

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

“Avaliação da tendência à formação de fase vítrea nas
ligas à base de alumínio do sistema Al-Y-Fe”

Marcos Antonio Benavides Filho

São Carlos
2009

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

“Avaliação da tendência à formação de fase vítrea nas
ligas à base de alumínio do sistema Al-Y-Fe”

Marcos Antonio Benavides Filho

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

Orientador: Prof. Dr. Walter José Botta Filho

Agências Financiadoras: CNPq

São Carlos
2009

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

B456at

Benavides Filho, Marcos Antonio.

Avaliação da tendência à formação de fase vítrea nas ligas à base de alumínio do sistema Al-Y-Fe / Marcos Antonio Benavides Filho. -- São Carlos : UFSCar, 2011. 51 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Ligas de alumínio. 2. Solidificação rápida. 3. Tendência à formação de vidro. 4. Ítrio. I. Título.

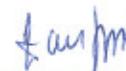
CDD: 620.112 (20ª)

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2005), Técnico em Processamento de Dados pela ETE “Fernando Prestes” (1996)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **MARCOS ANTONIO BENAVIDES FILHO** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 03 DE AGOSTO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



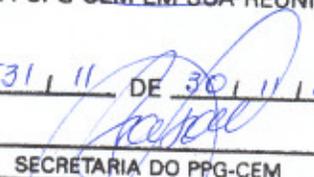
Prof. Dr. Walter José Botta Filho
Orientador
PPG-CEM – UFSCar



Prof. Dr. Alberto Moreira Jorge Junior
PPG-CEM – UFSCar



Prof. Dr. Flávio Salgado Politi
IFMA

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENCIADO	
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO	
Nº <u>531</u> / <u>11</u>	DE <u>30</u> / <u>11</u> / <u>2011</u>
	
SECRETARIA DO PPG-CEM	

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Walter J. Botta Filho pela oportunidade.

Aos companheiros do Laboratório de Metais Amorfos e Nanocristalinos (Labnano) pela amizade e pela ajuda indispensáveis.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) pela formação.

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo estudar a tendência à formação de vidros – *glass-forming ability* (GFA) – das ligas do sistema alumínio-ítrio-ferro (Al-Y-Fe). O trabalho incluiu a preparação de amostras através da técnica de *melt-spinning*, variando-se a composição química das ligas. O estado estrutural das mostras foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Algumas caracterizações complementares foram realizadas, incluindo as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à microanálise por dispersão de energia (EDS). Foram determinadas as temperaturas características das ligas, tais como temperatura *liquidus* (T_{liq}), temperatura de cristalização (T_x) e temperatura de transição vítrea (T_g). A tendência à formação de vidro das ligas foi discutida segundo diferentes abordagens da literatura. Uma discussão a respeito das abordagens atuais do conceito de tendência a formação de vidro foi apresentada.

EVALUATION OF THE GLASS-FORMING ABILITY OF THE ALUMINUM BASED ALLOYS IN THE ALUMINUM-YTRIUM-IRON TERNARY SYSTEM.

ABSTRACT

The present work aimed to study the glass-forming ability of the aluminum-irium-iron (Al-Y-Fe) alloys. The work included the preparation of samples through the melt-spinning technique and varying the composition of the samples. The structural characterization of the samples was made by x-ray diffraction technique (DRX) and differential scanning calorimetry (DSC). Some complementary characterizations included the Scanning Electron Microscopy (MEV) together with the Energy Dispersion Spectroscopy (EDS). Also were determined the sample's characteristics temperatures *liquidus* temperature (T_{liq}), crystallization temperature (T_x) and glass-transition temperature (T_g). The glass-forming ability of the alloys was discussed based on different approaches from the literature . A discussion about the present glass-forming ability concept is put forward.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	ix
AGRADECIMENTOS.....	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
SUMÁRIO.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxi
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 REVISÃO LITERATURA.....	3
2.1 Ligas amorfizáveis à base de alumínio.....	3
2.2 Critérios para seleção de ligas amorfizáveis.....	6
2.3 O critério lambda (λ).....	7
2.4 Comportamento de cristalização.....	8
2.5 Tendência à formação de vidro e estabilidade da fase vítrea.....	10
2.5.1 Tendência à formação de vidro.....	10
2.5.2 Estabilidade da fase vítrea.....	10
2.5.3 GFA vs GS.....	11
2.6 A detecção da transição vítrea.....	12
1.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1 Materiais utilizados.....	17
3.2 Preparação das ligas em forno a arco voltaico.....	17
3.3 Preparação das fitas em <i>melt-spinning</i>	19
3.4 Caracterização térmica das amostras (DSC).....	21
3.5 Caracterização do estado amorfo das ligas (DRX).....	22
3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	22
3.7 Ligas Preparadas.....	22
1.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1 Resultados Experimentais.....	25
4.2 Discussão.....	31

2 CONCLUSÕES.....	39
3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	41
4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43
ANEXO A.....	47
ANEXO B.....	49
ANEXO C.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Parte rica em alumínio do diagrama de fases Al-Sm [11].....	3
Figura 2.2: Relação entre raio atômico do metal das terras-raras e concentração mínima para obtenção de ligas binárias Al-TR amorfas [12].....	4
Figura 2.3: porção rica em alumínio dos diagramas Al-Y e Al-Fe exemplificando composições eutéticas [11].....	7
Figura 2.4: gráfico esquemático mostrando os tipos de comportamentos de cristalização em relação ao valor de lambda.....	9
Figura 2.5: imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando nanocristais de α -alumínio na liga amorfa [21].....	9
Figura 2.6: correlação entre taxa crítica de resfriamento e parâmetros de estabilidade da fase vítrea. [24].....	12
Figura 2.7: modelo proposto por Perepezko et al evidenciando as possibilidade de transformações que podem ocorrer com a variação da taxa de resfriamento [29].....	13
Figura 2.8: resultado de TMDSC da liga Al ₈₈ Y ₇ Fe ₅ confirmando a presença de T _g . Ref. [29].....	14
Figura 2.9: DSC convencional simultâneo de duas amostras de ligas vítreas à base de alumínio, conforme ref. [30].....	14
Figura 2.10: TMDSC das mesmas amostras da figura 7.9 evidenciando a ocorrência de duas transições vítreas. Conforme ref. [30].....	15
Figura 3.1: Imagem do cadinho de cobre na câmara de fusão, bem como o eletrodo de tungstênio.....	18
Figura 3.2: Imagem do lingote produzido, já cortado para as análises de MEV (a), DSC (b), e preparação das fitas (c e d).....	18
Figura 3.3: as partes mais importantes do: <i>melt-spinning</i> : a roda de resfriamento (1), o sistema de fusão por indução (2) e o sistema de vazamento pressurizado (3).....	19
Figura 3.4: foto do equipamento de <i>melt-spinning</i> usado durante o projeto.....	20
Figura 3.5: exemplo de amostra da liga Al ₈₉ Y ₁₀ Fe ₁ obtida pela técnica de melt-spinning.	21

Figura 3.6: parte rica em alumínio do diagrama Al-Y-Fe indicando as composições estudadas.....	23
Figura 3.7: curva de resfriamento das amostras preparadas no forno a arco com as respectivas temperaturas T _{liq}	24
Figura 4.1: resultados das análises de raios-x das amostras preparadas.....	27
Figura 4.2: resultados de DSC das amostras Al83b, Al86b, Al87a e Al89.....	28
Figura 4.3: DSC completo da fita Al87b.....	28
Figura 4.4: <i>close-up</i> do resultado de DSC da liga Al87b mostrando a inclinação que pode ser interpretada de transição vítrea.....	29
Figura 4.5: resultado de DSC da liga Al80.....	30
Figura 4.6: Resultado de DSC da liga L3 evidenciando a transição vítrea. Apresentado por Danez et al [31].....	32
Figura 4.7: Resultado de DRX apresentado por Danez et al [31] mostrando a presença de fases cristalinas na liga L3.....	32
Figura 4.8: região rica em alumínio do diagrama ternário A-Y-Fe (500°C). Ref. [32].....	33
Figura 4.9: microestrutura dos lingotes das ligas Al86 (a) e Al87 (b) processadas em forno à arco.....	34
Figura 4.10: detalhe da microestrutura das ligas Al86 (a) e Al87 (b) indicando as fases presentes com base nas análises de EDS.....	35
Figura 4.11: montagem sobrepondo o triângulo de compatibilidade contendo as ligas estudadas junto com a linha indicando as ligas com λ igual à 0,1.....	36
Figura 4.12: comparação entre os resultados do trabalho e a literatura sob a perspectiva do critério lambda.....	37
Figura 4.13: sobreposição da figura 7.29 sobre o mapeamento de GFA feito conforme a ref. [33]. Pode-se notar uma correspondência entre a região mais clara do gráfico e a região prevista com boa GFA segundo a abordagem de Sá Lisboa [8].....	38
Figura C.1: resultado de DRX do lingote Al80 com as referências que indicam as fases presentes e seus respectivos picos.....	49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: materiais utilizados com seus respectivos graus de pureza e método de preparação.....	17
Tabela 2: parâmetros de processos usados no processamento das fitas.....	21
Tabela 3: Nome, composição e valor de lambda das ligas estudadas.....	23
Tabela 4: principais picos de difração observados nas amostras e o seu correspondente no banco de dados.....	26
Tabela 5: alguns parâmetros térmicos calculados para avaliar a GFA das ligas estudadas.....	31
Tabela 6: tabela dos elementos químicos e algumas de suas propriedades dos elementos usados nesse trabalho.....	47
Tabela 7: composições determinadas por EDS das fases identificadas na figura 27 com os respectivos desvios padrões.....	51

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

T_{rg} : temperatura de transição vítrea reduzida

λ : critério de instabilidade topológica

GFA: glass-forming ability (tendência a formação de vidro)

γ : parâmetro de GFA de Liu

κ : parâmetro de GFA de Hübry

GS: glass-stability (estabilidade da fase vítrea)

TMDSC: calorimetria diferencial de varredura por temperatura modulada

MEV: microscopia eletrônica de varredura

DRX: espectroscopia de raios-X

MEV: microscopia eletrônica de varredura

EDS: espectroscopia de dispersão de energia

T_g : temperatura de transição vítrea

T_l : temperatura *liquidus*

T_x : temperatura de cristalização

1. INTRODUÇÃO

Desde a primeira observação de fases amorfas em sistemas metálicos em 1960 por Duwez *et al.* [1], até os atuais núcleos de transformadores elétricos feitos com liga amorfa à base de ferro-silício [2], não cessam de surgir novas propriedades e aplicações para os metais amorfos ou vítreos. São inúmeros os sistemas metálicos amorfizáveis, variando de ligas binárias a sistemas com até seis ou mais componentes. As pesquisas sobre os vidros metálicos se dividem em inúmeras frentes, indo de investigações que visam elucidar questões à respeito da natureza do estado vítreo, como as propostas abordadas nesse trabalho, até o desenvolvimento de equipamentos que viabilizem o processamento desses materiais, como o desenvolvimento equipamento de *melt-spinning* [3]. São desenvolvidas ligas constituídas majoritariamente de um elemento comum e abundante como o alumínio, como foi o caso do sistema estudado nesse projeto, e também ligas feitas a partir de elementos mais raros, como o paládio [4].

No caso das ligas amorfizáveis à base de alumínio há um esforço conjunto em ambas as direções; os desafios científicos e tecnológicos envolvidos requerem ainda desenvolvimento tanto dos conceitos utilizados na pesquisa desses materiais como um aprimoramento constante das técnicas de processamento a fim de viabilizar a produção desses materiais para aplicações de engenharia.

Muito se tem estudado as ligas amorfas a base alumínio, com resultados instigantes como ligas alto limite de resistência à tração acima de 1000 MPa [5], ou seja, o dobro do valor para ligas de alumínio de alto desempenho. Tratamentos térmicos para promover a precipitação de grãos de escala nanométrica de alumínio promovem aumento adicional da ductilidade e da tenacidade das ligas [6], sem comprometer a resistência dessas ligas. Outra característica importante das ligas à base de alumínio é o elevado teor de alumínio (acima de 80%) e a obtenção de ligas amorfas ou vítreas em sistemas binários e ternários. O presente trabalho abordou os conceitos utilizados na investigação das ligas à base de alumínio, bem como os métodos atuais para a

investigação de materiais vítreos, tendo em vista contribuir na compreensão desses materiais e dos fenômenos relacionados que possam levar à produção de novos materiais.

O objetivo desse trabalho foi estudar a variação da tendência à formação de fase vítrea nas ligas à base de alumínio do sistema Al-Y-Fe, tendo como critério para seleção das ligas o critério λ , formulado inicialmente por Egami *et al* [7] e expandido por Sá Lisboa [8]; adicionalmente, buscou-se na literatura diferentes abordagens sobre as ligas à base de alumínio.

2. REVISÃO LITERATURA

2.1. Ligas amorfizáveis a base de alumínio

A primeira liga à base de alumínio totalmente amorfa foi feita por Inoue *et al* [9] e tratava-se da liga $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$. A partir desse resultado, muitas outras ligas à base de alumínio (teor atômico mínimo de 80%) foram desenvolvidas e logo uma característica se destacou: as ligas amorfas à base de alumínio têm sua amorfização explicada sob diferentes perspectivas, sem que se estabeleça uma base comum para explicar as várias abordagens sob a tendência à formação de vidro. Por exemplo, a primeira liga amorfa a base de alumínio citada, $\text{Al}_{92}\text{Sm}_8$, pode ser explicada tanto analisando o diagrama de fase Al-Sm (figura 2.1) e identificando a composição próxima à composição eutética e também explicada sob a perspectiva do critério lambda proposto por Egami *et al* [7]. Já na liga $\text{Al}_{84}\text{Ni}_8\text{Co}_4\text{Y}_3\text{Zr}_1$, estudada por Sá Lisboa [10], vê-se nitidamente o efeito de múltiplos elementos de liga na amorfização.

