

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

WESLEY MARQUES DE PAULA

**Efeito do oxigênio e de microligantes na tendência à formação de vidros
metálicos baseados em Zr-Cu-Al**

São Carlos

2018

WESLEY MARQUES DE PAULA

Efeito do oxigênio e de microligantes na tendência à formação de vidros metálicos baseados em Zr-Cu-Al

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira.

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

D324a de Paula, Wesley Marques
Avaliação do efeito do oxigênio na formação de fases cristalinas em vidros metálicos / Wesley Marques de Paula; orientador Marcelo Falcão de Oliveira. São Carlos, 2018.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Vidros Metálicos. 2. Influência do oxigênio. 3. Tendência a formação vítrea. 4. Metais amorfos. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Wesley Marques de Paula
Título do TCC: Efeito do oxigênio e de microligantes na tendência à formação de vidros metálicos baseados em Zr-Cu-Al.
Data de defesa: 26/11/2018

Comissão Julgadora	Resultado
Professor Associado Marcelo Falcão de Oliveira (orientador)	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	
Professor Associado Haroldo Cavalcanti Pinto	APROVADO
Instituição: EESC - SMM	
Pesquisador Felipe Henrique Santa Maria	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	

Presidente da Banca: **Professor Associado Marcelo Falcão de Oliveira**



(assinatura)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e irmão por estabelecerem a base indispensável para minha trajetória até aqui e a minha namorada pelo incentivo e suporte em incontáveis momentos, minha eterna gratidão, amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A meus pais e irmão por todo amor e carinho durante a minha vida, por investirem sempre em oportunidades para o meu crescimento, zelarem por mim e me motivarem a ser uma pessoa cada vez melhor.

A minha namorada por todo companheirismo, amor, carinho, incentivo e motivação sem igual em todos os âmbitos de minha vida, durante o tempo que estamos junto, sobretudo nos momentos de dificuldade.

Aos meus amigos moradores da “República Tira Gosto” por terem me proporcionado um lar repleto de vivências, aprendizados e crescimento durante os anos que morei em São Carlos. Em especial ao Marcos Vinícius que, além disso foi meu veterano, apresentou-me o curso e sempre tentou manter minha bússola direcionada para um caminho de crescimento e realizações.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira pela oportunidade de participar em seu grupo de pesquisa como aluno de iniciação científica, pelos ensinamentos e suporte durante a realização dos trabalhos.

Aos membros do laboratório de solidificação da escola de engenharia de São Carlos por me receberem no grupo em meu tempo como aluno de iniciação científica. Obrigado pelas trocas de experiência e conhecimento, prático ou teórico. Em especial ao meu veterano Renan de Almeida por ter me convidado para fazer parte da equipe, pela amizade, ensinamentos e companhia em inúmeras viagens.

Ao Mestre Nelson Delfino de Campos Neto por ter me acompanhado e instruído durante a realização da pesquisa e redação do trabalho.

À agência de fomento FAPESP pelo financiamento durante a realização da pesquisa.

RESUMO

De Paula, W. M. **Efeito do oxigênio e de microligantes na tendência à formação de vidros metálicos baseados em Zr-Cu-Al**. 2018. 96 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

No presente trabalho buscou-se avaliar a influência do oxigênio na formação de fases cristalinas em ligas metálicas amorfas de composições diversas. As mesmas foram sintetizadas por meio do processo de fusão a arco elétrico e posterior resfriamento rápido em molde de cobre. A partir destas ligas foram produzidas amostras de diâmetros variados. Estas foram embutidas em resina polimérica e sua devida preparação metalográfica foi efetuada. Em seguida, foram geradas imagens com auxílio de microscópio ótico, cuja análise ocorreu com software automático de medição, a fim de se quantificar a máxima fração amorfa das amostras. Aquelas que apresentaram resultados relevantes de quantificação tiveram seu teor de oxigênio medido por meio do processo de extração a quente. As maiores frações amorfas foram obtidas nas amostras de VIT 105 micro ligadas, cujo teor de oxigênio variou de 90 a 200 ppm. As demais composições experimentais apresentaram frações amorfas pouco expressivas e seu teor de oxigênio médio aferido foi da ordem de 1000 ppm, gerando a conclusão esperada de que o oxigênio apresenta um efeito deletério na TFV. A análise de difração de raios-x das amostras de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_{5}Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$, $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_{5}Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$ e $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_{5}Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$ (at.%), informou que as principais fases formadas foram $CuZr_2$ tetragonal e Y_2O_3 . A presença do óxido de ítrio (elemento de terras raras), aliado a uma fração amorfa elevada, indicou que a adição deste elemento foi benéfica para a TFV das ligas. Além disto, os difratogramas de raios-x e as imagens de MEV indicaram a formação da fase big cube na amostra de 10 mm de VIT 105 + 0.02 % Fe.

Palavras-chave: Vidros metálicos. Influência do oxigênio. Tendência a formação vítrea. Fração amorfa.

ABSTRACT

De Paula, W. M. **Oxygen and microalloying effect to the glass forming ability of bulk metallic glasses based on Zr-Cu-Al.** 2018. 96 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

In the present work the influence of oxygen to formation of crystalline phases in bulk metallic glasses of several compositions was evaluated. The alloys were synthesized by arc melting process and rapid cooled in different diameter copper molds. After that they were cut into samples which were embedded into polymeric resin and the proper metallographic preparation was done. The next step was the acquisition of images of the samples surface. That was done by means use of an optical microscope, whose analyses occurred with an automatic measure software that appraised the maximum amorphous fraction of each sample. Those that presented relevant results had their level of oxygen contamination quantified by hot extraction process. The highest amorphous fraction results were found in micro alloyed VIT 105 samples, whose oxygen level varied from 90 to 200 ppm. All the other compositions showed little expressive amorphous fraction results and their level of oxygen was measured to be about 1000 ppm. Those results lead to the expected conclusion that oxygen causes a deleterious effect on the GFA. The x-ray diffraction analyses of $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$, $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$ and $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$ (at. %) samples informed that the main phases found were $CuZr_2$ tetragonal and Y_2O_3 . The Y addition was favorable to the alloys GFA. That can be shown by presence of yttrium oxide in addition to its high amorphous fraction. Besides that, the x-ray diffractograms and SEM images showed the presence of big cube phase in 10 mm samples of VIT 105 + 0.02 % Fe.

Key words: Bulk metallic glasses. Oxygen effect. Glass forming ability. Amorphous fraction.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - SIMULAÇÃO DA MICROESTRUTURA DA LIGA AMORFA $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ (AT. %) EXEMPLIFICANDO O MODELO DE CLUSTERS CENTRADOS EM SOLUTO. EM ROXO INDICAM-SE OS ÁTOMOS DE BORO E EM VERDE, DE NÍQUEL. AS REGIÕES DESTACADAS EM VERMELHO CORRESPONDEM AOS CLUSTERS.	32
FIGURA 2 - PARTES COMPONENTES DO SISTEMA ONDE SERÃO PRODUZIDAS AS AMOSTRAS: CÂMARA DE FUSÃO, PRÉ-CÂMARA E BOMBA DE VÁCUO.....	37
FIGURA 3 - GERADOR DE CORRENTE CONTÍNUA UTILIZADO NA FUSÃO E DAS AMOSTRAS.	38
FIGURA 4 - PRINCIPAIS COMPONENTES DO INTERIOR DA CÂMARA DE FUSÃO: PRATO DE FUSÃO, BACIA DE VAZAMENTO E ELETRODO.	38
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA COQUILHA E DA BACIA DE VAZAMENTO.	39
FIGURA 6 - INTERIOR DOS MOLDES BIPARTIDOS UTILIZADOS PARA SÍNTESE DAS AMOSTRAS.....	40
FIGURA 7 - EXEMPLO DE IMAGEM OBTIDA COM O USO DE MICROSCÓPIO ÓPTICO. NESTE CASO ESTÁ ILUSTRADA A AMOSTRA DE 4 MM DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{12}\text{Nb}_{0.5}$	44
FIGURA 8 - ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE QUANTIFICAÇÃO NA AMOSTRA DE 4 MM DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{12}\text{Nb}_{0.5}$ (ADAPTADO).	45
FIGURA 9 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{47.9}\text{Al}_4\text{Fe}_{0.1}$ NOS DIÂMETROS: (A) 2 MM; (B) 3 MM; E (C) 4 MM.....	49
FIGURA 10 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{47.5}\text{Al}_4\text{Fe}_{0.5}$ NOS DIÂMETROS: (A) 2 MM; (B) 3 MM; E (C) 4 MM.	50
FIGURA 11 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{47}\text{Al}_4\text{Fe}_1$ NOS DIÂMETROS: (A) 2 MM; (B) 3 MM; E (C) 4 MM.....	50
FIGURA 12 - IMAGEM DA AMOSTRA DE 2 MM CUJA COMPOSIÇÃO É $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{46.5}\text{Al}_4\text{Fe}_{1.5}$	50
FIGURA 13 - COMPARAÇÃO ENTRE FRAÇÃO AMORFA PARA DIVERSOS DIÂMETROS PARA AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{(48-x)}\text{Al}_4\text{Fe}_x$. (ADAPTADO).	51
FIGURA 14 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{47.9}\text{Al}_4\text{Mo}_{0.1}$ NOS DIÂMETROS: (A) 2 MM; (B) 3 MM; E (C) 4 MM.	52
FIGURA 15 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{47.5}\text{Al}_4\text{Mo}_{0.5}$ NOS DIÂMETROS: (A) 2 MM; (B) 3 MM; E (C) 4 MM.	53
FIGURA 16 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{47}\text{Al}_4\text{Mo}_1$ NOS DIÂMETROS: (A) 2 MM; (B) 3 MM; E (C) 4 MM.....	53
FIGURA 17 - IMAGEM DA AMOSTRA DE 2 MM CUJA COMPOSIÇÃO É $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{46.5}\text{Al}_4\text{Mo}_{1.5}$. NESTE CASO, OPTOU-SE POR UMA IMAGEM EM PRETO E BRANCO, POIS ESTA APRESENTOU UM CONTRASTE MAIOR QUE A CORRESPONDENTE COLORIDA.	53
FIGURA 18 - COMPARAÇÃO ENTRE FRAÇÃO AMORFA PARA DIVERSOS DIÂMETROS PARA AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{(48-x)}\text{Al}_4\text{Mo}_x$. (ADAPTADO).....	54
FIGURA 19 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{12.4}\text{Nb}_{0.1}$ NOS DIÂMETROS: (A) 2 MM; (B) 3 MM.; (C) 4 MM; (D) 5 MM; (E) 6 MM; E (F) 7 MM.	55
FIGURA 20 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{12}\text{Nb}_{0.5}$ NOS DIÂMETROS: (A) 3 MM; E (B) 4 MM.....	56
FIGURA 21 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{11.5}\text{Nb}_1$ NOS DIÂMETROS: (A) 3 MM; E (B) 4 MM.....	56
FIGURA 22 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{11}\text{Nb}_{1.5}$ NOS DIÂMETROS: (A) 3 MM; E (B) 4 MM.....	56
FIGURA 23 - COMPARAÇÃO ENTRE FRAÇÃO AMORFA PARA DIVERSOS DIÂMETROS PARA AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO GERAL: $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{15.5}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{(12,5-x)}\text{Nb}_x$. (ADAPTADO).....	57

FIGURA 24 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{99.9}Nb_{0.1}$ NOS DIÂMETROS: (A) 5 MM; (B) 6 MM; E (C) 7 MM.	59
FIGURA 25 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{99.5}Nb_{0.5}$ NOS DIÂMETROS: (A) 5 MM; (B) 6 MM.	59
FIGURA 26 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{99}Nb_1$ NOS DIÂMETROS: (A) 2 MM; (B) 3MM; (C) 4 MM; (D) 5 MM; (E) 6 MM; E (F) 7 MM.	60
FIGURA 27 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{98.5}Nb_{1.5}$ NOS DIÂMETROS: (A) 5 MM; (B) 6 MM; E (C) 7 MM.	60
FIGURA 28 - COMPARAÇÃO ENTRE FRAÇÃO AMORFA PARA DIVERSOS DIÂMETROS PARA AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO GERAL: $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{100-x}Nb_x$. (ADAPTADO).	61
FIGURA 29 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO VIT 105 + 0.02% FE NOS DIÂMETROS: (A) 2 MM; (B) 3MM; (C) 4 MM; (D) 5 MM; (E) 6 MM; E (F) 7 MM.	63
FIGURA 30 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO VIT 105 + 0.5% MO NOS DIÂMETROS: (A) 2 MM; (B) 3MM; (C) 4 MM; (D) 5 MM; E (E) 6 MM.	64
FIGURA 31 - IMAGENS DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO VIT 105 + 0.02% Nb NOS DIÂMETROS: (A) 2 MM; (B) 3MM; (C) 4 MM; (D) 5 MM; (E) 6 MM; E (F) 7 MM.	64
FIGURA 32 - COMPARAÇÃO ENTRE FRAÇÃO AMORFA PARA DIVERSOS DIÂMETROS PARA AMOSTRAS DE VIT 105 ADICIONADAS DE FE, MO OU Nb.	65
FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 2 MM DE COMPOSIÇÃO VIT 105 + 0.02 % FE.	67
FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 3 MM DE COMPOSIÇÃO VIT 105 + 0.02 % FE.	67
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 4 MM DE COMPOSIÇÃO VIT 105 + 0.02 % FE.	68
FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 5 MM DE COMPOSIÇÃO VIT 105 + 0.02 % FE.	68
FIGURA 37 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 6 MM DE COMPOSIÇÃO VIT 105 + 0.02 % FE.	69
FIGURA 38 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 7 MM DE COMPOSIÇÃO VIT 105 + 0.02 % FE.	69
FIGURA 39 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 10 MM DE COMPOSIÇÃO VIT 105 + 0.02 % FE.	70
FIGURA 40 - IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA DE 10 MM DE COMPOSIÇÃO VIT 105 + 0.02 % FE COM USO DOS SINAIS A) BSE E B) SE.	71
FIGURA 41 - IMAGENS DE UMA ÁREA DE INTERESSE A PARTIR DAS IMAGENS DA FIGURA 40 COM USO DOS SINAIS A) BSE E B) SE.	72
FIGURA 42 - IMAGENS OBTIDAS POR MO DAS AMOSTRAS DE A) 2, B) 3, C) 4, D) 5, E) 6 MM, DE COMPOSIÇÃO $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$	73
FIGURA 43 - IMAGENS OBTIDAS POR MO DAS AMOSTRAS DE A) 2, B) 3, C) 4, D) 5, E) 6, E F) 7 MM, DE COMPOSIÇÃO $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$	74
FIGURA 44 - IMAGENS OBTIDAS POR MO DAS AMOSTRAS DE A) 2, B) 3, C) 4, D) 5, E) 6, E F) 7 MM, DE COMPOSIÇÃO $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$	75
FIGURA 45 - GRÁFICO DE FRAÇÃO AMORFA POR DIÂMETRO PARA AS AMOSTRAS DE LIGAS COM ADIÇÃO DE Y.	76
FIGURA 46 - GRÁFICO DE TEOR DE OXIGÊNIO MÉDIO POR DIÂMETRO PARA AS AMOSTRAS COM ADIÇÃO DE Y.	77
FIGURA 47 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 2 MM DE COMPOSIÇÃO $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$	78
FIGURA 48 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 3 MM DE COMPOSIÇÃO $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$	79

FIGURA 49 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 4 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Fe _{0.02}	79
FIGURA 50 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 5 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Fe _{0.02}	80
FIGURA 51- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 6 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Fe _{0.02}	80
FIGURA 52 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 10 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Fe _{0.02}	81
FIGURA 53 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 3 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) ₉₉ Y _{0.5} Mo _{0.5}	82
FIGURA 54 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 4 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) ₉₉ Y _{0.5} Mo _{0.5}	82
FIGURA 55 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 5 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) ₉₉ Y _{0.5} Mo _{0.5}	83
FIGURA 56 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 6 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) ₉₉ Y _{0.5} Mo _{0.5}	83
FIGURA 57 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 7 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) ₉₉ Y _{0.5} Mo _{0.5}	84
FIGURA 58 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 10 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) ₉₉ Y _{0.5} Mo _{0.5}	84
FIGURA 59 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 2 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Nb _{0.02}	85
FIGURA 60 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 3 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Nb _{0.02}	86
FIGURA 61 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 4 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Nb _{0.02}	86
FIGURA 62 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 5 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Nb _{0.02}	87
FIGURA 63 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 6 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Nb _{0.02}	87
FIGURA 64 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 7 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Nb _{0.02}	88
FIGURA 65 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE 10 MM DE COMPOSIÇÃO (Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Nb _{0.02}	88

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - RELAÇÃO ENTRE COMPOSIÇÃO E DIÂMETRO DAS AMOSTRAS ANALISADAS NO MICROSCÓPIO ÓPTICO.	43
TABELA 2 - VALORES AFERIDOS PARA PORCENTAGEM AMORFA DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Fe_x$	51
TABELA 3 - VALORES AFERIDOS PARA PORCENTAGEM AMORFA DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Mo_x$	54
TABELA 4 - VALORES AFERIDOS PARA PORCENTAGEM AMORFA DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{(12.5-x)}Nb_x$	57
TABELA 5 - QUANTIFICAÇÃO DE OXIGÊNIO DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{(12.5-x)}Nb_x$	58
TABELA 6 - VALORES AFERIDOS PARA PORCENTAGEM AMORFA DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{100-x}Nb_x$	61
TABELA 7 - QUANTIFICAÇÃO DE OXIGÊNIO DAS AMOSTRAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{100-x}Nb_x$	62
TABELA 8 - VALORES AFERIDOS PARA PORCENTAGEM AMORFA DAS AMOSTRAS DE VIT 105 COM MICRO ADIÇÕES.	65
TABELA 9 - QUANTIFICAÇÃO DE OXIGÊNIO DAS AMOSTRAS VIT 105 COM MICRO ADIÇÕES.	66
TABELA 10 - RESULTADOS DA PORCENTAGEM AMORFA AFERIDA PARA AS AMOSTRAS DE LIGAS COM ADIÇÃO DE Y.	75
TABELA 11 – TEOR MÉDIO DE CONTAMINAÇÃO DE OXIGÊNIO PARA AS AMOSTRAS DE LIGAS COM ADIÇÃO DE Y.	77

LISTA DE SIGLAS

DRX - Difractometria de raios-X;
VIT 105 –Vitreloy 105;
VIT 1- Vitreloy;
BMG - Bulk Metallic Glasses;
TFV - Tendência à formação vítrea;
LSR - Transformação de líquido super-resfriado;
MEV - Microscopia eletrônica de varredura;
SE - Elétrons secundários;
BSE – Elétrons retroespalhados;
EDS - Espectroscopia por dispersão de energia;
TIG – *Tungsten inert gas*;
MIG – *Metal inert gas*.

LISTA DE SÍMBOLOS

- D_c – Diâmetro crítico;
 T_{rg} - Temperatura de transição vítrea reduzida;
 T_g - Temperatura de transição vítrea;
 T_l - Temperatura liquidus;
 T_m - Temperatura de fusão;
 ΔT_x - Intervalo de líquido super-resfriado;
 T_x - Temperatura de cristalização;
I - Taxa de nucleação homogênea;
U - Velocidade de crescimento da fase cristalina em um líquido super-resfriado;
 T_r - Temperatura reduzida;
 ΔT_r - Super-resfriamento reduzido;
b - Fator de forma;
 η – Viscosidade;
f - Fração de sítios de núcleos na interface de crescimento;
 α e β - Constantes adimensionais;
 σ - Energia de interface sólido/líquido;
 ΔG - Variação de energia livre de *Gibbs*;
 θ - Ângulo de incidência de raio-X;
d - Distância interplanar;
 λ - Comprimento de onda;
n – Número inteiro positivo.

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	27
2	OBJETIVOS.....	29
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1	VIDROS METÁLICOS.....	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1	SISTEMA DE SÍNTESE DAS LIGAS.....	37
4.2	PROCESSO DE SÍNTESE.....	40
4.3	AMOSTRAS OBTIDAS E PREPARAÇÃO METALOGRAFICA.....	42
4.4	ANÁLISE DAS IMAGENS.....	44
4.5	MEDIÇÃO DE OXIGÊNIO.....	45
4.6	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	46
4.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1	LIGAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Fe_x$	49
5.1.1	ANÁLISE POR MO.....	49
5.2	LIGAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Mo_x$	52
5.2.1	ANÁLISE POR MO.....	52
5.3	LIGAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{(12,5-x)}Nb_x$	55
5.3.1	ANÁLISE POR MO.....	55
5.3.2	QUANTIFICAÇÃO DE OXIGÊNIO.....	58
5.4	LIGAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{100-x}Nb_x$	58
5.4.1	ANÁLISE POR MO.....	58
5.4.2	QUANTIFICAÇÃO DE OXIGÊNIO.....	62
5.5	LIGAS VIT 105 COM MICRO ADIÇÕES.....	62
5.5.1	ANÁLISE POR MO.....	63
5.5.2	QUANTIFICAÇÃO DE OXIGÊNIO.....	66
5.5.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	66
5.5.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	71
5.6	LIGAS COM ADIÇÃO DE Y.....	72
5.6.1	ANÁLISE POR MO.....	73
5.6.2	QUANTIFICAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE OXIGÊNIO.....	76
5.6.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	78
6	CONCLUSÕES.....	91
	REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

O primeiro contato com metais vítreos foi reportado em 1960, quando Klement, Willens e Duwez (1960) sintetizaram uma amostra da liga $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ (at.%), com uso de uma taxa de resfriamento da ordem de 10^8 K/s. Utilizando-se de difratometria de raios-X (DRX) verificaram que a mesma possuía uma microestrutura ausente de ordenamento cristalino. A partir de então, iniciaram-se estudos sobre esta categoria de ligas metálicas e sua característica atípica até então.

Para evitar a cristalização, eram necessárias taxas de resfriamento muito elevadas. Isto limitava a produção a amostras com pelo menos uma dimensão muito reduzida pela qual ocorria a rápida extração de calor do metal líquido (por exemplo fitas, folhas ou arames), reduzindo as possibilidades de aplicação (AXINTE, 2012).

A partir da década de 90, deu-se início a produção de ligas amorfas com dimensões significativas, maiores que alguns centímetros, os chamados Bulk Metallic Glasses (BMG). No ano de 1992, produziu-se a primeira liga comercial denominada Vitreloy 1 – Vit 1 ($\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ – at. %). Em 2001 a composição $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ (at.%) originou a liga conhecida como Vit 105, uma das melhores ligas formadoras de vidro conhecida. Em 2004, dois grupos foram bem-sucedidos na produção de aço amorfo, um em Oak Ridge National Laboratory e o outro na Universidade de Virginia. O material obtido era não magnético à temperatura ambiente e apresentava resistência superior à do aço tradicional (AXINTE, 2012).

Apesar do crescente desenvolvimento, desde sua descoberta, os vidros metálicos ainda enfrentam desafios em sua síntese. Um problema comum e difícil de ser evitado, é a presença de oxigênio que pode atuar como nucleante de fases cristalinas em ligas super-resfriadas, de modo a tornar a taxa crítica de resfriamento para formação vítrea altamente dependente do nível de contaminação do mesmo (LIN, JOHNSON e RHIM, 1997).

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivos a produção e análise de amostras de vidro metálico a base de Zr-Cu-Al de composições químicas e tamanhos variados, bem como a medição do teor médio de oxigênio das ligas que apresentarem resultados expressivos de quantificação de fração amorfa para que se possa averiguar se houve influência deste último.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 VIDROS METÁLICOS

Metais amorfos, também denominados vítreos, são grande alvo de estudo em decorrência de seu caráter promissor. O primeiro contato com os mesmos deu-se durante a década de 60 quando, a partir de trabalhos com solidificação de ligas do sistema Au-Si a altas taxas de resfriamento (da ordem de 10^8 K/s), esta nova categoria de ligas foi produzida (DUWEZ, KLEMENT e WILLENS, 1960). Tal fato marcou o começo de estudos em uma nova área da solidificação de materiais destacados por uma característica atípica até então: a ausência de uma estrutura atômica ordenada (CALLISTER e RETHWISCH, 2016). Contudo, foi apenas na década de 90, que se iniciou a produção de ligas amorfas com dimensões maiores que alguns milímetros, chamados na literatura inglesa de *bulk metallic glasses* (BMGs).

A descoberta dos BMG motivou estudos teóricos e experimentais focados na tendência à formação vítrea (TFV) de sistemas de ligas metálicas (GUO, POON e SHIFLET, 2004). Este parâmetro indica a habilidade de determinada liga evitar a cristalização durante o resfriamento de sua fase líquida. Uma representação física e mensurável do mesmo é o chamado diâmetro crítico, correspondente ao máximo diâmetro amorfo obtido na seção de determinada composição (BŁYSKUN, MAJ, *et al.*, 2014).

A inferência da TFV de ligas metálicas pode envolver a consideração de parâmetros térmicos empíricos. Um dos mais utilizados corresponde à temperatura de transição vítrea reduzida (T_{rg}). Sua utilização se justifica, pois pode facilmente ser determinada por análise térmica e, além disto, apresenta boa correlação com a tendência a formação vítrea de inúmeros vidros metálicos conhecidos. É calculada pela razão entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura liquidus (T_g/T_l). Quando $T_{rg} \approx 2/3$, o intervalo entre T_g e T_m (temperatura de fusão) é menor. Neste caso, é possível passar pelo intervalo de líquido super-resfriado mais rapidamente, o que facilita a obtenção de uma estrutura amorfa (DÉO, 2011).

Outra medida relativa a TFV é o intervalo de líquido super-resfriado, que corresponde à diferença entre a temperatura de cristalização e de transição vítrea ($\Delta T_x = T_x - T_g$). Quanto maior o valor do mesmo, maior o indicativo de que a liga em questão pode permanecer no estado de líquido super-resfriado em um largo intervalo de temperaturas sem que haja

cristalização. Em síntese, a liga é capaz de evitar a nucleação e crescimento de fase sólida (DÉO, 2011).

Apesar da existência destas regras práticas, a microestrutura de metais amorfos ainda não é completamente entendida. Contudo, existem alguns modelos baseados em simulações computacionais que tentam se aproximar dos casos reais (AXINTE, 2012).

Um dos mais aceitos é o modelo de clusters centrados em soluto. O mesmo dita que o número de átomos de solvente que se posicionarão na casca de coordenação é determinado pela razão entre os raios atômicos do soluto e do solvente que o rodeia. O número de coordenação em metais vítreos varia entre 8 e 20. A figura 1 ilustra esse conceito para uma liga de composição $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$, onde as esferas roxas representam os átomos de soluto (B) e as verdes de solvente (Ni). As regiões destacadas em vermelho correspondem aos clusters, que são regiões de aglomerado de átomos com relativo ordenamento a curta distância. As ligações entre estes átomos são mais fortes que nos metais cristalinos convencionais, por apresentarem caráter covalente (GREER, 2009).

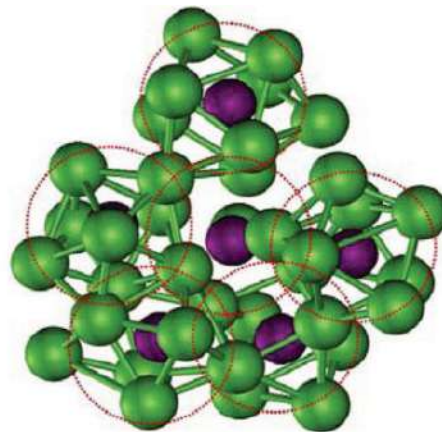


Figura 1 - Simulação da microestrutura da liga amorfa $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ (at. %) exemplificando o modelo de clusters centrados em soluto. Em roxo indicam-se os átomos de boro e em verde, de níquel. As regiões destacadas em vermelho correspondem aos clusters.

