarrow \lambda_n$);

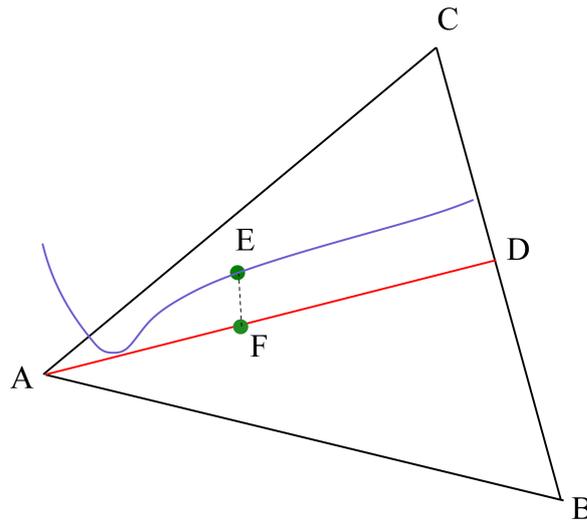


Figura 29: Relação entre cluster, composição e lambda

5. O segmento de reta \overline{EF} intersecta as curvas R_c e Z_c que medem a GFA da composição;

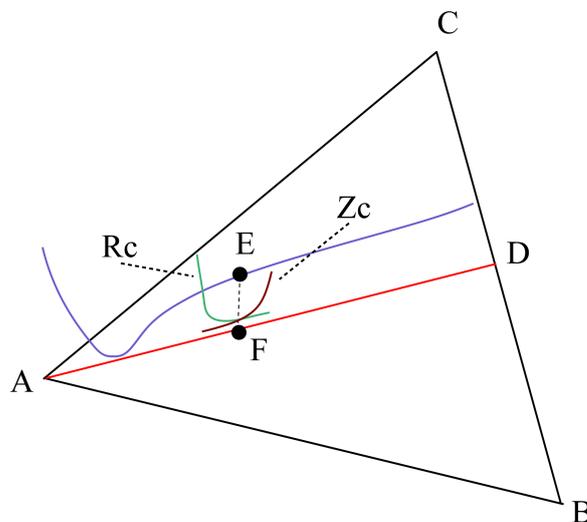


Figura 30: Curvas R_c e Z_c

6. O ponto E' que perence à superfície “liquidus,” num diagrama ternário, por exemplo, pode estar em equilíbrio termodinâmico (eutético profundo) ou próximo dele, potanto, instável. Um corte vertical dessa superfície pode revelar as informações sobre temperatura, ponto de fusão, entre outras igualmente relevantes;

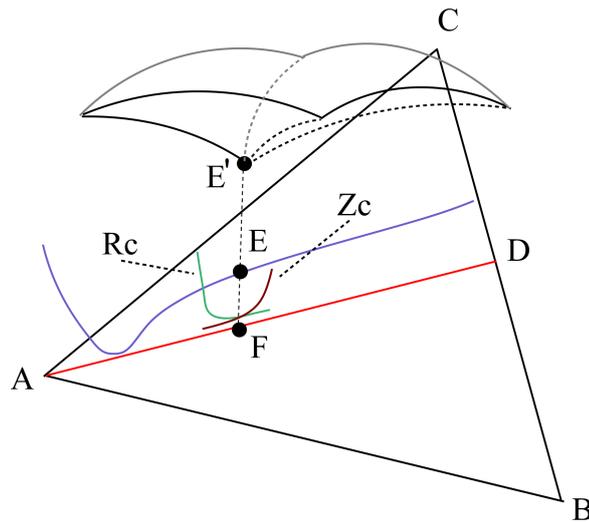


Figura 31: Superfície “liquidus”

7. Várias composições distintas de um mesmo sistema, com GFAs consideráveis, formam uma região densa, principalmente para intervalos pequenos de lambda.

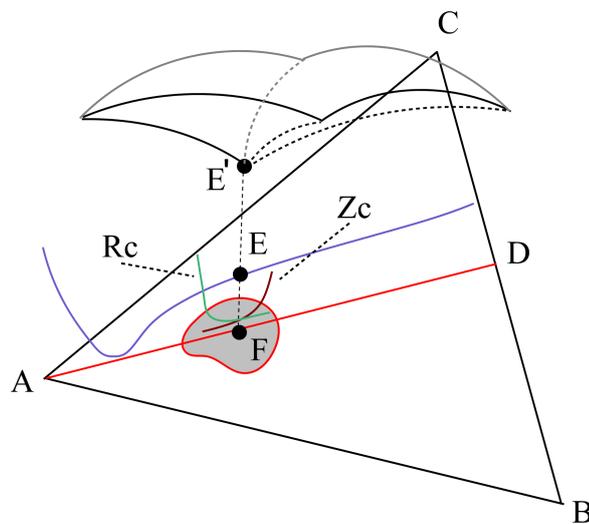


Figura 32: Superfície “liquidus”

O método de predição desenvolvido nesse trabalho tem a capacidade de descrever vários novos sistemas, bem como comprovar outros já sabidamente amorfos. Acreditamos que possa contribuir como ferramenta auxiliar para a busca de novos materiais, notadamente pela precisão que o software fornece quando à variação das porcentagens dos componentes químicos. Testes em laboratório devem ser realizados e os dados desses experimentos devem ser anotados e acompanhados em banco próprio de dados. Ajustes eventuais devem ser feitos baseados nessas observações, sistemas devem ser classificados quanto a eficiência e melhor adequação. Portanto, ainda há muito a ser feito.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Sabidamente, a forma icosaedral de empacotamento atômico é a mais densa. Se fizermos a relação de volumes das esferas (átomos), uma central e doze outras tocando-a, teremos a seguinte relação de volumes:

$$\frac{V_c}{12V_i} = \frac{4/3\pi R^3}{4/3\pi R_i^3} = \frac{R^3}{r_i^3} = \left(\frac{R}{r_i}\right)^3 \Rightarrow \frac{V_c}{12V_i} = \left(\frac{R}{r_i}\right)^3 \quad (5.1)$$

com $1 \leq i \leq n - 1$ Essa relação favorece a formação de clusters icosaédricos. Com essa relação, podemos buscar sempre essa forma mais compacta. O critério lambda ficaria assim definido:

$$\lambda_n = \sum_{i=1}^{n-1} C_i \left| \frac{V_c}{12V_i} - 1 \right| \quad (5.2)$$