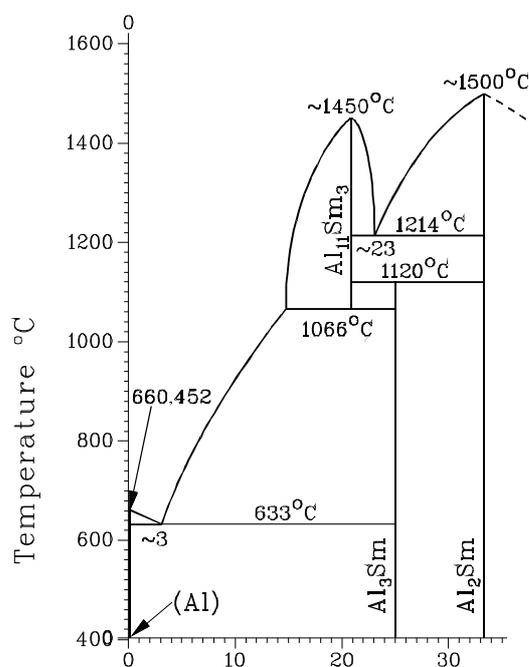


Figura 2.1: Parte rica em alumínio do diagrama de fases Al-Sm [11].

Já dessa análise deriva-se uma outra observação, exposta por Sá Lisboa: a influência decisiva dos elementos do grupo dos metais das terras-raras na obtenção de ligas amorfas a base de alumínio, conclusão essa que é explicitada por Sá Lisboa coletando dados da literatura e discutindo sob a óptica do conceito de instabilidade topológica (figura 2.2). O conceito de instabilidade topológica será discutido mais adiante quando tratarmos do critério λ já mencionado.

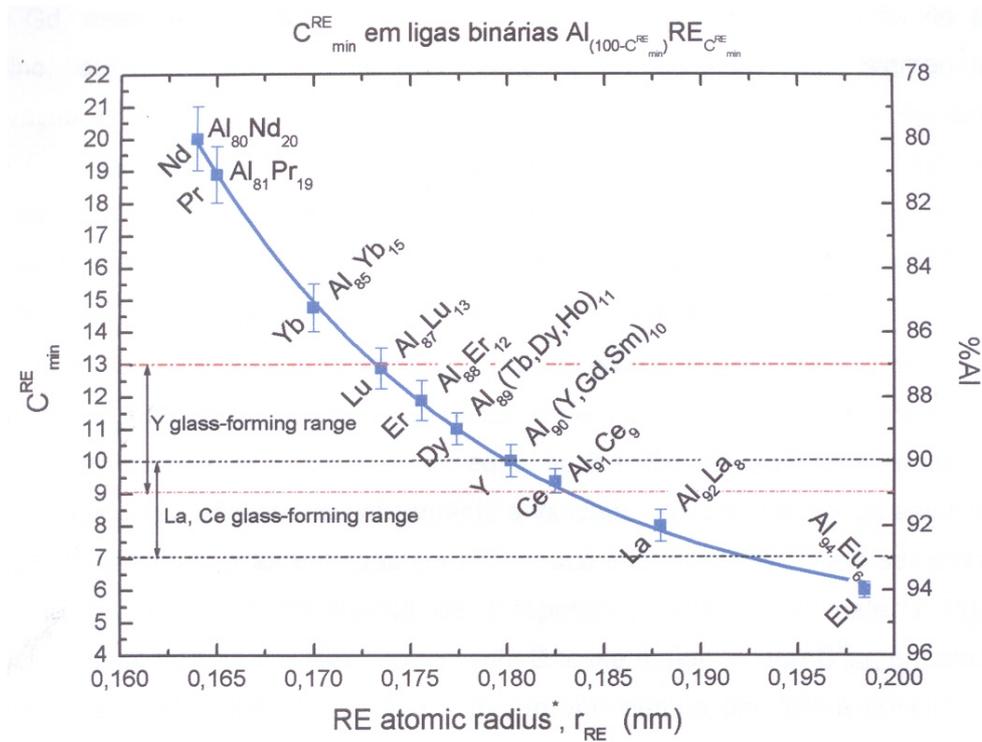


Figura 2.2: Relação entre raio atômico do metal das terras-raras e concentração mínima para obtenção de ligas binárias Al-TR amorfas [12].

Em seguida uma nova família de ligas se mostrou promissora na obtenção de fitas amorfas/vítreas. Tratavam-se das ligas que, além dos já citados metais das terras-raras, continham um ou mais metal de transição [11], sendo um bom exemplo as ligas do sistema Al-Y-Ni. Substituindo o ítrio por outros metais das terras-raras expandiu-se a gama ligas amorfificáveis a base de alumínio. Com esses resultados, chegou-se a delinear uma família de ligas

amorfizáveis à base de alumínio, as ligas (alumínio)-(terras-raras)-(metal-de-transição), ou apenas Al-TR-MT. Quanto aos metais de transição que têm maior efeito em aumentar a estabilidade das ligas amorfizadas, destacam-se os elementos ferro, níquel (já mencionado) e cobalto. Podemos ressaltar as semelhanças entre os elementos (os três pertencem ao Grupo VIII da tabela periódica) que pode ser expressa tanto pelos raios atômicos (ou covalentes), tomando-se a abordagem topológica, quanto a eletronegatividade, considerando-se uma abordagem química. Uma análise semelhante pode ser feita também na família dos metais das terras-raras e aí pode-se notar novamente como abordagens diferentes chegaram a conclusões semelhantes, porém sem uma fundamentação comum.

Outros resultados evidenciam a questão, como no exemplo das ligas Al-Y-Fe, estudadas por Mukhopadhyay *et al* [13], apresentando um resultado relevante de intervalo de super-resfriamento (ΔT_x) de 80K para uma liga ($Al_{83,35}Y_8Fe_6V_{0,65}$) com valor de λ próximo a 0,1, ou seja, de acordo com a abordagem proposta por Sá Lisboa [8] como um critério para seleção de ligas com alta tendência à formação de vidro, porém o resultado foi explicado segundo a perspectiva do efeito de pequenas adições de elementos de transição e o processamento foi feito com uma velocidade de rotação da roda de $70m.s^{-1}$, o que influencia fortemente no resultado. Esse resultado motivou a escolha do sistema Al-Y-Fe para ser estudado nesse trabalho.

Ainda, Louzguine e Inoue [14] mostraram o efeito dos elementos de liga como o escândio (também metal das terras-raras) sobre a viscosidade e conseqüentemente na estabilidade da fase vítrea formada e, posteriormente, em outro trabalho Louzguine e Inoue [15] mostraram a influência da eletronegatividade na estabilidade do líquido super-resfriado e depois Louzguine, Inoue e Botta [16] caracterizaram a liga $Al_{84}Y_6Ni_4Co_2Sc_4$ com intervalo de super-resfriamento de 50K, adotando, juntamente com o conceito de instabilidade topológica, também a eletronegatividade como parâmetro na elaboração da liga.

2.2. Critérios para seleção de ligas amorfizáveis

Akihisa Inoue, baseado no estudo de diversas ligas, resumiu algumas regras empíricas para a seleção de liga amorfizáveis, reflexos de algumas propriedades presente na maioria das ligas amorfizáveis [17]. A seguir um resumo dessas regras empíricas:

- Diferença de raios atômicos entre os componentes principais da liga maior que 10%;
- Entalpia de mistura negativa entre os componentes principais da liga;
- Múltiplos elementos de liga; três ou mais.

Ainda outro critério empírico para seleção de ligas amorfizáveis é a seleção de composições próximas a eutéticos, uma vez que líquidos com essas composições tendem a ser mais viscosos. Dessa constatação derivou-se o conceito de temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}) que será discutida mais adiante. Na montagem apresentada figura 2.3 vê-se parte dos diagramas de fase Al-Y e Al-Fe, explicitando as regiões próximas ao eutético.

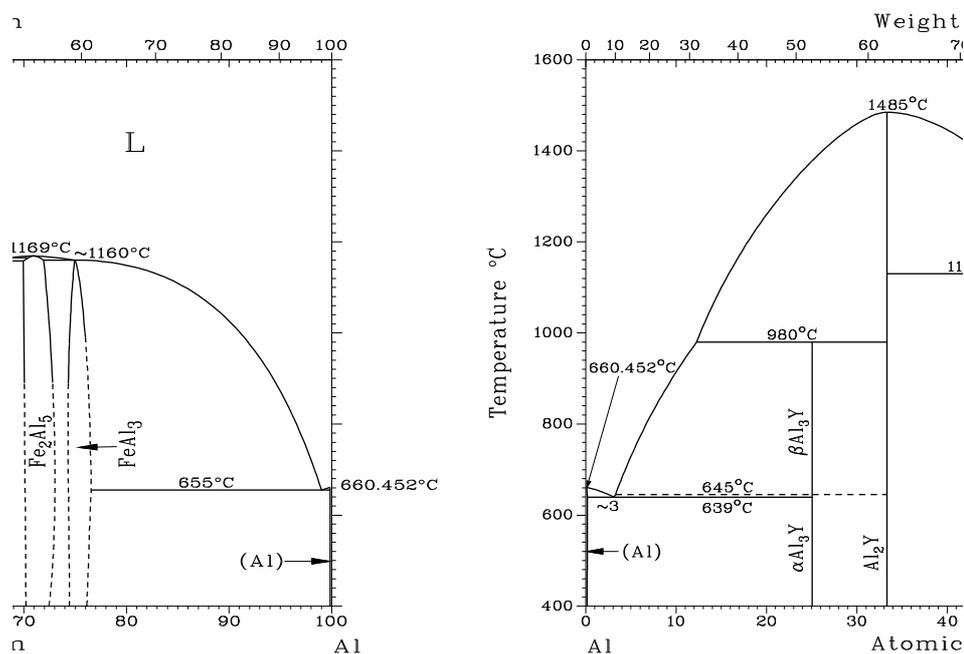


Figura 2.3: porção rica em alumínio dos diagramas Al-Y e Al-Fe exemplificando composições eutéticas [11].

2.3. O critério λ

No início dos anos 80, Egami e Waseda [7], analisando 66 sistemas binários formadores de vidros metálicos notaram que havia uma correlação entre a diferença de raio atômico dos elementos e a formação de fases amorfas. Com base nessas observações e numa teoria considerando as tensões elásticas em nível atômico, propuseram um critério topológico (λ) que prevê a formação de fases amorfas quando a diferença de tamanho entre os elementos constituintes da liga estiver acima de certo valor mínimo (0,1) que impeça o arranjo periódico para formação de fases cristalinas. Em seguida o conceito de instabilidade topológica foi estendido para ligas multicomponentes [18]. Abaixo temos a equação (2.3.1) que quantifica o desarranjo atômico em função da composição (C_i) dos i -ésimos elementos secundários em relação ao componente principal da liga e a razão entre o raio do i -ésimo elemento (R_i) e o raio do elemento principal, considerado o solvente da liga, que nesse caso trata-se do alumínio (R_{Al}). O valor determinado pela equação é considerado

como critério para predição de ligas com boa tendência à formação de vidro (GFA).

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z C_i \cdot \left| \left(\frac{R_i}{R_{Al}} \right)^3 - 1 \right| \quad (2.3.1)$$

2.4. Comportamento de cristalização

Além do estudo sobre os fatores que influenciam a tendência a formação de vidros, há estudos mostrando a diferença no comportamento de cristalização das ligas. Louzguine e Inoue [22,23] descreveram os diferentes comportamentos de cristalização quanto aos produtos da cristalização e a sequência de formação das fases quando as ligas eram tratadas termicamente em temperaturas abaixo ou acima da temperatura de transição vítrea. Sá Lisboa estendeu o uso critério topológico para prever os diferentes comportamentos de cristalização conforme o valor de *lambda* (λ) e chegou a três comportamentos típicos conforme a presença ou não de transição vítrea, a sequência de formação das fases e a forma de precipitação das partículas de alumínio primário (ver figura 2.5). Os três tipos de comportamentos são os descritos a seguir, conforme o artigo de Sá Lisboa *et al* [3], e estão esquematizados na figura 2.4:

- Ligas nano-cristalinas (ligas com valores de *lambda* menor que 0,1): caracterizadas pela ausência da detecção de transição vítrea e a precipitação de nano-cristais de α -alumínio e, em alguns casos, fases metaestáveis em conjunto.
- Ligas vítreas (ligas com valores de *lambda* maiores que 0,1): apresentam uma temperatura de transição vítrea nítida e precipitação α -alumínio conjuntamente com fases intermetálicas.
- Ligas nano-vítreas (ligas com valores de *lambda* igual ou próximo a 0,1): apresentam também transição vítrea e subsequentemente a cristalização de α -alumínio como no caso das ligas nano-

cristalinas.

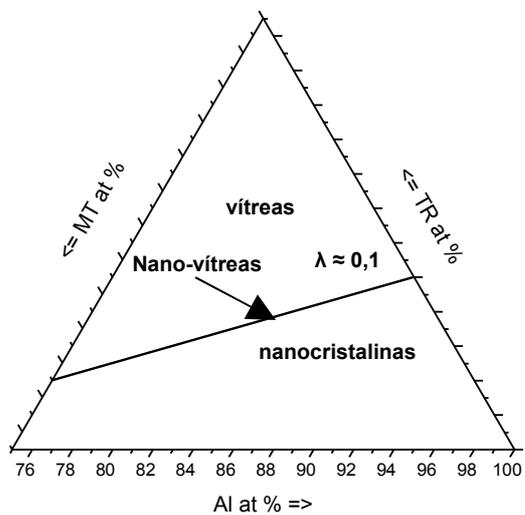


Figura 2.4: gráfico esquemático mostrando os tipos de comportamentos de cristalização em relação ao valor de lambda.