Fonte – GREER (2009)

Estas ligações fortes e a ausência de contornos de grãos garantem que os metais amorfos possuam propriedades superiores aos cristalinos, em muitos casos. São dotados de resistência mecânica muito próxima da teórica, consequência sobretudo de seu mecanismo de deformação: os metais cristalinos se deformam devido ao movimento de discordâncias, já nos BMG's, o mecanismo é baseado em bandas de cisalhamento. Quando solicitado, o fluxo viscoso de deformação plástica é praticamente todo concentrado nas mesmas. Em consequência disto,

macroscopicamente é verificada pouca ou praticamente nenhuma deformação, resultando em fratura frágil (GREER, 2009; ZHU, 2007).

Além disto, quando comparados com as ligas cristalinas, apresentam maiores resistências, à corrosão e à abrasão, além de boa tenacidade. Esta propriedade é consequência de seu baixo módulo elástico. Deste modo, quando solicitados mecanicamente, os vidros metálicos acumulam energia elástica até que essa se dissipe no momento da fratura. Tais características permitem que sejam aplicados em revestimentos, em bioimplantes, ou mesmo militarmente (AXINTE, 2012; BLYSKUN, MAJ, *et al.*, 2014).

Quando se trata de ligas amorfas, os sistemas à base de Zr chamam atenção por suas excelentes propriedades de elevada TFV, resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão. Por outro lado, são suscetíveis a fratura frágil à temperatura ambiente, devido a sua reduzida deformação plástica. Estudos recentes indicam que sistemas com conteúdo de Zr próximo a 70% atômico, apresentaram plasticidade significativa. Porém, o aumento do teor deste elemento, ocasiona uma diminuição do diâmetro crítico amorfo. Deste modo, há o desafio de se equilibrar estes efeitos contrastantes a fim de se obter o melhor deles. Para tanto, utiliza-se a adição de ligantes, como por exemplo, Ag, Nb, Fe e Pd, que atuam aumentando a TFV destas ligas amorfas, sem grandes prejuízos à plasticidade (HUA e CHEN, 2017).

Esta gama de características concede um elevado potencial aos vidros metálicos principalmente em se tratando de aplicações na área de engenharia. Porém, os mesmos ainda apresentam muitas limitações em sua produção, já que promovem uma elevação considerável dos custos de fabricação. É necessário um alto nível de vácuo, elevada pureza dos elementos constituintes, e atmosfera controlada e inerte, a fim de se minimizar a contaminação por oxigênio – para isto, pode-se utilizar atmosfera ultra-pura de hélio ou argônio, por exemplo (WANG, BIAN, *et al.*, 2002). Muitas investigações são feitas visando à superação destas dificuldades. Técnicas de resfriamento do fundido têm sido elaboradas na busca da obtenção de uma maior variedade de ligas amorfas (WANG, DONG e SHEK, 2004) e modelos que busquem compreender os mecanismos envolvidos na amorfização de modo a prever composições com alta TFV têm sido desenvolvidos (SENKOV e MIRACLE, 2001).

Não há uma teoria universal que dite a habilidade de formação vítrea das ligas metálicas. Portanto, a razão pela qual algumas ligas formam estruturas amorfas com facilidade enquanto outras não o fazem ainda permanece pouco evidente (DÉO e DE OLIVEIRA, 2014). Contudo, alguns modelos são amplamente aceitos. Os mais difundidos podem ser classificados em três critérios: cinético, termodinâmico e estrutural (CAMPOS NETO, 2013).

Segundo a teoria cinética, o metal líquido pode atingir a temperatura de transição vítrea evitando o processo de nucleação (DE OLIVEIRA, 2001). A taxa de nucleação homogênea (I) e a velocidade de crescimento da fase cristalina em um líquido super-resfriado (U) podem ser calculadas segundo as equações 1 e 2 a seguir:

$$I = \frac{10^{30}}{\eta} \exp\left(-\frac{b\alpha^3\beta}{(T_r(1-T_r))^2}\right) \quad [cm^{-3}.s^{-1}] \quad (1)$$

$$U = \frac{10^2 f}{\eta} \left(1 - \exp\left(-\frac{\beta\Delta T_r}{T_r\left(\frac{T}{T_m}\right)}\right)\right) \quad \left[\frac{cm}{s}\right] \quad (2)$$

O parâmetro T_r corresponde a temperatura reduzida (T/T_m), ΔT_r é o super-resfriamento reduzido ($(T_m - T)/T_m$), b é um fator de forma, cujo valor para núcleos esféricos é $16\pi/3$, η corresponde à viscosidade e f à fração de sítios de nucleação na interface de crescimento. Já α e β são constantes adimensionais relacionadas à energia de interface sólido/líquido (σ). A capacidade de formar vidro pode ser aumentada com a diminuição de I e U. Para isto, faz-se necessário um aumento da viscosidade (η) e do parâmetro α (com conseqüente diminuição de β). O termo $\alpha^3\beta$ reflete a estabilidade do líquido super-resfriado (INOUE, 1995). Quando $\alpha\beta^{1/3} > 0,9$ e se o líquido não apresentar heterogeneidade, na prática, não ocorre nucleação, independentemente da taxa de resfriamento. Se $\alpha\beta^{1/3} < 0,25$, é praticamente impossível suprimir a cristalização, mesmo em altas taxas de resfriamento comumente utilizadas (CAMPOS NETO, 2013).

De acordo com o ponto de vista termodinâmico, a amorfização é facilitada quando a transformação de líquido super-resfriado (LSR) para fase cristalina se encontra em condições de baixa variação de energia livre de Gibbs (ΔG). Em síntese, altos níveis de super-resfriamento são alcançados sem que ocorra surgimento de uma fase cristalina quando a tendência de transformação da fase líquida em sólido é reduzida. Os núcleos cristalinos só sobrevivem em meio à fase líquida de maneira estável se esta se encontra em temperatura inferior à temperatura de fusão do material. Aumentando-se a quantidade de componentes com afinidade mútua, diminui-se a entropia de fusão. Além disso, a energia da interface sólido/líquido sofre um aumento devido à maior compactação dos átomos, melhorando a TFV (GALLEGO, SOMOZA e ALONSO, 1990).

Por fim, a teoria estrutural dita três regras empíricas para os metais amorfos (INOUE, 1995):

- 1) Calor de mistura negativo entre os três principais elementos;
- 2) Diferença significativa entre os raios atômicos dos três principais elementos (mínimo de 12%);
- 3) Sistemas multicomponentes com mais de três elementos.

Experimentalmente, verificou-se que determinadas razões entre tamanhos atômicos dos principais elementos da liga favorecem a TFV. Se existe uma diferença maior que 10% entre os raios atômicos do elemento base e dos demais, é verificada uma baixa tendência de formação de solução sólida (HAASEN e JAFFEE, 2013). Grandes diferenças nos valores dos raios atômicos implicam em valores negativos de entalpia no estado sólido (ou positivos extremamente baixos), dificultando a formação de solução sólida. Deste modo, o surgimento de vidros é termodinamicamente favorecido. Contudo, tal diferença reduz a difusão nas ligas no estado líquido, atrasando a cinética do processo.

Embora estes critérios sejam úteis na previsão de composições de ligas que apresentem boa TFV, na prática, esta pode encontrar limitações de processo. As fases cristalinas podem ter sua nucleação induzida por impurezas presentes no resfriamento da liga fundida. Neste sentido, a TFV, em muitas famílias de ligas, é altamente sensível à contaminação por oxigênio, de modo a influenciar a produção dos BMGs. Foi investigado por Lin, Johnson e Rhim (1997) o particular efeito do oxigênio na nucleação de fase cristalina em ligas super-resfriadas à base de zircônio. A conclusão foi que a taxa crítica de resfriamento para formação vítrea é altamente dependente do nível de contaminação por oxigênio. Outro indício desta tendência é encontrado nas ligas a base de titânio cuja TFV se reduz quando a quantidade de oxigênio ultrapassa algumas partes por milhão (KÜNDIG, LEPORI, *et al.*, 2002). Esta regra é contrariada por algumas ligas amorfas a base de ferro, cujas TFV aumentam quando fundidas em atmosfera oxidante (YAO, DENG, *et al.*, 2015).

A presença de oxigênio tem influência desde a matéria-prima das ligas (LIN, JOHNSON e RHIM, 1997). Neste contexto, desenvolveram-se técnicas redutoras da influência do mesmo, a exemplo da utilização de micro adições em ligas amorfas à base de Zr e Ti (KÜNDIG, LEPORI, *et al.*, 2002) e da indução de crescimento simultâneo de fase cristalina mais propensa à oxidação que a matriz vítrea (CHENG, CHEN, *et al.*, 2013).

A adição de elementos terras raras também é muito comum na síntese de metais vítreos, um exemplo largamente utilizado é o ítrio. O mesmo reduz o efeito do oxigênio na cinética de cristalização pela captação deste para formação de fases estáveis de Y_2O_3 que não atuam como

nucleantes (COURY, BOTTA, *et al.*, 2014). Alguns autores ainda afirmam que este elemento é responsável por alterar o ordenamento de médio alcance em meio ao líquido, de modo a dificultar a cristalização. Além disso, já foi reportada a capacidade do ítrio formar clusteres de duas cascas em meio à fase líquida, que são estáveis e dificultam o reordenamento atômico durante o resfriamento, promovendo um aumento na TFV (YANG, GUO, *et al.*, 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SISTEMA DE SÍNTESE DAS LIGAS

O sistema de fusão a vácuo foi construído a partir do processo FAPESP 2006/00675-4. A câmara de fusão, a bomba de vácuo e a pré-câmara são partes componentes deste equipamento e podem ser vistas na Figura 2. Foi utilizado um gerador de corrente contínua, semelhante aos presentes em soldagens TIG e MIG (Figura 3). A pré-câmara tem por função provocar uma diferença de pressão entre a câmara de fusão e o molde, de modo a provocar o vazamento do metal líquido para o interior deste. Além destas partes ilustradas, também fazem parte do equipamento usado um sistema de válvulas e um sistema de arrefecimento de eletrodo e da câmara de fusão.

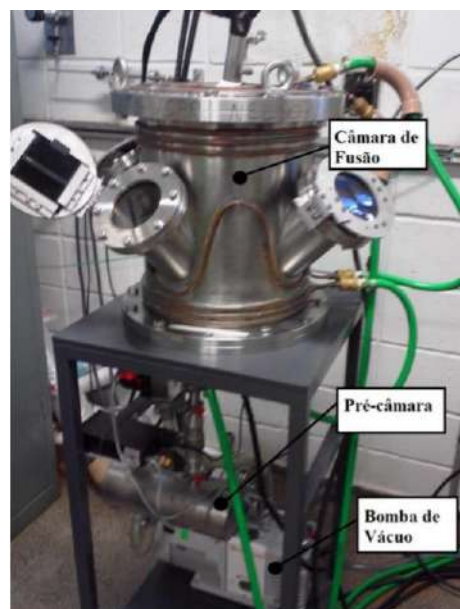


Figura 2 - Partes componentes do sistema onde serão produzidas as amostras: câmara de fusão, pré-câmara e bomba de vácuo.

Fonte - Silva (2008)



Figura 3 - Gerador de corrente contínua utilizado na fusão e das amostras.

Fonte - Silva (2008).

O interior da câmara de fusão possui de uma base feita de cobre. O prato de fusão, bem como o eletrodo e a bacia de vazamento são ilustrados na Figura 4, que representa o interior da câmara de fusão anteriormente descrito. Abaixo da bacia de vazamento, é alojada a coquilha, também feita de cobre, como pode ser observado na Figura 5.

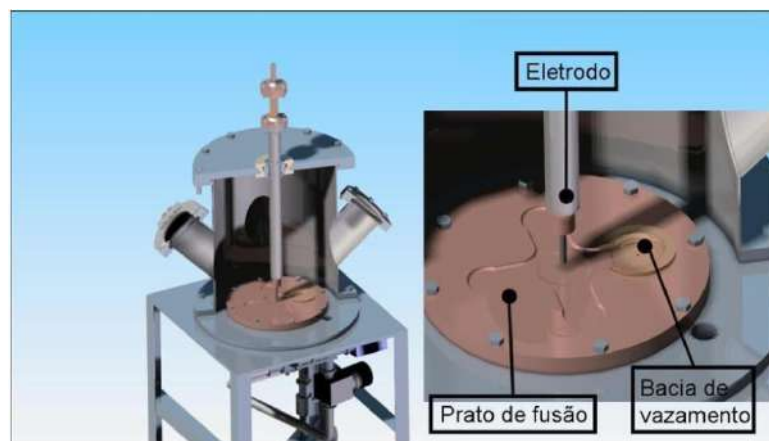


Figura 4 - Principais componentes do interior da câmara de fusão: prato de fusão, bacia de vazamento e eletrodo.

Fonte – Silva (2008).

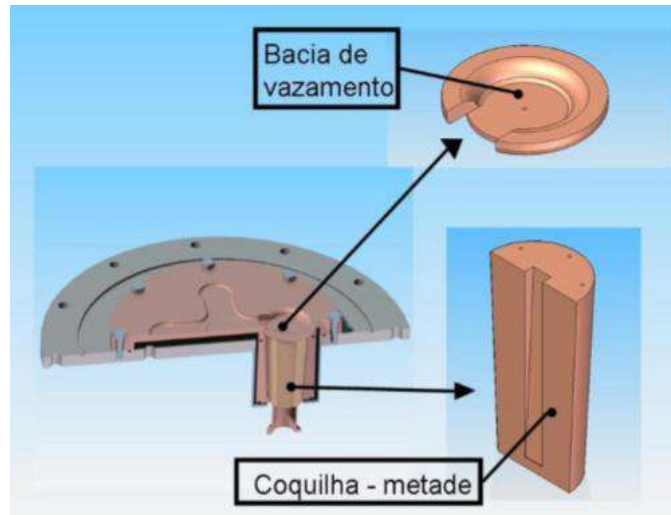


Figura 5 - Representação esquemática da coquilha e da bacia de vazamento.

Fonte – Silva (2008).

Foram utilizadas coquilhas com moldes bipartidos de cavidades cilíndricas de diferentes tamanhos que possibilitaram a produção de peças nos diâmetros de 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 10 milímetros. Na figura 6 estão registrados os interiores dos moldes utilizados. Os diâmetros das cavidades estão também indicados. As mesmas contam com saídas laterais de 0,25 mm de diâmetro para facilitar o fluxo do excedente de material e a retirada da amostra solidificada.

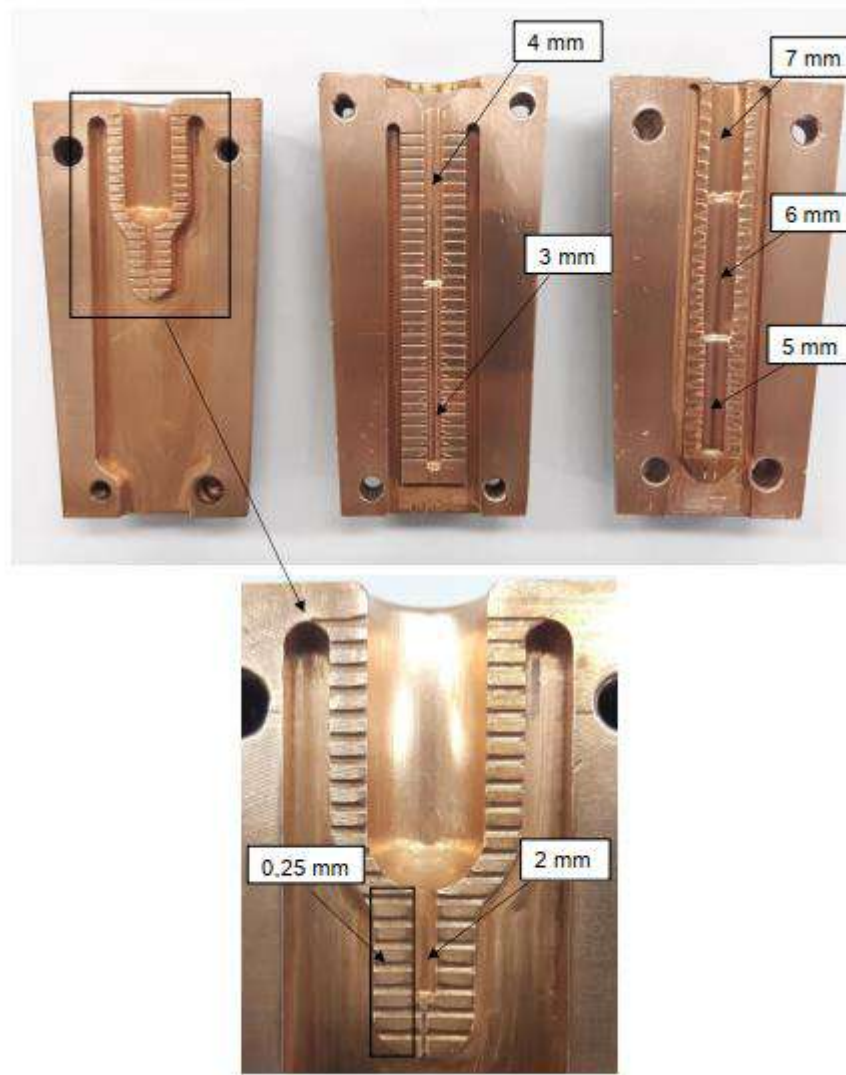


Figura 6 – Interior dos moldes bipartidos utilizados para síntese das amostras.

Fonte - SANTA MARIA (2018).

4.2 PROCESSO DE SÍNTESE

Antes da utilização do forno, o seu interior foi devidamente limpo utilizando-se palha de aço e posteriormente algodão, ambos umedecidos com álcool isopropílico. Em seguida utilizou-se um secador para retirar o excesso de álcool e possíveis vestígios dos materiais de limpeza.

Os elementos componentes das ligas tiveram suas massas definidas com base na composição das ligas, uma vez que perda de massa foi considerada desprezível. A partir disto,

foram obtidos de pedaços serrados de barras de altíssima pureza. A massa foi aferida por meio de uma balança de precisão. Em seguida, os metais foram banhados em acetona, com uso de um aparelho de ultrassom, a fim de se retirar contaminações orgânicas superficiais. Após secagem, os pedaços de material base da liga foram alojados no prato de fusão do forno.

Após o fechamento do forno, foi feito o controle da atmosfera do sistema. Realizou-se vácuo na câmara de fusão e na pré-câmara, com auxílio da bomba de vácuo. Quando a pressão atingiu valores próximos a 10^{-3} mbar, a válvula de comunicação entre a bomba e a câmara foi fechada, e abriu-se a válvula que permite a introdução de argônio puro (99.999%) na câmara. Este procedimento foi repetido no mínimo três vezes, em todas as sínteses, a fim de minimizar a presença de oxigênio e de vapor de água dentro do sistema. Os últimos preenchimentos com argônio foram feitos até que se atingisse pressões maiores que a atmosférica, permitindo que o eletrodo fosse manuseado sem muito esforço. Antes de entrar na câmara, o argônio passou por um sistema de purificação reduzindo os teores de oxigênio e água à faixa de ppm.

Após realizado o controle da atmosfera, os sistemas de refrigeração da câmara e arrefecimento do eletrodo foram acionados, bem como a fonte de corrente contínua, cujos valores de intensidade tipicamente usados foram de 200 ou 350 A, dependendo da liga. Os metais componentes da liga foram fundidos e o botão formado depois deste processo foi então virado manualmente com auxílio do próprio eletrodo, de modo que sua porção superior passou a ter contato com a base do forno. Em seguida este foi fundido novamente. Foram realizadas no mínimo cinco refusões para assegurar a homogeneidade da liga.

Quando homogeneizada, a amostra foi levada para a bacia de vazamento sobre o molde posicionado na câmara da coquilha. A amostra liquefez-se com a abertura do arco elétrico. O metal líquido foi impelido para dentro do molde por meio de diferença de pressão pela abertura rápida da válvula, de modo que a pré-câmara que se encontra em condição de vácuo ($\sim 10^{-3}$ mbar) e a câmara de fusão apresentassem pressões acima da atmosférica.

Passado um tempo de aproximadamente dez minutos para o resfriamento do sistema, a câmara foi aberta, desparafusando-se a base inferior. Abriu-se a coquilha bipartida e a amostra foi retirada.

O processo de síntese descrito acima foi o mesmo para todas as amostras citadas neste trabalho.

4.3 AMOSTRAS OBTIDAS E PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

Foram sintetizadas ligas de diversas composições à base de Zr, Cu e Al. Além disso, produziram-se variações da liga $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$, conhecida comercialmente como Vitreloy 105 (VIT 105), por meio de micro adições de alguns elementos (LIN e JUN, 2006).

As ligas, em formato cilíndrico, foram então seccionadas transversalmente com o auxílio de um disco de corte de diamante, de modo a se obterem amostras de aproximadamente 2,5 mm de comprimento. Para o embutimento, utilizou-se resina de poliéster em moldes de silicone.

Posteriormente, foi feita a preparação metalográfica (ASTM, 2011). As amostras embutidas foram lixadas manualmente em lixas d'água de granulometria "mesh" crescentes na seguinte ordem, 120, 220, 320, 400, 500, 600, 800 e por fim 1200. A mudança de lixa só ocorria quando todos os riscos e deformações da anterior eram retirados. Para assegurar esta condição, as amostras eram observadas periodicamente no microscópio óptico.

Terminada esta etapa, deu-se início ao polimento. Este foi feito em politriz automática *EcoMet 250 BUEHLER®*, com o auxílio de solução de alumina (Al_2O_3) de 1 μm . O processo era dividido em três ciclos com diferentes programações da máquina: no primeiro o polimento era feito em 3 minutos, com força de 15 N; o segundo também em 3 minutos, porém a força era diminuída para 10 N; e por fim um ciclo de 5 a 10 minutos, dependendo da necessidade, com força de 5 N. Velocidade da base e do porta amostras foram mantidas em 30 rpm e 110 rpm, respectivamente, para todos os ciclos.

As amostras polidas foram então atacadas. Para tanto, a superfície das mesmas foi mergulhada em uma solução de (10% HF(30%) + 90% HNO₃(65%))50ml + 150ml H₂O, por 5 segundos (PETZOW, 1994).

Estando as amostras devidamente preparadas, foram levadas ao Laboratório de Microscopia Óptica e de Análise de Imagem Digital. Foi utilizado um microscópio óptico, marca Olympus, modelo BX60M, com torre trinocular para adaptação de câmera digital *CCD-Hytachi* de alta resolução para captura de imagens. O software usado para captura das imagens foi *Axion Vision software: AxioVs40 V4.8.2.0* e o aumento da lente objetiva foi de 50x.

A Tabela 1 a seguir reúne as amostras cujas imagens puderam ser obtidas. O X's nas colunas correspondentes aos diâmetros indica a existência da imagem correspondente. Algumas composições não apresentam amostras de todos os diâmetros. Nos casos de amostras de

diâmetros menores que apresentaram baixo valor de fração amorfa, seus diâmetros maiores não foram produzidos. Já para composições que apresentam apenas diâmetros maiores, os correspondentes menores não foram obtidos por falta de preenchimento dos moldes durante o processamento.

Tabela 1 - Relação entre composição e diâmetro das amostras analisadas no microscópio óptico.

Composição (% at)	Diâmetro (mm)						
	2	3	4	5	6	7	10
Zr ₄₈ Cu _{47.5} Al ₄ Fe _{0.5}	X	X	X				
Zr ₄₈ Cu ₄₇ Al ₄ Fe ₁	X	X	X				
Zr ₄₈ Cu _{46.5} Al ₄ Fe _{1.5}	X						
Zr ₄₈ Cu _{47.9} Al ₄ Mo _{0.1}	X	X	X				
Zr ₄₈ Cu _{47.5} Al ₄ Mo _{0.5}	X	X	X				
Zr ₄₈ Cu ₄₇ Al ₄ Mo ₁	X	X	X				
Zr ₄₈ Cu _{46.5} Al ₄ Mo _{1.5}	X						
Zr ₆₂ Cu _{15.5} Al ₁₀ Ni _{12.4} Nb _{0.1}	X	X	X	X	X	X	
Zr ₆₂ Cu _{15.5} Al ₁₀ Ni ₁₂ Nb _{0.5}		X	X				
Zr ₆₂ Cu _{15.5} Al ₁₀ Ni _{11.5} Nb ₁		X	X				
Zr ₆₂ Cu _{15.5} Al ₁₀ Ni ₁₁ Nb _{1.5}		X	X				
(Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀) _{99.9} Nb _{0.1}				X	X	X	
(Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀) _{99.5} Nb _{0.5}				X	X		
(Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀) ₉₉ Nb ₁	X	X	X	X	X	X	
(Zr ₅₅ Cu ₃₀ Al ₁₀) _{98.5} Nb _{1.5}				X	X	X	
VIT 105 + 0.02% Fe	X	X	X	X	X	X	
VIT 105 + 0.5% Mo	X	X	X	X	X		
VIT 105 + 0.02% Nb	X	X	X	X	X	X	
(Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Fe _{0.02}	X	X	X	X	X	X	X
(Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) ₉₉ Y _{0.5} Mo _{0.5}	X	X	X	X	X	X	X
(Zr ₅₅ Cu ₃₀ Ni ₅ Al ₁₀) _{99.48} Y _{0.5} Nb _{0.02}	X	X	X	X	X	X	X

Fonte – Próprio autor (2018).

4.4 ANÁLISE DAS IMAGENS

A Figura 7 a seguir ilustra um exemplo de imagem obtida a partir de uma amostra. Está representada a amostra de composição $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{12}Nb_{0.5}$ de 4 mm de diâmetro.

O processo de quantificação foi efetuado com auxílio de um software de análise automática em um microscópio óptico *Zeiss*, também equipado com *Axion Vision software: AxioVs40 V4.8.2.0*. A análise se deu por meio de seleção de tonalidades dentro da imagem, de modo a separar regiões de contrastes diferentes. A figura 8 ilustra um exemplo do processo descrito anteriormente, realizado na mesma amostra da figura 7. A metodologia de quantificação foi a mesma para todas as amostras: em verde selecionaram-se as regiões que não contribuíam para a quantificação, ou seja, o fundo da imagem e eventuais poros ou defeitos superficiais evidentes. Em vermelho selecionou-se a fração amorfa. O resultado do programa eram as porcentagens das áreas selecionadas. Deste modo, a porcentagem correspondente à área verde era descontada da área total e a área vermelha era recalculada, de modo a se obter a real porcentagem de área amorfa da amostra em análise (ASTM, 1999).



Figura 7 - Exemplo de imagem obtida com o uso de microscópio óptico. Neste caso está ilustrada a amostra de 4 mm de composição $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{12}Nb_{0.5}$.

Fonte - (CAMPOS NETO, *et al.*, 2018)

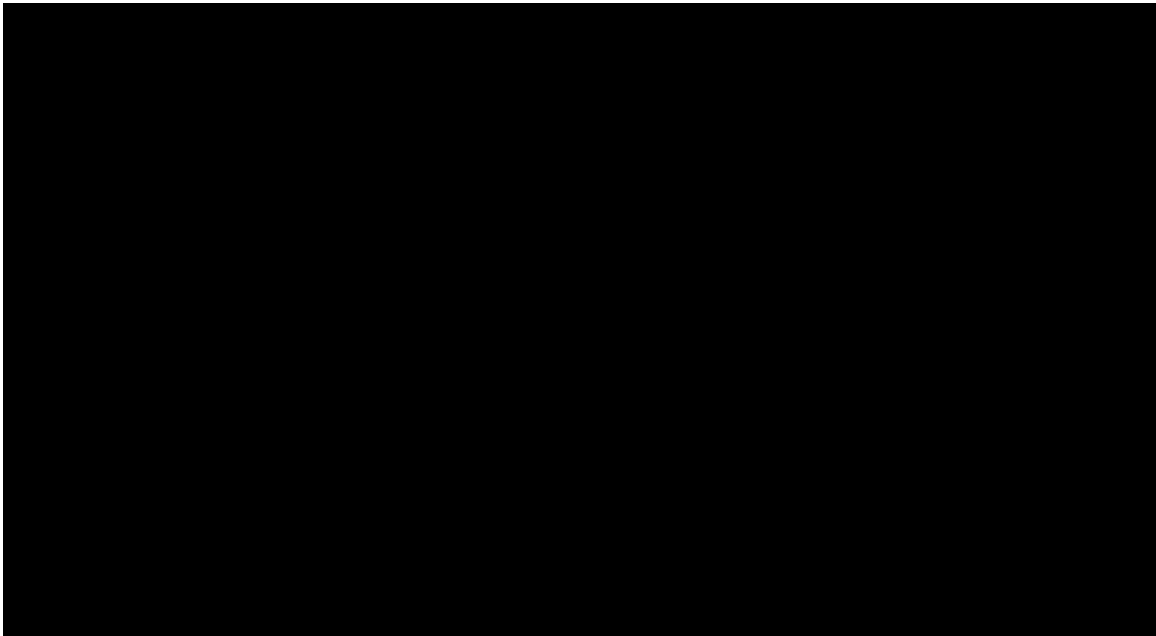


Figura 8 - Ilustração do processo de quantificação na amostra de 4 mm de composição $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{12}Nb_{0.5}$ (adaptado).