O método desenvolvido nesse trabalho controla as concentrações locais de acordo com o grau de liberdade para cada número de elementos químicos que compõem o sistema. Do mesmo modo, sabendo que a eletronegatividade é a grandeza que mede a atração exercida sobre os elétrons de uma ligação. Essa força de atração apresenta uma relação inversamente proporcional ao raio atômico. Na tabela periódica, o raio atômico cresce da direita para a esquerda e de cima para baixo. A eletronegatividade cresce da esquerda para direita e de baixo para cima. Tomando $E_R = \frac{1}{R}$ e $E_{r_i} = \frac{1}{r_i}$, onde E_R é a eletronegatividade do soluto e E_{r_i} é

a eletronegatividade do solvente, teremos:

$$\frac{R}{r_i} = \frac{E_{r_i}}{E_R} \Rightarrow \left(\frac{R}{r_i}\right)^3 = \left(\frac{E_{r_i}}{E_R}\right)^3$$

com $1 \leq i \leq n - 1$ o critério lambda ficaria assim definido em função da eletronegatividade:

$$\lambda_n = \sum_{i=1}^{n-1} C_i \left| \left(\frac{E_{r_i}}{E_R}\right)^3 - 1 \right| \quad (5.3)$$

A eletronegatividade de cada elemento químico pode ser utilizada consultando a Escala de Mulliken ou os valores de Linus Pauling. Com a introdução da eletronegatividade no critério lambda para sistemas com múltiplos componentes, acreditamos que ganha em qualidade e diversidade de sistemas na predição de materiais amorfos.

6 APÊNDICE - A

Nesse apêndice faremos uma interpretação do gráfico fornecido por [2] e adaptado para esse trabalho. O objetivo principal é estipular um intervalo para que se possa ter como referência para medir a GFA.

6.1 O critério Gama-m

Um fato à nossa maneira de ver, interessante, pode ser notado em relação à figura seguinte: A leitura da penúltima coluna, segundo a direção das setas (crescimento e decrescimento), permite-nos escrever:

- $GFA \propto \frac{1}{T_l}$. A GFA é inversamente proporcional à medida da temperatura do liquidus que denota a capacidade de formação vítrea ;
- $GFA \propto \Delta T_x$. A GFA é diretamente proporcional à medida da estabilidade do líquido super-resfriado dada por $\Delta T_x = (T_x - T_g)$;
- $GFA \propto T_x$. A GFA é diretamente proporcional à medida da temperatura de transição vítrea

Vamos atribuir a cada uma dessas sentenças uma constante de proporção. Teremos então:

$$GFA \propto \frac{1}{T_l} \implies GFA = \frac{k_1}{T_l} \quad (6.1)$$

$$GFA \propto \Delta T_x \implies GFA = k_2 (T_x - T_g) \quad (6.2)$$

$$GFA \propto T_x \implies GFA = k_3 T_x \quad (6.3)$$

Ao multiplicarmos membro a membro as equações (6.1) e (6.2), teremos

$$GFA^2 = k_1 k_2 \left(\frac{T_x}{T_l} \right) \quad (6.4)$$

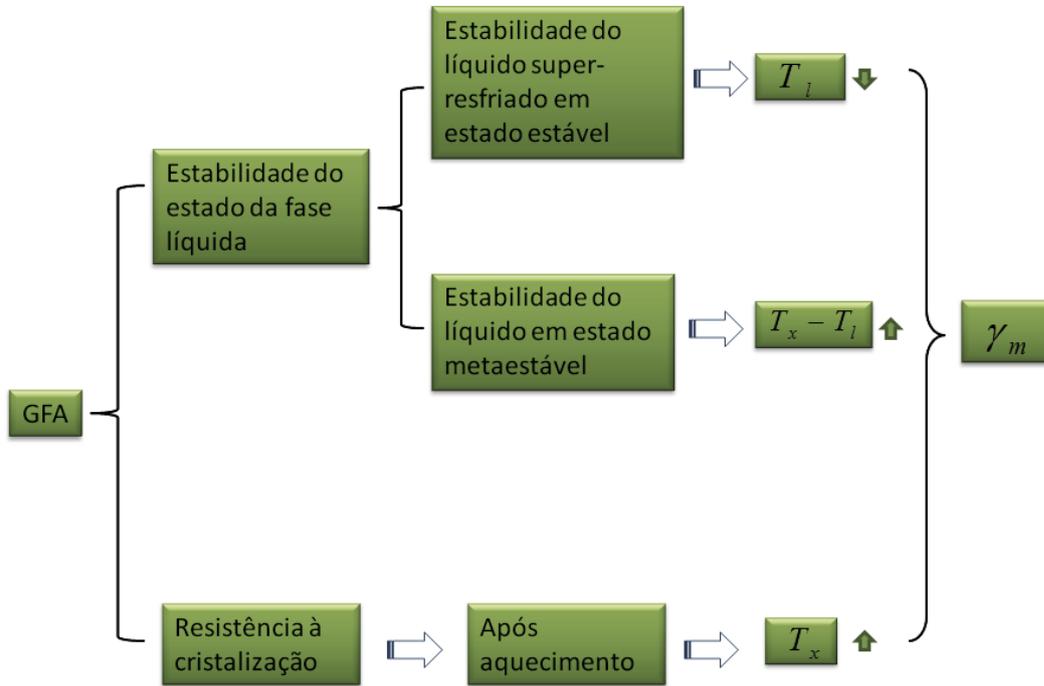


Figura 33: Relação entre T_x , T_l e T_g

A mesma operação será feita com as equações (6.1) e (6.3)

$$GFA^2 = k_1 k_3 \frac{(T_x - T_g)}{T_l} \quad (6.5)$$

Somando as equações (6.4) e (6.5), obtemos

$$2GFA^2 = k_1 k_2 \left(\frac{T_x}{T_l} \right) + k_1 k_3 \frac{(T_x - T_g)}{T_l}$$