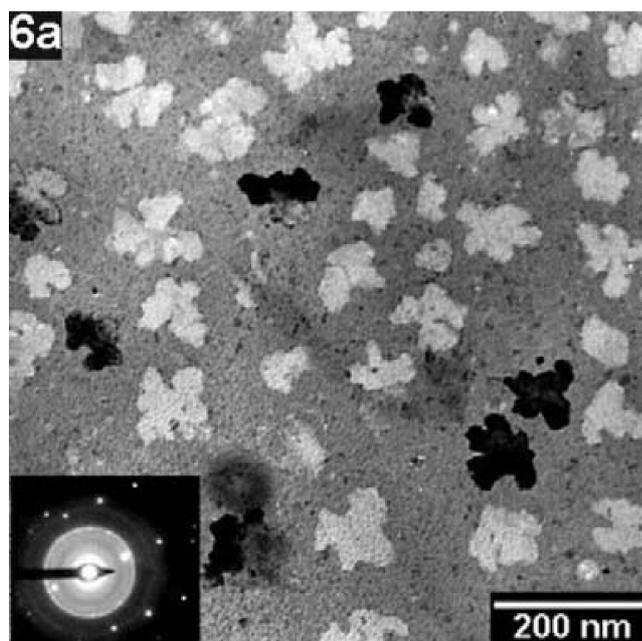


Figura 2.5: imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando nanocristais de α -alumínio na liga amorfa [21]

2.5. Tendência à formação de vidro e estabilidade da fase vítrea

Além dos critérios para seleção de ligas amorfizáveis, também encontram-se na literatura outros parâmetros para avaliar a tendência à formação de vidro e/ou a estabilidade de uma fase vítrea. Esses parâmetros estão fundamentados em abordagens calorimétrico-cinéticas, conforme será explicitado para cada parâmetro. Tais parâmetros se dividem em prever a tendência a formação de vidro de um material sob resfriamento e a estabilidade da fase vítrea sob aquecimento.

2.5.1. Tendência à formação de vidro

A tendência a formação de vidro está ligada à cinética de formação de vidros, ou o congelamento da estrutura do líquido e é expressa através da taxa de resfriamento mínima para prevenir a nucleação de cristais durante o resfriamento de um líquido. Há na literatura vários estudos que visam determinar as taxas críticas para vitrificação, sendo a análise dos diagramas TTT o mais simples [22], porém, nesse trabalho, a questão foi abordada do ponto de vista de se inferir a tendência à formação de vidro através de parâmetros de estabilidade da fase vítrea, como abordado nas referências [22,23,24].

2.5.2. Estabilidade da fase vítrea

A estabilidade da fase vítrea é avaliada considerando a estabilidade térmica de um vidro frente à cristalização durante o aquecimento. Vários parâmetros foram desenvolvidos, baseados em diferentes técnicas. Listaremos só alguns parâmetros que serão usados nesse trabalho:

- $T_{rg} = \frac{T_g}{Tl}$: Temperatura de transição vítrea reduzida. Foi proposto por Turnbull [25] e relaciona a tendência à formação de vidro com

a viscosidade do líquido super-resfriado.

- $\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l}$: Parâmetro proposto recentemente por Lu e Liu [26,27] baseado na análise das curvas de transformação (diagramas TTT).
- $\Delta T_x = T_x - T_g$: É o parâmetro mais usado nas pesquisas sobre vidros metálicos em geral e tem a vantagem de expressar diretamente a faixa de temperatura em que tradicionalmente se processam os vidros, tendo um caráter pragmático em indicar ligas mais indicadas para possíveis aplicações tecnológicas.
- $\kappa = \frac{T_x - T_g}{T_l - T_x}$: parâmetro de Hübry [28]. Estabelece que quanto maior o valor de κ maior a estabilidade da fase vítrea frente à cristalização sob aquecimento e indiretamente correlaciona a natureza das fases que compõem o sistema com a tendência à formação de vidro.

2.5.3. GFA vs GS

Dois artigos foram publicados em 2003 [22,23] que propõem uma discussão teórica a respeito dos conceitos de tendência à formação de vidro e estabilidade da fase vítrea, bem como da relação entre eles. Em 2005, Nascimento *et al* [24] deu continuidade para a discussão analisando uma gama maior de parâmetros de estabilidade da fase vítrea e sua aplicabilidade em inferir a estabilidade da fase vítrea de diversos sistemas formadores de vidros óxidos. Os resultados apontam para uma correlação entre a taxa crítica para amorfização e os parâmetros térmicos de estabilidade da fase vítrea, porém não há uma conclusão final (ver alguns resultados na figura 2.6).

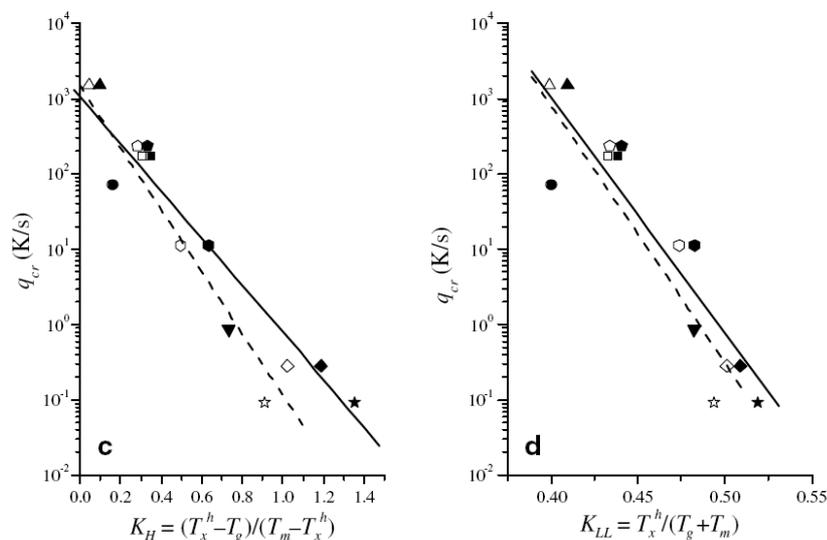


Figura 2.6: correlação entre taxa crítica de resfriamento e parâmetros de estabilidade da fase vítrea. [24].

2.6. A detecção da transição vítrea

Além dos parâmetros térmicos citados acima, mais uma questão se mostrou relevante na pesquisa das ligas amorfizáveis à base de alumínio; trata-se da detecção da transição vítrea. Nessa abordagem, proposta por Perepezko *et al* [29], de caráter puramente cinético, conforme o modelo proposto no artigo e exibido na figura 2.7 tem-se que uma pequena variação na taxa de resfriamento pode suprimir a nucleação e dar lugar à ocorrência da transição vítrea. Adiciona-se a isso o fato de que nos metais amorfos ou vítreos as taxas de transformação de fase são elevadas, devidos à baixa viscosidade e alta condutividade térmica típica dos metais, é possível que a ocorrência de transição vítrea, que é um fenômeno endotérmico, seja mascarada pela liberação de calor durante a cristalização, que é uma reação exotérmica, devido a limitada sensibilidade do equipamento de DSC.

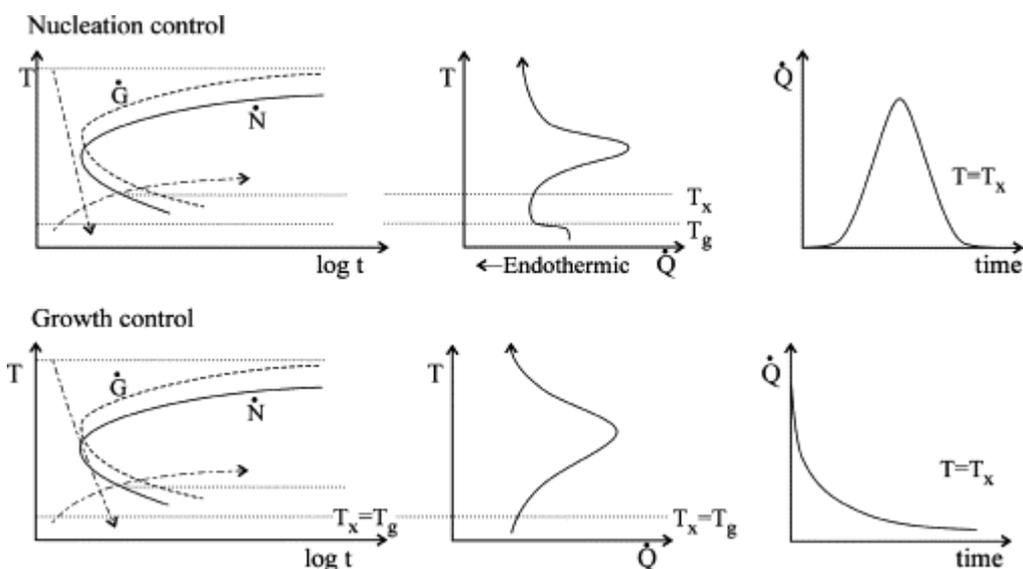


Figura 2.7: modelo proposto por Perepezko *et al* evidenciando as possibilidades de transformações que podem ocorrer com a variação da taxa de resfriamento [29].

No artigo citado, Perepezko demonstrou a ocorrência dessa possibilidade com a liga $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$, conforme resultado mostrado na figura 2.8, utilizando uma técnica alternativa de DSC, chamada calorimetria diferencial de varredura por temperatura modulada (TMDSC). Essa técnica permite diferenciar os tipos de dissipação de calor nas amostras, diferenciando transformações irreversíveis, como transformações de fases, de transformações reversíveis, como a relaxação estrutural durante a transição vítrea. Essa mesma técnica foi novamente utilizada e revalidada recentemente por Wang *et al* [30] como capaz de detectar diferentes transições vítreas ocorrendo em materiais diferentes durante mesmo ensaio, conforme pode ser observada nas figuras 2.9 e 2.10 reproduzidas a seguir.

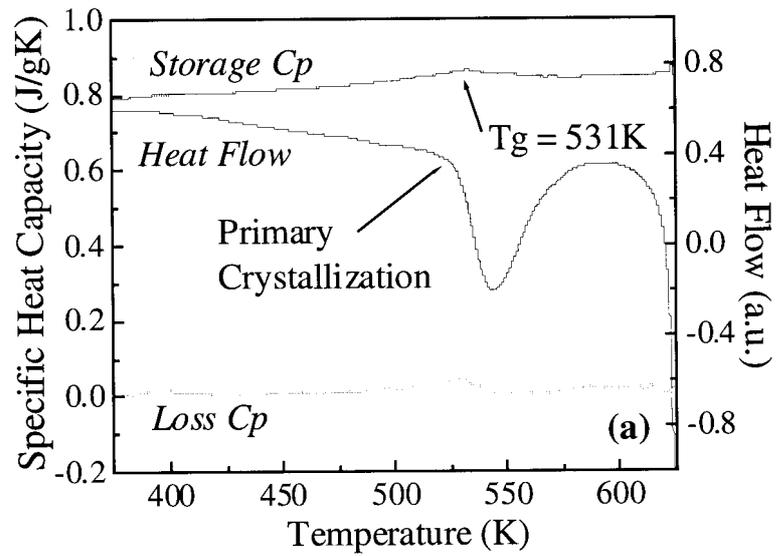


Figura 2.8: resultado de TMDSC da liga $Al_{88}Y_7Fe_5$ confirmando a presença de T_g . Ref. [29].

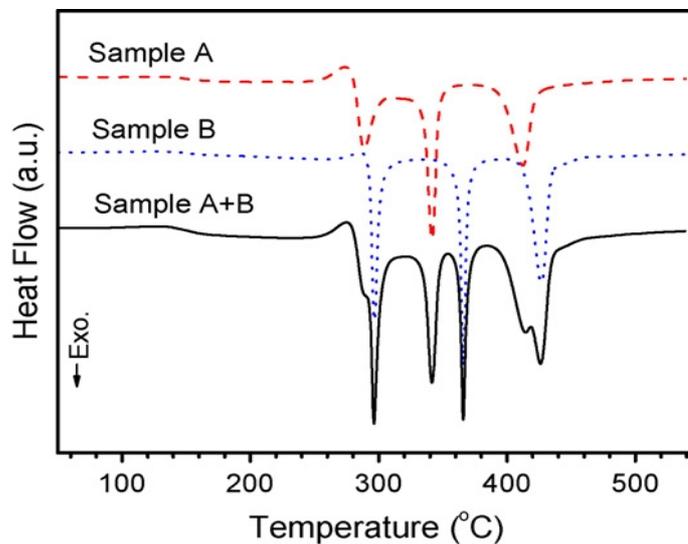


Figura 2.9: DSC convencional simultâneo de duas amostras de ligas vítreas à base de alumínio, conforme ref. [30].

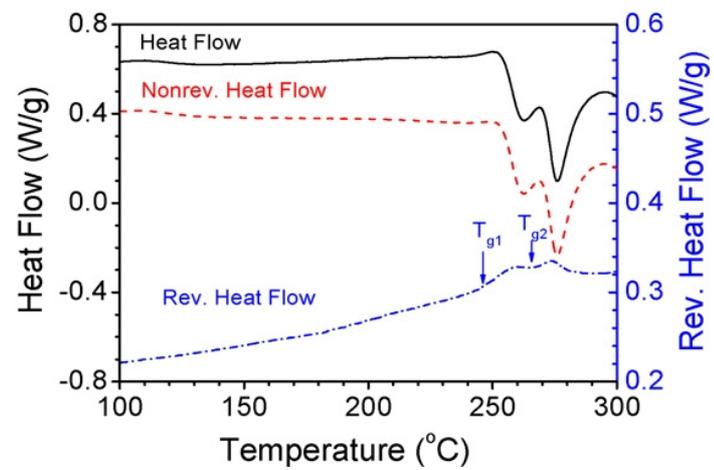


Figura 2.10: TMDSC das mesmas amostras da figura 2.9 evidenciando a ocorrência de duas transições vítreas. Conforme ref. [30].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais utilizados

Para a preparação das ligas foram usadas matérias-primas de alta pureza e cada um dos elementos bases tiveram um tratamento prévio (ver Tabela 1). O objetivo dessa preparação foi de minimizar a contaminação com oxigênio e facilitar a mistura dos metais. A limpeza dos materiais foi feita no mesmo dia que as ligas foram preparadas.

Tabela 1: materiais utilizados com seus respectivos graus de pureza e método de preparação

Elemento	Pureza (%)	Limpeza	Observações
Alumínio (Al)	99,999	decapagem em solução ácida	solução: 1% HCl + 4% HF + 95% H ₂ O
Ferro (Fe)	99,98	---	eletrolítico
Ítrio (Y)	99,8	Escova de aço	impureza de tântalo (Ta) < 1%

3.2. Preparação das ligas em forno a arco voltaico

As amostras foram preparadas no forno a arco voltaico locado no Laboratório de Metais Amorfos e Nanocristalinos (Labnano) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. O equipamento funciona através da descarga elétrica através de um eletrodo não consumível de tungstênio, que ioniza a atmosfera inerte à base de argônio e funde o material sobre um cadinho de cobre refrigerado por fluxo de água. Na figura 3.1 vê-se a placa de cobre com os lugares para as amostras do forno a arco e na figura 3.2 observa-se uma amostra já preparada. As matérias-primas foram misturadas através de sucessivas refusões do lingote para garantir o máximo possível de homogeneização. Para minimizar a contaminação por oxigênio foi utilizado um *getter* de titânio, ou seja, uma pequena quantidade de titânio puro que absorve facilmente o oxigênio residual da câmara. Cada lingote preparado pesou em

torno de 10g, o que foi suficiente para duas tentativas de obtenção de fitas para cada composição estudada.