Fonte - (CAMPOS NETO, *et al.*, 2018)

É importante salientar que o processo de quantificação das imagens, embora realizado em um software apropriado, teve precisão inteiramente dependente do operador, pois estava sujeito à sua percepção visual e julgamento subjetivo como bem salienta a norma da ASTM E1245-95. Além disso, a ausência de um contraste definido entre a matriz amorfa e a porção cristalina pôde dificultar a medição em alguns casos.

4.5 MEDIÇÃO DE OXIGÊNIO

Das amostras que apresentaram fração amorfa relevante, foram aferidas medidas de oxigênio a partir de pedaços de aproximadamente 0,1 g extraídos das ligas originais. Estes foram obtidos dos galhos formados na região de saída de fluxo de 0,25 mm nas laterais das cavidades dos moldes. Para evitar contaminação, realizou-se o corte com auxílio de alicate. Para quantificação, utilizou-se do processo de extração a quente, desenvolvido em um

equipamento LECO RO400. Foram efetuadas três medidas para cada composição e calculada uma média bem como o erro associado (KIPPHARDT, DUDZUS, *et al.*, 2001).

4.6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A difratometria de raios-X é uma técnica comumente utilizada, por ser simples, rápida e confiável. Consiste na passagem de um feixe de raio-X monocromático através de uma amostra. A partir da interação do feixe com os átomos desta, ocorre o fenômeno de difração. A intensidade do feixe difratado é medida como uma função do ângulo de difração 2θ . A equação 3, denominada lei de Bragg, relaciona a distância interplanar d com o ângulo de difração (MILLER e LIAW, 2008).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3)$$

A partir disto, nota-se que é possível se obter padrões de interferências construtivas entre o feixe de ondas incidentes e o difratado na fase cristalina, uma vez que a diferença de caminho dos mesmos ($2d\sin\theta$) é sempre múltiplo do comprimento de onda λ .

A identificação de uma ou mais fases presentes é feita de acordo com a posição (2θ) e intensidade dos picos de Bragg. Devido ao grande número de elementos que normalmente compõem os BMGs, seus diagramas de fase normalmente não são disponíveis, sendo difícil avaliar a estrutura de tais fases. Deste modo, a difratometria de raios-X pode ser usada para analisar o conteúdo de uma amostra produzida e verificar qual a fração de fase amorfa, como também para identificar as fases cristalinas a partir dos picos de Bragg no padrão de difração. Os cristais são identificados por picos estreitos de alta intensidade, contrastando com os picos de fração amorfa, que são largos e de baixa intensidade. A posição e intensidade destes ainda possibilita a geração de simulações computadorizadas de possíveis estruturas cristalinas (MILLER e LIAW, 2008).

Foram selecionadas algumas amostras de interesse para identificação de fases por meio de difratometria de raios-x. Em todos os casos, foram analisadas amostras de 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 10 mm. A composição VIT 105 + 0.02 % Fe foi escolhida por apresentar resultados de elevada fração amorfa na fase de análise por microscopia ótica. Enquanto que

$(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99.48}\text{Y}_{0.5}\text{Fe}_{0.02}$, $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99}\text{Y}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}$ e $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99.48}\text{Y}_{0.5}\text{Nb}_{0.02}$ foram selecionadas a fim de se averiguar o efeito da micro adição de Y (elemento terras raras) e de elementos de liga (Fe, Mo e Fe) em um BMG reportado na literatura (DE OLIVEIRA, BOTTA, *et al.*, 2002).

As amostras para esta etapa foram cortadas em discos finos. Para obtenção dos difratogramas, foi utilizado um difratômetro RIGAKU ROTAFLEX modelo RU200B, com radiação $K\alpha$ de Cu, intervalo de varredura de 10 a 100 graus e velocidade de 2,0 graus por minuto. O equipamento citado pertence ao laboratório de raios-X do Instituto de Física de São Carlos (IFSC). A identificação de fases foi efetuada com auxílio do software X'Pert HighScore Plus versão 3.0 da PAnalytical®.

4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Em um microscópio eletrônico de varredura, um feixe de elétrons de diâmetro reduzido bombardeia a superfície de uma amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas. O sinal obtido é detectado por uma tela catódica cuja varredura deve ser sincronizada com a do feixe incidente. A interação do feixe com a amostra pode produzir elétrons e fótons que, se coletados por detectores adequados podem ser convertidos em sinais de vídeo (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

O feixe eletrônico interage com o material formando elétrons secundários (SE – *secondary electron*) que apresentam baixa energia e formam imagens com alta resolução. Apenas aqueles próximos à superfície podem ser detectados. Deste modo, o contraste na imagem é dado, principalmente, devido ao relevo das amostras. Já os elétrons retroespalhados (BSE – *backscattering electron*) apresentam energia elevada (próxima à de um elétron primário). São resultantes de espalhamento elástico provenientes de camadas superficiais da amostra. Se somente este tipo de elétron for captado, haverá poucas informações a respeito de profundidade contidas na imagem, em comparação com a capacidade de penetração do feixe. O sinal de BSE pode indicar informações sobre a composição, uma vez que gera contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Quando se considera a caracterização de materiais metálicos, é possível, por meio do MEV, observar sua morfologia, constituição e distribuição de fases presentes, além de possíveis defeitos. Pode-se ainda avaliar a espessura e profundidade de camadas superficiais. Deste modo amostras de BMGs devidamente preparadas, livres de umidade e limpas podem ter suas fases presentes analisadas quantitativa e qualitativamente. Por meio da espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) acoplado ao MEV, é possível verificar a composição das fases presentes, como também da matriz amorfa e composição geral da liga (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada em uma amostra de 10 mm de composição VIT 105 + 0.02 % Fe. Para tanto, a mesma foi lixada e polida em óxido de cromo e posteriormente em solução de alumina 1 μm .

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e sistema de análise química qualitativa e quantitativa OXFORD para detecção de elementos entre Boro e Urânio. Foram utilizados os feixes de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 LIGAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Fe_x$

A seguir estão indicados os resultados das análises feitas nas amostras de composição geral $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Fe_x$, onde x assumiu os valores discretos de 0.1; 0.5; 1,0 ou 1.5.

5.1.1 ANÁLISE POR MO

As figuras de 9 a 12 indicam as imagens obtidas por MO das amostras de composição geral $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Fe_x$. A fração amorfa se apresentou em tonalidade mais clara devido a sua menor suscetibilidade ao ataque químico, em decorrência de sua resistência a corrosão superior à da região cristalina.

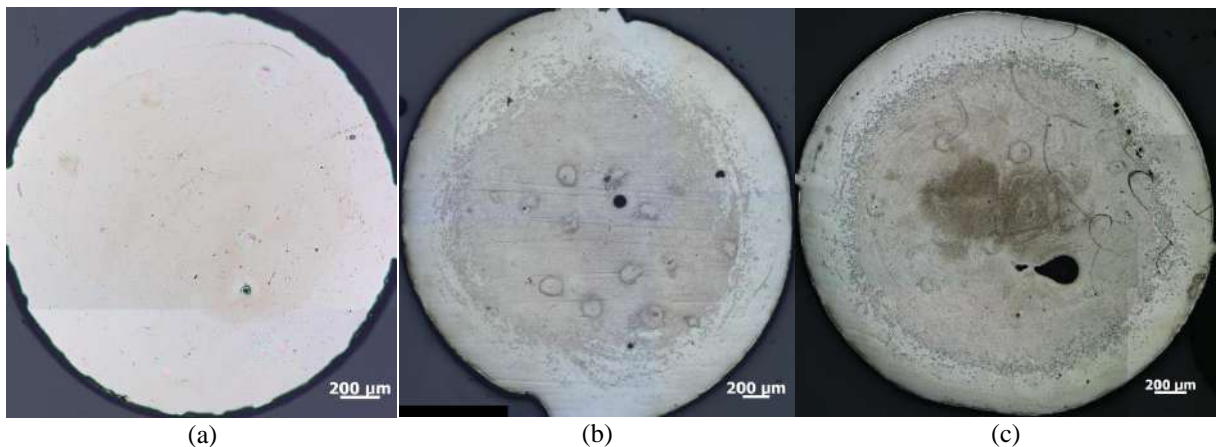


Figura 9 - Imagens das amostras de composição $Zr_{48}Cu_{47.9}Al_4Fe_{0.1}$ nos diâmetros: (a) 2 mm; (b) 3 mm; e (c) 4 mm.

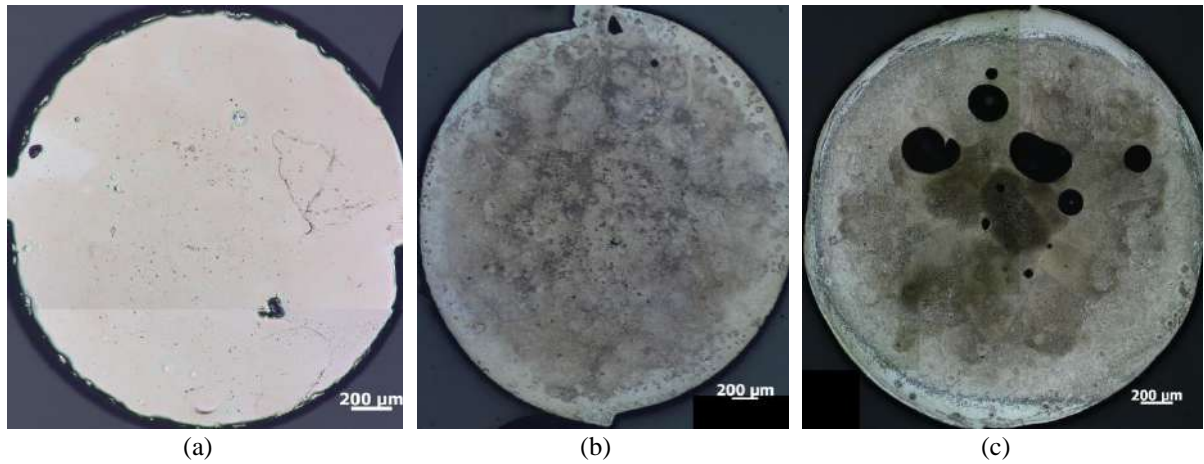


Figura 10 - Imagens das amostras de composição $Zr_{48}Cu_{47.5}Al_4Fe_{0.5}$ nos diâmetros: (a) 2 mm; (b) 3 mm; e (c) 4 mm.

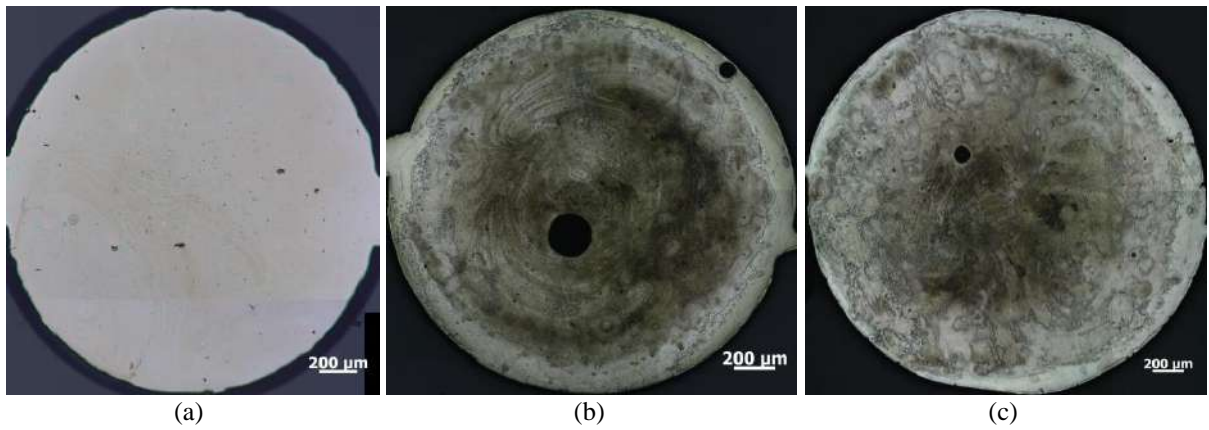


Figura 11 - Imagens das amostras de composição $Zr_{48}Cu_{47}Al_4Fe_1$ nos diâmetros: (a) 2 mm; (b) 3 mm; e (c) 4 mm.



Figura 12 - Imagem da amostra de 2 mm cuja composição é $Zr_{48}Cu_{46.5}Al_4Fe_{1.5}$.

A tabela 2 reúne os valores calculados para a fração amorfa das amostras, bem como seu respectivo valor de incerteza para um nível de confiança de 90%. Os mesmos foram indicados de maneira comparativa no gráfico representado na figura 13.

Tabela 2 - Valores aferidos para porcentagem amorfa das amostras de composição geral $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Fe_x$.

Composição (% at.)	Diâmetro (mm)		
	2	3	4
$Zr_{48}Cu_{47,9}Al_4Fe_{0,1}$	$94,71 \pm 0,87$	$37,07 \pm 0,91$	$35,81 \pm 2,35$
$Zr_{48}Cu_{47,5}Al_4Fe_{0,5}$	$96,22 \pm 0,71$	$16,35 \pm 2,51$	$12,22 \pm 3,75$
$Zr_{48}Cu_{47}Al_4Fe_1$	$94,56 \pm 1,07$	$11,69 \pm 2,30$	$13,85 \pm 2,97$
$Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Fe_{1,5}$	$18,44 \pm 2,34$	—	—

Fonte - Próprio autor (2018).

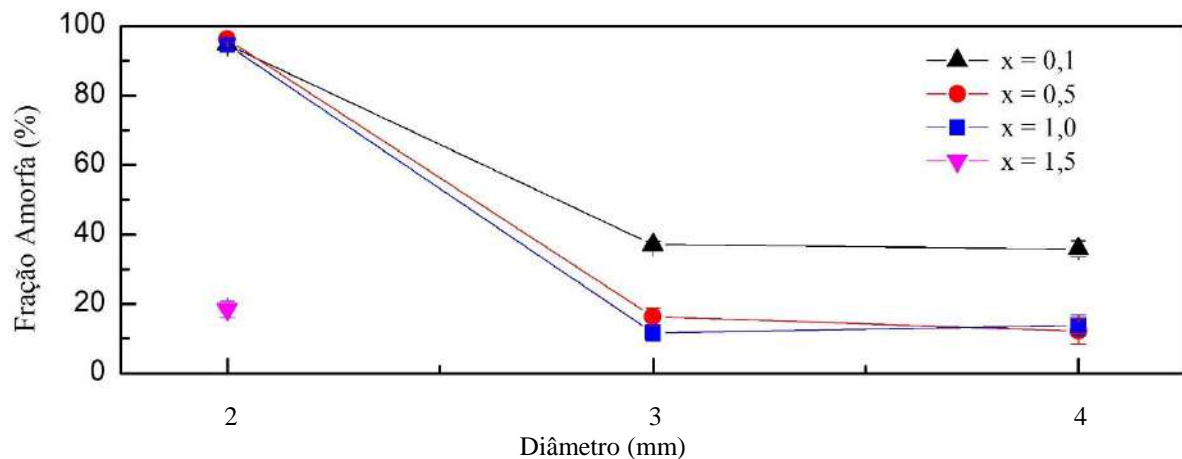


Figura 13 - Comparação entre fração amorfa para diversos diâmetros para amostras de composição geral $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Fe_x$. (Adaptado).

Fonte - CAMPOS NETO, *et al.* (2018).

Observa-se que para valores de x inferiores a 1,0, houve uma fração amorfa extremamente expressiva nas amostras de 2 mm, ou seja, adições de Fe maiores que 1% at à composição generalizada representada, tendem a prejudicar a TFV. Quando x assume o valor citado, nota-se que o material tem sua amorfização drasticamente reduzida, pois o teor de material vítreo aferido foi menor que 20%. Contudo, em todas as composições, a fração amorfa não se mostra significativa em diâmetros maiores que 2 mm. Deste modo, as composições

reunidas na tabela 3 não se mostraram boas candidatas para formação de ligas vítreas em dimensões superiores.

5.2 LIGAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Mo_x$

A seguir estão indicados os resultados das análises feitas nas amostras de composição geral $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Mo_x$, onde x assumiu os valores discretos de 0.1; 0.5; 1,0 ou 1.5.

5.2.1 ANÁLISE POR MO

As figuras de 14 a 17 indicam as imagens obtidas por MO das amostras de composição geral $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Mo_x$.

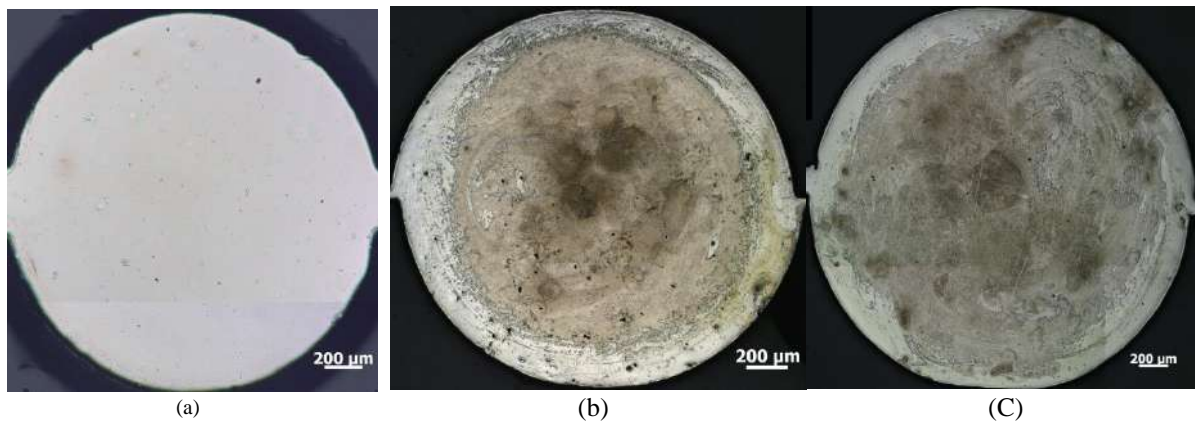


Figura 14 - Imagens das amostras de composição $Zr_{48}Cu_{47,9}Al_4Mo_{0,1}$ nos diâmetros: (a) 2 mm; (b) 3 mm; e (c) 4 mm.

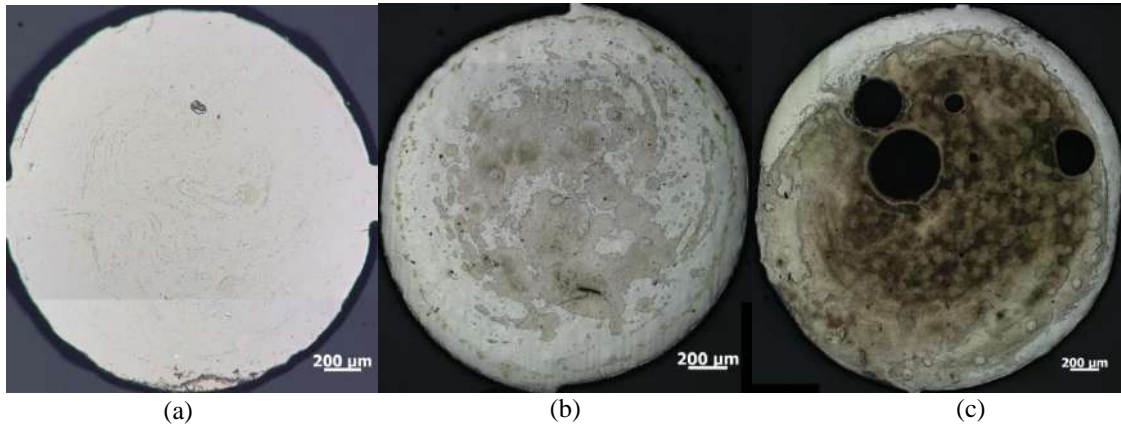


Figura 15 - Imagens das amostras de composição $Zr_{48}Cu_{47.5}Al_4Mo_{0.5}$ nos diâmetros: (a) 2 mm; (b) 3 mm; e (c) 4 mm.

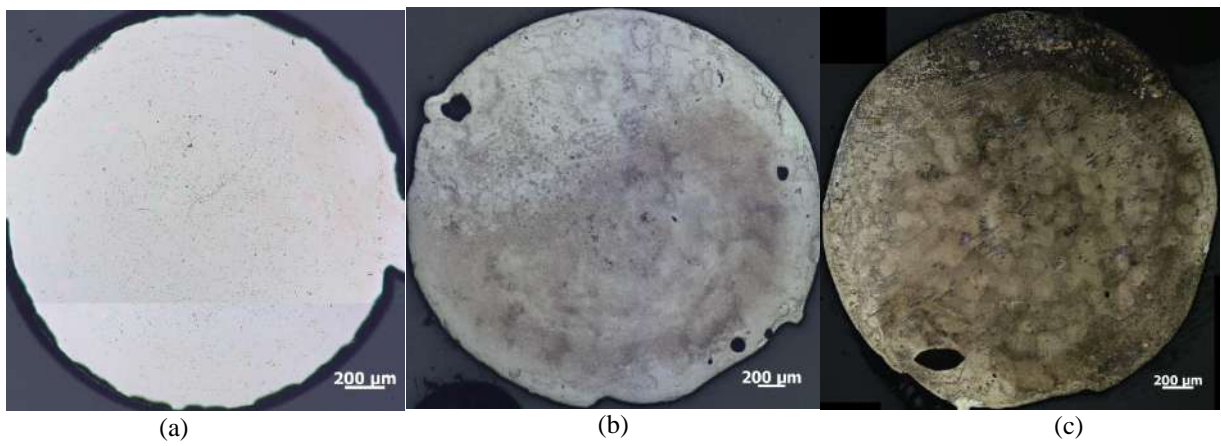


Figura 16 - Imagens das amostras de composição $Zr_{48}Cu_{47}Al_4Mo_1$ nos diâmetros: (a) 2 mm; (b) 3 mm; e (c) 4 mm.

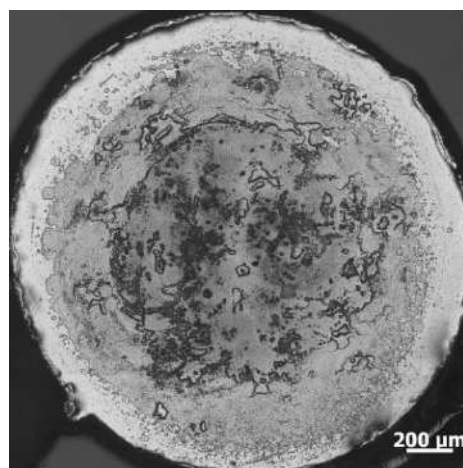


Figura 17 - Imagem da amostra de 2 mm cuja composição é $Zr_{48}Cu_{46.5}Al_4Mo_{1.5}$. Neste caso, optou-se por uma imagem em preto e branco, pois esta apresentou um contraste maior que a correspondente colorida.

A tabela 3 reúne os valores calculados para fração amorfa das amostras bem como seus respectivos dados de incerteza. Estes podem ser observados no gráfico comparativo da figura 18.

Tabela 3 - Valores aferidos para porcentagem amorfa das amostras de composição geral $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Mo_x$.

Composição (% at.)	Diâmetro (mm)		
	2	3	4
$Zr_{48}Cu_{47,9}Al_4Mo_{0,1}$	$97,85 \pm 0,33$	$23,69 \pm 1,23$	$18,41 \pm 3,41$
$Zr_{48}Cu_{47,5}Al_4Mo_{0,5}$	$87,11 \pm 1,79$	$57,61 \pm 2,01$	$14,61 \pm 4,07$
$Zr_{48}Cu_{47}Al_4Mo_1$	$90,50 \pm 1,80$	$20,91 \pm 1,67$	$2,33 \pm 0,45$
$Zr_{48}Cu_{46,5}Al_4Mo_{1,5}$	$21,56 \pm 1,50$	—	—

Fonte - Próprio autor (2018).

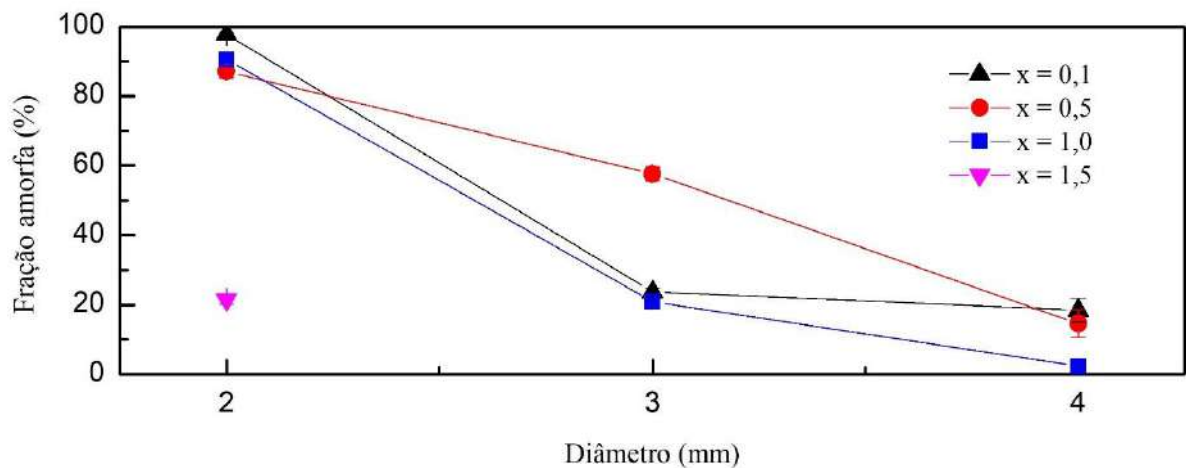


Figura 18 - Comparação entre fração amorfa para diversos diâmetros para amostras de composição geral $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Mo_x$. (Adaptado).

Fonte - CAMPOS NETO, *et al.* (2018).

Neste caso os resultados foram bem semelhantes ao da composição $Zr_{48}Cu_{(48-x)}Al_4Fe_x$. Houve amorfização significativa apenas nas amostras de 2 mm com até 1.0% de Mo, indicando que adições maiores deste elemento tem um efeito prejudicial a TFV das ligas em questão. Para diâmetros maiores, a taxa crítica de resfriamento não foi atingida, resultando em baixo conteúdo amorfo (com exceção da amostra de 3 mm para adição de 0.5% de Mo). Com base no exposto, nota-se que esta composição não se mostra boa candidata para obtenção de BMG's.

5.3 LIGAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{(12,5-x)}Nb_x$

A seguir estão indicados os resultados das análises feitas nas amostras de composição geral $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{(12,5-x)}Nb_x$, onde x assumiu os valores discretos de 0.1; 0.5; 1,0 ou 1.5.

5.3.1 ANÁLISE POR MO

As figuras de 19 a 22 indicam as imagens obtidas por MO das amostras de composição geral $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{(12,5-x)}Nb_x$.