Vamos admitir que $k_1 k_2 \approx k_1 k_3$. A igualdade não se verifica, uma vez que, enquanto $T_g < T_x$, ainda que próximas. Assim sendo, teremos uma constante C_g a qual faremos uma estimativa. Verificando a tabela 1, pág. 198 em [2], constatamos $\frac{T_x}{T_l} \cong 0,630$ e $\frac{T_g}{T_l} \cong 0,574$, ou seja, a constante C_g pode ser estimada em média igual a $\frac{3}{5}$. Dessa forma teremos:

$$2GFA^2 = C_g \left[\left(\frac{T_x}{T_l} \right) + \frac{(T_x - T_g)}{T_l} \right] = \frac{3}{5} \left[\frac{2T_x - T_g}{T_l} \right]$$

Observe que o último termo entre colchetes é exatamente γ_m . Portanto,

$$2GFA^2 = C_g \gamma_m = \frac{3}{5} \gamma_m \implies GFA \cong \sqrt{\frac{3}{10}} \gamma_m \quad (6.6)$$

Utilizando a inequação (4.17) e fazendo as devidas operações (cujas contas não faremos aqui), podemos determinar um intervalo para medir a GFA, como segue:

$$0,433 \leq GFA \leq 0,534 \quad (6.7)$$

Esse intervalo estabelece outro intervalo para γ_m , ou seja:

$$0,625 \leq \gamma_m \leq 0,951 \quad (6.8)$$

7 APÊNDICE - B

A exemplo de uma composição ternária que podemos representar em um espaço bidimensional, desenvolvemos uma forma de representar uma composição quaternária em espaço tridimensional para que se possa “visualizá-la” espacialmente. Para tanto, utilizamos uma versão demo do software GeoGebra.

7.1 Representação de composição quaternária em espaço 3D

Vamos tomar como exemplo a composição quaternária $Fe_{40}Ni_{35}P_{15}B_{10}$. Da composição acima podemos extrair as composições ternárias:

$Fe_{40}Ni_{35}P_{15}$; $Ni_{35}P_{15}B_{10}$; $Fe_{40}P_{15}B_{10}$ e $Fe_{40}Ni_{35}B_{10}$.

Para a determinação de uma composição terciária, precisamos somente determinar a porcentagem de dois elementos. O terceiro fica automaticamente determinado. Nas composições quaternárias, precisamos determinar somente três composições terciárias. A quarta também ficará automaticamente determinada. Inicialmente vamos considerar um tetraedro planificado. Os vértices da base (triângulo central) representam os três componentes da composição. No caso $Fe_{40}Ni_{35}P_{15}$ que correspondem aos pontos (E, F, D) tomados no sentido anti-horário. Os vértices (A, B e C) representam o mesmo elemento - B_{10} .

Como se pode observar, a soma das porcentagens de cada triângulo é sempre menor que 100 %. Precisamos, então, determinar a composição ternária sobre esse triângulo que corresponda à participação desses três elementos na composição quaternária. Pelo menos sobre duas arestas desses triângulos, temos que marcar os pontos que representam as contribuições binárias para a composição ternária. Tomemos $Fe_{40}Ni_{35}P_{15}$.

Temos as composições binárias $Fe_{40}Ni_{35}$; $Fe_{40}P_{15}$ e $Ni_{35}P_{15}$.

Resolvendo a seguinte proporção $\frac{x}{40} = \frac{y}{35}$, onde x e y representam as parcelas suplementares das composições binárias, ou seja

$$40 + x + 35 + y = 100 \Rightarrow x + y = 25 \Rightarrow \frac{8y}{7} + y = 25 \Rightarrow 15y = 175 \Rightarrow y = 11,7$$

A composição binária fica assim determinada $Fe_{53,3}Ni_{46,7}$. Na figura, esse ponto é representado pela letra G. Procedendo da mesma forma, as demais composições seguem como:

$Fe_{72,7}P_{27,3}$. Na figura esse ponto é representado pela letra J. $Ni_{70}P_{30}$. Na figura esse ponto é representado pela letra H.

Os dois primeiros pontos já determinam J que corresponde à composição ternária do triângulo da base. Essa composição corresponde à projeção de um dos vértices da composição quaternária sobre a base.

Precisamos agora determinar mais um ponto sobre qualquer aresta dos triângulos secundários. Vamos escolher a aresta FB $Ni_{35}B_{10}$. Fazendo as devidas contas, encontramos:

$Ni_{77,8}B_{22,2}$. Na figura, esse ponto é representado pela letra I que é simétrico de T.

I e H determinam P, que por sua vez determina L, que é simétrico de K. J e K determinam N, que determinam R que é simétrico de Z. M' é também determinado por Z e T que é uma projeção inversa de M.

A figura interna assim determinada é um poliedro (tetraedro). Ao dobrarmos cada triângulo lateral sobre a aresta comum do triângulo da base, iremos unir os vértices A, B e C (B_{10}). Os pontos N', P' e M, são as projeções ortogonais dos pontos N, P e M'. Esses pontos são determinados pelo produto das distâncias dos primeiros (N', P' e M) às suas respectivas arestas pelo $\cos 60$. As suas alturas são determinadas pelas mesmas distâncias multiplicadas pelo $\sin 60$. Observe que as porcentagens dos dois últimos elementos são respectivamente 15% e 10%. Isso faz com que as projeções dos vértices do poliedro interior se aproximem das arestas do triângulo da base. Analogamente à composição ternária, quando um dos componentes for nulo, a composição quaternária passa a ser uma ternária. Geometricamente é mais fácil de ver se o último componente se anular. O tetraedro perde o volume e teremos somente o triângulo da base. Segue abaixo um esboço da figura espacial completa.