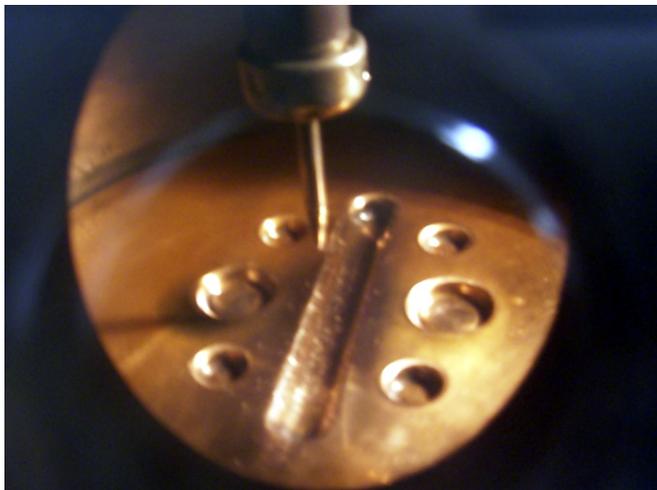


Figura 3.1: Imagem do cadinho de cobre na câmara de fusão, bem como o eletrodo de tungstênio.

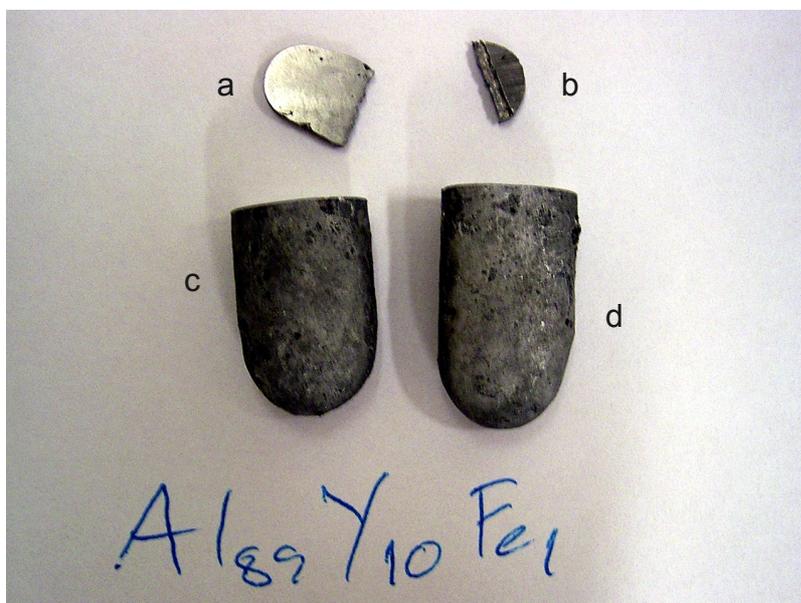


Figura 3.2: Imagem do lingote produzido, já cortado para as análises de MEV (a), DSC (b), e preparação das fitas (c e d).

3.3. Preparação das fitas em *melt-spinning*

O *melt-spinning* trata-se de um sistema de fusão por indução e vazamento sob pressão que injeta o material fundido contra uma roda feita de cobre, ou seja, com alta condutividade térmica e que gira em alta velocidade, possibilitando assim obter taxas de resfriamento de até $10^6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Durante o trabalho foi usado o equipamento da Marca Bühler, também locado no Labnano. Na figura 3.3 vê-se os detalhes do equipamento.

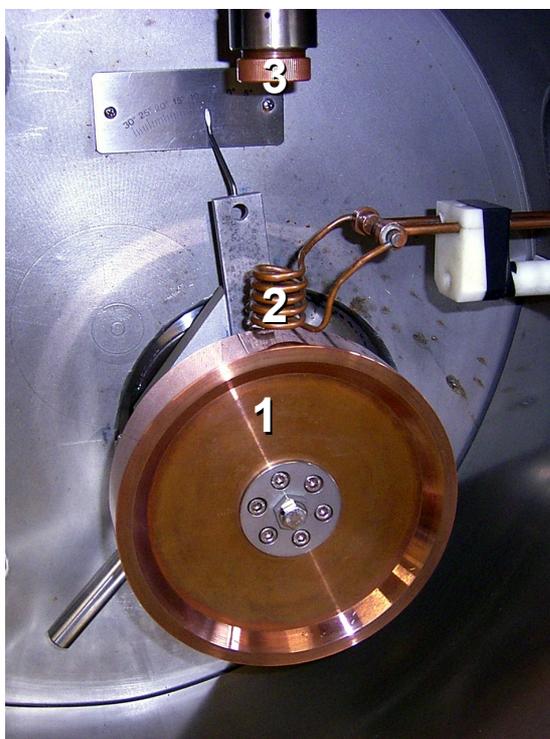


Figura 3.3: as partes mais importantes do: *melt-spinning*: a roda de resfriamento (1), o sistema de fusão por indução (2) e o sistema de vazamento pressurizado (3).

Na figura 3.4 vê-se a foto do equipamento de *melt-spinning* utilizado no trabalho e na figura 3.5 uma amostra da fita produzida para a liga $\text{Al}_{86}\text{Y}_8\text{Fe}_6$. Os parâmetros de processo, conforme na tabela 2, foram os mesmos para todas as ligas, exceto para a liga $\text{Al}_{87}\text{Y}_9\text{Fe}_4$ que foi preparada uma segunda vez com uma taxa de giro menor (44ms^{-1}). O sobreaquecimento

referido na tabela 2 trata-se de quanto acima da temperatura *liquidus* (T_{liq}) que as ligas foram preparadas, sendo a caracterização feita por calorimetria diferencial de varredura (DSC), conforme descrito a seguir.

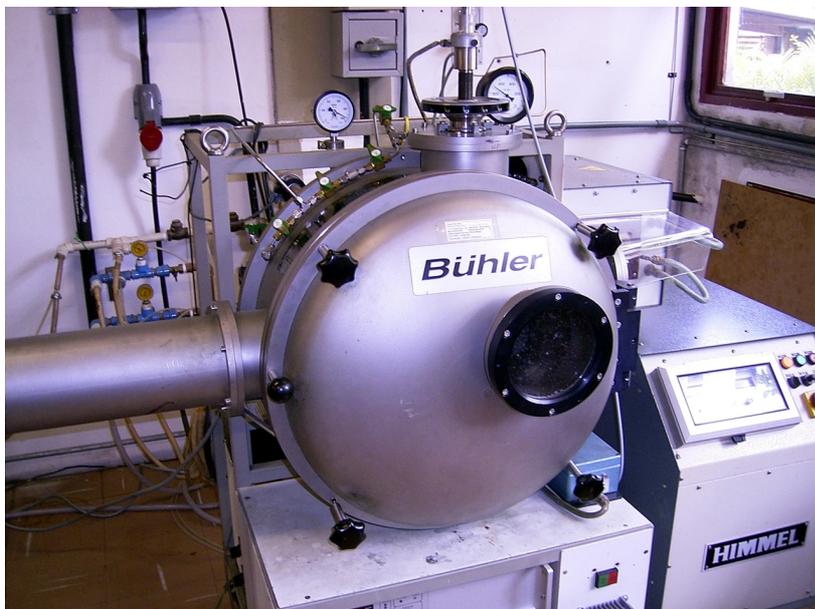


Figura 3.4: foto do equipamento de *melt-spinning* usado durante o projeto.



Figura 3.5: exemplo de amostra da liga $\text{Al}_{89}\text{Y}_{10}\text{Fe}_1$ obtida pela técnica de *melt-spinning*.

Tabela 2: parâmetros de processos usados no processamento das fitas.

Velocidade da roda	$\sim 55 \text{ ms}^{-1}$
Pressão de vazamento	200 mbar
Sobreaquecimento	150 – 200 °C

3.4. Caracterização térmica das amostras (DSC)

As análises térmicas foram feitas via calorimetria diferencial de varredura (DSC), nos equipamentos DSC 200F3 e DSC 404, ambos da Netzsche e situados no Laboratório de Solidificação do DEMa-UFSCar. As análises foram feitas com aproximadamente 30mg de material sob atmosfera de fluxo contínuo de argônio de alta pureza, com taxa de aquecimento de $40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises dos lingotes, feitas no equipamento DSC 404, visavam a determinação da temperatura *liquidus* (T_{liq}) de cada liga e as análises das fitas, feitas no DSC 200F3, focaram na detecção da presença ou não de transição vítrea, além da identificação das temperaturas de cristalização (T_x) que cada liga apresentou.

3.5. Caracterização do estado amorfo das ligas (DRX)

O estado amorfo ou não das fitas, foram estudados usando-se o equipamento de difração de raios-X Geigerflex, fabricado pela Rigaku, presente no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar. O equipamento possui um monocromador de grafite para analisar amostras que contém ferro. Os parâmetros utilizados foram: taxa de varredura de dois graus por minuto ($2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$) e intervalo de varredura de dez à noventa graus ($10-90^\circ$).

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia eletrônica de varredura foi usada para caracterizar as fases formadas nos lingotes preparados em forno a arco, para determinação de suas composições e hábito cristalino. O equipamento utilizado foi o PHILIPS XL30-FEG, situado também no LCE.

Paralelamente foi usado o equipamento de microanálise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) da marca Oxford Link, modelo ISIS 300, para se estimar a composição das fitas processadas.

3.7. Ligas Preparadas

Na Figura 3.6, mostrada a seguir, tem-se representada a porção rica em alumínio do diagrama alumínio-ítrio-ferro (Al-Y-Fe). Nela estão marcadas as ligas preparadas durante o trabalho. A linha que corta o gráfico corresponde às composições cujo valor de λ é igual à 0,1. A composição das ligas, com seus respectivos valores de λ e os nomes atribuídos às ligas de acordo com o teor de alumínio constam na tabela 3.

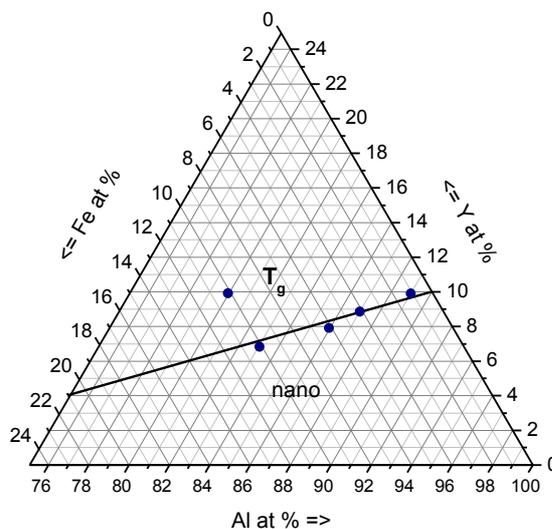


Figura 3.6: parte rica em alumínio do diagrama Al-Y-Fe indicando as composições estudadas.

Tabela 3: Nome, composição e valor de lambda das ligas estudadas.

Liga	Composição	Lambda (λ)
Al80	$\text{Al}_{80}\text{Y}_{10}\text{Fe}_{10}$	0,128
Al83	$\text{Al}_{83}\text{Y}_7\text{Fe}_{10}$	0,098
Al86	$\text{Al}_{86}\text{Y}_8\text{Fe}_6$	0,097
Al87	$\text{Al}_{87}\text{Y}_9\text{Fe}_4$	0,101
Al89	$\text{Al}_{89}\text{Y}_{10}\text{Fe}_1$	0,102

Para a preparação das fitas foi determinada a temperatura *liquidus* (T_{liq}) das amostras através da curva de resfriamento feita no DSC. Essas curvas podem ser observadas na figura 3.7 juntamente com as respectivas T_{liq} das ligas. Foram assumidas como T_{liq} a temperatura da base dos primeiros picos exotérmicos em cada curva de resfriamento. Por se tratar de um método visual assumiu-se um erro não mensurável a essa medida; sobrepõe-se a esse erro o nível de sobreaquecimento na preparação da fita.

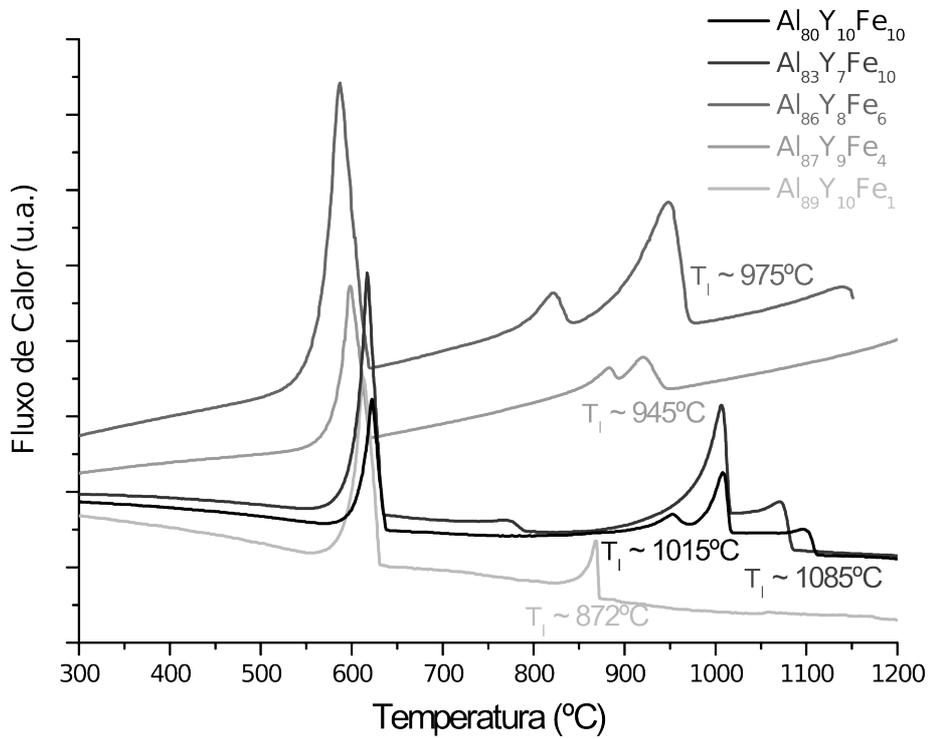


Figura 3.7: curva de resfriamento das amostras preparadas no forno a arco com as respectivas temperaturas T_{liq} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados Experimentais

De posse dos lingotes e da curva de resfriamento das ligas prosseguiu-se com a preparação das fitas e posterior caracterização das mesmas. Na figura 4.1 veem-se os difratogramas das fitas preparadas; nota-se que algumas ligas foram preparadas mais de uma vez e cada caso será discutido individualmente.