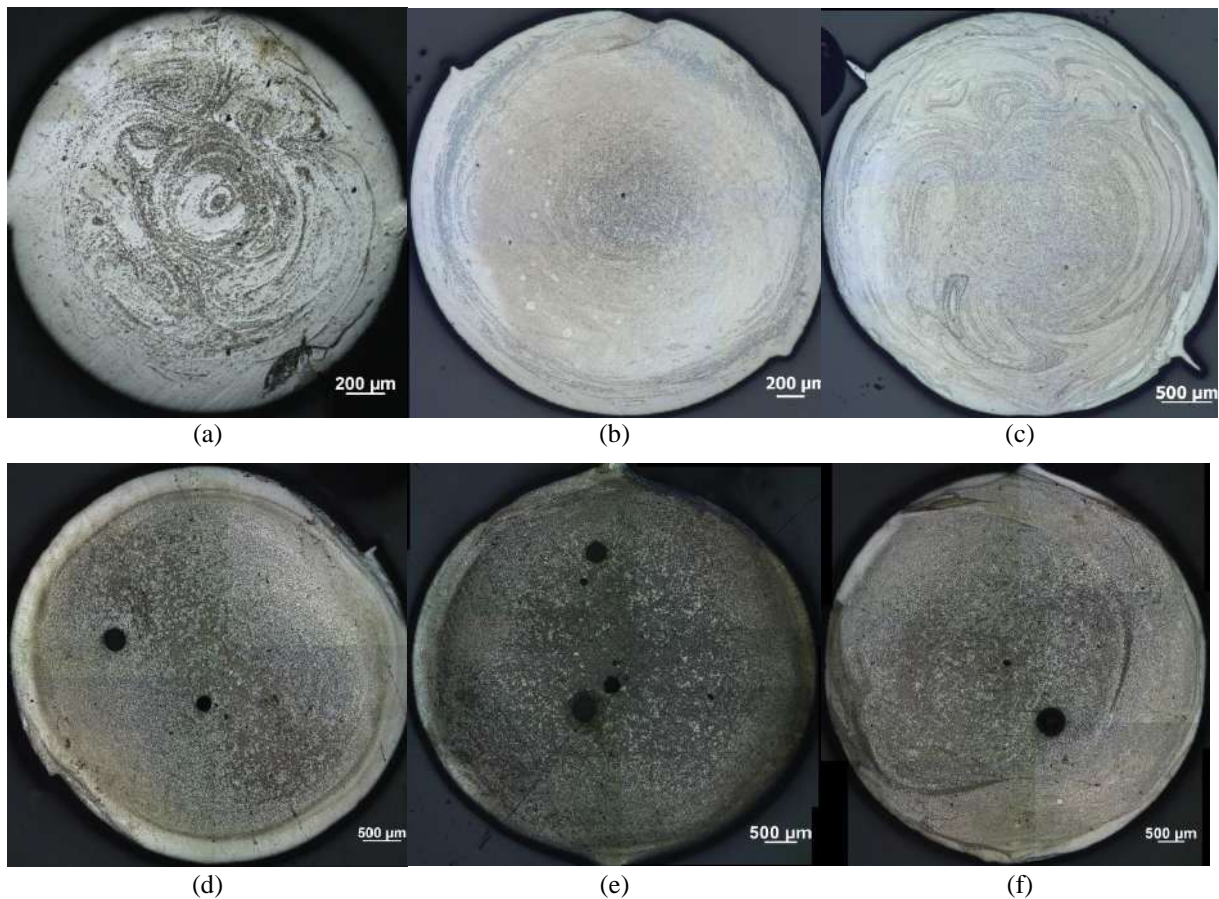


Figura 19 - Imagens das amostras de composição $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{12.4}Nb_{0.1}$ nos diâmetros: (a) 2 mm; (b) 3 mm.; (c) 4 mm; (d) 5 mm; (e) 6 mm; e (f) 7 mm.

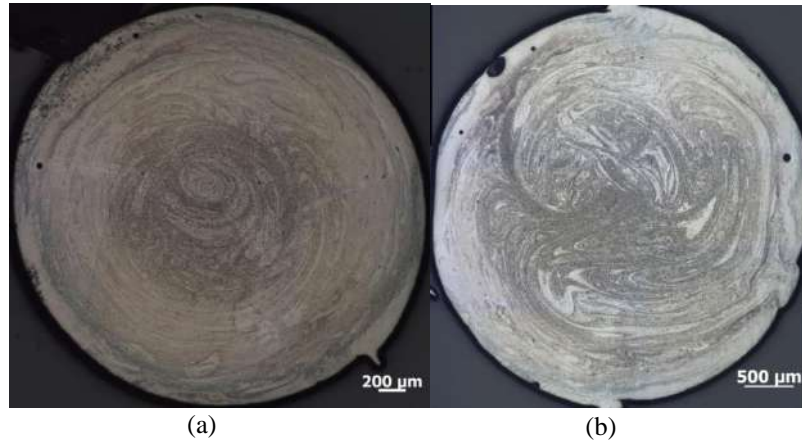


Figura 20 - Imagens das amostras de composição $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{12}Nb_{0.5}$ nos diâmetros: (a) 3 mm; e (b) 4 mm.

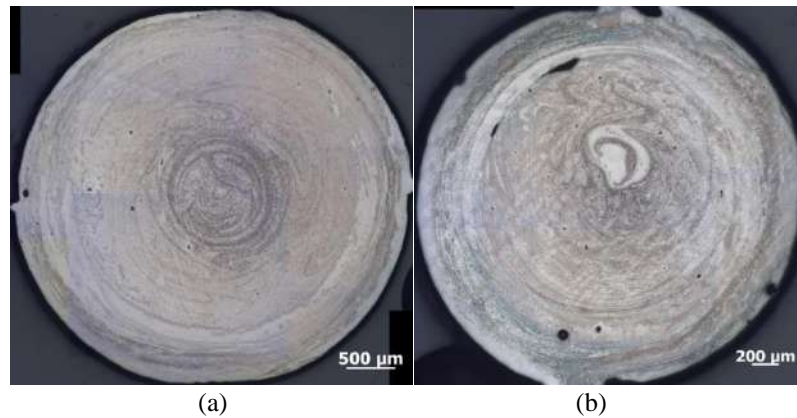


Figura 21 - Imagens das amostras de composição $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{11.5}Nb_1$ nos diâmetros: (a) 3 mm; e (b) 4 mm.

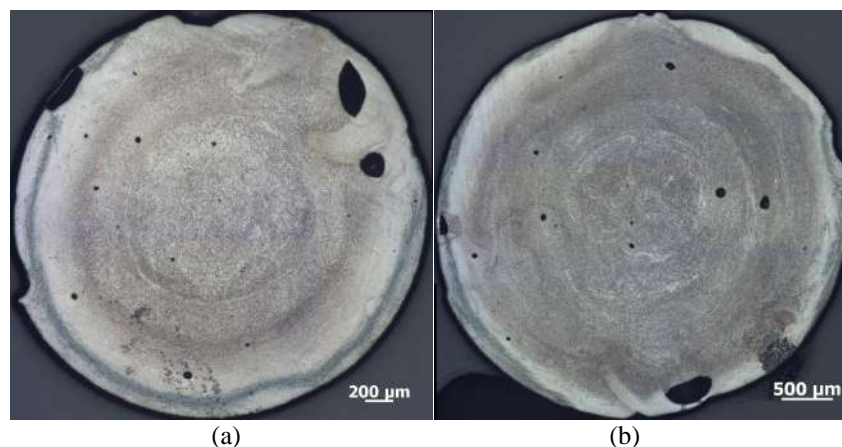


Figura 22 - Imagens das amostras de composição $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{11}Nb_{1.5}$ nos diâmetros: (a) 3 mm; e (b) 4 mm.

A tabela 4 indica os valores calculados para fração amorfa destas amostras juntamente com seu respectivo valor de erro associado. O gráfico da figura 23 reúne estes resultados de maneira comparativa.

Tabela 4 - Valores aferidos para porcentagem amorfa das amostras de composição geral $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{(12,5-x)}Nb_x$.

Composição (% at.)	Diâmetro (mm)					
	2	3	4	5	6	7
$Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{12.4}Nb_{0.1}$	65,87 ± 2,19	63,24 ± 3,40	53,81 ± 3,75	25,46 ± 3,02	19,15 ± 3,59	27,77 ± 1,30
$Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{12}Nb_{0.5}$	—	57,12 ± 5,47	42,92 ± 1,51	—	—	—
$Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{11.5}Nb_1$	—	48,70 ± 0,19	39,84 ± 1,59	—	—	—
$Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{11}Nb_{1.5}$	—	38,47 ± 1,57	17,33 ± 1,09	—	—	—

Fonte - Próprio autor (2018).

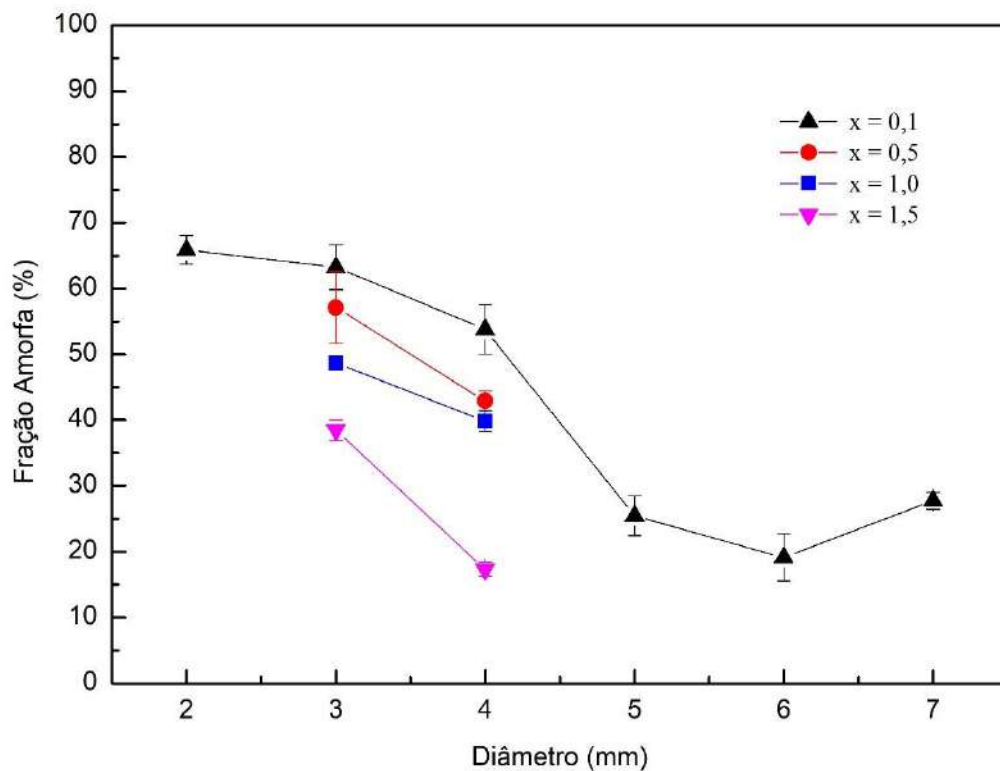


Figura 23 - Comparação entre fração amorfa para diversos diâmetros para amostras de composição geral: $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{(12,5-x)}Nb_x$. (Adaptado).

Fonte - CAMPOS NETO, *et al.* (2018).

É possível perceber que nenhuma amostra atingiu valores de fração amorfa maiores que 70%, de modo que as composições apresentadas não resultam em ligas com boa T_{fv}.

5.3.2 QUANTIFICAÇÃO DE OXIGÊNIO

A tabela 5 indica os valores aferidos para teor de oxigênio das amostras de composição geral $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{(12,5-x)}Nb_x$ com seu valor de incerteza para um nível de confiança de 90%. Nota-se que em todos os casos este atingiu valores próximos a 1000 ppm, indicando um teor de oxigênio considerável. Em sistemas compostos por Zr e Ni é comum a nucleação da fase cúbica Zr_2Ni , sendo que esta, por sua vez, pode ser ativada por óxido de zircônio, cuja estrutura cristalina é similar. Deste modo, as ligas apresentadas na figura 23 podem ter sua TFV altamente afetada por contaminações de oxigênio (DÉO, 2014).

Tabela 5 - Quantificação de oxigênio das amostras de composição geral $Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{(12,5-x)}Nb_x$.

Composição (% atm)	Teor médio de oxigênio (ppm) para cada diâmetro (mm)					
	2	3	4	5	6	7
$Zr_{62}Cu_{15.5}Al_{10}Ni_{12.4}Nb_{0.1}$	1012 ± 50	944 ± 29	944 ± 29	988 ± 44	988 ± 44	988 ± 44

Fonte - Próprio autor (2018).

5.4 LIGAS DE COMPOSIÇÃO GERAL $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{100-x}Nb_x$

A seguir estão indicados os resultados das análises feitas nas amostras de composição geral $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{100-x}Nb_x$, onde x assumiu os valores discretos de 0.1; 0.5; 1,0 ou 1.5.

5.4.1 ANÁLISE POR MO

As figuras de 24 a 27 indicam as imagens obtidas por MO para amostras de composição geral $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{100-x}Nb_x$.

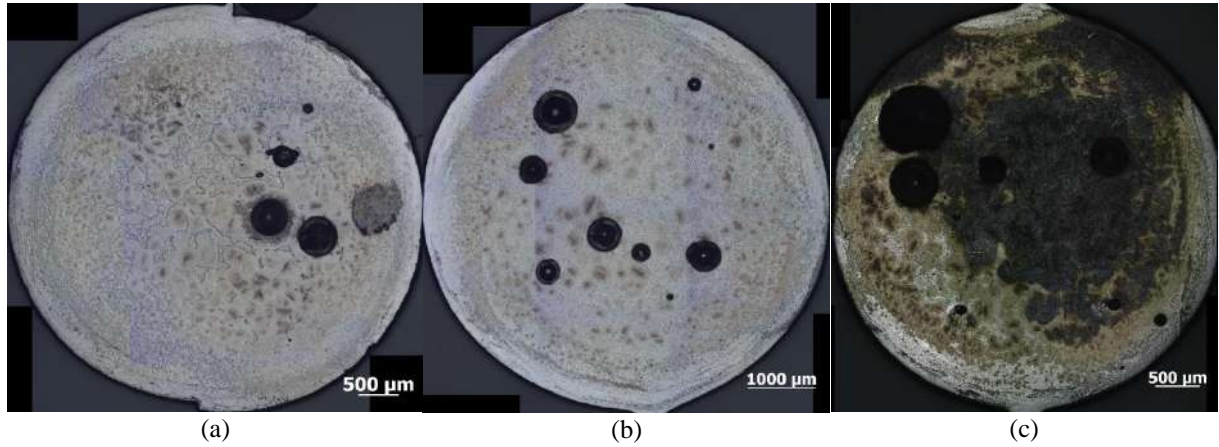
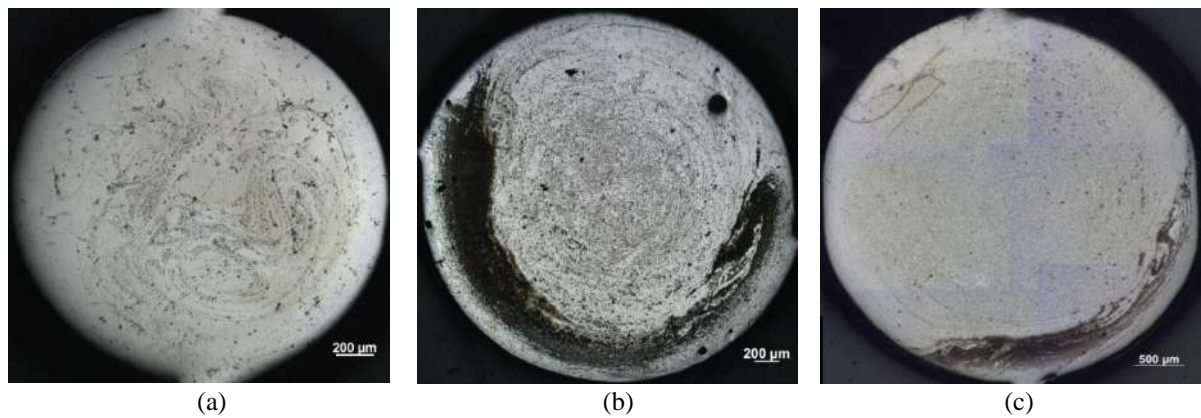


Figura 24 - Imagens das amostras de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{99.9}Nb_{0.1}$ nos diâmetros: (a) 5 mm; (b) 6 mm; e (c) 7 mm.



Figura 25 - Imagens das amostras de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{99.5}Nb_{0.5}$ nos diâmetros: (a) 5 mm; (b) 6 mm.



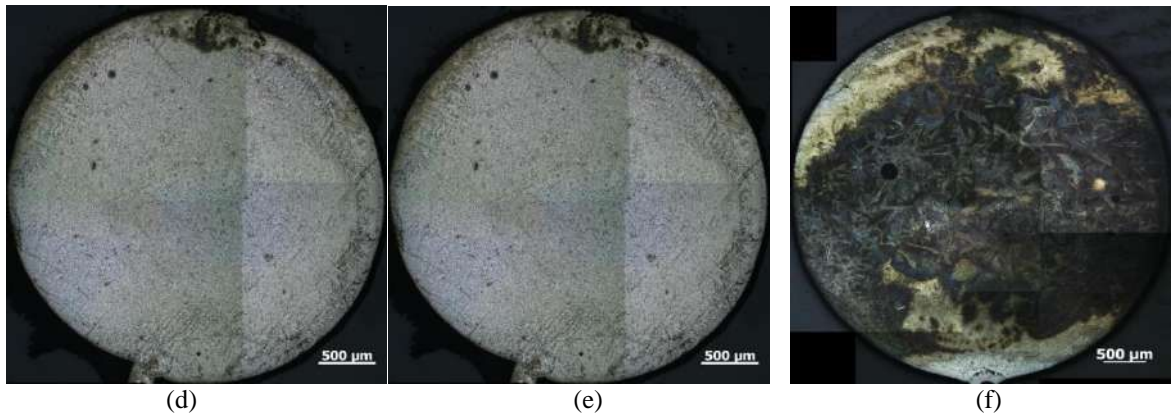


Figura 26 - Imagens das amostras de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{99}Nb_1$ nos diâmetros: (a) 2 mm; (b) 3mm; (c) 4 mm; (d) 5 mm; (e) 6 mm; e (f) 7 mm.

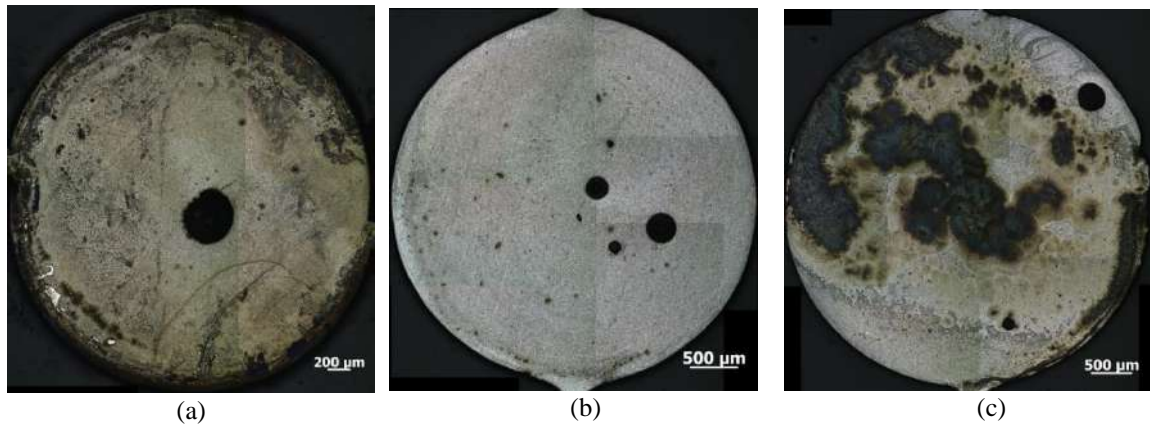


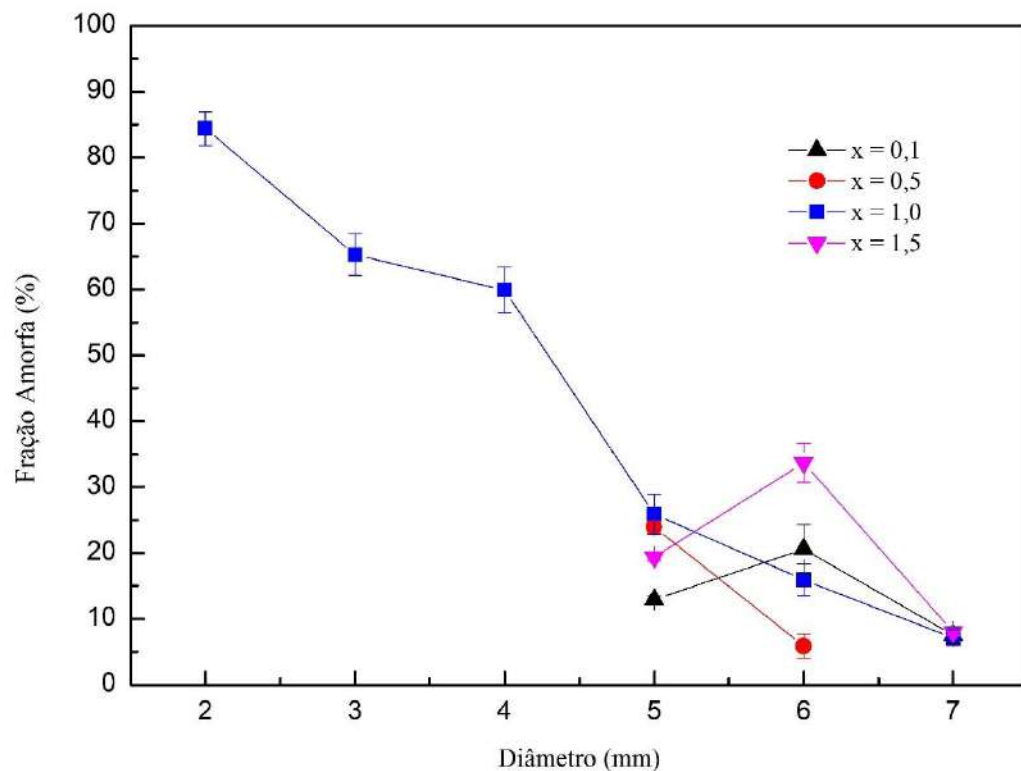
Figura 27 - Imagens das amostras de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{98.5}Nb_{1.5}$ nos diâmetros: (a) 5 mm; (b) 6 mm; e (c) 7 mm.

Na tabela 6 podem ser observados os valores de fração amorfa calculados para as amostras das figuras de 24 a 27 com seu valor de incerteza para um nível de confiança de 90%. Os mesmos foram reunidos no gráfico da figura 28.

Tabela 6 - Valores aferidos para porcentagem amorfa das amostras de composição geral $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{100-x}Nb_x$.

Composição (% at.)	Diâmetro (mm)					
	2	3	4	5	6	7
$(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{99,9}Nb_{0,1}$	—	—	—	12,93 ± 0,64	20,58 ± 3,69	7,54 ± 1,24
$(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{99,5}Nb_{0,5}$	—	—	—	23,95 ± 0,84	5,87 ± 1,82	—
$(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{99}Nb_1$	84,40 ± 2,56	65,28 ± 3,14	59,92 ± 3,49	25,89 ± 3,01	15,93 ± 2,45	7,13 ± 1,21
$(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{98,5}Nb_{1,5}$	—	—	—	19,38 ± 0,52	33,67 ± 2,98	8,01 ± 0,53

Fonte - Próprio autor (2018).

Figura 28 - Comparação entre fração amorfa para diversos diâmetros para amostras de composição geral: $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{100-x}Nb_x$. (Adaptado).Fonte - CAMPOS NETO, *et al.* (2018)

Nota-se que para $x=1,0$, as amostras de 2, 3 e 4 mm apresentaram uma considerável fração amorfa. Contudo, para diâmetros iguais ou superiores a 5 mm a TFV cai drasticamente, para todas as composições. Isto é evidenciado pelas reduzidas frações amorfas apresentadas. Deste modo, as composições apresentadas não se apresentaram boas candidatas para produção de vidros metálicos.

5.4.2 QUANTIFICAÇÃO DE OXIGÊNIO

A tabela 7 a seguir indica os teores médios de oxigênio aferidos para as amostras de composição geral $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{100-x}Nb_x$ com seu respectivo valor de incerteza para um nível de confiança de 90%. Nota-se uma faixa de contaminação elevada da ordem de 900 ppm. Isto indica que o oxigênio pode ter contribuído de maneira prejudicial a TFV das ligas em questão.

Tabela 7 - Quantificação de oxigênio das amostras de composição geral $(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{100-x}Nb_x$.

Composição (% atm)	Teor médio de oxigênio (ppm) para cada diâmetro (mm)					
	2	3	4	5	6	7
$(Zr_{55}Cu_{30}Al_{10})_{99}Nb_1$	981 ± 37	889 ± 52	889 ± 52	895 ± 244	895 ± 244	895 ± 244

Fonte - Próprio autor (2018).

5.5 LIGAS VIT 105 COM MICRO ADIÇÕES

A seguir estão indicados os resultados das análises feitas nas amostras de VIT 105 com micro adições de 0.02% de Fe, 0.5% de Mo e 0.02% de Nb.

5.5.1 ANÁLISE POR MO

As figuras 29, 30 e 31 indicam as imagens obtidas por MO para amostras de VIT 105 com adições de 0.02% de Fe, 0.5% de Mo e 0.02% de Nb, respectivamente.