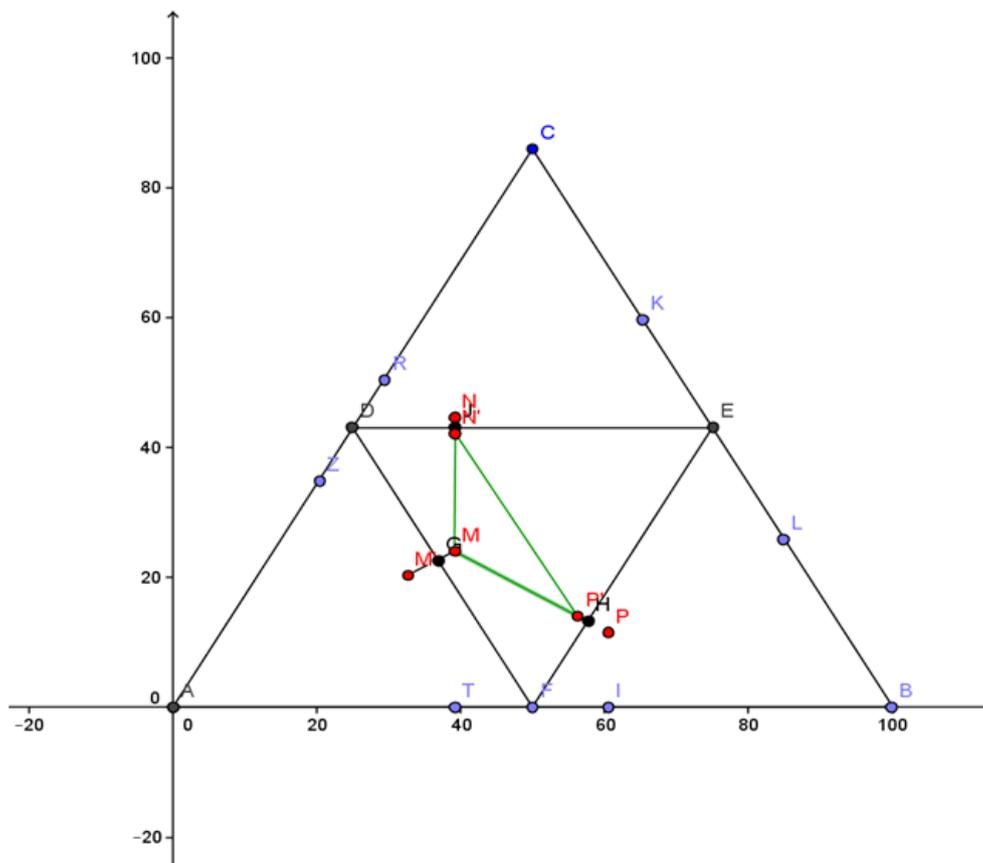


Figura 34: Representação 4D - 2D

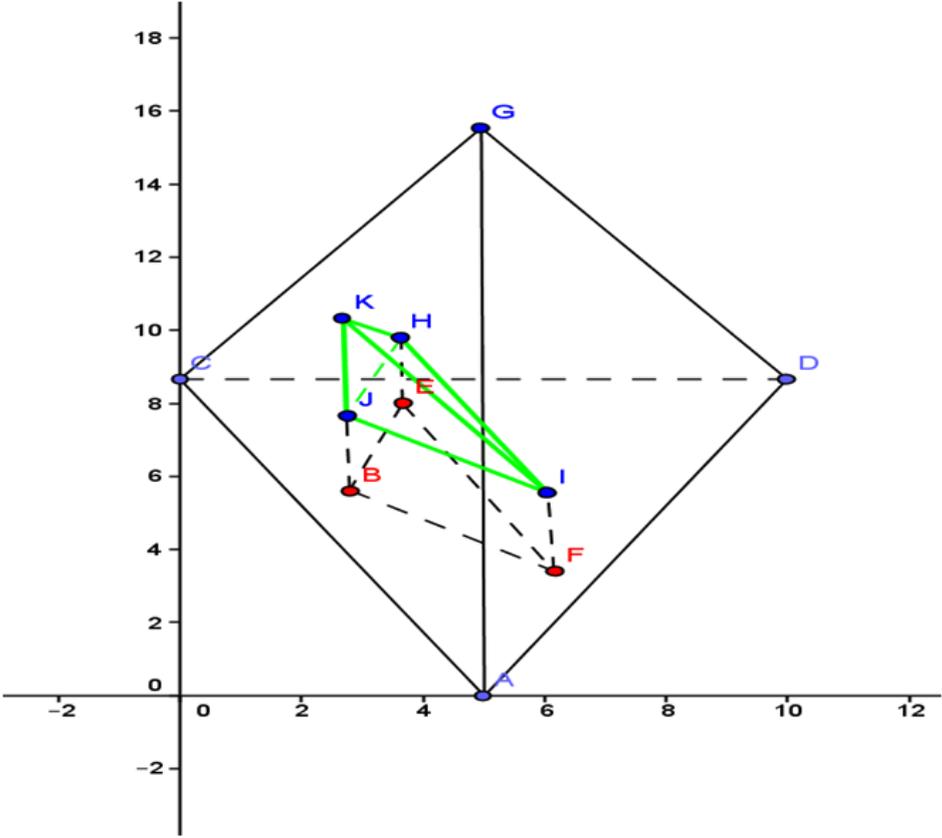


Figura 35: Representação 4D - 3D

8 APÊNDICE - C

Nesse apêndice descreveremos alguns modelos que foram criados para prever a capacidade de uma liga formar estrutura amorfa. Destacaremos a abordagem termodinâmica, a abordagem cinética e a abordagem empírico-estrutural. Vários modelos tem sido criados para descrever com precisão a capacidade de ligas formarem uma estrutura amorfa. Para tanto, diversas abordagens foram tentadas com esse fim. Entre elas, as que seguem:

8.1 Abordagem Termodinâmica

Nessa abordagem, estuda-se a força motriz necessária à solidificação de ligas metálicas. Utiliza-se a diferença de energia livre de Gibbs ¹ ΔG entre os estados líquido e sólido. Quanto menor for ΔG , menor é a tendência da liga em estudo cristalizar.

Da termodinâmica, tem-se

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8.1)$$

onde $\Delta H = H_G - H_L$ é a variação de entalpia e $\Delta S = S_G - S_L$ é a variação de entropia.