Analisando à primeira vista, nota-se que todos os os gráficos apresentam um padrão de difração típico amorfo, com único pico largo e de baixa intensidade. Observando mais de perto, vemos na las ligas Al80 e Al83b temos um pico de baixa intensidade por volta de vinte e cinco graus (destacando com um circulo grande) o que indica já a presença de cristais; também destacou-se a mesma região (círculos pequenos) dos difratogramas das ligas Al86a, Al86b e Al83a em que os picos aparecem com intensidades ainda menores, porém analisaremos esses casos posteriormente. Outro fator que foi levado em conta na interpretação dos resultados foi a montagem das fitas no porta-amostra do equipamento de raio-X. Essa montagem foi feita fixando as mostras com fita adesiva sobre uma placa de vidro comum. Para minimizar a influência do porta-amostra na interpretação dos resultados a análise de raios-X concentrou-se nos picos com ângulos de difração (2θ) acima de 20° (vinte graus). Assim, temos que as que apenas as ligas Al87a, Al87b e Al89 apresentaram padrão de difração característico de material amorfo. A amostra Al83a apresentou difratograma amorfo, porém produziu muito pouco material para análises posteriores e a segunda corrida da mesma liga (Al83b) foi considerada como contendo fases cristalinas.

Dessa forma, as ligas mencionadas que apresentaram pelo menos um pico de difração nítido (Al80, Al83 e al86) foram consideradas nanocristalinas. Quanto aos picos de difração observados, pode-se indicar como pico principal o valor de ângulo de difração (2θ) entre trinta e oito e quarenta graus ($38-40^\circ$) na escala do gráfico apresentado na figura 4.1 e que

comparando com o padrão de difração apresentado no ANEXO B, vemos que esse corresponde aos picos situados entre trinta e oito e trinta e nove graus (38-39°), indicados nas cores roxa e amarela e corresponde à fase alumínio. A identificação dos picos foi feita usando o programa de computador EVA que identifica os picos experimentais com base no banco de dados JCPDS. O pico de difração destacado que aparece nas amostras nanocristalinas (Al80, Al83b, Al86a e Al86b), ainda que de baixa intensidade, foi identificado com valor de ângulo de difração na escala da figura 4.1 próximo à 24-26° que, comparado com o padrão de difração da figura C.1, corresponde, por aproximação, aos picos identificados pelas cores cinza e preto no padrão fornecido pelo banco de dados JCPDS e referem-se à fase Al_3Y . Os referidos picos experimentais com seus respectivos picos fornecidos pelo banco de dados com seus valores aproximados de ângulos e as respectivas cores que estão representados constam na tabela 4 a seguir.

Tabela 4: principais picos de difração observados nas amostras e o seu correspondente no banco de dados

Pico experimental	Pico banco de dados	Cor	Fase
24-26°	23-24°; 25-26° e 26-27°	preto; cinza e preto	Al_3Y
38-40°	38-39°	roxo, amarelo	Al

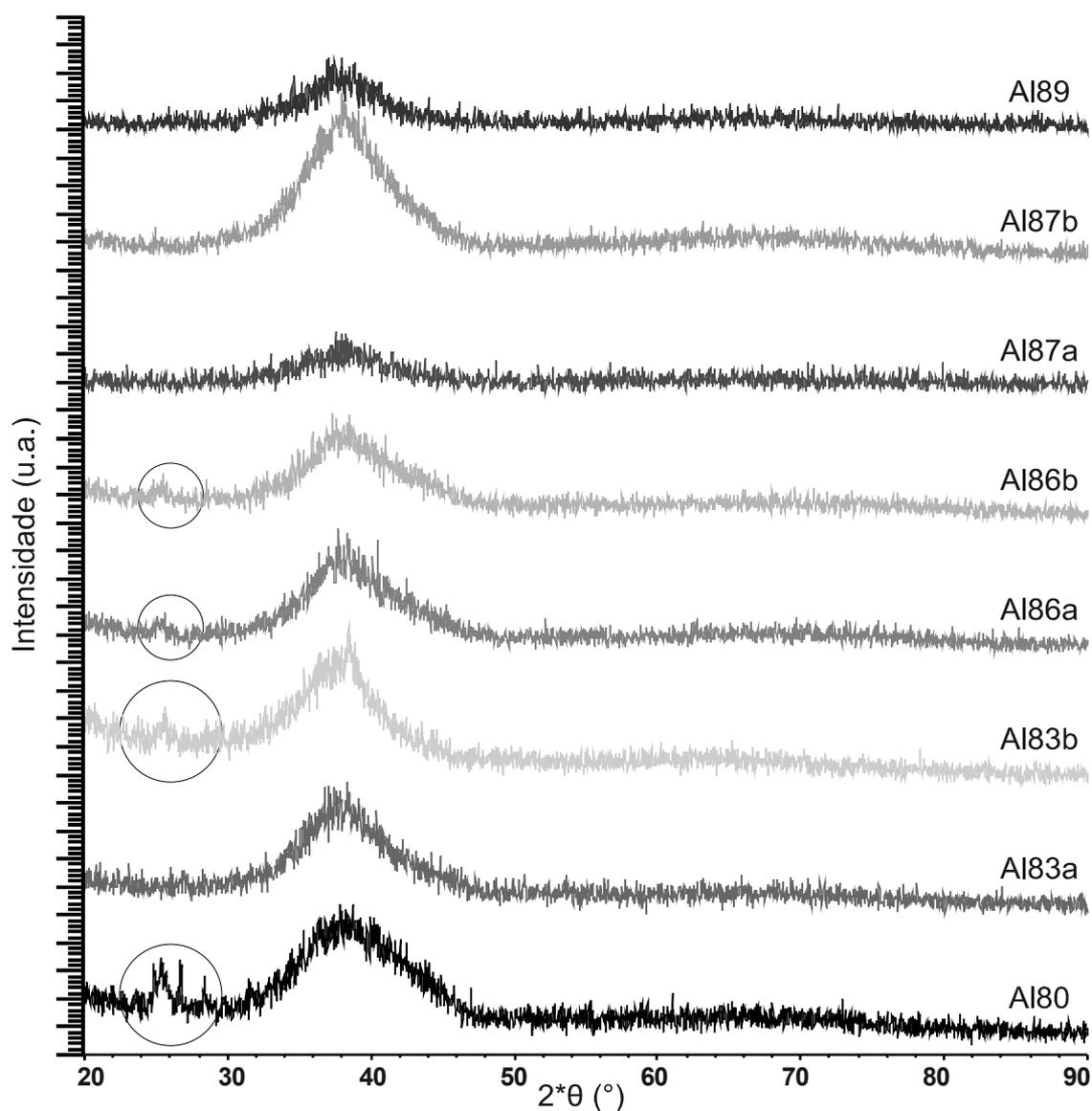


Figura 4.1: resultados das análises de raios-X das amostras preparadas.

Agora, nas figuras 4.1, 4.3, 4.4 e 4.5 veem-se os resultados de DSC das amostras. Na figura 4.2 constam os resultados para as ligas Al83b, Al86b, Al87a e Al89; nota-se que nenhuma dessas ligas apresentou temperatura de transição vítrea (T_g) nítida. Não foram feitas análises subsequentes para determinar os produtos das reações e o comportamento de cristalização das ligas será comentado posteriormente. O resultado de DSC da amostra Al80, apresentado na figura 4.5, também não apresentou T_g , o que era esperado uma vez que o resultado de DRX apresentou picos de difração de fases cristalinas. O resultado de DSC da liga Al87b (figura 4.3) apresentou uma

pequena mudança de inclinação da curva, inclinação essa que é explicitada no *close-up* da curva apresentado na figura 4.4 e que poderia ser indicativo de uma transição vítrea, porém esse resultado será discutido posteriormente e, por hora, a liga fica caracterizada apenas como amorfa.

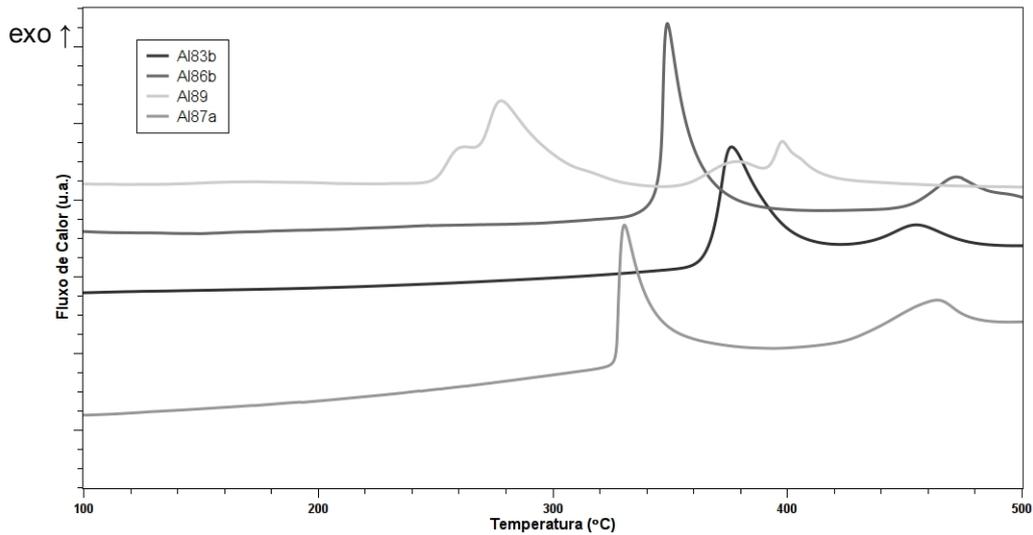


Figura 4.2: resultados de DSC das amostras Al83b, Al86b, Al87a e Al89.

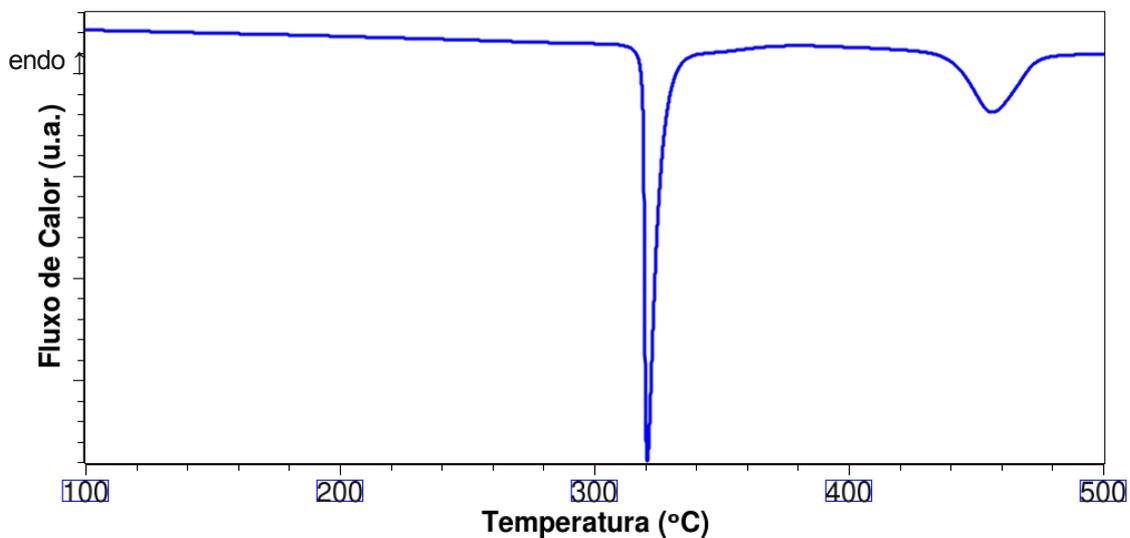


Figura 4.3: DSC completo da fita Al87b.

Dessa forma, unindo os resultados de DRX e DSC, pode-se expor uma comparação entre as ligas, tendo em mente que quatro delas foram elaboradas tendo uma propriedade comum, que é o seu valor de λ , e a quinta composição (Al80) foi preparada tendo em vista um parâmetro do comportamento geral das ligas do sistema Al-Y-Fe quando processadas com altas taxas de resfriamento.

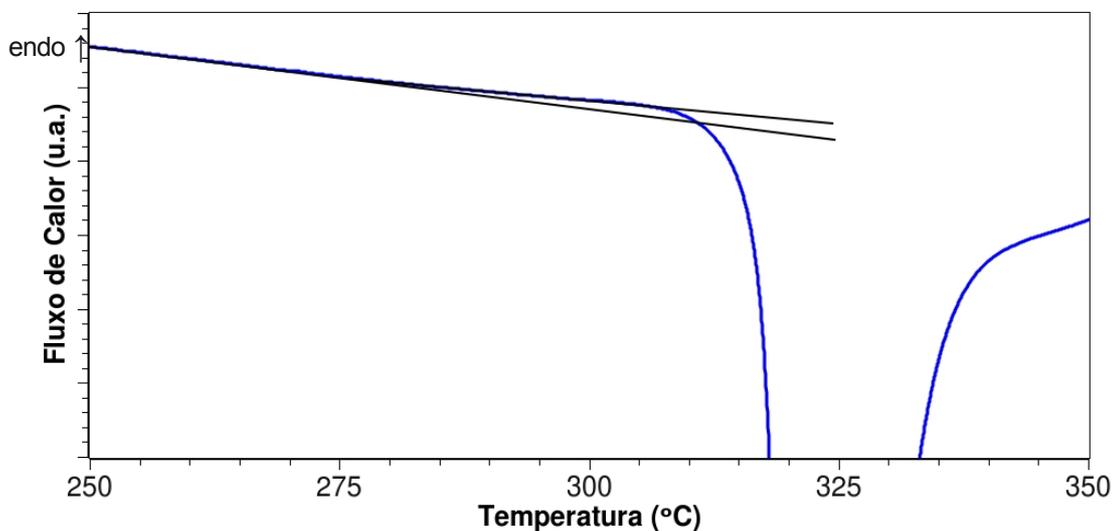


Figura 4.4: *close-up* do resultado de DSC da liga Al87b mostrando a inclinação que pode ser interpretada de transição vítrea.