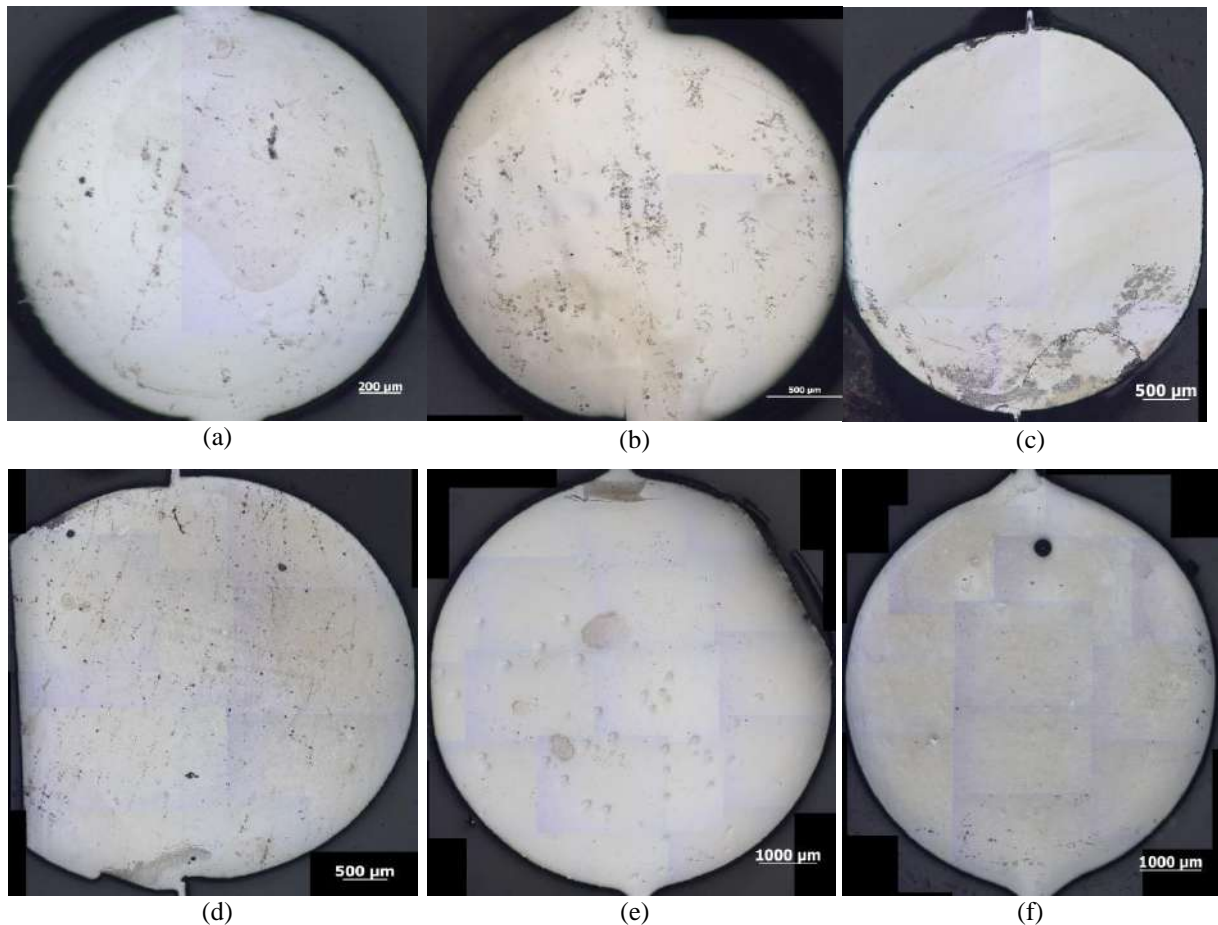
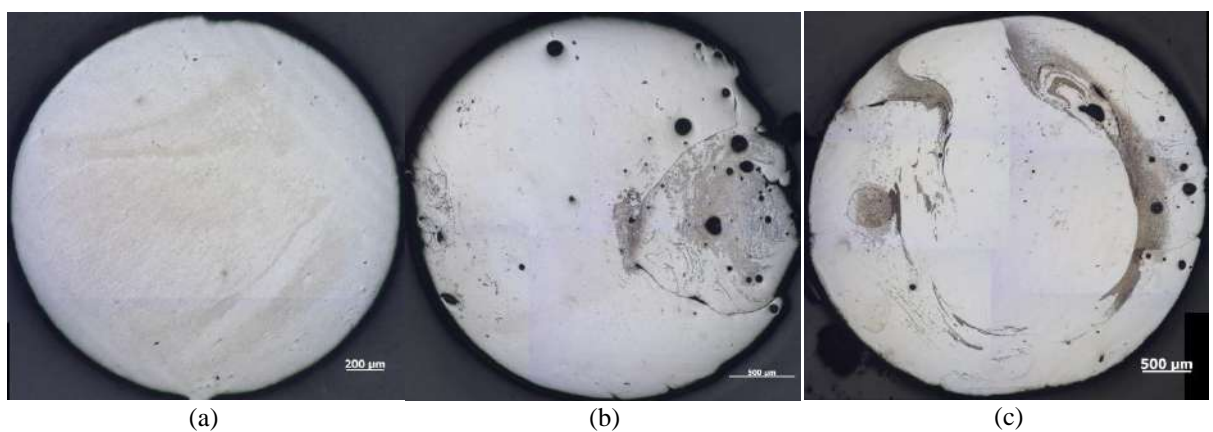


Figura 29 - Imagens das amostras de composição VIT 105 + 0.02% Fe nos diâmetros: (a) 2 mm; (b) 3mm; (c) 4 mm; (d) 5 mm; (e) 6 mm; e (f) 7 mm.



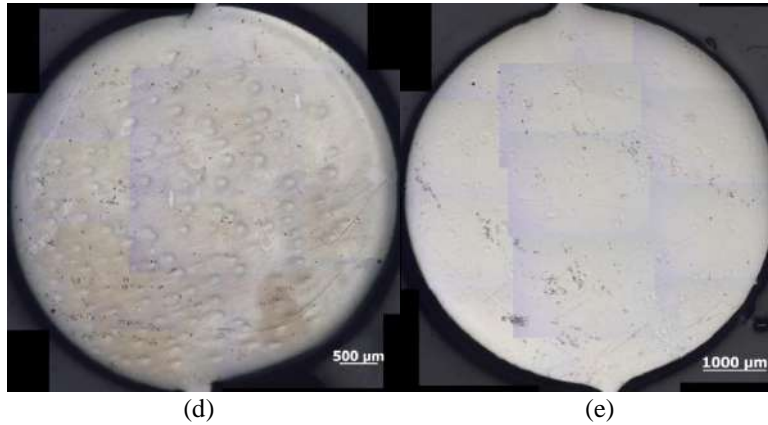


Figura 30 - Imagens das amostras de composição VIT 105 + 0.5% Mo nos diâmetros: (a) 2 mm; (b) 3mm; (c) 4 mm; (d) 5 mm; e (e) 6 mm.

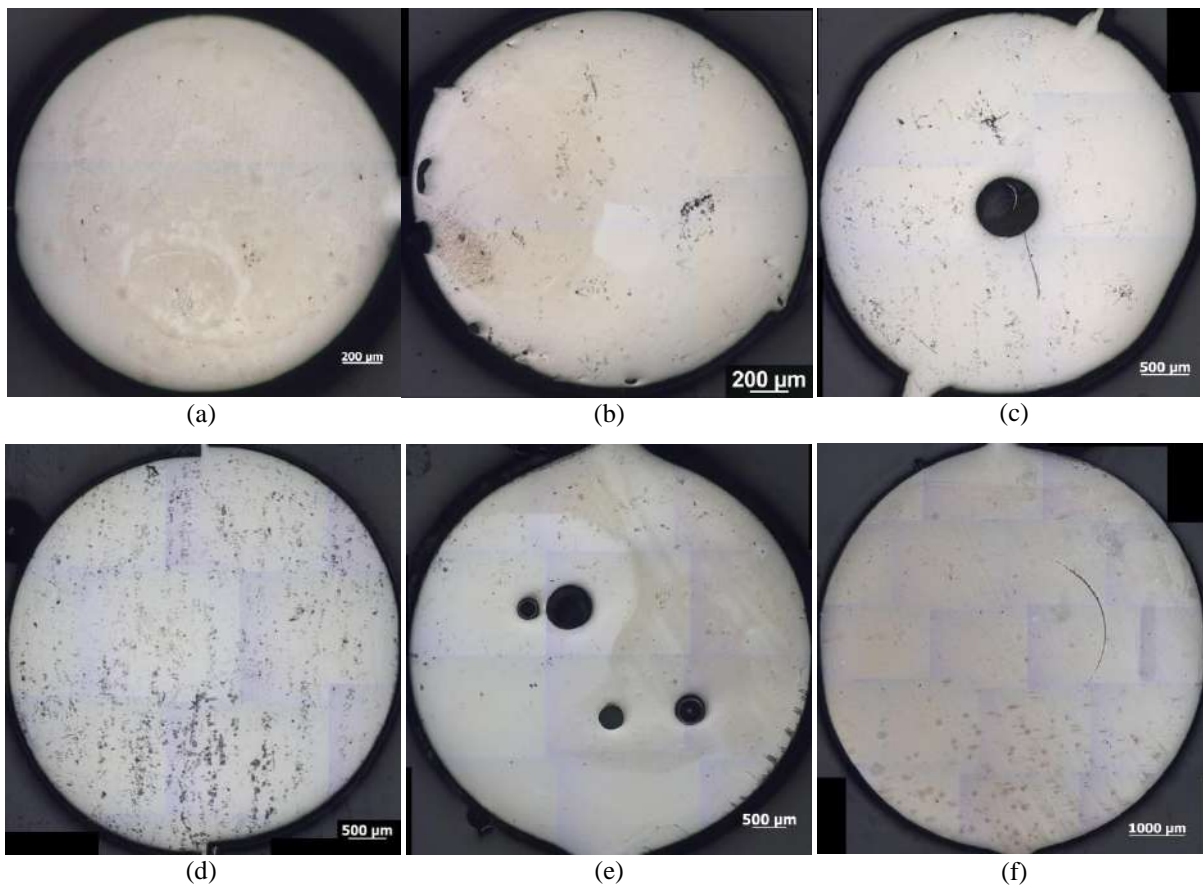


Figura 31 - Imagens das amostras de composição VIT 105 + 0.02% Nb nos diâmetros: (a) 2 mm; (b) 3mm; (c) 4 mm; (d) 5 mm; (e) 6 mm; e (f) 7 mm.

Nota-se que a maioria das imagens apresentou superfície clara, o que pode indicar um elevado conteúdo amorfo. Ao se analisar os valores calculados (tabela 8 e figura 32) percebe-se a confirmação desta possibilidade.

Tabela 8 - Valores aferidos para porcentagem amorfa das amostras de VIT 105 com micro adições.

Composição (% at.)	Diâmetro (mm)					
	2	3	4	5	6	7
VIT 105 + 0.02% Fe	97,73 ± 0,25	95,43 ± 0,30	91,64 ± 1,37	87,84 ± 2,45	93,96 ± 1,80	94,90 ± 1,05
VIT 105 + 0.5% Mo	97,60 ± 7,33	95,45 ± 3,85	81,26 ± 2,38	96,05 ± 5,85	96,84 ± 1,13	—
VIT 105 + 0.02% Nb	97,39 ± 4,74	96,91 ± 1,90	96,64 ± 0,61	90,61 ± 0,83	96,96 ± 0,86	93,55 ± 0,74

Fonte - Próprio autor (2018).

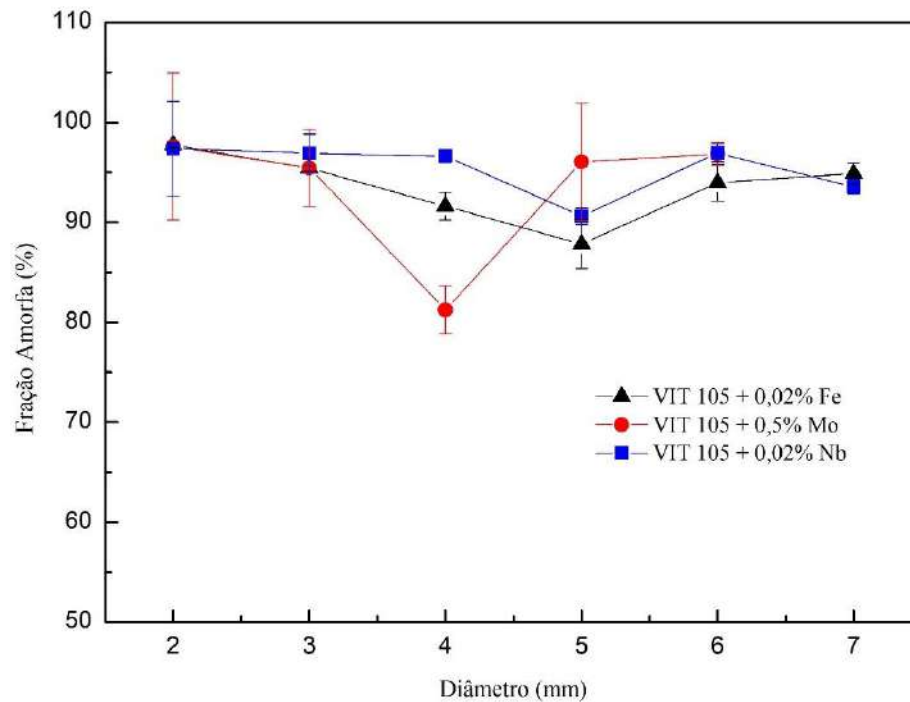


Figura 32 - Comparação entre fração amorfa para diversos diâmetros para amostras de VIT 105 adicionadas de Fe, Mo ou Nb.

Fonte - Próprio autor (2018).

Todas as composições apresentaram ótimos valores de fração amorfa (superiores a 85%) em todos os diâmetros. A única exceção ocorreu na amostra de VIT 105 + 0.5% de Mo de 4 mm, que apresentou a menor porcentagem amorfa. Isto pode ser explicado por alguma interferência durante o processo de síntese ou a falta de contraste da amostra que originou a imagem analisada, visto que a fração amorfa volta a subir em diâmetros maiores.

A tendência à formação vítrea da liga VIT 105 é elevada (ZHANG, ZU, *et al.*, 2002) e os elementos adicionados continuaram atuando de modo a beneficiar a amorfização da mesma.

5.5.2 QUANTIFICAÇÃO DE OXIGÊNIO

A tabela 9 indica os valores médios aferidos para contaminação por oxigênio para as amostras de VIT 105 com adições de micro ligantes. Os valores obtidos são baixos, indicando as ligas não tiveram sua TVF prejudicadas pela presença de oxigênio, resultando em uma fração amorfa expressiva.

Tabela 9 - Quantificação de oxigênio das amostras VIT 105 com micro adições.

Composição (% at)	Teor médio de oxigênio (ppm) para cada diâmetro (mm)					
	2	3	4	5	6	7
VIT 105 + 0.02% Fe	108 ± 18	148 ± 40	148 ± 40	132 ± 19	132 ± 19	132 ± 19
VIT 105 + 0.5% Mo	92 ± 14	91 ± 23	91 ± 23	156 ± 39	156 ± 39	—
VIT 105 + 0.02% Nb	161 ± 27	193 ± 52	193 ± 52	114 ± 12	114 ± 12	114 ± 12

Fonte - Próprio autor (2018).

5.5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As figuras de 33 a 39 ilustram os difratogramas obtidos a partir das amostras de 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 10 mm, respectivamente, de composição VIT 105 + 0.02 % Fe.

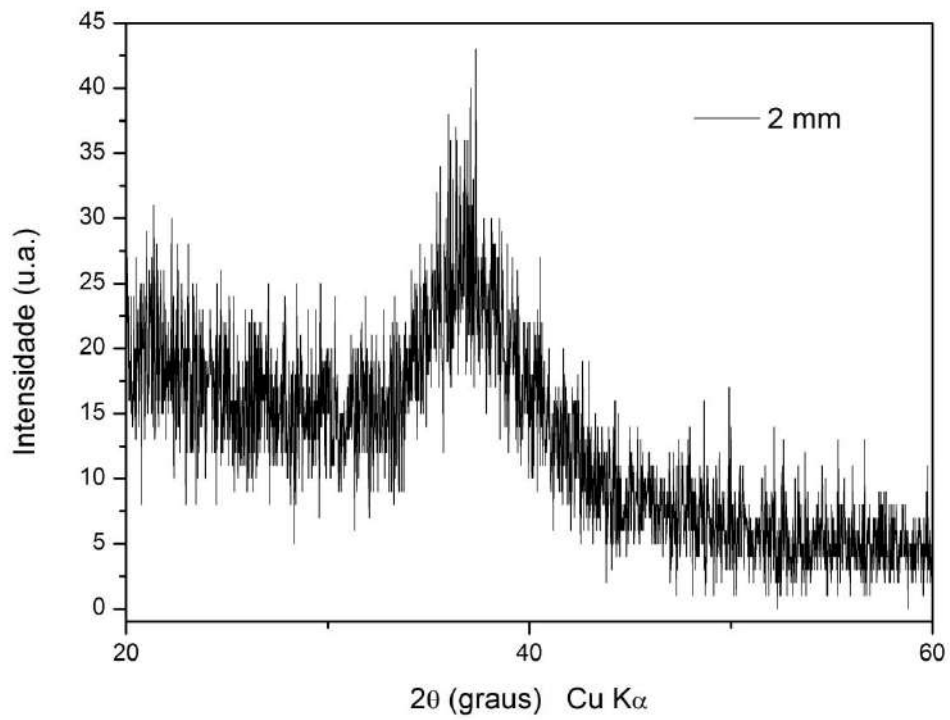


Figura 33 - Difratoograma de raios-x da amostra de 2 mm de composição VIT 105 + 0.02 % Fe.

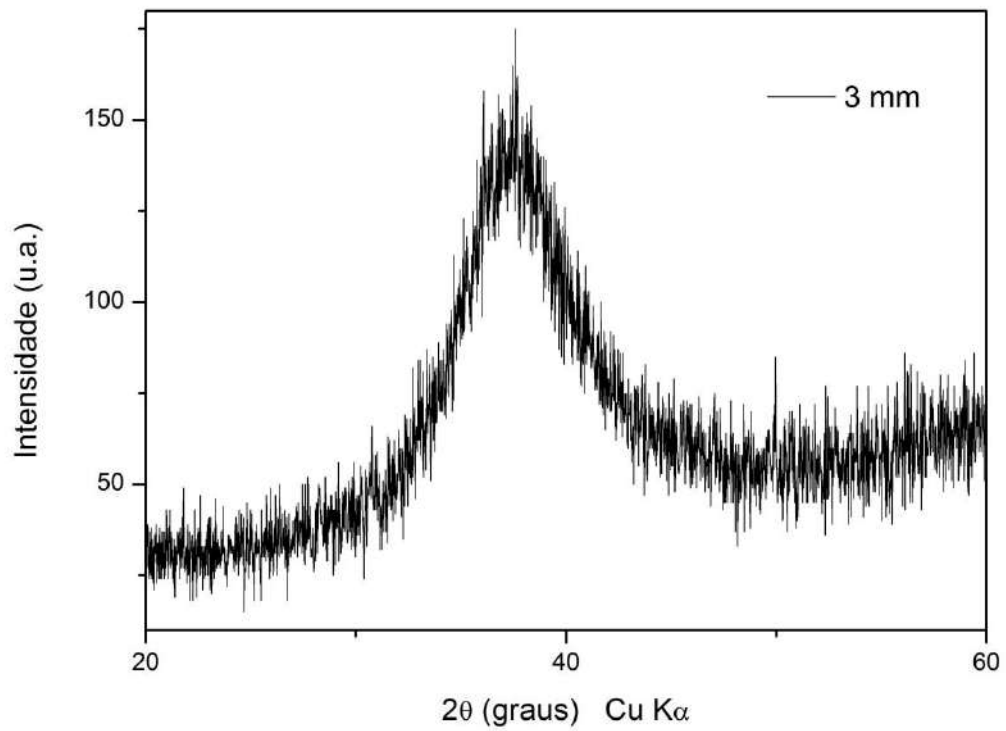


Figura 34 - Difratoograma de raios-x da amostra de 3 mm de composição VIT 105 + 0.02 % Fe.

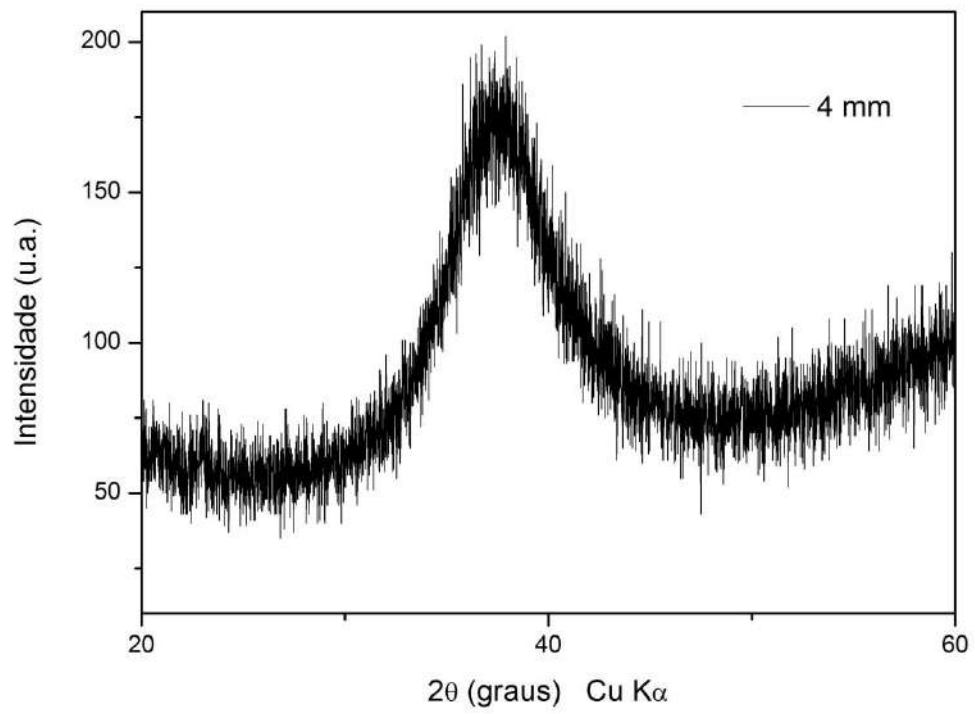


Figura 35 - Difratoograma de raios-x da amostra de 4 mm de composição VIT 105 + 0.02 % Fe.

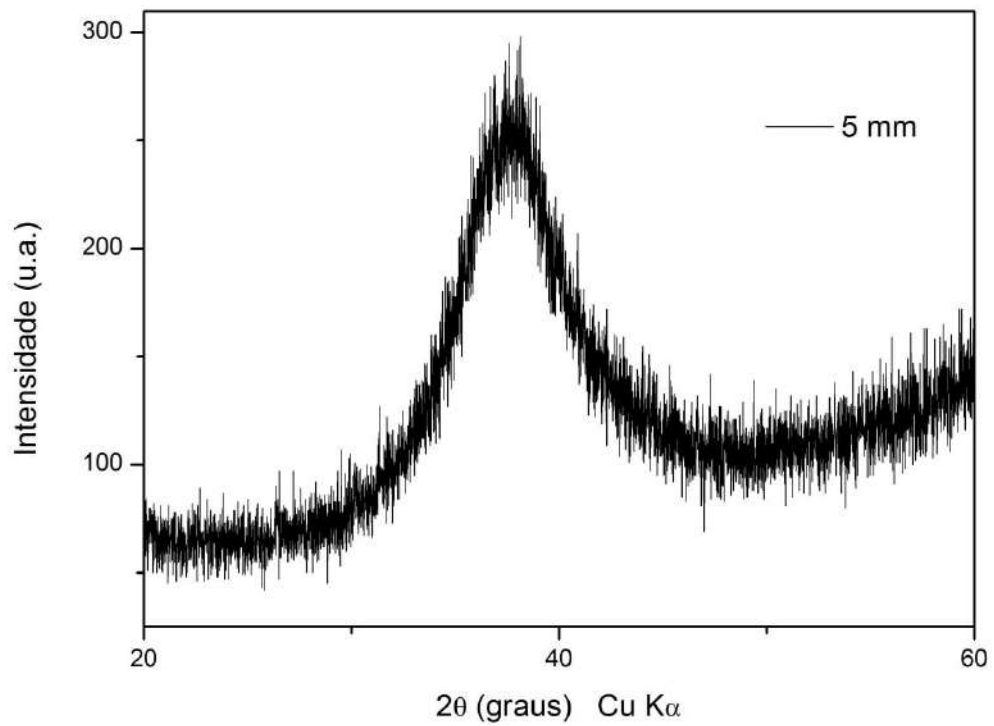


Figura 36 - Difratoograma de raios-x da amostra de 5 mm de composição VIT 105 + 0.02 % Fe.

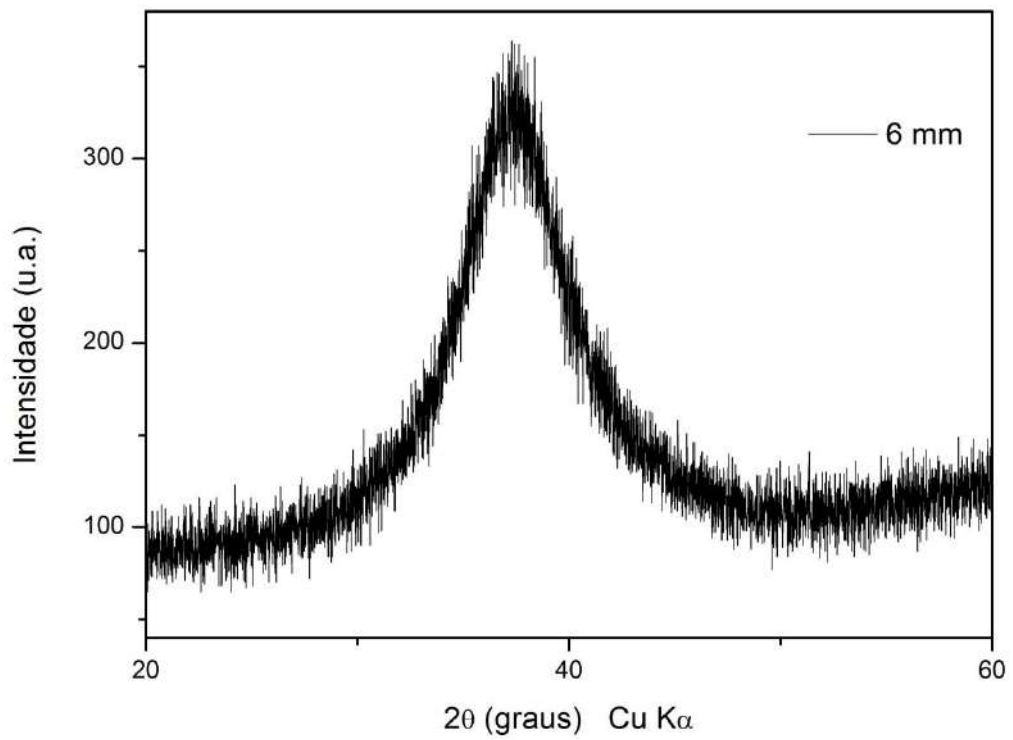


Figura 37 - Difratoograma de raios-x da amostra de 6 mm de composição VIT 105 + 0.02 % Fe.

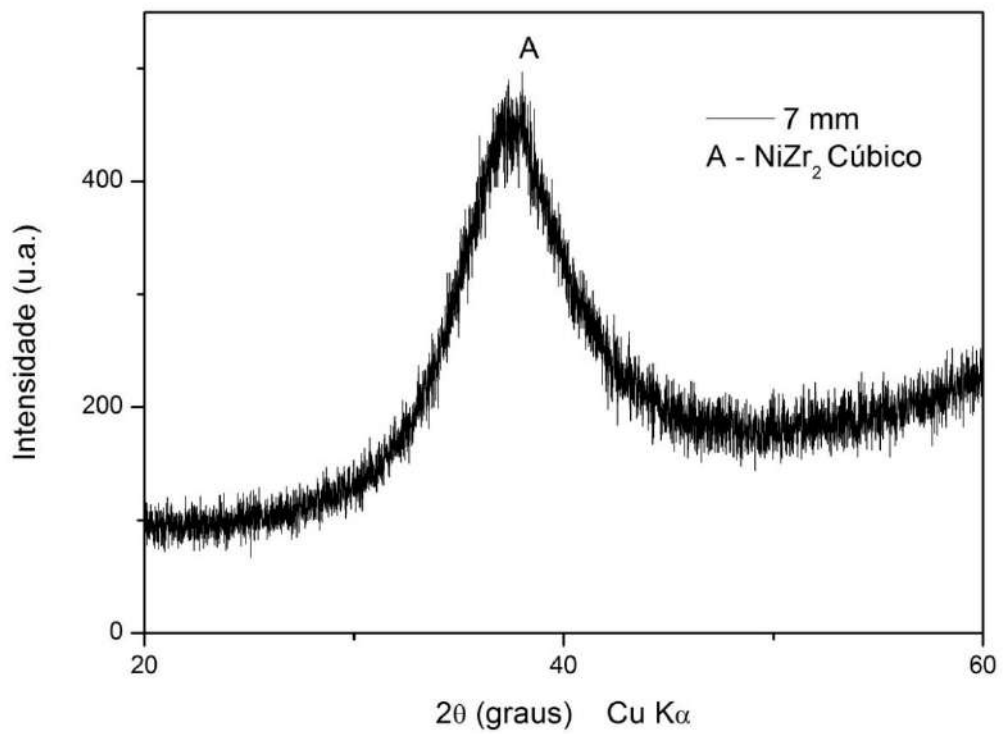


Figura 38 - Difratoograma de raios-x da amostra de 7 mm de composição VIT 105 + 0.02 % Fe.