Observando a equação (8.1), nota-se que ΔG depende do comportamento de ΔH e ΔS entre os estados líquido e sólido. ΔG diminui se ΔH diminui e ΔS aumenta. Mais precisamente, a diminuição de ΔH diminui durante o resfria-

¹Josiah Willard Gibbs (New Haven, 11 de fevereiro de 1839 - New Haven, 28 de abril de 1903) foi um físico, químico teórico e matemático estadunidense. Entre 1876 e 1878 escreveu uma série de artigos com título geral sobre equilíbrio de substâncias heterogêneas, sendo uma das maiores conquistas da física do século XIX e considerado como a base da físico-química. Nestes artigos Gibbs aplicou a termodinâmica para interpretar fenômenos físico-químicos. Um dos princípios discutidos inclui a regra das fases de Gibbs. Gibbs também prestou serviços de excelência para a mecânica estatística, cálculo vetorial e teoria eletromagnética da luz.

mento quando a interação entre os elementos químicos que compõem a liga é atrativa. Essa interação é denominada coeficiente de interação químico e tem como símbolo Ω . Assume valores positivos e negativos. Quando negativo, significa que há redução de energia entre as faces dos estados sólido e líquido.

Para que seja obtido um possível aumento na tendência à formação amorfa, espera-se um valor negativo de Ω . Quanto a ΔS , seu valor tende a diminuir com o aumento de componentes do sistema, uma vez que a entropia é proporcional ao número de configurações possíveis. Essa descrição está de acordo com o “princípio da confusão” que pode ser consultado em Desré, [32].

8.2 Abordagem Cinética

Uma forma de observar a transição de um metal líquido para um sólido amorfo é através da temperatura de transição vítrea, a qual depende da taxa de resfriamento. Nessa abordagem, a viscosidade tem papel fundamental. É responsável pela restrição à movimentação atômica durante o resfriamento, dificultando a ocorrência da cristalização.

Para que o fenômeno ocorra, a taxa deve ser elevada a tal ponto que propicie a formação de clusters na fase líquida, impedindo assim o rearranjo atômico que formaria a fase cristalina.

Foi analisando as variáveis da teoria tradicional de solidificação que em 1972, Uhlmann ² descreveu a taxa de nucleação homogênea (I) e a velocidade de crescimento (U) numa fase cristalina esférica num líquido super-resfriado, conforme as equações a seguir:

$$I = \frac{10^{30}}{\eta} \text{Exp} \left[\frac{-b\alpha^3\beta}{T_R(1 - T_R)^2} \right] C m^{-3} S^{-1} \quad (8.2)$$

²Em 1985, Angell propôs um útil esquema de classificação para líquidos super-resfriados. Plotando a dependência da temperatura das viscosidades de uma grande variedade de líquidos super-arrefecidos à pressão atmosférica na forma dimensionada de Arrhenius. Na sequência de uma primeira ideia proposta por Laughlin e Uhlmann (1972), a temperatura de dimensionamento foi escolhida para ser aquela em que a viscosidade atinge 10^3 P. Líquidos que exibem um comportamento de Arrhenius ao longo de todo o espectro de temperaturas, foram denominados forte por Angell; aqueles que exibem acentuados a partir do comportamento de Arrhenius, foram denominados frágeis. Laughlin e Uhlmann (1972), foram os primeiros a classificar a viscosidade a partir desses dois tipos de comportamentos.

$$U = 10^2 \frac{f}{\eta} \left[1 - \text{Exp} \left[-\beta \frac{\Delta T_r}{T_r \left(\frac{T}{T_m} \right)} \right] \right] C m^{-3} S^{-1} \quad (8.3)$$

onde (η) é a viscosidade em $(Pa.S)$;

(T_R) é a temperatura reduzida $\left(\frac{T}{T_m} \right)$;

(ΔT_r) é o super-resfriamento reduzido $\frac{(T_m - T)}{T_m}$;

(b) é o fator de forma, cujo valor para um núcleo esférico é de $\frac{16\pi}{3}$;

(f) é a fração de sítios de núcleos na interface de crescimento;

(α) e (β) são parâmetros adimensionais relacionados à energia da interface sólido-líquido.

$$\alpha = \frac{(N_0 V_a)^{1/3}}{\Delta H_m} \tau; \beta = \frac{\Delta S_m}{R};$$

(N_0) é o número de Avogadro;

(V_a) é o volume atômico;

(R) é a constante universal dos gases.

Desses parâmetros, os que se destacam em importância são: (η) , (α) e (β) . O aumento desses parâmetros provoca redução em (I) e (U) , o que tem como consequência a formação da fase amorfa.

8.3 Abordagem Empírico - Estrutural

Após analisar um grande número de dados experimentais, Inoue e colaboradores propuseram regras para com o objetivo de prever se um sistema metálico pode se transformar em amorfo.

Três regras empíricas resultaram das observações com base nas propriedades físicas das composições. Essas regras são condições suficientes para explicar o grande número de ligas metálicas amorfas. Como toda regra há exceções como os sistemas $P_d - C_u - N_iP$ e $P_d - N_iP$ [5]. São elas:

- 1- Sistemas multicomponentes com mais de três elementos na composição;
 - 2- Diferença de tamanho atômico superior a 12% entre os três componentes principais;
 - 3- Entalpia de mistura (ΔH_m) negativa entre os principais componentes.
- Estruturalmente a combinação dessas regras pode ser interpretada como as

condições que permitem uma grande compactação dos átomos no estado líquido, o que proporciona um aumento da energia interfacial sólido-líquido, fato esse que influenciou consideravelmente esse trabalho.

O modelo *Dense Random Packing* descreve a ocupação do espaço pelos átomos, utilizando esferas rígidas buscando a melhor empacotamento possível. Ver em Jansen e colaboradores. [33]

A primeira condição favorece a fase amorfa na medida em que um grande número de componentes permite que se tenha maior número de configurações atômicas, além do que, termodinamicamente, quanto maior for o número de componentes, tanto maior será o valor associado à entropia de mistura do líquido (ΔS_m) [34].

A diferença significativa de tamanhos atômicos, favorece o melhor empacotamento de clusters, otimizando os espaços interatômicos descrito pelo modelo (*Dense Random Packing*), que por sua vez favorece a diminuição da entalpia de fusão e aumento da energia entre faces sólido-líquido.