Como foi explicitado anteriormente, apenas as fitas Al87 e Al89 se mostraram amorfas e já agora pode-se ressaltar que ambas as ligas possuem maior teor de ítrio e, comparando com as outras composições, essas ligas possuem baixo teor de ferro, ou seja, a composição influenciou diretamente nos resultados e, dessa forma, se sobrepôs ao critério λ de seleção de ligas na determinação no comportamento de amorfização das ligas. Não podemos explicar as diferenças no comportamento das ligas quanto à amorfização apenas com base nesses dois fatores. Levando-se em conta ainda os resultados de DSC, temos uma evidência fraca da presença de transição vítrea na liga Al87b, porém cabe ressaltar que é possível que esteja ocorrendo a sobreposição da transição vítrea pelo primeiro reação de cristalização, como foi

proposto por Perepezko [29], logo, optou em caracterizar a liga Al87b como vítrea e as ligas Al87a e Al89 como amorfas. De qualquer forma, até aqui, vale ressaltar que, baseando-se apenas nos resultados, pode-se indicar um efeito amorfizador do ítrio e o efeito oposto para o ferro uma vez que a fita Al80 possui os mesmos teores desses elementos e foi caracterizada como nanocristalina.

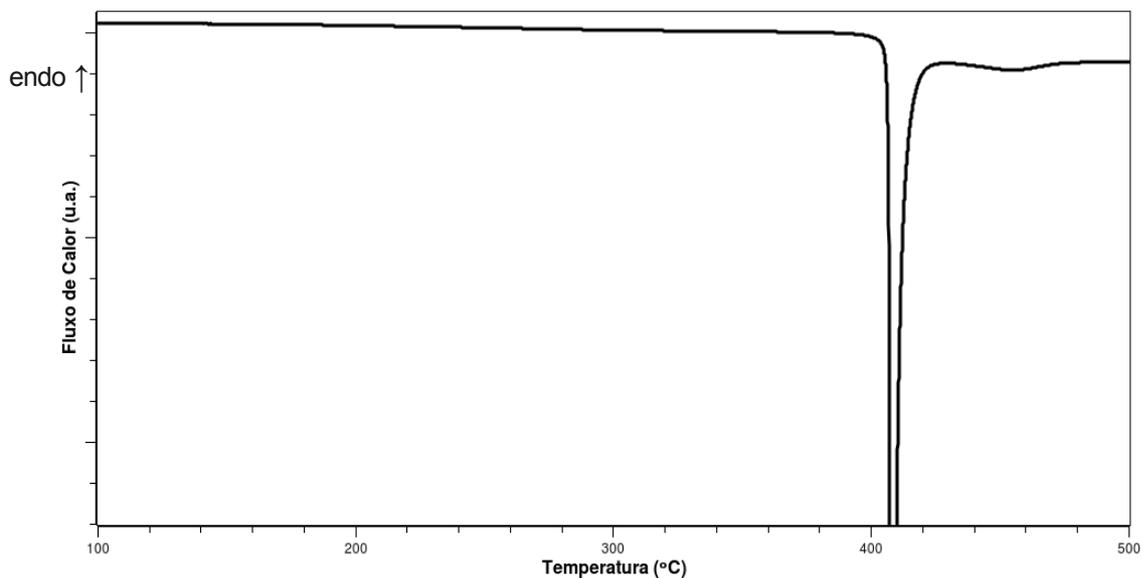


Figura 4.5: resultado de DSC da liga Al80.

4.2. Discussão

Primeiramente, cabe analisar os resultados segundo os parâmetros térmicos obtidos com base nas temperaturas características (T_i , T_g e T_x) extraídas dos resultados de DSC. Os parâmetros térmicos calculados para estimativa da tendência a formação de vidro (GFA) foram colhidos de diversas referências bibliográficas que foram apresentadas na seção 2.5.. Como afirmado antes, para tal análise, consideraremos a liga Al87b como vítrea, assumindo por hipótese o ponto de mudança de inclinação da curva, determinado visualmente, como o início da transição vítrea e, para as demais fitas, determinou-se alguns dos parâmetros térmicos para as ligas apenas

amorfos assumindo T_g igual T_x . Esses parâmetros calculados encontram-se na tabela 5 a seguir e os valores determinados refletem uma baixa tendência a formação de fase vítrea, ou seja, uma baixa GFA.

Tabela 5: alguns parâmetros térmicos calculados para avaliar a GFA das ligas estudadas

liga	T_g	T_{x1}	T_i	ΔT_x	T_{rg}	γ	κ
Al80	-	400	1018	0	-	-	-
Al83b	-	360	1085	0	-	-	-
Al86b	-	340	950	0	-	-	-
Al87a	-	325	975	0	0,33	0,25	0
Al87b	295	315	975	20	0,30	0,25	0,03
Al89	-	250	872	0	0,29	0,22	0

Apenas para reforçar a validade do modelo proposto na interpretação de resultados, segue a análise dos resultados apresentados por Danez et al [31] e exibidos nas figuras 4.6 e 4.7. Considerando os resultados de DRX e DSC da liga nomeada L3, do sistema Al-Ni-Sm, vê-se a nítida presença de uma transição vítrea juntamente com a evidência de fases cristalinas. Esse resultado pode ser interpretado como sendo a ocorrência de cristalização durante o resfriamento, considerando a cinética de cristalização sobrepondo-se à cinética de resfriamento e congelamento do líquido na forma vítrea.

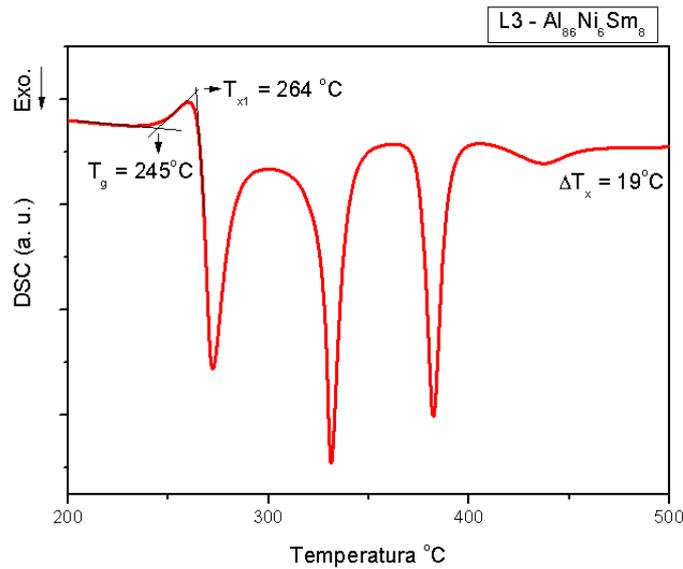


Figura 4.6 Resultado de DSC da liga L3 evidenciando a transição vítrea. Apresentado por Danez *et al* [31].

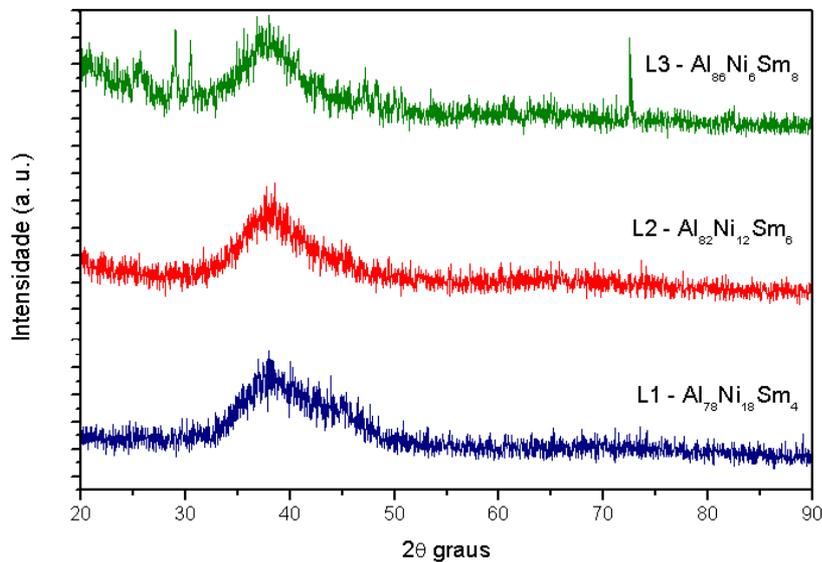


Figura 4.7: Resultado de DRX apresentado por Danez *et al* [31] mostrando a presença de fases cristalinas na liga L3.

Outro fator que dese ver mencionado como influente na GFA das ligas é sua T_i . Quanto mais baixa a T_i , maior a viscosidade do material fundido e, conseqüentemente, mais alta a GFA do material.

Consideraremos agora complementar a caracterização do sistema Al-Y-Fe estudado. Para tal, primeiramente temos a porção rica em alumínio do diagrama de fase ternário Al-Y-Fe exibida na figura 4.8; observando os diversos triângulos de compatibilidade presentes vemos que as ligas estudadas estão contidas no triângulo Al-Al₃Y-Al₁₀Fe₂Y. Para reforçar essa abordagem, vê-se nas imagens de microscopia eletrônica de varredura as microestruturas dos lingotes processados em forno a arco das ligas Al86 e Al87 reproduzidas nas figuras 4.9 e 4.10. Na figura 4.9 tem-se uma vista maior da microestrutura onde pode-se distinguir três tipos de fases: a mais clara, na forma de grãos facetados e alongados; a intermediária, com características de fases dendríticas e a mais escura, formada pelo elemento mais leve, nesse caso o alumínio. Agora, na figura 4.10, vê-se com mais detalhe as microestruturas presentes e as fases destacadas e identificadas. As fases identificadas estão de acordo com o triângulo de compatibilidade proposto, apenas com a ressalva que a fase mais clara presente, identificada como contendo tântalo (Ta) é devido à presença desse elemento como impureza no ítrio.

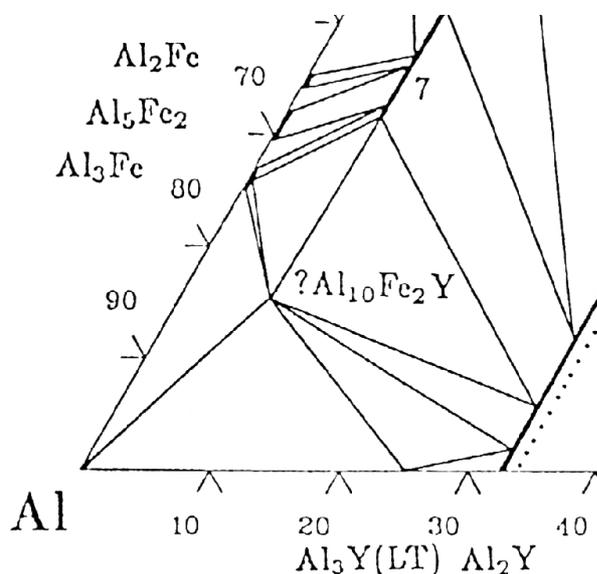


Figura 4.8: região rica em alumínio do diagrama ternário A-Y-Fe (500°C). Ref. [32].

As fases foram identificadas através da técnica de microanálise por espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Na técnica, a composição

das fases é estimada quantitativamente pela análise do sinal de elétrons retroespalhados. Apenas como de ilustração, apresenta-se no ANEXO C a análise quantitativa das fases identificadas na figura 4.10, com o respectivo desvio determinado pela técnica.

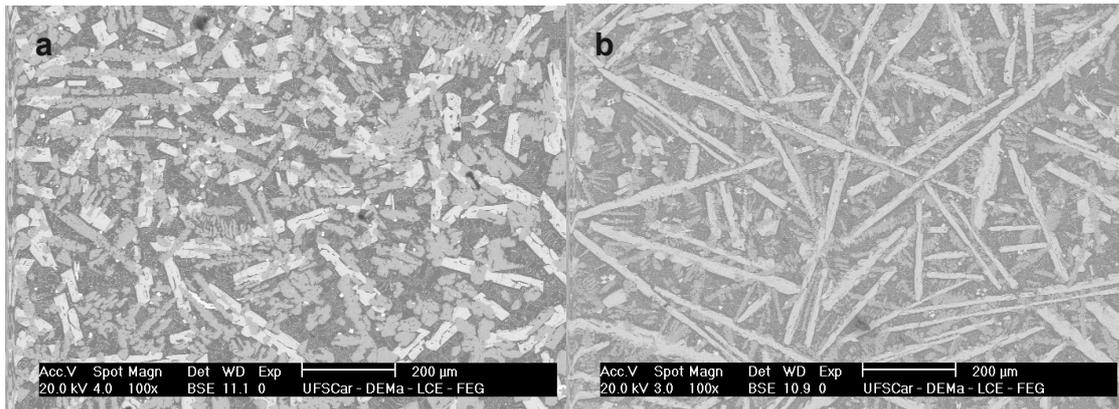


Figura 4.9: microestrutura dos lingotes das ligas Al86 (a) e Al87 (b) processadas em forno à arco.

A mesma análise de EDS forneceu uma estimativa satisfatória da composição das fitas processadas por *melt-spinning* de forma a permitir assumir a composição das mesmas como sendo a nominal apresentada na tabela 3 sem comprometer as interpretações derivadas da determinação composição das ligas ou dos possíveis efeitos da variação da composição nos resultados.