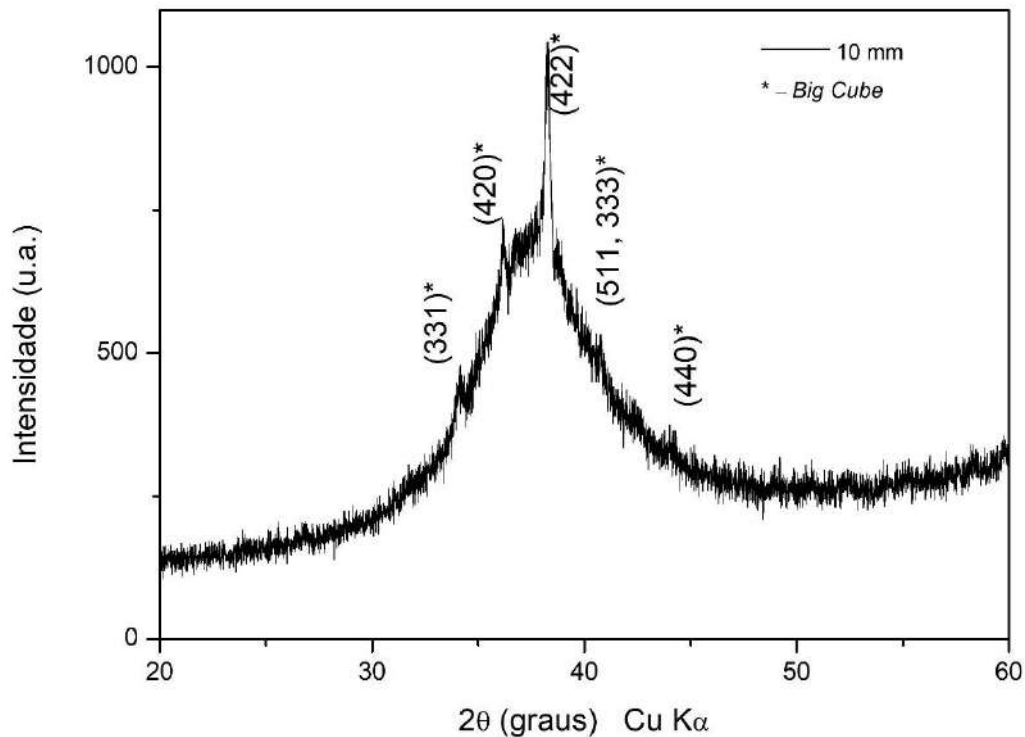


Figura 39 - Difratoograma de raios-x da amostra de 10 mm de composição VIT 105 + 0.02 % Fe.

Como é possível notar, nas figuras de 33 a 37, não foram identificados picos de difração, há apenas presença de um pico de baixa intensidade, de base larga. Este é conhecido como alo amorfo e indicou que as amostras referentes apresentaram conteúdo pelo menos 95% amorfo, uma vez que a técnica empregada é insensível para valores de cristalinidade inferiores a 5%.

O difratograma de raios X representado na figura 38 apresentou um único pico. O mesmo pode representar a estrutura de NiZr_2 cúbico. Há registros na literatura da formação de NiZr_2 metaestável, com microestrutura cúbica de face centrada induzida por oxigênio, em BMGs a base de Zr (MURTY, PING, *et al.*, 2000).

Contudo ao se analisar a figura 39, por meio do método de indexagem de padrões de cristais cúbicos apresentado por Cullity e Stock (2014), obtêm-se os planos indicados. Os mesmos correspondem à fase reportada na literatura como *big cube*. Esta apresenta estrutura cúbica de face centrada, do tipo Ti_2Ni e pode ser estabilizada pelo oxigênio (DE OLIVEIRA, BOTTA, *et al.*, 2002).

Deste modo, o pico da figura 38 poderia indicar a presença de fase *big cube*. Como não há outros picos, a análise desta amostra se torna inconclusiva, fazendo-se necessário o uso de técnicas complementares a fim de comprovar uma destas possibilidades.

Ao se analisar a tabela 9 os valores de quantificação de fração amorfa para esta composição se mostram elevados. Isto condiz com o observado nos difratogramas, que apresentaram poucos picos de *Bragg*.

5.5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A figura 40 ilustra as imagens da amostra de 10 mm de composição VIT 105 + 0.02 % Fe obtidas no MEV, utilizando os sinais *BSE* e *SE*.

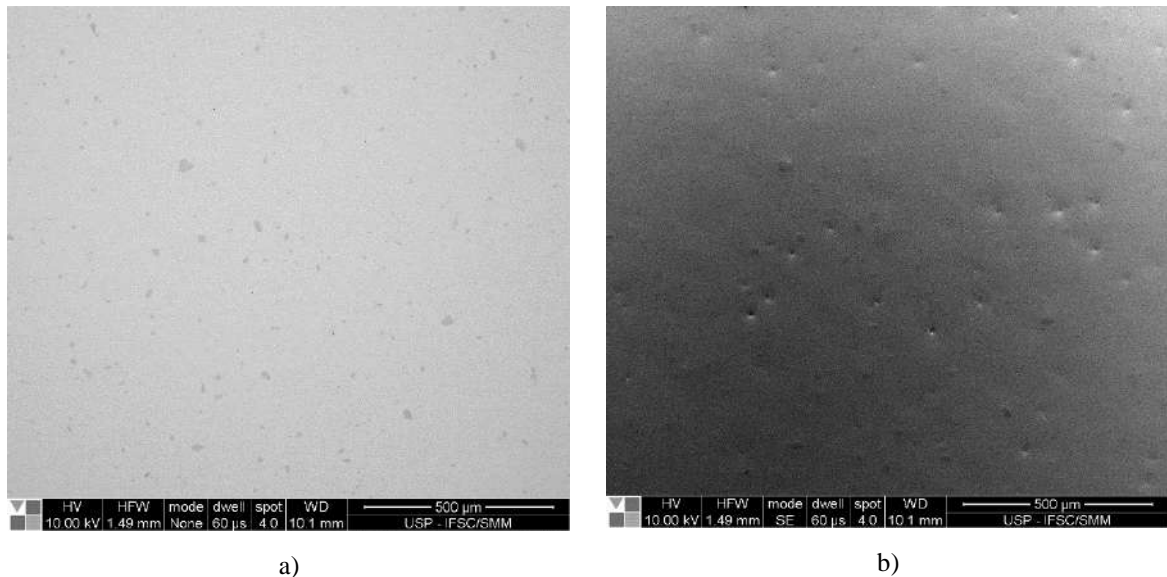


Figura 40 - Imagens de MEV da amostra de 10 mm de composição VIT 105 + 0.02 % Fe com uso dos sinais a) *BSE* e b) *SE*.

Na figura 40-a é possível notar a matriz amorfa em cor mais clara, contrastando com as fases cristalinas presentes e distribuídas em tonalidade mais escura. Estas fases foram identificadas na análise de DRX como sendo do tipo *big cube* (figura 39). A figura 40-b ilustra a diferença de relevo entre a fase dispersa e a matriz, indicando que há certa diferença de dureza entre as mesmas. Além disso, é possível notar pontos escuros correspondentes à remoção de material, que podem ser atribuídos a defeitos introduzidos durante a preparação metalográfica.

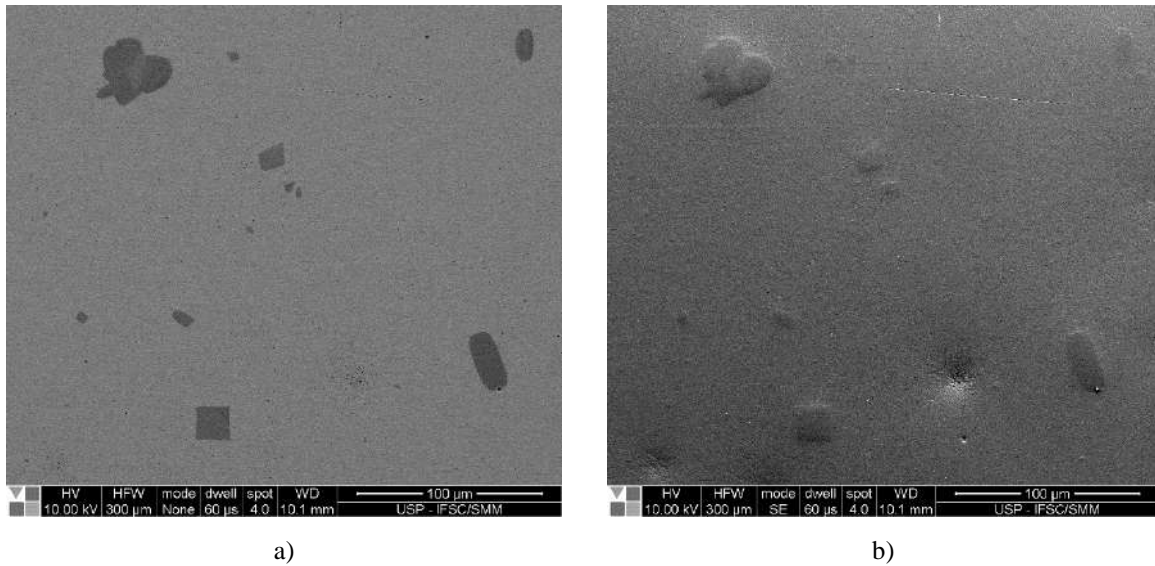


Figura 41 - Imagens de uma área de interesse a partir das imagens da figura 40 com uso dos sinais a) BSE e b) SE.

Observando a figura 41, é possível notar uma região da figura 40 com maior aproximação. Na imagem de BSE (figura 41-a) nota-se que as fases cristalinas se mostram com padrões aproximadamente geométricos, com destaque para uma figura retangular. Isto pode ocorrer em cristais do tipo cúbico cujo crescimento é facetado. Uma vez que a fase *big cube* apresenta este tipo de microestrutura, a análise de MEV corrobora o resultado de DRX. Na imagem de SE (figura 41-b) nota-se, mais uma, vez uma diferença topográfica entre as fases oriunda de suas durezas distintas. Além disto, pode-se perceber um ponto de remoção de material, um defeito introduzido por preparação.

5.6 LIGAS COM ADIÇÃO DE Y

A seguir são apresentados os resultados das análises das amostras de composição $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}Y_{0.5}Fe_{0.02}$, $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$ e $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$.

5.6.1 ANÁLISE POR MO

As imagens obtidas por MO das amostras de composição $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99.48}\text{Y}_{0.5}\text{Fe}_{0.02}$, $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99}\text{Y}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}$ e $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99.48}\text{Y}_{0.5}\text{Nb}_{0.02}$ obtidas por microscopia ótica podem ser vistas nas figuras 42, 43 e 44 respectivamente.

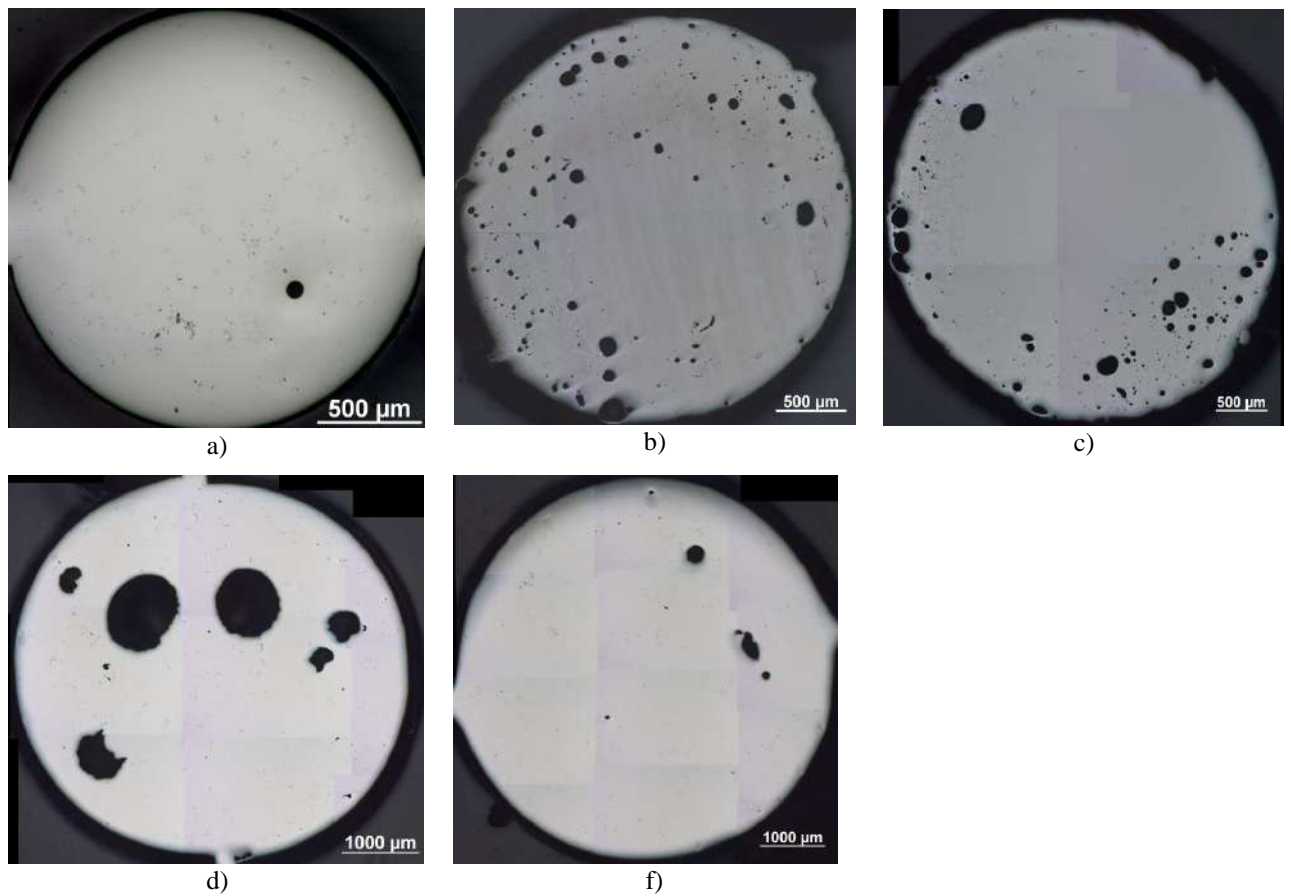


Figura 42 - Imagens obtidas por MO das amostras de a) 2, b) 3, c) 4, d) 5, e) 6 mm, de composição $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99.48}\text{Y}_{0.5}\text{Fe}_{0.02}$.

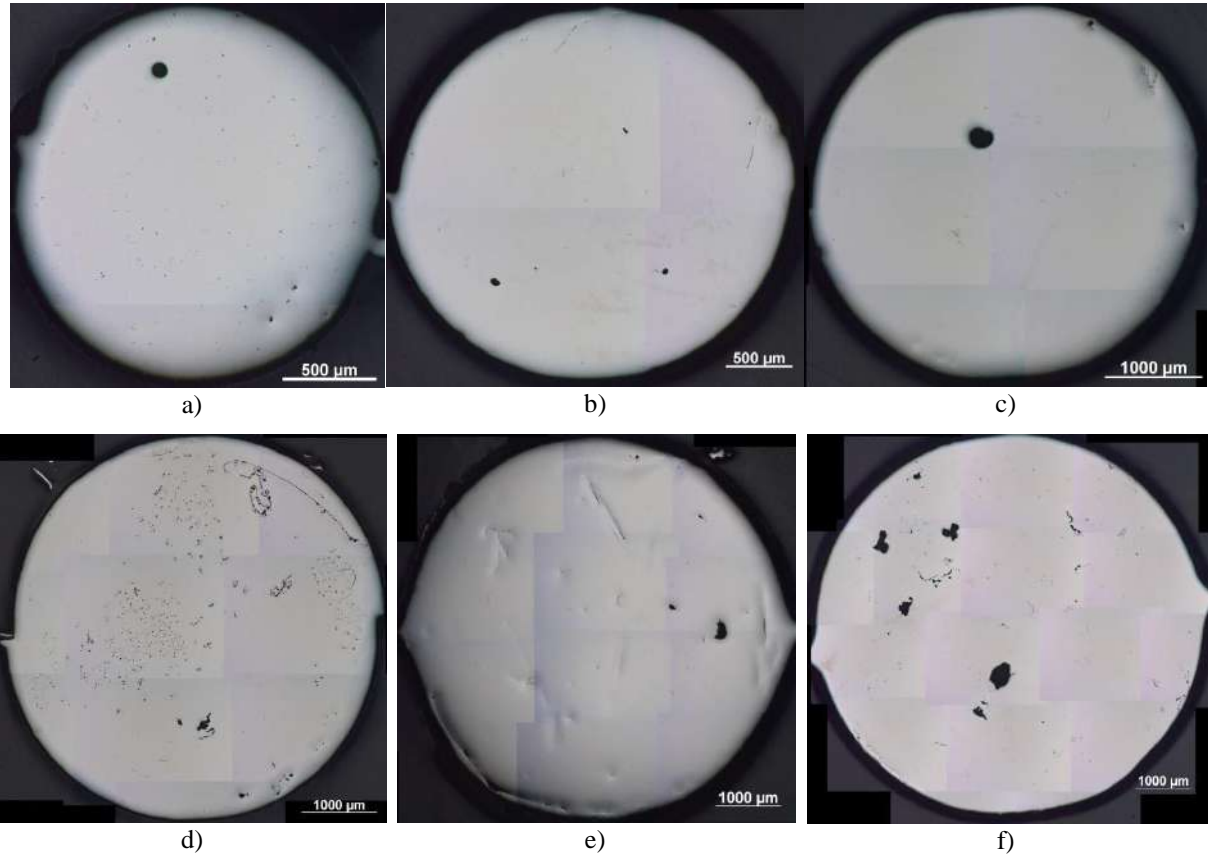
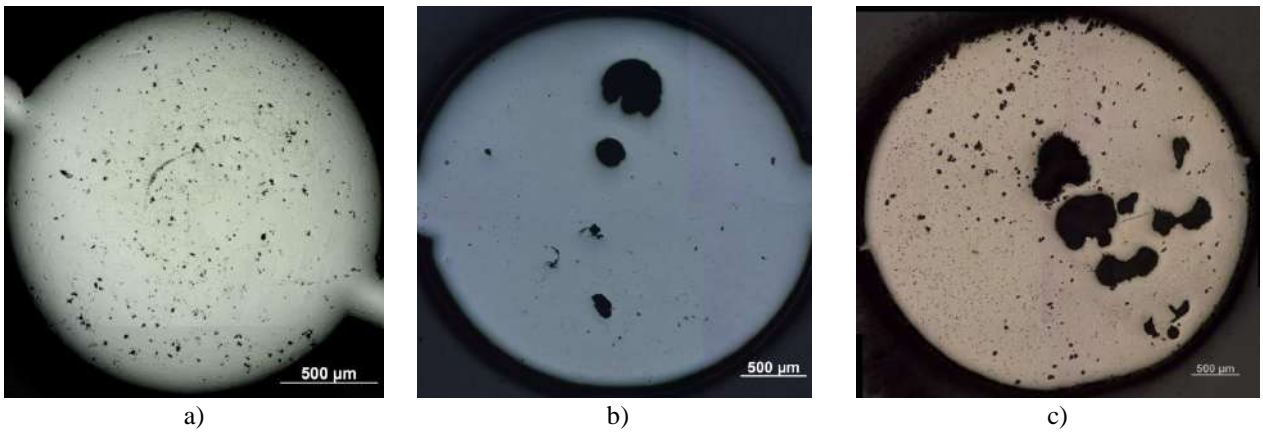


Figura 43 - Imagens obtidas por MO das amostras de a) 2, b) 3, c) 4, d) 5, e) 6, e f) 7 mm, de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$.



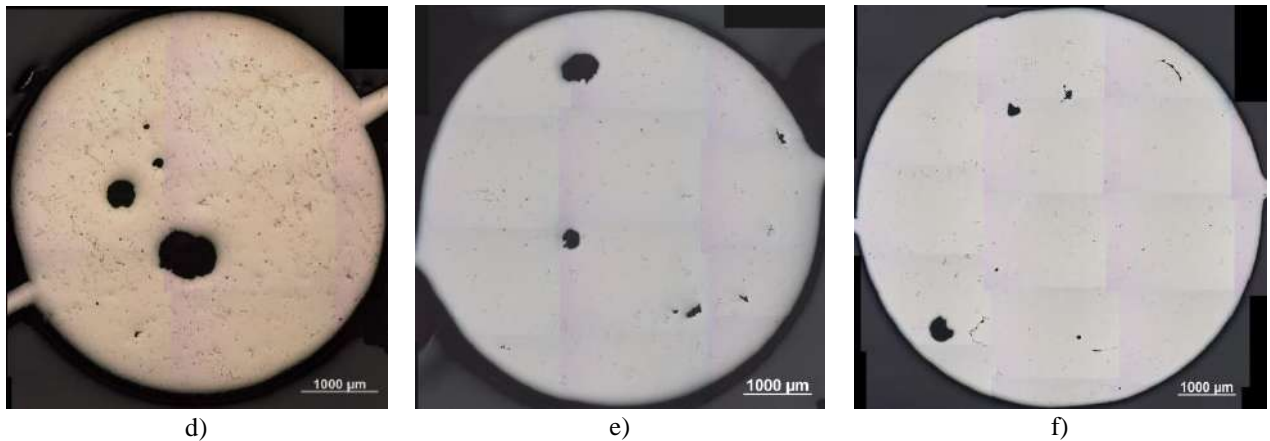


Figura 44 - Imagens obtidas por MO das amostras de a) 2, b) 3, c) 4, d) 5, e) 6, e f) 7 mm, de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$.

A amostra de 7 mm para composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$ não foi obtida devido à falta de preenchimento do molde durante o processo de síntese.

É possível notar que a maioria das amostras apresenta uma superfície clara. Isto pode indicar uma fração amorfa elevada, pois os metais vítreos são menos afetados por ataques químicos devido a sua elevada resistência a corrosão. Além disso, observa-se a presença de poros em grande parte das amostras. Isto é indesejável, uma vez que os mesmos podem atuar como sítios de nucleação heterogênea induzindo a formação de fases cristalinas, ou mesmo conter oxigênio, que poderia afetar a TFV.

Os valores aferidos para quantidade amorfa (em %) correspondentes às imagens podem ser vistos na tabela 10, com suas respectivas incertezas para um nível de confiança de 90% indicadas. Os mesmos foram reunidos no gráfico da figura 45.

Tabela 10 - Resultados da porcentagem amorfa aferida para as amostras de ligas com adição de Y.

Composições	Porcentagem amorfa (%) por diâmetro (mm)					
	2	3	4	5	6	7
$(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$	96,60 ± 0,69	93,37 ± 0,23	88,43 ± 1,73	95,19 ± 0,29	96,41 ± 0,21	-
$(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$	97,63 ± 0,18	97,13 ± 0,18	97,24 ± 0,20	94,24 ± 0,51	97,08 ± 0,28	95,21 ± 0,16
$(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$	92,84 ± 0,63	95,98 ± 1,02	83,47 ± 3,22	93,13 ± 1,25	96,67 ± 0,21	94,45 ± 0,15

Fonte - Próprio autor (2018).

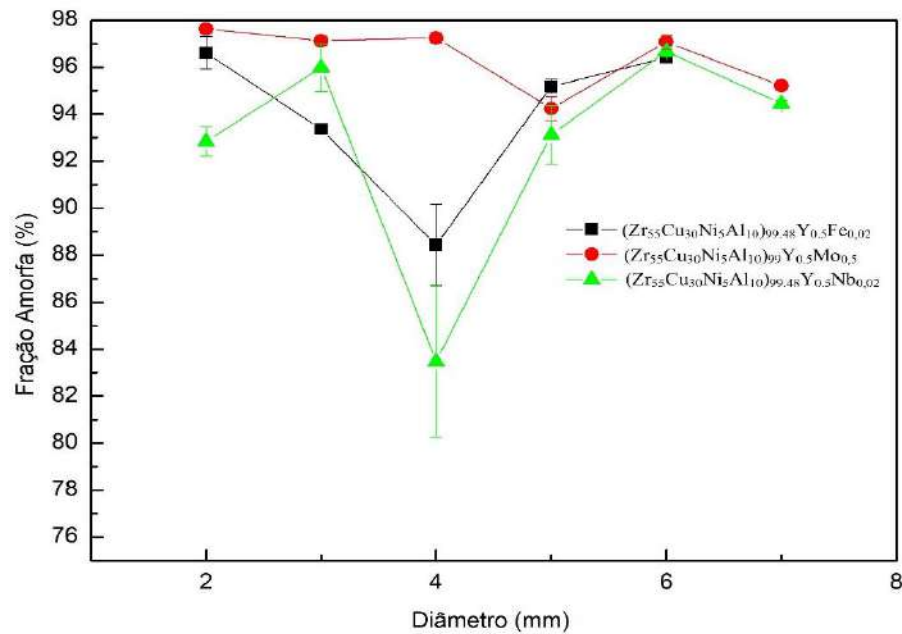


Figura 45 - Gráfico de fração amorfa por diâmetro para as amostras de ligas com adição de Y.

Fonte - Próprio autor (2018).

Como pode ser observado, de maneira geral, as amostras apresentaram medidas de fração amorfa superiores a 90%, indicando que as mesmas apresentam uma boa TFV. Exceções são observadas para amostras de 4 mm nas composições $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$ e $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$. Nestes casos, o valor aferido se afastou consideravelmente dos demais, podendo indicar uma falha de processo na produção de ligas deste diâmetro que reduziu a taxa de resfriamento ou que provocou a cristalização do metal, uma vez que os diâmetros superiores apresentam maior teor amorfo.

5.6.2 QUANTIFICAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE OXIGÊNIO

Os valores médios de contaminação por oxigênio para as amostras com adição de Y estão reunidos na tabela 11, com seus respectivos valores de incerteza para um nível de confiança de 90%. O gráfico relacionando estes com o diâmetro correspondente de cada amostra está ilustrado na figura 46.

Tabela 11 – Teor médio de contaminação de oxigênio para as amostras de ligas com adição de Y.

Composição	Teor médio de oxigênio (ppm) para cada diâmetro (mm)						
	2	3	4	5	6	7	10
$(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$	801	868	868	837	837	-	801
	± 24	± 28	± 28	± 61	± 61		± 24
$(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$	835	886	886	986	986	986	835
	± 44	± 43	± 43	± 65	± 65	± 65	± 44
$(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$	941	962	962	970	970	970	941
	± 33	± 92	± 92	± 121	± 121	± 121	± 33

Fonte – Próprio autor (2018).

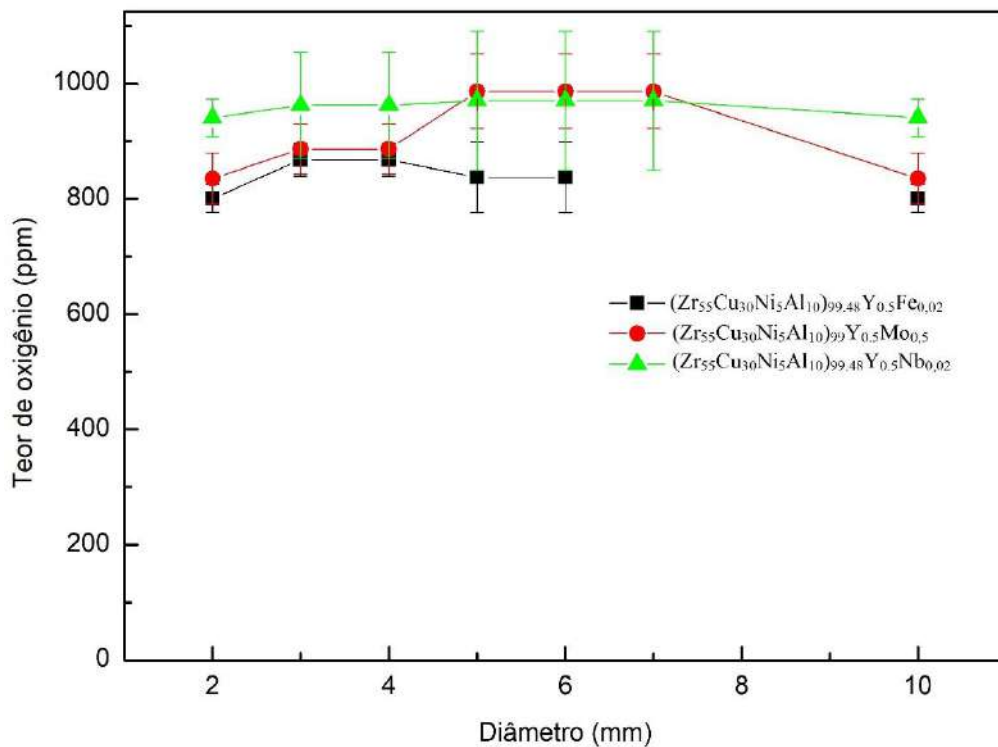


Figura 46 - Gráfico de teor de oxigênio médio por diâmetro para as amostras com adição de Y.