Além das abordagens acima descritas, métodos foram desenvolvidos para qualificar materiais com tendência à formação amorfa. Há duas categorias distintas desses métodos ou critérios que vem sendo desenvolvidos: A primeira delas tem como objetivo prever composições com alta tendência à formação amorfa (TFA). Os métodos e/ou critérios da segunda categoria tem como fim avaliar a (TFA) das ligas já processadas.

Fatores estruturais, modelo de Miedema, diagrama de equilíbrio, eletronegatividade e instabilidade topológica, pertencem à primeira categoria. Métodos de tentativa e erro e outros que se baseiam nas temperaturas características como transição vítrea, (T_g), temperatura líquida, (T_l) e temperatura de cristalização, (T_x). Além dessas temperaturas, são utilizadas também a taxa crítica de resfriamento (R_c) e a Espessura crítica para a formação vítrea, (Z_c), relacionadas com essas temperaturas.

O método desenvolvido nesse trabalho, procura fazer relação entre os fatores estruturais, a instabilidade topológica e simula possíveis resultados das medidas de (R_c) e (Z_c). Embora as equações tenham sido baseadas em dados da literatura, trabalhos futuros terão que ser realizados para comprovar (ou não!) se as composições simuladas dentro dos intervalos de temperaturas possam gerar uma liga com possibilidade de alta TFA.

Bem sabemos que as técnicas empregadas em laboratórios tem grande influência nos resultados das ligas processadas. Por outro lado, em se tratando de estimativas, vale a pena a verificação para testar a validação do método. Entretanto, a inclusão das medidas simuladas de (R_c) e (Z_c) , foram introduzidas tão somente como um complemento, ficando a predição das composições como objeto principal do método.

FATORES ESTRUTURAIS: engloba as regras empíricas propostas por Inoue e colaboradores, já descritas acima.

DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO: Como o próprio nome sugere, engloba critérios baseados nos cálculos de diagramas de equilíbrio, onde se buscam as composições situadas nos pontos de eutéticos profundos ou na vizinhança desses pontos, como pode ser visto em Turnbull, [35].

MODELO DE MIEDEMA: Modelo com enfoque termodinâmico, baseado no princípio de que as composições com menor (ΔH_m) ou maior (ΔG) serão as que apresentam maior TFA. Esse modelo, pelo fato de possuir um banco de dados bastante completo, serve como suporte para vários outros, tais como

$$\gamma^* = \frac{\Delta H^{amf}}{\Delta H^{amf} \Delta H^{int}} \quad (8.4)$$

onde ΔH^{amf} é a entalpia de formação da fase amorfa e ΔH^{int} é a entalpia de formação dos componentes intermetálicos.

Foi desenvolvido com base nos resultados dos sistema $N_i N_b$, mas também utilizado para prever outras ligas, conforme Xia e colaboradores, [36]

Com o fim de aprimorar o modelo anterior, modificações foram feitas. Desenvolvido com base nos resultados dos sistemas $C_u - H_f$, $N_i - N_b$, $C_a - A_l$ e $P_d - S_i$, um novo modelo foi apresentado sob a equação:

$$\gamma' = \frac{\Delta H^{liq} \Delta H^{amf}}{(\Delta H^{int})^2} \quad (8.5)$$

onde ΔH^{liq} é a entalpia de formação da fase líquida. Esse modelo supera o anterior em termos de correlação, conforme Ji e colaboradores [37].

Quando uma liga é resfriada a partir do estado líquido de fusão para temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea T_g , a viscosidade do fundido aumenta para valores elevados, (T_g é fixada em $10^{12} Pa.s$) um vidro é formado. Baseado na cinética de nucleação de cristais e na viscosidade de fundidos, Turnbull [35] observou que a relação entre a temperatura de transição vítrea T_g para

a temperatura líquida T_l é um bom indicador da GFA. Quanto maior esse valor, maior é a viscosidade e, conseqüentemente, a liga pode ser solidificada no estado vítreo com uma baixa taxa de resfriamento. Isto é, uma composição com alto valor de T_g e baixo valor de T_l , tem grande possibilidade de gerar um vidro. Essa relação foi designada por temperatura de transição vítrea reduzida e denotada por T_{rg}

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \quad (8.6)$$

Turnbull sugeriu ainda que quando $T_l \geq \frac{2}{3}$, a nucleação da fase cristalina é suprimida. Um valor mínimo ($T_{rg} \cong 0,4$) foi encontrado como necessário para que um liga venha formar um vidro. O critério T_{rg} prevê que para uma liga formar um vidro, é necessário que T_{rg} seja razoavelmente alto. Contudo, se o fundido é solidificado a uma taxa mais lenta que a taxa de resfriamento para a transformação de vidro, a liga não formará um vidro, mesmo que a T_{rg} seja muito alta.

O critério (α) foi desenvolvido baseado nas medidas de estabilidade da fase líquida T_l e na medida de estabilidade da fase térmica T_x do vidro que se formou. Uma T_l elevada e uma baixa T_x correspondem a uma maior estabilidade do líquido superresfriado. O critério (α) foi assim definido por Mondal e Murty [38].

$$\alpha = \frac{T_x}{T_l}$$

Os autores criaram também um outro critério (β), baseado em dois aspectos: a capacidade de formação do vidro durante o resfriamento ($T_{rg} = \frac{T_g}{T_l}$) e a estabilidade do vidro $\frac{T_x}{T_g}$, assim definido:

$$\beta = \frac{T_x}{T_g} + \frac{T_g}{T_l}$$

Considerando que a formação do vidro requer que as taxas de nucleação e crescimento da fase cristalina sejam suprimidas, ou pelo menos muito baixas, Che e colaboradores [39] argumentaram que esses dois processos devem ser inversamente proporcionais e assim propuseram o critério (δ), descrito como

$$\delta = \frac{T_g}{T_l - T_g}$$

Esse critério mantém uma boa correlação com ligas à base de C_u, T_i, M_g e C_a .