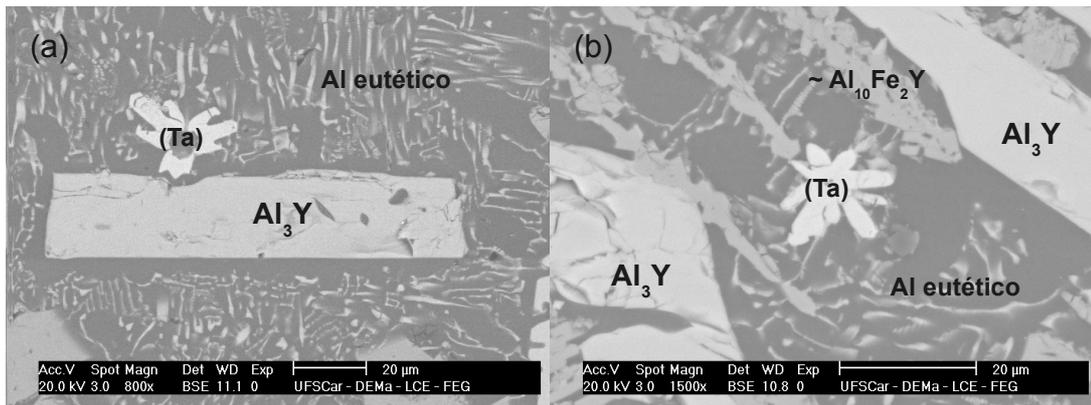


Figura 4.10: detalhe da microestrutura das ligas Al86 (a) e Al87 (b) indicando as fases presentes com base nas análises de EDS.

Assim, com o intuito de mesclar duas abordagens distintas, visando ainda interpretar os resultados obtidos, temos na figura 4.11 um diagrama Al-Y-Fe em que a linha correspondente aos valores de λ igual a 0,1, juntamente com as composições estudadas nesse trabalho estão representados superpostos ao triângulo de compatibilidade Al-Al₃Y-Al₁₀Fe₂Y. Essa montagem dá uma possível explicação para as diferentes GFA encontradas nas ligas estudadas; pode-se considerar que a variação na composição das ligas muda quais as fases estão competindo com o líquido durante o resfriamento. É interessante notar que as ligas contendo mais ferro (Al83 e Al80) estão próximas ao vértice Al₁₀Fe₂Y, enquanto as ligas Al87 e Al89, mais ricas em ítrio, estão próximas do lado Al-Al₃Y. Um estudo mais detalhado do comportamento de cristalização das ligas, bem como informações mais completas do diagrama utilizado, como as linhas de fronteiras entre os campos de fases e a presença e localização de eutéticos seriam informações úteis que complementaríamos essa análise, mas não foram levantadas durante o trabalho.

Considerando ainda o diagrama de fases, vale citar um comentário contido num artigo recente, publicado por Wang *et al* [33]. Nele, o autor descreve as ligas a base de alumínio como estando longe de composições eutéticas e que isso é tanto um indicativo de baixa GFA, como também limita as possibilidades de interpretação dos resultados. Porém, observando o diagrama de fases Al-Y (figura 2.3) pode-se afirmar que, pelo menos as ligas Al87 e Al89 estão próximas ao eutético binário Al-Al₃Y e, ainda,

pode-se esperar um eutético ternário dentro do triângulo de compatibilidade assumido. Mais uma vez temos abordagens diferentes produzindo interpretações diferentes dos resultados.

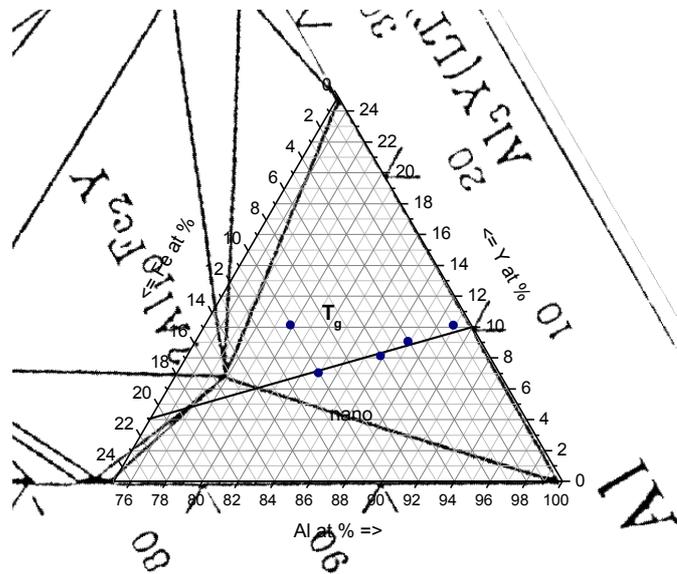


Figura 4.11: montagem sobrepondo o triângulo de compatibilidade contendo as ligas estudadas junto com a linha indicando as ligas com λ igual a 0,1.

Continuando com a análise dos resultados com diferentes abordagens, vê-se indicadas na figura 4.12 as ligas do sistema Al-Y-Fe estudadas em outros trabalhos. Essas composições indicadas foram levantadas no trabalho de doutorado de Sá Lisboa [12], em que foram catalogadas as informações sobre o comportamento de cristalização das ligas, ou seja, se elas são amorfas, nanocristalinas ou vítreas, além dos valores de λ das ligas. As ligas indicadas como exceções foram aquelas em que o comportamento de cristalização foi diferente do previsto pelo critério lambda. É notável que a liga $\text{Al}_{88}\text{Y}_7\text{Fe}_5$ apresenta dois resultados distintos, provindos de fontes diferentes; o primeiro resultado concorda com a previsão fornecida com o critério lambda ao caracterizar a liga como nanocristalina. Agora, quanto ao segundo resultado que caracteriza a liga como vítrea, ou talvez como nanovítrea, é importante ressaltar que esse resultado vem do trabalho de Perepezko *et al* [29], citado anteriormente, em que a análise térmica da fita foi feita através

da técnica TMDSC. Também, duas composições com valores de λ próximos de 0,1 ($\text{Al}_{87}\text{Y}_8\text{Fe}_7$ e $\text{Al}_{86}\text{Y}_{9,5}\text{Fe}_{4,5}$) apresentaram comportamento diferente do previsto pelo critério topológico, e aqui se ressalta a influência conjunta de possíveis desvios da composição real do valor nominal devido às interferências próprias das técnicas usadas na elaboração e caracterização das ligas juntamente com o fato de as composições mencionadas estarem numa região de transição entre tipos de comportamento.

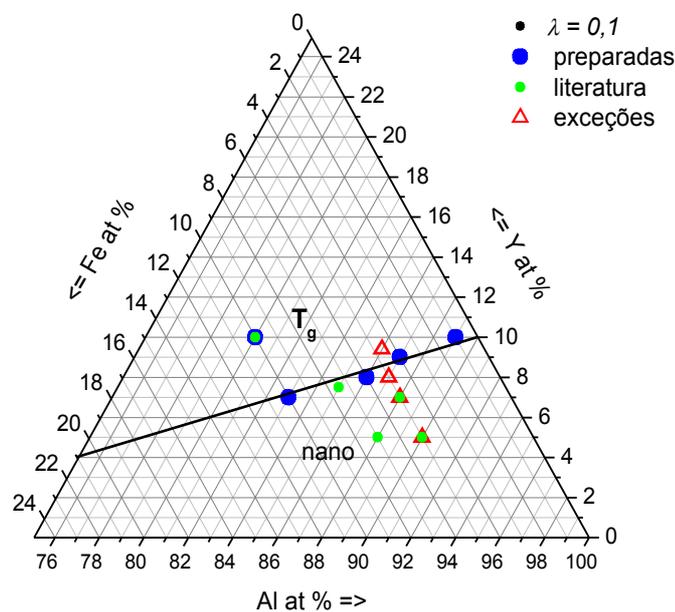


Figura 4.12: comparação entre os resultados do trabalho e a literatura sob a perspectiva do critério lambda.

Por último, uma nova abordagem pode ser levada em consideração para a discussão dos resultados. Trata-se de um critério proposto recentemente por Oliveira *et al* [34] que concilia a abordagem topológica juntamente com a diferença de eletronegatividade entre os elementos de liga de um sistema para estimar a variação da GFA em função da composição da liga. Esse critério se baseia numa variação do critério λ original proposto por Sá Lisboa [8], descrita numa publicação de Kiminami *et al* [35], em que a presença de compostos intermetálicos é levada em consideração no cálculo do valor de λ . Cabe ressaltar que em ambos os artigos foram investigados sistemas

binários e aqui se apresenta uma investigação num sistema ternário.

A figura 4.13 mostra a figura 4.12 sobreposta sobre um mapeamento feito por computador da GFA na porção rica do ternário Al-Y-Fe conforme a proposta de Oliveira *et al* [34] em que as regiões mais claras representam maior GFA. A região em que o critério λ original prevê um comportamento vítreo se aproxima da região mapeada com melhor GFA e ainda os resultados tanto experimentais como os resultados colhidos da literatura refletem uma baixa GFA das ligas do sistema Al-Y-Fe, em conformidade com o mapeado obtido para a região analisada do diagrama.

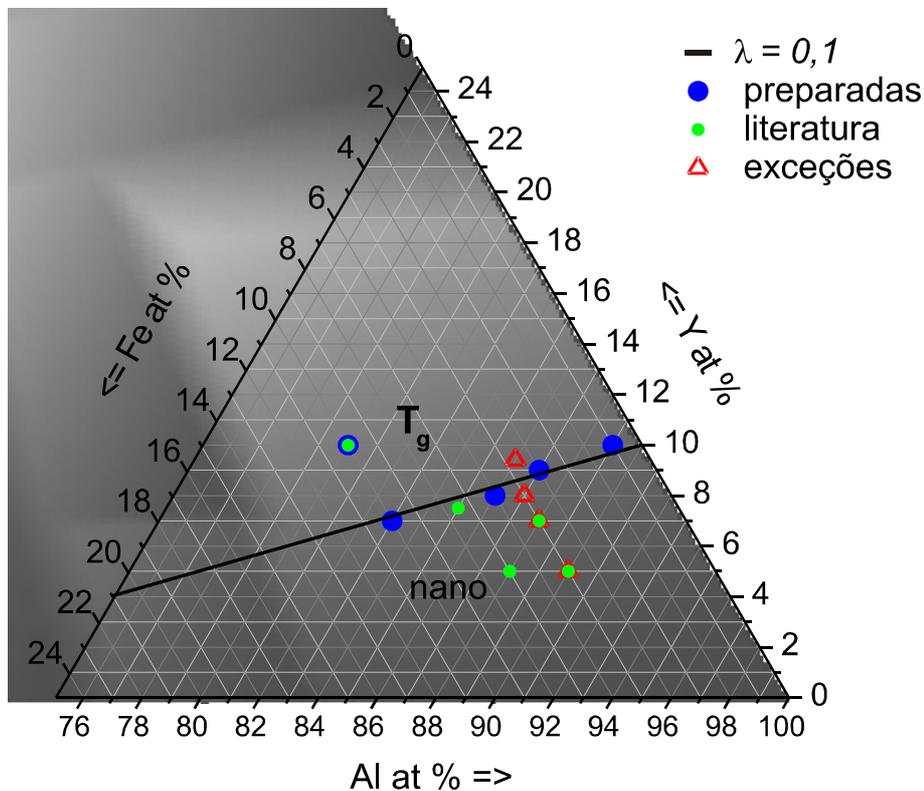


Figura 4.13: sobreposição da figura 4.12 sobre o mapeamento de GFA feito conforme a ref. [33]. Pode-se notar uma correspondência entre a região mais clara do gráfico e a região prevista com boa GFA segundo a abordagem de Sá Lisboa [8].

5. CONCLUSÕES

Pode-se concluir com a análise e interpretação dos resultados que pelo menos a liga Al87b pode ser considerada vítrea e que as ligas Al87a e Al89 foram caracterizadas como amorfas. Essas conclusões foram possíveis conciliando diversas abordagens no estudo das ligas amorfizáveis à base de alumínio.

Os resultados indicam que o ferro em quantidades elevadas, quando comparadas com o teor de ítrio, tem um efeito prejudicial na GFA das ligas do sistema Al-Y-Fe e reforçam a conclusão já evidente na literatura e mencionado por Sá Lisboa de que metais das terras-raras se apresentam como os elementos amorfizadores do alumínio; unindo essas duas observações, conclui-se que não foi possível observar a correspondência entre os resultados obtidos e as previsões baseadas no critério λ , tanto quanto à GFA das ligas, quanto ao comportamento de cristalização.

Por último, como conclusão mais importante, pôde-se observar uma mudança na GFA das ligas que tem um valor de λ igual a 0,1. Acrescenta-se que outros fatores, oriundos do processamento, influenciam fortemente nas propriedades finais analisadas e concorrem na determinação das características das ligas e tais fatores não estão incluídos no cálculo do valor de λ .

Finalmente, concluiu-se que, apesar de as pesquisas das ligas amorfizáveis à base de alumínio produzirem resultados escassos quanto à formação de fase vítrea e ainda apresentarem grandes desafios na compreensão dos fenômenos envolvidos na cristalização das mesmas, a pesquisa sobre vidros metálicos focadas nas ligas ricas em alumínio têm uma grande relevância pois essas ligas possuem composições relativamente simples (com poucos elementos).