Fonte – Próprio autor (2018).

É possível observar que de maneira geral as amostras apresentam teor elevado de oxigênio (superior a 800 ppm em todos os casos). Além disto, o mesmo varia pouco com o aumento do diâmetro. Apesar da contaminação por oxigênio relativamente alta, as frações amorfas foram aferidas acima de 80% (tabela 11), indicando que as adições de Y e de

microligantes contribuíram positivamente para a diminuição das taxas de resfriamento críticas das ligas em questão.

5.6.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As figuras de 47 a 52 ilustram os difratogramas obtidos a partir das amostras de 2, 3, 4, 5, 6 e 10 mm, respectivamente, de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$.

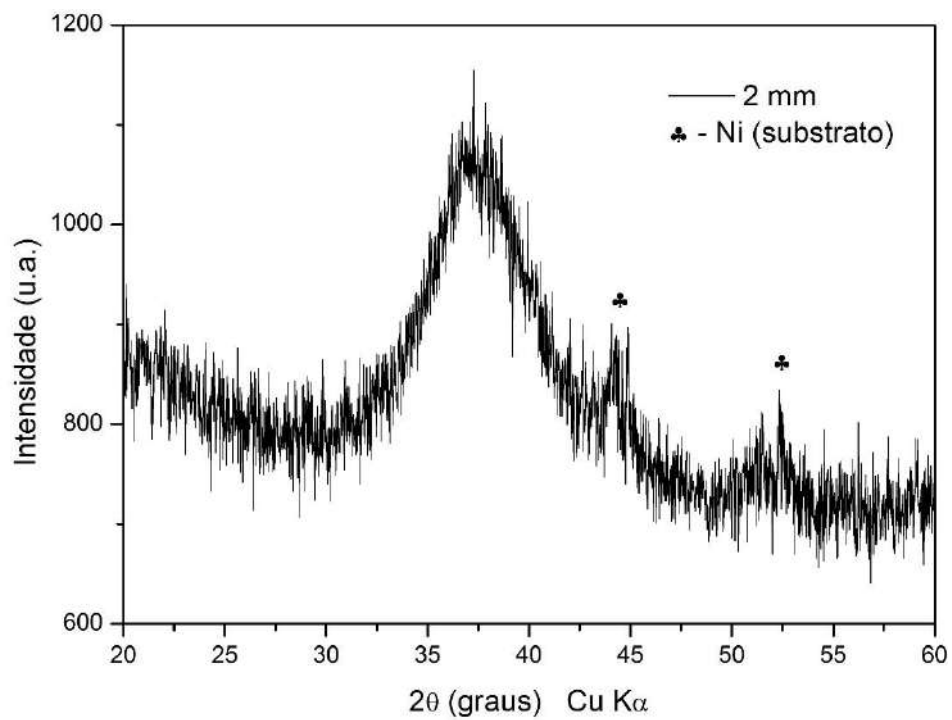


Figura 47 - Difratograma de raios-x da amostra de 2 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$.

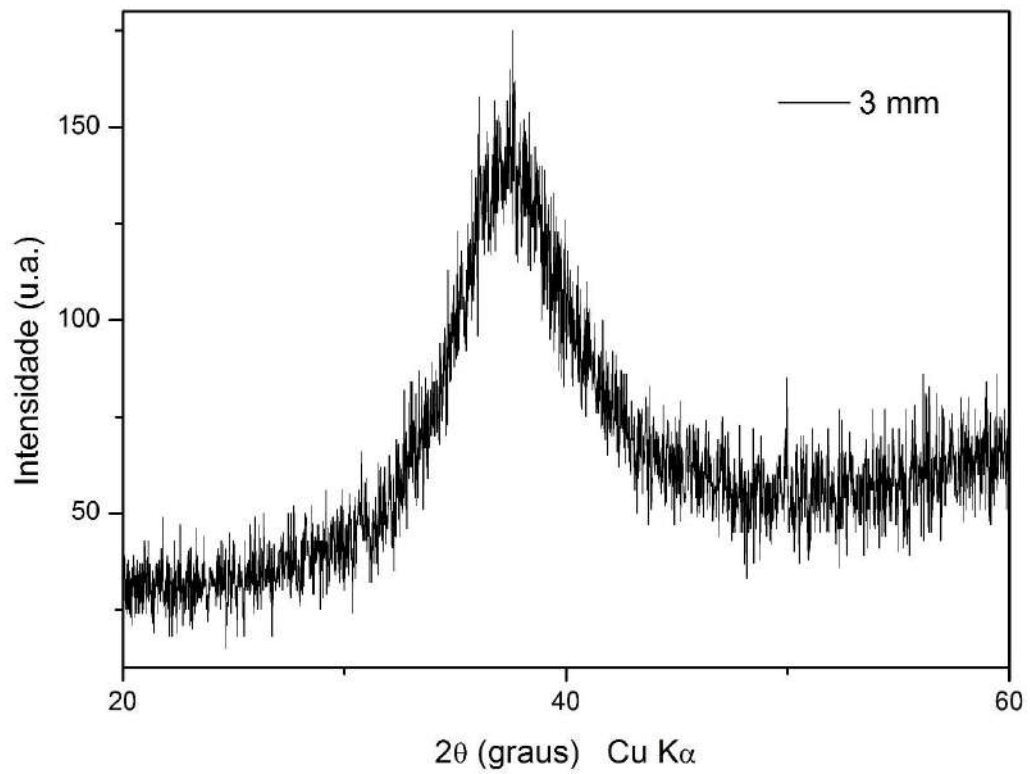


Figura 48 - Difratoograma de raios-x da amostra de 3 mm de composição $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99.48}\text{Y}_{0.5}\text{Fe}_{0.02}$.

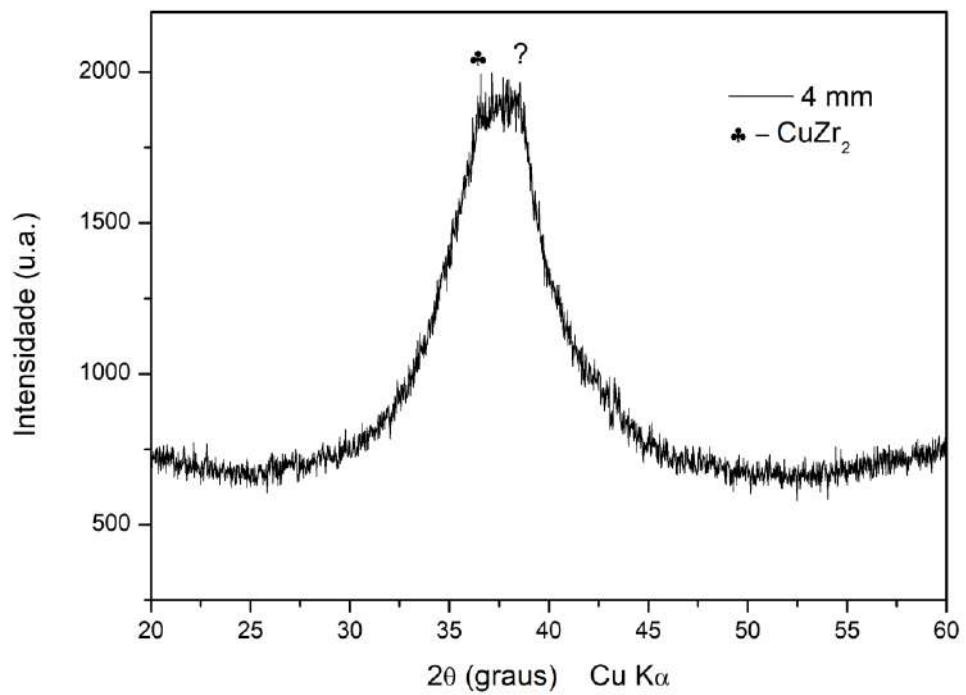


Figura 49 - Difratoograma de raios-x da amostra de 4 mm de composição $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99.48}\text{Y}_{0.5}\text{Fe}_{0.02}$.

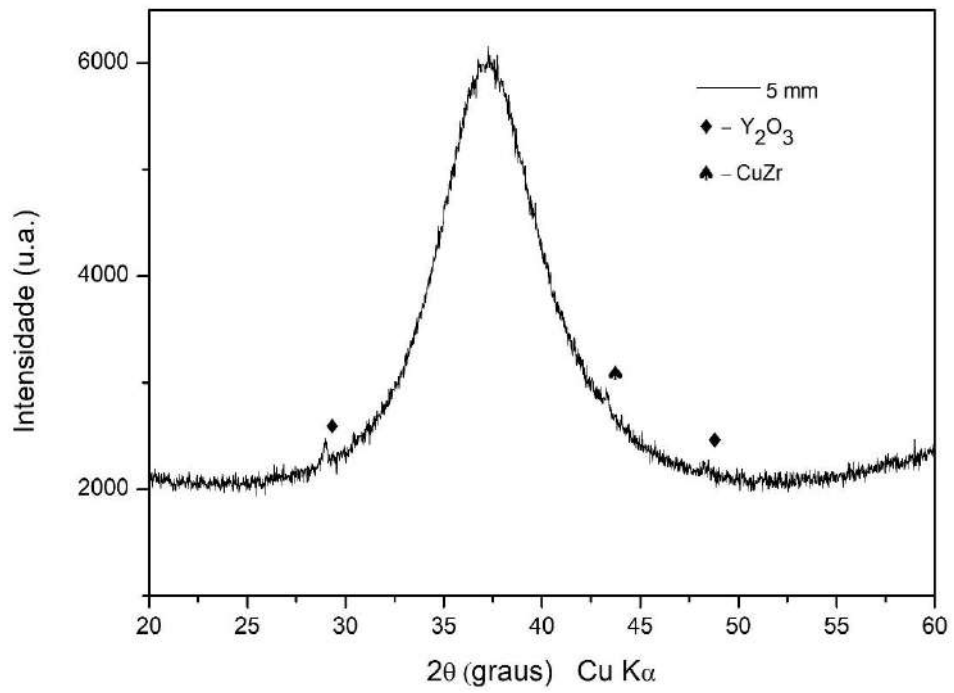


Figura 50 - Difratoograma de raios-x da amostra de 5 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$.

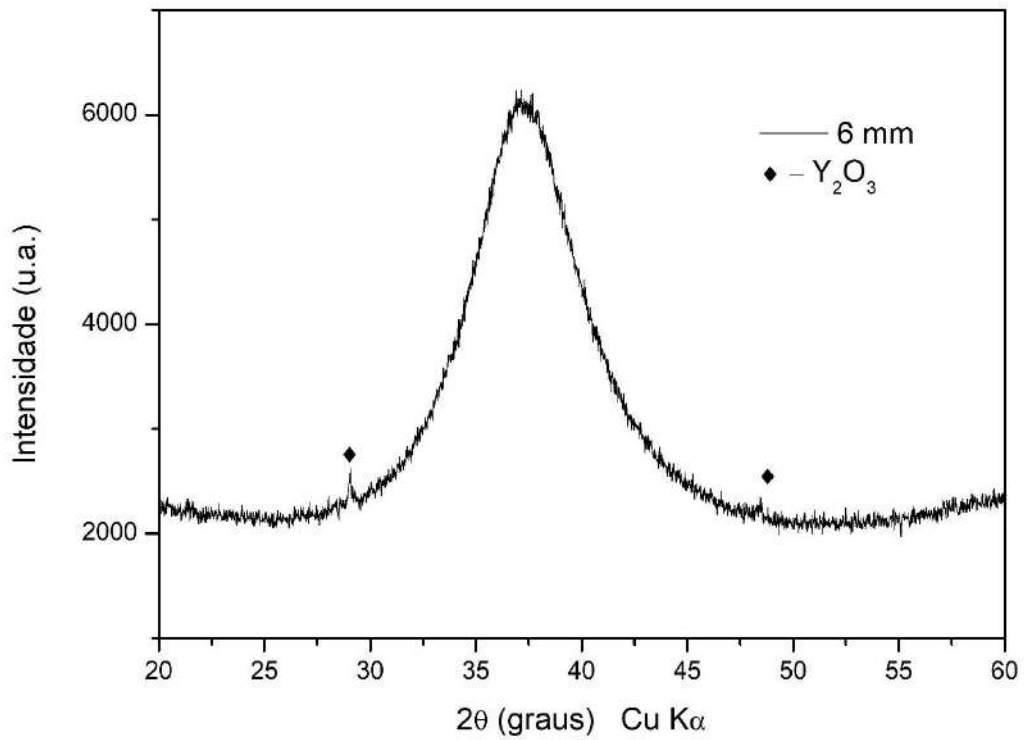


Figura 51- Difratoograma de raios-x da amostra de 6 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$.

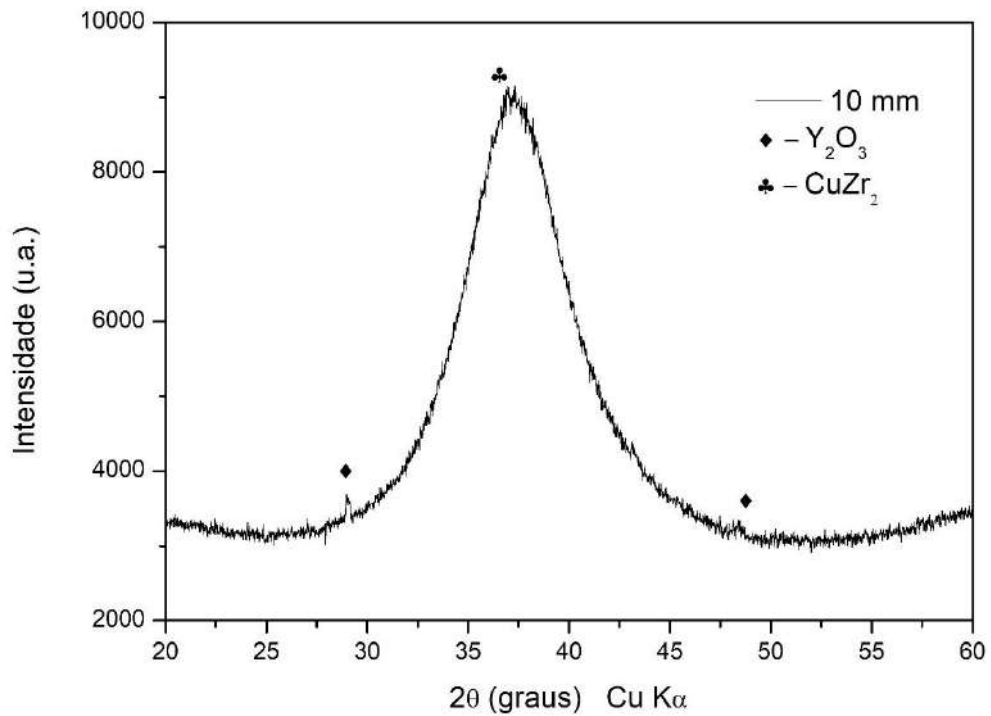


Figura 52 - Difratoograma de raios-x da amostra de 10 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$.

Os picos correspondentes a Ni metálico na figura 47 surgiram em decorrência da utilização de um substrato de níquel para a fixação da amostra no porta amostras. Devido ao diâmetro reduzido da mesma, o substrato foi atingido pelo feixe de raio-x. Desconsiderando estes picos, observa-se apenas um alo amorfo, indicando uma amostra vítrea.

O mesmo pode ser inferido da figura 48 (amostra de 3 mm) que representa um difratograma que não apresentou picos.

Ao se analisar a figura 49, nota-se dois picos. O primeiro foi identificado como oriundo da fase $CuZr_2$ tetragonal, já o segundo não apresentou uma identificação conclusiva.

As figuras de 50 a 52 indicam a presença de Y_2O_3 cúbico. Além disto, para as amostras de 5 mm e 10 mm, foram observadas as fases $CuZr$ do tipo monoclinico (conhecido como B19') (WU, CHAN, *et al.*, 2014) e $CuZr_2$ respectivamente.

As figuras de 53 a 58 ilustram os difratogramas obtidos a partir das amostras de 3, 4, 5, 6, 7 e 10 mm, respectivamente, de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$.

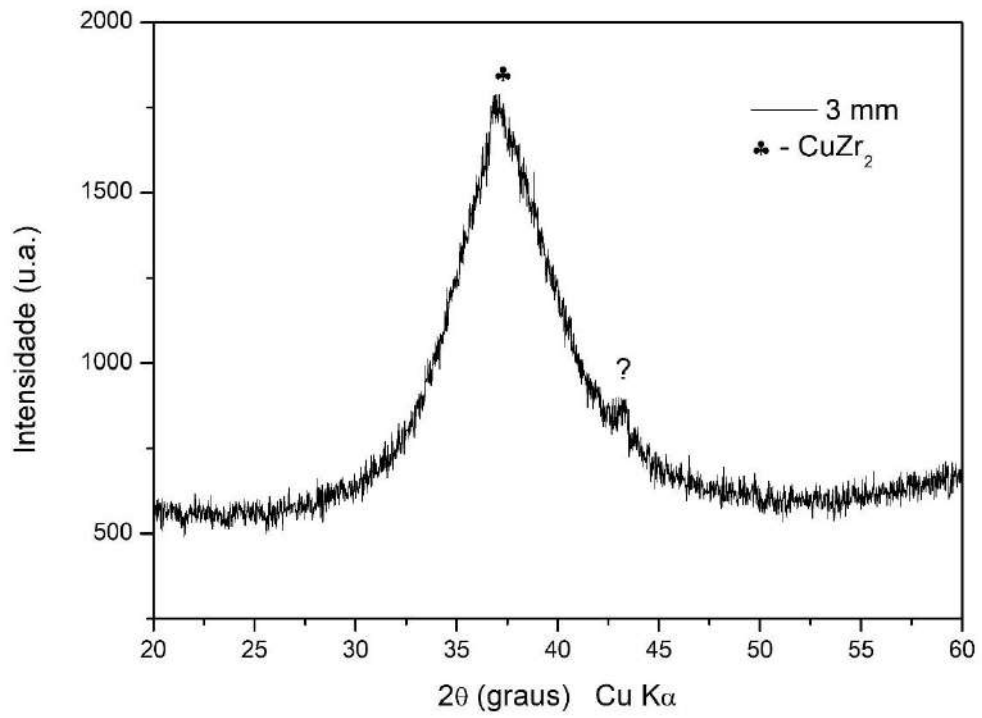


Figura 53 - Difratoograma de raios-x da amostra de 3 mm de composição $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99}\text{Y}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}$.

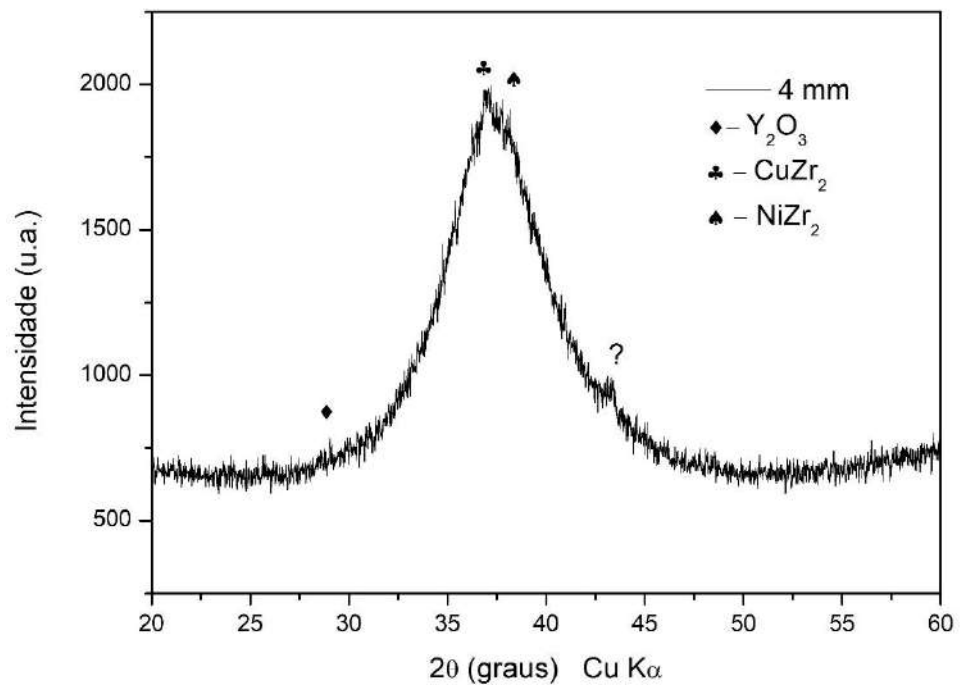


Figura 54 - Difratoograma de raios-x da amostra de 4 mm de composição $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99}\text{Y}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}$.

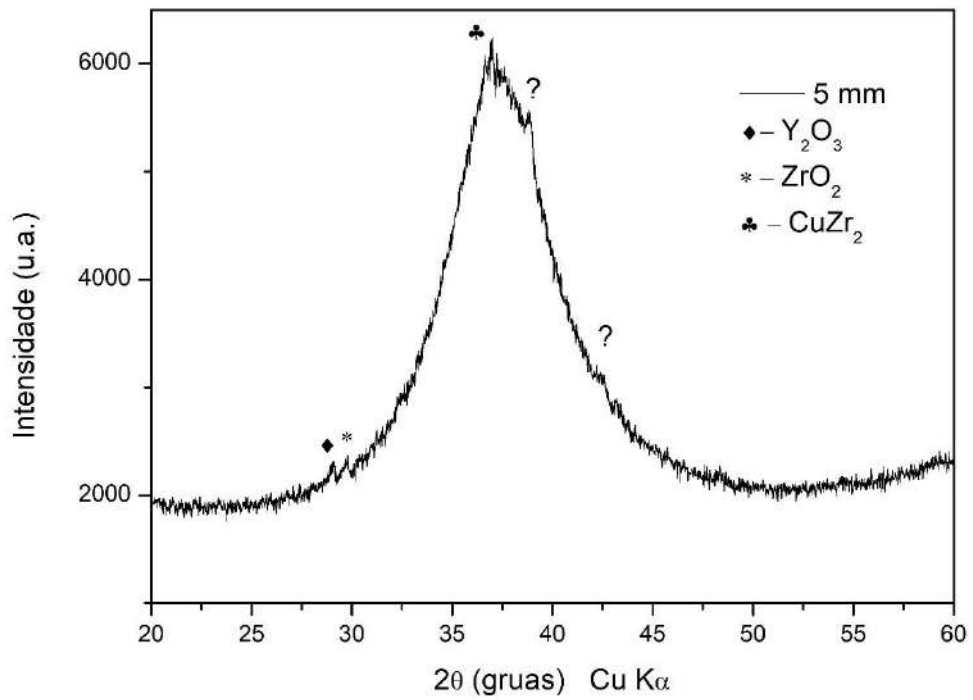


Figura 55 - Difratoograma de raios-x da amostra de 5 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_{15}Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$.

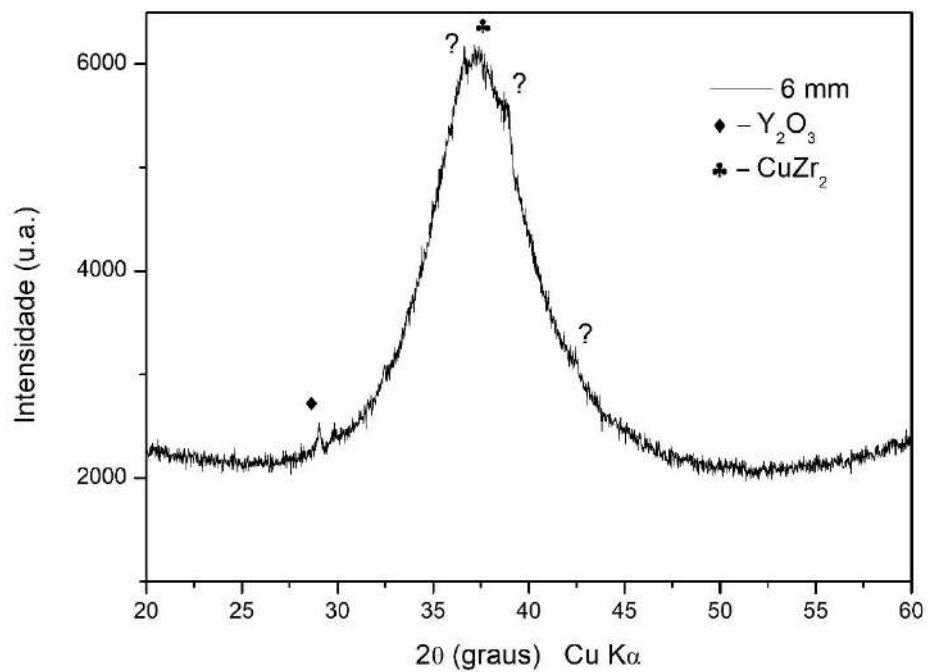


Figura 56 - Difratoograma de raios-x da amostra de 6 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_{15}Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$.

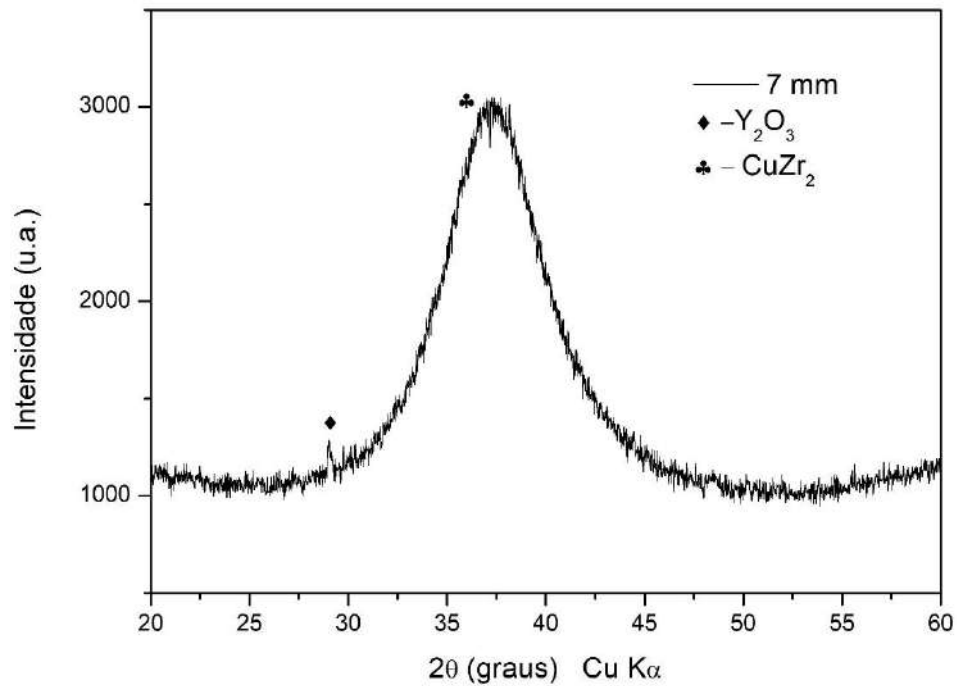


Figura 57 - Difratoograma de raios-x da amostra de 7 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$.