8.4 Critério de instabilidade topológica lambda

Por se tratar de peça muito importante dentro do trabalho, daremos ênfase a esse importante critério.

A parceria entre os grupos de pesquisa do DEMa-UFSCar e SMM/EESC-USP, tem proporcionado o desenvolvimento de novos critérios no sentido de encontrar novas ligas e sistemas com alta tendência à formação de material amorfo. Essa parceria tem resultado em muitas publicações. Na pioneira delas, foi apresentado um parâmetro com o potencial de prever o modo de cristalização da estrutura amorfa de composições de ligas de Al – MT – TR, onde MT significa metais de transição e TR significa terras raras [7].

Esse modelo foi baseado numa proposta de Agami e Aaseda [40]. Eles sugeriram que há uma concentração mínima absoluta para atingir a tensão crítica necessária para estabilizar a estrutura cristalina. Yan e colaboradores [23] como também Ueno e Aaseda [41] já haviam utilizado esse conceito para calcular o valor de λ nos sistemas com múltiplos componentes. Baseados num grande número de sistemas que formaram vidros, notaram que o valor de λ_n (lambda para sistemas com múltiplos componentes), é aproximadamente 0,18. Ueno e Aaseda [41] haviam chegado ao valor de $\lambda = 0,1$ para sistemas binários. Yan e colaboradores [23] sugeriram que a estrutura de vidro é ótima para concentrações de defeitos ($\lambda_n = 0,18$)

O conceito de tensão para desestabilizar a rede cristalina foi mais tarde estendida por Egami [42] para explicar a formação de vidros metálicos volumosos ao utilizar um modelo de átomos de solvente que circundam um átomo de soluto e obtendo, assim, um número médio de coordenação.

Quando um átomo de soluto de tamanho distinto é introduzido na estrutura de um metal, as consequências são diferentes, dependendo se no estado sólido ou líquido. No estado sólido, esse átomo produz um campo de tensão de longo alcance, uma vez que a topologia da estrutura cristalina de um sólido é fixa. Num líquido, o ambiente relaxa instantaneamente para acomodar a diferença de tamanho alterando, portanto, a topologia local.

Sabe-se que em duas dimensões, o número ótimo de coordenação é 6. Em três dimensões é 12, se esses átomos tiverem os mesmos tamanhos. Egami e Aur [43] mostraram que em três dimensões o número médio de um átomo com raio R_A , envolvido por átomos de raio R_B é dado por

$$N^T(R) = \frac{4\pi \left[1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right]}{1 - \frac{\sqrt{R(R+2)}}{R+1}}$$

onde $R = \frac{R_A}{R_B}$. Essa equação tem importância fundamental nesse trabalho. Foi a partir dela que desenvolvemos todo o contexto do trabalho.

Esse número de coordenação aumenta com o valor de R e muda continuamente. O número de coordenação deveria também mudar continuamente, mas isso não ocorre, uma vez que se trata de um número inteiro.

Em 2005, Sá Lisboa [7], membro do grupo do DEMa-UFSCar, estendeu o modelo de Egami e Waseda para sistemas multicomponentes de ligas de alumínio de composição genérica



onde a variação de B a Z representa diferentes elementos de soluto de metais de transição e/ou terras raras. Essa extensão foi denominada Critério Lambda- λ . Há uma quantidade muito grande de novos critérios. A maioria deles consta em [31] de onde obtivemos a maior parte das informações aqui contidas, bem como no excelente trabalho de Marcio Andreato [44].

Paramos por aqui, mas sabemos que muito há por fazer, uma vez que um critério com capacidade de abranger toda vasta variedade de possíveis ligas e sistemas diferentes é, sem dúvida, de extrema dificuldade.

REFERÊNCIAS

- 1 EGAMI, T.; WASEDA, Y. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier, v. 64, n. 1-2, p. 113–134, 1984. ISSN 00223093. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309384902102>>.
- 2 LIU, W. et al. New criteria of glass forming ability, thermal stability and characteristic temperatures for various bulk metallic glass systems. *Materials Science and Engineering: A*, v. 459, n. 1-2, p. 196–203, jun. 2007. ISSN 09215093. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509307000743>>.
- 3 TOREZZAN, C. *Códigos esféricos em toros planares*. 115 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas . Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, 2009.
- 4 TURNBULL, D.; COHEN, M. H. Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 34, n. 1, p. 120, jan. 1961. ISSN 00219606.
- 5 INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 48, n. 1, p. 279–306, 2000. ISSN 13596454. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645499003006>>.
- 6 MIRACLE, D. B. A structural model for metallic glasses. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 10, p. 697–702, 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15378050>>.
- 7 LISBOA, R. D. S. et al. Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 21, p. —, 2005. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/86/21/10.1063/1.1931047>>.
- 8 KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non crystalline structure in solidified gold silicon alloys. *Nature*, v. 187, n. 4740, p. 869–870, set. 1960. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/journal/v187/n4740/abs/187869b0.html>>.
- 9 DREHMAN, A. J. Bulk formation of a metallic glass: Pd40Ni40P20. *Applied Physics Letters*, v. 41, n. 8, p. 716, 1982. ISSN 00036951. Disponível em: <<http://www.readcube.com/articles/10.1063/1.93645?locale=en>>.

10 TURNBULL, D. Formation and transformation behavior of amorphous solids. In: MITRA, S. (Ed.). *Physics of Structurally Disordered Solids*. Springer US, 1976, (Nato Science Series B: (closed), v. 20). p. 1–5. ISBN 978-1-4684-0852-2. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4684-0850-8_1>.

11 NISHIYAMA, N.; INOUE, A. Stability and nucleation behavior of glass-forming Pd-Cu-N-P alloy with a critical cooling rate of 0.067 K/s. *Intermetallics*, v. 10, n. 11-12, p. 1141–1147, 2002. ISSN 09669795. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979502001516>>.

12 STEWART, I. *Será que Deus Joga Dados?* 2^ª ed. [S.l.: s.n.], 2011. 358 p. ISBN 9788571102019.

13 MIRANDA, C. rodrigues. *Da ordem à desordem : uma visão da ciência dos materiais computacional*. 267 p. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2003.