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estender a abordagem que correlaciona eletronegatividade e GFA [37,39] para estudar o comportamento de cristalização das ligas ternária Al-TR-MT, considerando que a diferença de eletronegatividade entre os elementos de uma liga, juntamente com a mudança de composição, tende a mudar a interação entre os elementos e, conseqüentemente, mudar os tipos de ordenamentos de curto alcance que aparecem já no líquido, bem como pode mudar a estrutura das fases que competem com o líquido durante a cristalização.
- Complementar a caracterização das Ligas estudadas quanto ao comportamento de cristalização das mesmas.
- Investigar a presença de transição vítrea nas ligas amorfas estudadas através da técnica TMDSC.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KLEMENT, P.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. – “Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys” – Nature v. 187, n 4740, 869-870, 1960.
- [2] CAVALCANTI, L. F.; LUCIANO, B. A. – “Análise da viabilidade técnica/econômica da utilização de transformadores com núcleo amorfo em redes rurais de distribuição de energia, classe 15 kV.” – I Congresso de inovação tecnológica em energia elétrica, 2001.
- [3] CAHN, R. W.; HAASEN, P. – “*Physical Metallurgy*” – 4rd edition, vol. II pág. 1749, Elsevier Science Publishers B.V., 1996.
- [4] CHEN, H. S. – “A method for evaluating viscosities of metallic glasses from the rates of thermal transformations” – Journal of Non-crystalline Solids 27, 257-263, 1978.
- [5] INOUE, A. et al – “Aluminum-based amorphous alloys with tensile strength above 980 MPa (100 Kgf/mm²).” - Japanese Journal of Applied Physics 27, n.4, L479-L482, 1988.
- [6] INOUE, A.; MATSUMOTO, N.; MASUMOTO, T. – “Al-Ni-Y-Co amorphous alloys with high mechanical strength, wide supercooled liquid region and large glass-forming capacity” – Materials Transaction of JIM 31, n. 6,p. 493-500, 1990.
- [7] EGAMI, T.; WASEDA, Y. – “Atomic Size effect in the formability of metallic glasses” – Journal of Non-crystalline Solids 64, 113-134, 1984.
- [8] SÁ LISBOA, R. D.; BOLFARINI, C.; BOTTA F. W. J.; KIMINAMI, C. S. – “Topological Instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass former alloys” – Applied Physics Letters 86, 211904, 2005.
- [9] INOUE, A.; OHTERA, K.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. - “New Amorphous Al-Ln (Ln=Pr, Nd, Sm or Gd) Alloys Prepared by Melt Spinning” - J. Appl. Phys. 27, L1583-L1586, 1988.
- [10] SÁ LISBOA, R. D. – “Estudo da cristalização de fitas amorfas da liga Al₈₄Ni₈Co₄Y₃Zr₁ produzidas por *melt-spinning*” – Dissertação de mestrado, PPG-CEM (UFSCar), 2001.
- [11] MASSALSKI, T. B.; OKAMOTO, H. - “Binary Alloy Phase Diagrams” - ASM

International, 2^a ed., CD-ROM, 1990.

[12] SÁ LISBOA, R. D. – “Composição química e estrutura atômica do estado amorfo e sua correlação com o modo de cristalização de ligas amorfas à base de alumínio” – Tese de doutorado, PPG-CEM (UFSCar), 2006.

[13] MUKHOPADHYAY, A.; SPENCE, K. E.; XING, L. Q.; BUHRO, W. E.; KELTON, K. F. – “An Al-rich metallic glass with a large supercooled liquid region” – *philosophical Magazine* vol. 87, n^o. 2, 281-290, 2007.

[14] LOUZGUINE, D. V., INOUE, A. – “The influence of scandium in effecting fragile to strong glass transition in aluminium-based alloys” – *Applied Physics Letters* 85, number 17, 2005.

[15] LOUZGUINE, D. V.; INOUE, A. – “Electronegativity of the constituent rare-earth metals as a factor stabilizing the supercooled liquid region in Al-based metallic glasses” - *Applied Physics Letters* 79, number 21, 2001.

[16] LOUZGUINE-LUZGIN, D. V.; INOUE, A.; BOTTA F., W. J. – “Reduced electronegativity difference as a factor leading to the formation of Al-based glassy alloys with large supercooled liquid region of 50 K” – *Applied Physics Letters* 88, 011911, 2006.

[17] INOUE, A. – *Material Transactions JIM* 36, 866, 1995.

[18] INOUE, A.; OHTERA, K.; TSAI, A. P.; MASUMOTO, T. - *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L479, 1988.

[19] LOUZGUINE, D. V.; INOUE, A. – “Crystallization behaviour of Al-based metallic glasses below and above the glass-transition temperature” – *Journal of Non-crystalline Solids* 311, 281-293. 2001.

[20] LOUZGUINE, D. V., INOUE, A. – “Strong influence of supercooled liquid on crystallization of the $Al_{85}Ni_5Y_4Nd_4Co_2$ metallic glass” – *Applied Physics Letters* 78, number 20, 2001.

[21] SÁ LISBOA, R. D.; KIMINAMI, C. S. – “Primary crystallization in amorphous $Al_{84}Ni_8Co_4Y_3Zr_1$ alloy” – *Journal of Non-crystalline Solids* 304, 36-43, 2002.

[22] CABRAL, A. A.; CARDOSO, A. A. D.; ZANOTTO, E. D. – “Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. I. Experimental test” – *Journal of Non-crystalline Solids* 320, 1-8, 2003.

- [23] AVRAMOV, I.; ZANOTTO, E. D.; PRADO, M. O. – “Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. II. Theoretical demonstration” – Journal of Non-crystalline Solids 320, 9-20, 2003.
- [24] NASCIMENTO, M. L. F.; SOUZA, L. A.; FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. – “Can glass stability infer glass forming ability?” - Journal of Non-crystalline Solids 351, 3296-3308, 2005.
- [25] TURNBULL, D. – Contemp. Phys. 10, 473, 1969.
- [26] LU, Z. P.; LIU, C. T. – “Glass formation criterion for various glass-forming systems” – Physical Review Letters 91, vol. 11, 115505-1 115505-4, 2003.
- [27] LU, Z. P.; LIU, C. T. – “A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials” – Intermetallics 12, 1035-1043, 2004.
- [28] HÜBRY, A. – Czech. J. Phys. B 22, 1187, 1972.
- [29] WU, R. I.; WILDE, G.; PEREPEZKO, J. H. - “Glass formation and primary nanocrystallization in Al-base metallic glasses” - Materials Science & Engineering A, 301, 12-17, 2001.
- [30] YANG, H. W.; TONG, W. P.; ZHAO, X.; ZUO, L.; WANG, J. Q. - “Identification of true glass transition in an Al-based metallic glass using temperature modulated differential scanning calorimetry” - Journal of Alloys and Compounds, online, 2008.
- [31] DANEZ, G. P.; ALIAGA, L. C.; BOTTA FILHO, W. J. - “Desenvolvimento de ligas amorfas no sistema Al-Ni-Sm” - Congresso de Iniciação Científica, UFSCar, 2008.
- [32] Handbook of ternary Alloy System, pág. 3659.
- [33] MA, C. S.; ZHANG, J.; HOU, W. L.; CHANG, X. C.; WANG, J. Q. - “Efficient atomic packing cluster and glass formation in ternary Al-based metallic glasses” - Philosophical Magazine Letters, vol. 88, no. 8, 599-605, 2008.
- [34] OLIVEIRA, M. F.; PEREIRA, F. S.; BOLFARINI, C.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J. - “Topological Instability, average electronegativity difference and glass forming ability of amorphous alloys” - Intermetallics, 17, 183-185, 2009.
- [35] KIMINAMI, C. S.; SÁ LISBOA, R. D.; OLIVEIRA, M. F.; BOLFARINI, C.; BOTTA, W. J. - Topological instability as a criterion for design and selection of

easy glass-former compositions in Cu-Zr Based System” - Materials Transactions, vol. 48, no 7, 1739-1742, 2007.

[36] MIRACLE, D. B.; SENKOV, O. N. - “Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys ” - Materials Research Bulletin, 36, 2183-2198, 2001.

ANEXO A

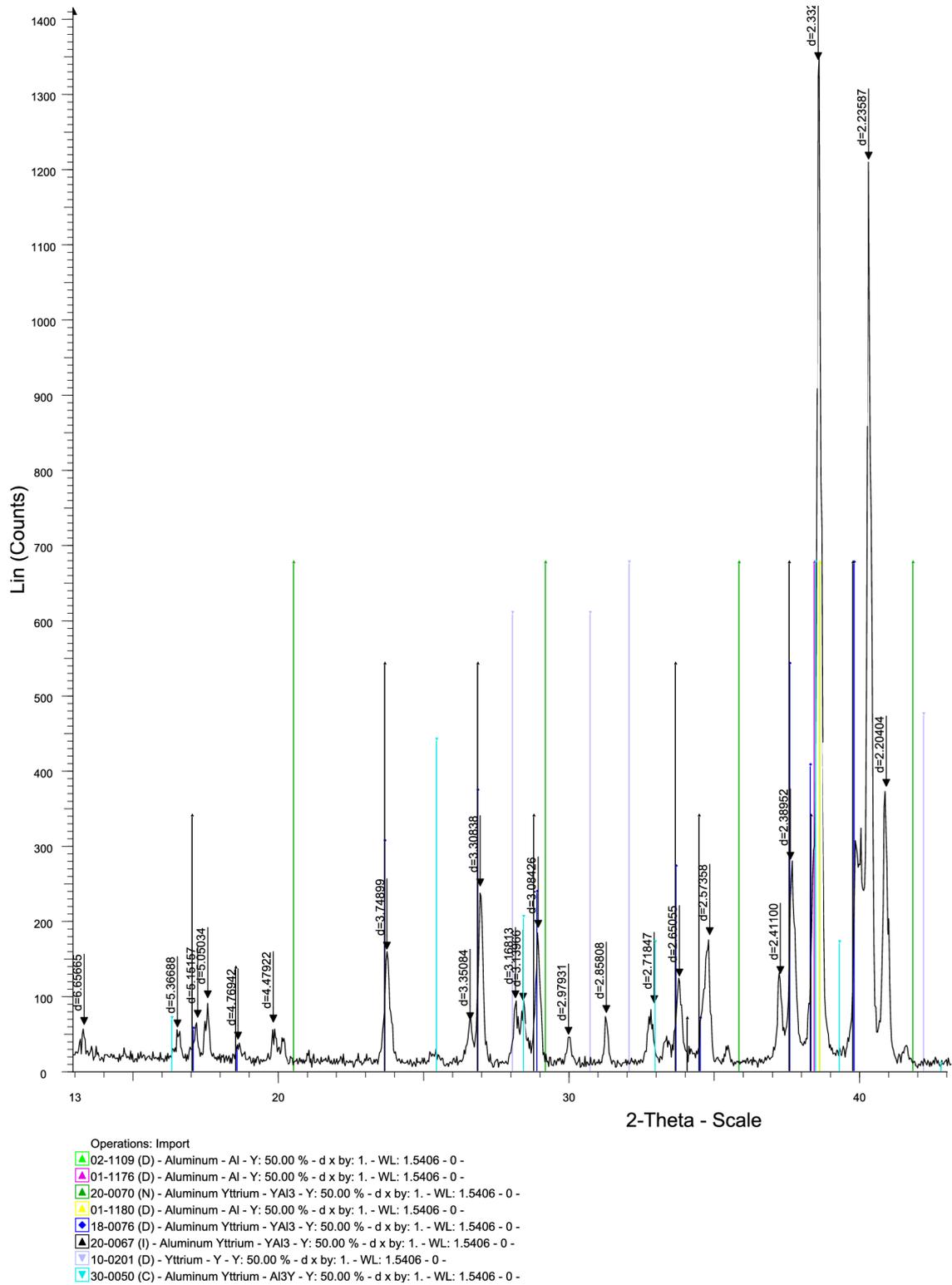
Na tabela 6 a seguir constam algumas propriedades dos elementos químicos, coletadas de diversas fontes [7, 36]. Alguns elementos estão ausentes e outros apresentam dados incompletos.

Tabela 6: tabela dos elementos químicos e algumas de suas propriedades dos elementos usados nesse trabalho.

Elemento	Numero atômico	Raio atômico ou intermetálico (Å)	Entalpia de mistura (kJmol ⁻¹)	Eletronegatividade de Pauling
Be	4	1,12		1,57
B	5	0,78		2,04
C	6	0,77		2,55
Na	11	1,85	13	0,93
Mg	12	1,60	-2	1,31
Al	13	1,43		1,61
Si	14	1,02	-2	1,90
P	15	1,00		2,19
Ca	20	1,97	-20	1,00
Sc	21	1,70	-38	1,36
Ti	22	1,46	-30	1,54
V	23	1,34	-16	1,63
Cr	24	1,30	-10	1,66
Mn	25	1,32	-19	1,55
Fe	26	1,28	-11	1,83
Co	27	1,28	-19	1,88
Ni	28	1,28	-22	1,91
Cu	29	1,27	-1	1,90
Zn	30	1,38		1,65
Ga	31	1,32		1,81
Ge	32	1,14		2,01
Sr	38	2,15	-18	0,95
Y	39	1,81	-38	1,22
Zr	40	1,58	-44	1,33
Nb	41	1,46	-18	1,60
Mo	42	1,39	-5	2,16
Rh	45	1,34	-32	2,28
Pd	46	1,41	-46	2,20
Ag	47	1,42	-4	1,93
Cd	48	1,54		1,69
Sn	50	1,62		1,96

Sb	51	1,59		2,05
Ba	56	2,22	-20	0,89
La	57	1,87	-38	1,10
Ce	58	1,82	-38	1,12
Pr	59	1,65	-38	1,13
Nd	60	1,64	-38	1,14
Sm	62	1,81	-38	1,17
Gd	64	1,74	-39	1,20
Tb	65	1,74	-39	1,20
Dy	66	1,77	-38	1,22
Er	68	1,76	-38	1,24
Hf	72	1,67	-39	1,30
Ta	73	1,49	-19	1,50
W	74	1,41		2,37
Re	75	1,37		1,90
Os	76	1,35		2,20
Ir	77	1,36	-30	2,28
Pt	78	1,38	-44	2,28
Au	79	1,45	-22	2,54
Pb	82	1,75	10	2,33
Th	90	1,80		1,30
U	92	1,58		1,38

ANEXO B



ANEXO C

Tabela 7: composições determinadas por EDS das fases identificadas na figura 4.10 com os respectivos desvios padrões.

fase	Liga	Composição \pm desvio padrão			
		Al	Fe	Y	Ta
Clara e facetada	Al87	75,37 \pm 0,63	0,68 \pm 0,32	23,95 \pm 0,64	-
escura (eutético)	Al86	96,68 \pm 0,33	0,45 \pm 0,15	2,87 \pm 0,31	-
Escura dendrítica	Al87	77,31 \pm 0,36	15,48 \pm 0,34	7,21 \pm 0,35	-
Mais clara com Ta	Al86	85,30 \pm 0,38	0,88 \pm 0,15	4,73 \pm 0,34	9,09 \pm 0,40