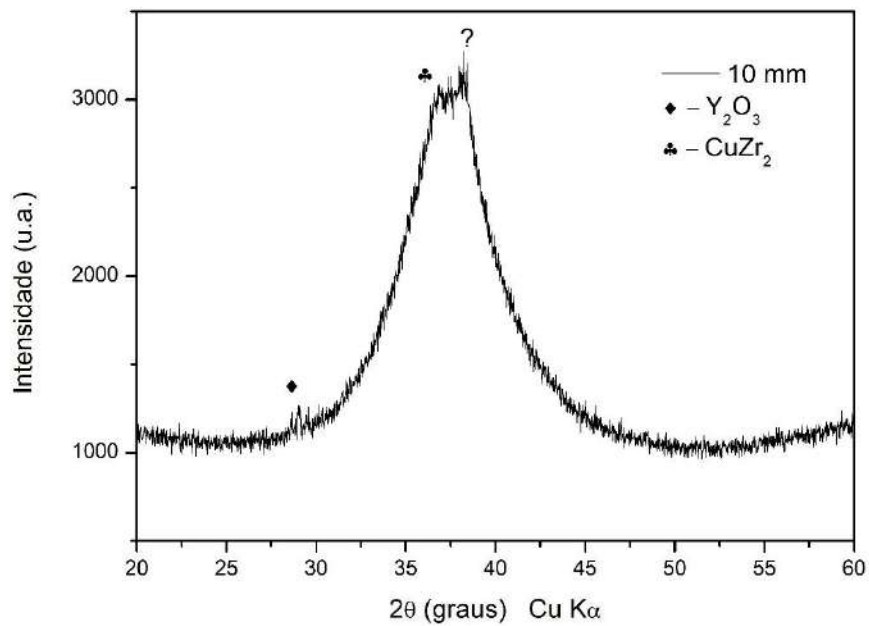


Figura 58 - Difratoograma de raios-x da amostra de 10 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$.

Em todos os casos ocorreu formação da fase $CuZr_2$ tetragonal. A mesma é uma fase de equilíbrio que pode se formar mesmo com baixos teores de oxigênio (GEBERT, ECKERT e SCHULTZ, 1998). Além disto, para todas as amostras também ocorreu formação de outra fase

que não foi identificada pelo método apresentado. Os picos correspondentes à mesma estão indicados com um ponto de interrogação.

A partir do diâmetro de 4 mm, as amostras também apresentaram a formação de Y_2O_3 . Isto indica que a adição de Y foi eficiente e que o mesmo reagiu com o oxigênio presente, aumentando a TFV das ligas. Ao se observar a figura 55, nota-se que para a amostra de 5 mm, também ocorreu a formação de ZrO_2 .

Apenas para a amostra de 4 mm foi identificada a presença da fase $NiZr_2$.

Observando a tabela 11, nota-se que para esta composição os valores aferidos de porcentagem amorfa foram extremamente elevados, em alguns casos mais elevados que a sensibilidade da técnica de DRX. Uma possível explicação para esta discrepância de resultados seria a ineficiência do ataque químico em revelar as fases presentes, uma vez que esta composição se mostrou mais resistente que as demais para a mesma solução ácida. Foram realizadas diversas tentativas a fim de se encontrar uma solução alternativa para o ataque, porém elas foram mal sucedidas. Uma segunda explicação seria de que as fases identificadas na análise de DRX se formaram em dimensões menores que a resolução da técnica de MO e deste modo não puderam ser quantificadas pela metodologia empregada.

As figuras de 59 a 65 correspondem aos difratogramas obtidos a partir das amostras de 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 10 mm, respectivamente, de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99,48}Y_{0,5}Nb_{0,02}$.

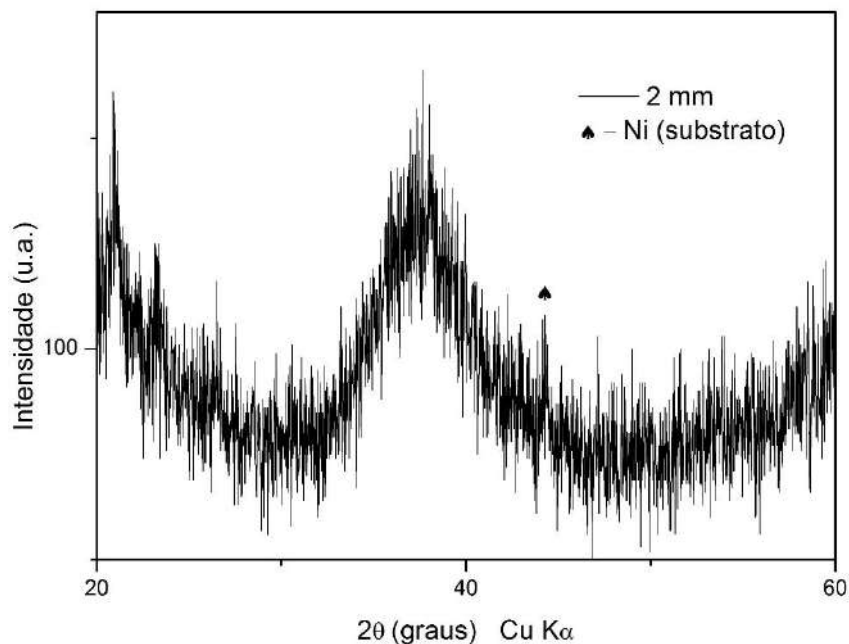


Figura 59 - Difratograma de raios-x da amostra de 2 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99,48}Y_{0,5}Nb_{0,02}$.

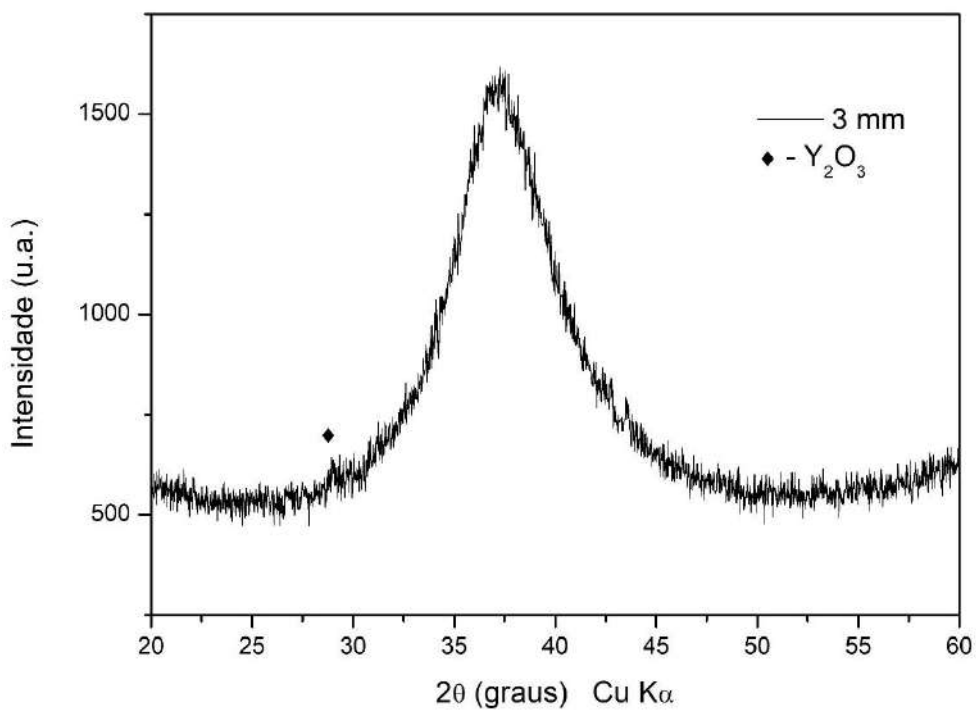


Figura 60 - Difratoograma de raios-x da amostra de 3 mm de composição (Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀)_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}.

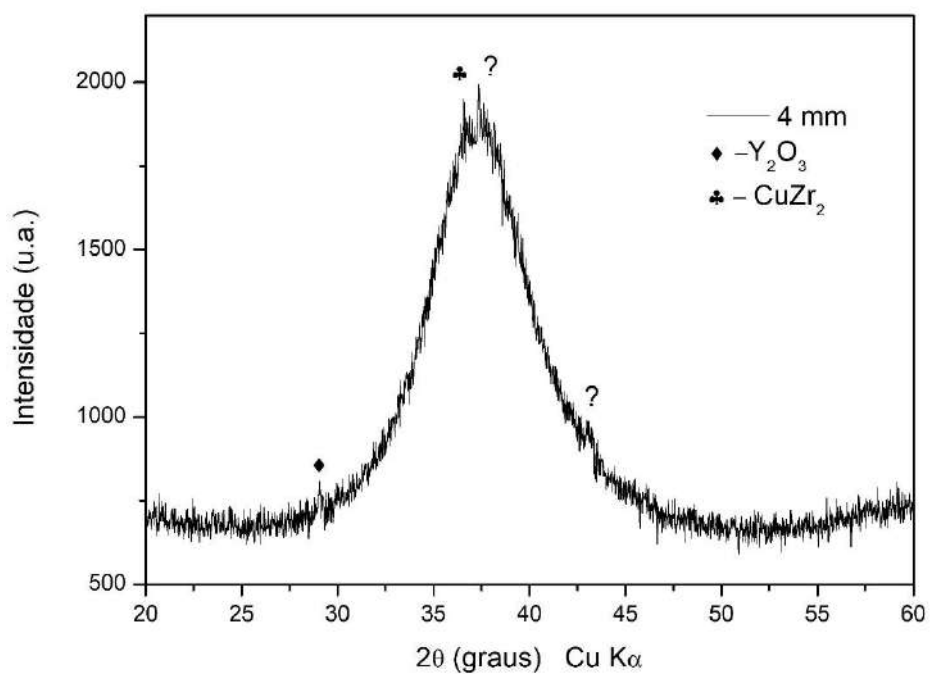


Figura 61 - Difratoograma de raios-x da amostra de 4 mm de composição (Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀)_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}.

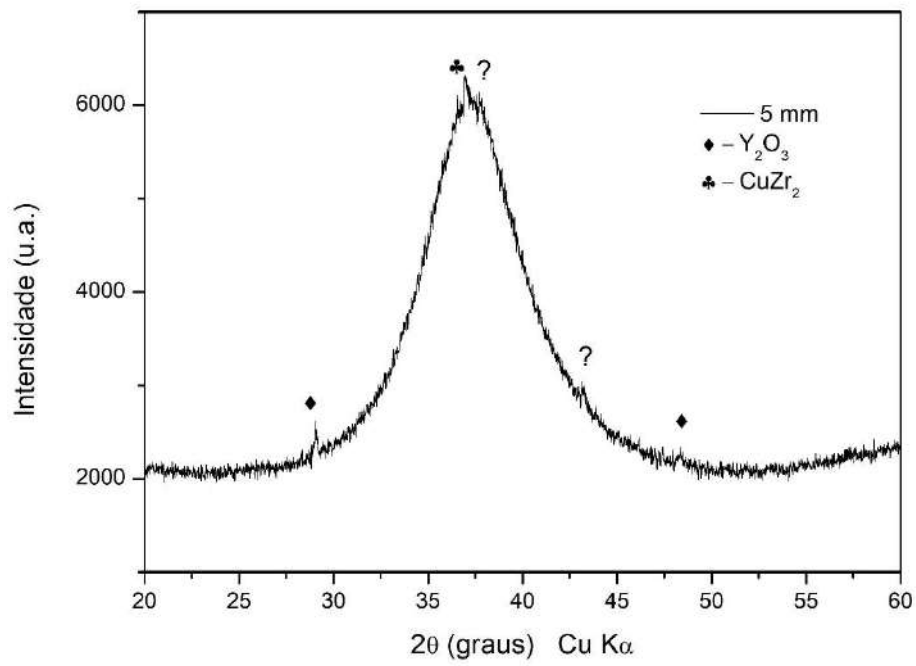


Figura 62 - Difratoograma de raios-x da amostra de 5 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_{15}Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$.

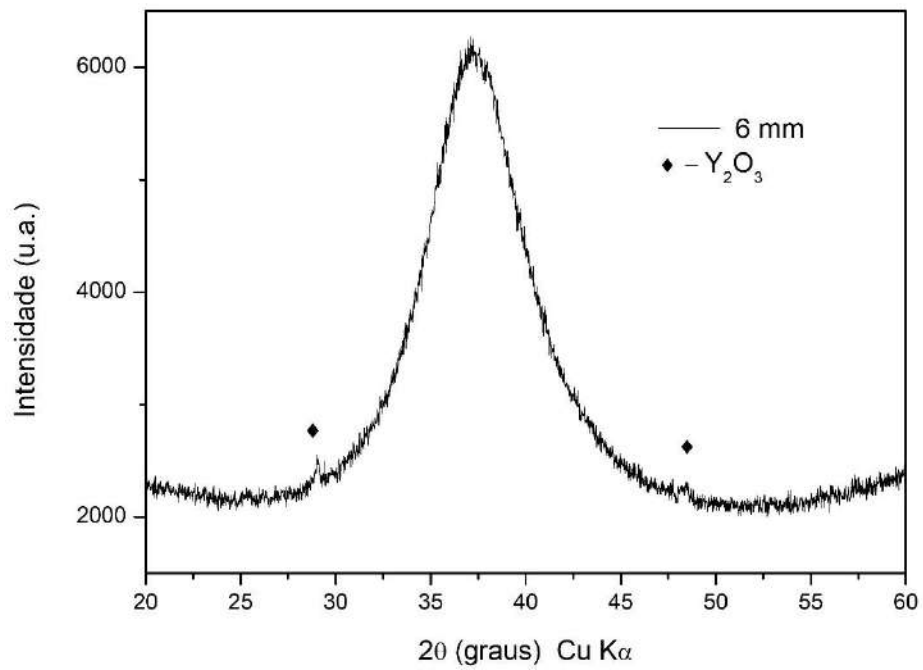


Figura 63 - Difratoograma de raios-x da amostra de 6 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_{15}Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$.

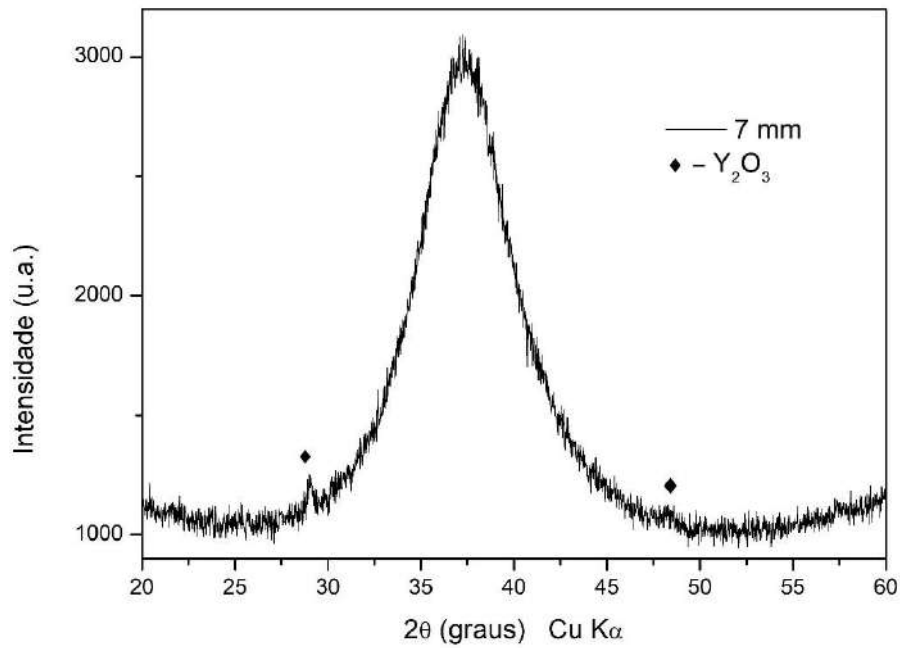


Figura 64 - Difratoograma de raios-x da amostra de 7 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_{5}Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$.

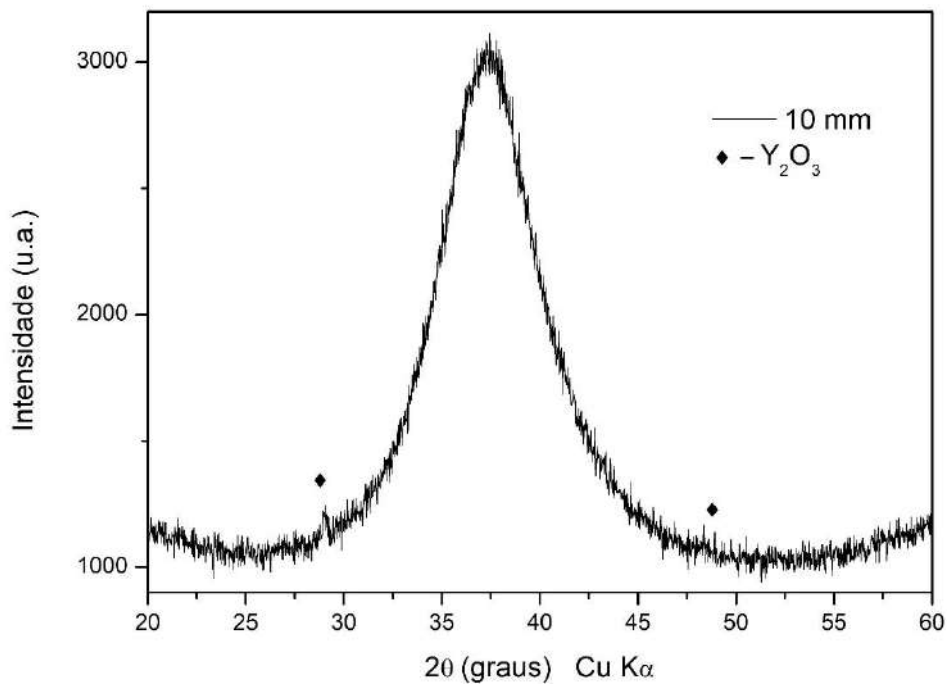


Figura 65 - Difratoograma de raios-x da amostra de 10 mm de composição $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_{5}Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$.

Para a amostra de 2 mm (figura 59) foi apenas identificado um pico, correspondente ao substrato de níquel. Para as amostras de 3 a 10 mm (figuras de 59 a 64), houve formação de Y_2O_3 , indicando novamente o efeito de captação de oxigênio do Y. Além disto, os

difratogramas das amostras de 4 e 5 mm, apresentaram picos correspondentes a fase CuZr_2 , além de outros relativos a outra fase cuja análise não foi conclusiva.

Ao se comparar os resultados de DRX com a quantificação da fração amorfa (tabela 11) das amostras de composição $(\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10})_{99.48}\text{Y}_{0.5}\text{Nb}_{0.02}$, é possível perceber que há concordância entre os mesmos: os difratogramas apresentam alos amorfos e poucos picos de *Bragg* e a fração amorfa aferida foi elevada.

6 CONCLUSÕES

Após analisar as tabelas 2, 3, 4, 6, 8 e 10, é possível observar que as maiores frações amorfas foram obtidas nas amostras de VIT 105 micro ligadas. Isto indica que os elementos adicionados não prejudicaram a TFV da liga que já era naturalmente elevada. É importante ressaltar também que o teor de oxigênio aferido destas foi da ordem de 90 a 200 ppm, consideravelmente menor que das demais ligas experimentais, medidos na faixa de 900 a 1000 ppm aproximadamente (vide tabelas 5, 7, 9 e 11). Estas últimas não apresentaram fração amorfa tão expressiva. Algumas exceções ocorreram nas amostras de 2 mm, cuja fração de fase amorfa ultrapassa 80%. Contudo este valor cai drasticamente no diâmetro de 3 mm, indicando que para estas composições, com o teor de oxigênio da ordem de 1000 ppm, necessita-se de uma taxa de resfriamento maior do que a atingida no processo de síntese utilizado.

Os difratogramas correspondentes a VIT 105 + 0.02% Fe corroboram o elevado teor amorfo das amostras medido na quantificação por MO. Na amostra de 10 mm, ocorreu formação da fase conhecida como *big cube*. Em se tratando das composições $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Fe_{0.02}$, $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$ e $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99.48}Y_{0.5}Nb_{0.02}$, as principais fases identificadas por meio da técnica de DRX foram $CuZr_2$ tetragonal e Y_2O_3 cúbico. Apesar da elevada contaminação por oxigênio (900 ppm em média), a quantificação da fração amorfa indicou que as amostras destas composições se encontravam majoritariamente vítreas (>80%). Contudo para $(Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10})_{99}Y_{0.5}Mo_{0.5}$, a quantificação superestimou o valor real. Isto pode ser atribuído ao ataque químico pouco eficiente para a mesma, ou para formação de cristais menores que a resolução do MO. De maneira geral, as adições de Y foram benéficas, elevando a TFV das ligas em questão. Isso ocorreu pois o oxigênio presente foi capturado para a formação de óxido de ítrio e não alterou a cinética de cristalização durante a solidificação das ligas.

Referências

- ASTM. **E1245-95 Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis**. [S.l.]: Annual Book of ASTM Standards, 1999.
- ASTM. E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, p. 1-12, 2011.
- AXINTE, E. Metallic glasses from “alchemy” to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals. **Materials and Design**, p. 518 - 556, 2012.
- BIYSKUN, P. et al. Relation of various GFA indicators to the critical diameter of Zr-based BMGs. **Journal of Alloys and Compounds**, 2014. 13 - 17.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 9. ed. [S.l.]: LTC, 2016. 912 p.
- CAMPOS FILHO, M. P.; DAVIES, G. J. **Solidificação e Fundição de Metais e suas Ligas**. São Paulo : LTC/EDUSP, 1978.
- CAMPOS NETO , N. D. D. et al. Influence of Small Content Elements Additions on the Glass Forming Ability of Zr-based Bulk Metallic Glasses Alloys. **Materials Research**, São Carlos, v. 21, September 2018.
- CHENG, J.-L. et al. Innovative approach to the design of low-cost Zr-based BMG composites with good glass formation. **Scientific Reports**, v. 3, Julho 2013.
- COURY, F. G. et al. The role of yttrium and oxygen on the crystallization behavior of a Cu-Zr-Al metallic glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 406, 15 December 2014. 79 - 87.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elementes of X-Ray Diffraction**. 3. ed. [S.l.]: Pearson, 2014.
- DE OLIVEIRA, M. F. Efeito do La₂O₃ e do processo de solidificação na amorfização e cristalização da liga Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅. **Tese de Doutorado**, São Carlos: DEMa/UFSCar, 2001.
- DE OLIVEIRA, M. F. et al. Phases formed during crystallization of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ metallic glass containing oxygen. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 304, June 2002. 51-55.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DÉO, L. P. **Verificação da precisão de um critério para a seleção de composições formadoras de vidro em ligas metálicas do ternário Zr-Ni-Cu**. 2011. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.

DÉO, P.; DE OLIVEIRA, M. F. Accuracy of a selection criterion for glass forming ability in the Ni-Nb-Zr system. **Journal of Alloys and Compounds**, São Carlos, Dec. 2014. 23 - 28.

DUWEZ, P.; KLEMENT, W.; WILLENS, R. H. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. **Nature**, p. 869 - 870, 1960.

GALLEGO, L. J.; SOMOZA, J. A.; ALONSO, J. A. Glass formation in ternary transition metal alloys. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 2, 23 Jul. 1990. 6245-6250.

GEBERT, A.; ECKERT, J.; SCHULTZ, L. Effect of oxygen on phase formation and thermal stability of slowly cooled Zr₆₅Al_{17.5}Cu_{17.5}Ni₁₀ metallic glass. **Acta Materialia**, 46, 18 September 1998. 5475-5482.

GREER, A. L. Metallic glasses...on the threshold. **Materials Today**, v. 12, p. 14 - 22, January 2009.

GUO, F. Q.; POON, S. J.; SHIFLET, G.. Enhanced bulk metallic glass formability by combining chemical compatibility and atomic size effects. **Journal of Applied Physics**, Virginia, 97, 13 Dez. 2004. 2575 - 2577.

HAASEN, P.; JAFFEE, R. I. **Amorphous Metals and Semiconductors, Acta-Scripta Metallurgica Proceedings Series: Proceedings of an International Workshop**. Coronado: Pergamon, v. 3, 2013. 484 p.

HUA, N.; CHEN, W. Enhancement of glass-forming ability and mechanical property of Zr-based Zr-Al-Ni bulk metallic glasses with addition of Pd. **Journal of Alloys and Compounds**, 2017. 816 - 824.

INOUE, A. High Strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates (Overview). **Materials Transactions, JIM**, Japan Institute of Metals, 36, 1995. 866-875.

INOUE, A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al based systems. **Progress in Materials Science**, 1998. 365 - 520.

INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, Amsterdam, 1 Jan. 2000. 279 - 306.

INOUE, A.; TAKEUCHI, A. Recent development and application products of bulk glassy alloys. **Acta Materialia**, Abr. 2011. 2243-2267.

KIPPHARDT, et al. Measurement of Oxygen and Nitrogen in High Purity Metals Used as National Standards for Elemental Analysis in Germany by Classical Carrier Gas Hot Extraction (HE) and HE after Activation with Photons. **Materials Transactions**, Berlin, v. 43, p. 98-100, November 2001.

KÜNDIG, A. et al. Influence of Low Oxygen Contents and Alloy Refinement on the Glass Forming Ability of Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅. **MATERIALS TRANSACTIONS**, Japan Institute of Metals, v. 43, p. 3206-3210, 2002. ISSN 12.

LIN, H.; JUN, S. Effect of microalloying on glass-forming ability and crystallization kinetics of Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ alloy. **Scripta Materialia**, March 2006. 1081-1085.

LIN, X. H.; JOHNSON, W. L.; RHIM, W. K. Effect of Oxygen Impurity on Crystallization of an Undercooled Bulk Glass Forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al Alloy. **Materials Transactions, JIM**, The Japan Institute of Metals, v. 38, n. 5, p. 473-477, 1997.

MARIA, F. H. S. **Análise térmica da influência do oxigênio na amorfização de ligas baseadas em Cu-Zr**. 2018. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

MILLER, M.; LIAW, P. **Bulk Metallic Glasses An Overview**. 1^a. ed. [S.l.]: Springer , 2008.

MURTY, B. S. et al. Influence of oxygen on the crystallization behavior of Zr₆₅Cu_{27.5}Al_{7.5} and Zr_{66.7}Cu_{33.3} metallic glasses. **Acta Materialia**, 48, 25 September 2000. 3985-3996.

NETO, N. D. D. C. Identificação de fases cristalinas em ligas de Zr-Ni-Cu solidificadas rapidamente. **Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo**, São Carlos , p. 91 , 2013.

PETZOW, G. **Metallographische, Keramographisches und Plastographisches Aetzen**. [S.l.]: [s.n.], 1994. 134 p.

SENKOV, O. N.; MIRACLE, B. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. **Materials Research Bulletin**, Amsterdam, Oct. 2001. 2183 - 2198.

WANG , W. H. et al. Role of addition in formation and properties of Zr-based bulk metallic glasses. **Intermetallics**, 2002. 1249–1257.

WANG , W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. **Materials science and engineering** , Jun. 2004. 45 - 89.

WU, F.-F. et al. Bulk metallic glass composite with good tensile ductility, high strength and large elastic strain limit. **Scientific Reports**, 16 June 2014.

YANG, L. et al. Structural origin of the high glass-forming ability in Y-doped bulk metallic glasses. **Journal of Materials Research**, 25, September 2010. 1701 - 1705.

YAO, D. et al. A size-dependent constitutive model of bulk metallic glasses in the supercooled liquid region. **Scientific Reports**, 28 Jan. 2015.

ZHANG, B. et al. Internal friction behaviours in $Zr_{57}Al_{10}Ni_{12.4}Cu_{15.6}Nb_5$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 14, 2 August 2002. 7461–7470.

ZHU, S. L. E. A. A new Ti-based bulk glassy alloy with potential for biomedical application. **Materials Science And Engineering**, v. 459, p. 233-237, June 2007.