14 RODRIGUES, L.; NAVES, B. *A densidade de empacotamentos esféricos em reticulados*. Tese (Doutorado), 2009.

15 BUCKEL, W. Elektronenbeugungs-Aufnahmen von dünnen Metallschichten bei tiefen Temperaturen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, Springer Berlin / Heidelberg, v. 138, n. 2, p. 136–150, 1954. ISSN 09397922. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01337905>>.

16 CHEN, H. S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, v. 22, n. 12, p. 1505, 1974. ISSN 00016160. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001616074901126>>.

17 LU, K. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 16, n. 4, p. 161–221, abr. 1996. ISSN 0927796X. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/els-/0927796x/1996/00000016/00000004/art00187>>.

18 OLIVEIRA, M. D. *Efeitos do Oxigênio sobre a amorfização e cristalização da liga Zr-Cu-Al-Ni*. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais)-Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.

19 MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. Topological criterion for metallic glass formation. *Materials Science and Engineering A*, v. 347, n. 1-2, p. 50–58, 2003. ISSN 09215093. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509302005798>>.

20 SENKOV, O. N.; MIRACLE, D. B. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. *Materials Research Bulletin*, v. 36, n. 12, p. 2183–2198, 2001. ISSN 00255408. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540801007152>>.

- 21 LU, Z. P.; LIU, C. T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, v. 50, n. 13, p. 3501–3512, 2002. ISSN 13596454. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645402001660>>.
- 22 ALIAGA, L. C. R. *SELEÇÃO DE LIGAS COM ALTA TENDÊNCIA DE ESTRUTURA AMORFA*. 143 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- 23 YAN, Z. Evaluation of the optimum solute concentration for good glass forming ability in multicomponent metallic glasses. *Materials Research Bulletin*, v. 38, n. 4, p. 681–689, 2003. ISSN 00255408. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540803000102>>.
- 24 SENKOV, O. N.; MIRACLE, D. B.; MULLENS, H. M. Topological criteria for amorphization based on a thermodynamic approach. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 10, p. 103502, 2005. ISSN 00218979. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/JAPIAU/v97/i10/p103502/s1\Agg=doi>>.
- 25 MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. A geometric model for atomic configurations in amorphous Al alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 319, n. 1-2, p. 174–191, 2003. ISSN 00223093. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309302019178>>.
- 26 EGAMI, T. Universal criterion for metallic glass formation. *Materials Science and Engineering A*, Elsevier, v. 226-228, p. 261–267, 1997. ISSN 09215093. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150939780041X>>.
- 27 CARACELLI, I. Nobel em Química 2011 : Descoberta dos Quasicristais , uma Nova Classe de Sólidos. *QUÍMICA NOVA NA ESCOLA*, v. 33, p. 2–6, 2011.
- 28 LIVIO, M. *RAZÃO ÁUREA: A HISTÓRIA DE FI, um número surpreendente*. Rio de Janeiro: Record, 2006. 333 p. ISBN 85-01-06653-2.
- 29 BELLOS, A. *Alex no país dos números*. São Paulo: Companhia das Letras, 2011. 490 p. ISBN 978-85-359-1838-0.
- 30 CADORE, S. *Síntese , hidrogenação e caracterização estrutural de quase-cristais do tipo Al-Cu-Fe*. *Síntese , hidrogenação e caracterização estrutural de quase-cristais do tipo Al-Cu-Fe*. [S.l.], 2007. 82 p.
- 31 SURYANARAYANA, C.; SEKI, I.; INOUE, A. A critical analysis of the glass-forming ability of alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, n. 6, p. 355 – 360, 2009. ISSN 0022-3093. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309308008697>>.
- 32 DESRÉ, P. J. Confusion Principle and Thermodynamics. *Materials Science Forum* 179-181; 713-722, p. 10, 1995.

- 33 JANSEN, H. J. F.; BOUDREAU, D. S.; SNIJDERS, H. Short-range order of dense-random-packing models of metallic glasses. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 21, p. 2274–2277, Mar 1980. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.2274>>.
- 34 WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, CRC Press, v. 44, n. 2-3, p. 45–89, 2004. ISSN 0927796X. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X04000300>>.
- 35 TURNBULL, D. Under what conditions can a glass be formed? *Contemporary Physics*, v. 10, n. 5, p. 473–488, 1969. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00107516908204405>>.
- 36 XIA, L., LI, W.H., FANG, S.S., WEI, B.C., DONG, Y. Binary Ni–Nb bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds. Journal of Alloys and Compounds*, v. 425, p. L1–L4, 2006.
- 37 Ji, X.J. & Pan, Y. & Ni, F. A thermodynamic criterion for predicting glass-forming ability in binary metallic glasses. *Materials & Design*, v. 30, p. 842–845, 2009.
- 38 MONDAL, K.; MURTY, B. On the parameters to assess the glass forming ability of liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, n. 16-17, p. 1366–1371, jun. 2005. ISSN 00223093. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309305001729>>.
- 39 Chen, Q.J., J. Shen, H.B. Fan, J.F. Sun, Y.J. Huang; MCCARTNEY, D. Glass-forming ability of an iron-based alloy enhanced by Co addition and evaluated by a new criterion. *Chin. Phys. Lett.* 22, p. 1736–1738, 2005.
- 40 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. ISSN 0022-3093. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309384902102>>.
- 41 Ueno, S. and Waseda, Y. Evaluation of the optimum solute concentration for good glass formability in multi-component alloys. *Journal of Materials Engineering*, v. 9, n. 2, p. 199–204, 1987. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02833711>>.
- 42 EGAMI, T. Atomistic mechanism of bulk metallic glass formation. *J. Non-Cryst. Solids*, n. 317, p. 30–33, 2003.
- 43 EGAMI, T.; AUR, S. Local atomic structure of amorphous and crystalline alloys: Computer simulation. *Non-Cryst. Solids.*, v. 89, p. 60–74, 1987.
- 44 MENDES, M. A. B. *APLICAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CRITÉRIOS SEMI-EMPÍRICOS PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS VÍTREAS DO SISTEMA TI-CU-NI*. 165 p. Tese (Doutorado), 2013.