



**Universidade de São Paulo (USP)**  
Escola de Engenharia de São Carlos (EESC)  
Departamento de Engenharia de Materiais (SMM)



**Trabalho de Conclusão de Curso**

# **Confecção de peças metálicas amorfas por fusão a arco e coquilhamento**

Autor

**Felipe Henrique Santa Maria**

Orientador

**Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira**

**São Carlos**

**2015**



# **Confecção de peças metálicas amorfas por fusão a arco e coquilhamento**

**Felipe Henrique Santa Maria**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade  
de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção  
do título de graduado em Engenharia de Materiais e Manufatura

Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

São Carlos  
2015

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.

S231c Santa Maria, Felipe Henrique  
Confecção de peças metálicas amorfas por fusão a  
arco e coquilhamento / Felipe Henrique Santa Maria;  
orientador Marcelo Falcão de Oliveira. São Carlos,  
2015.

Monografia (Graduação em Engenharia De Materiais e  
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da  
Universidade de São Paulo, 2015.

1. metais amorfos. 2. dimensões relevantes. 3.  
ligas amorfas. 4. solidificação rápida. I. Título.

## Formulário para relatório de defesa de TCC

Relatório de defesa pública de Trabalho de Conclusão de Curso da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

Aluno	Felipe Henrique Santa Maria	No. USP: 7591177
Orientador ou resp. pela disciplina	Marcelo Falcão de Oliveira	No. USP: 5347354
Título do TCC	Confecção de peças metálicas amorfas por fusão a arco e coquilhamento	
Curso ou Ênfase	Engenharia de Materiais e Manufatura	
Disciplina	SMM0325 Trabalho de Conclusão de Curso	
Local da defesa:	Sala de Reuniões SMM	Data de defesa: 26/11/2015

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passou a palavra aos examinadores para as devidas arguições. Em seguida, a Comissão Julgadora proclamou o resultado:

Membros da Comissão Julgadora	Vínculo	Sigla Unidade	Nota
Marcelo Falcão de Oliveira	Orientador	EESC/SMM	8,0
Lauralice de Campos Franceschini Canale	Prof. Associado	EESC/SMM	8,0
Flavio Soares Pereira	Doutorando	EESC/SMM	8,0




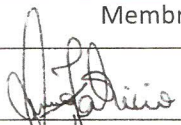
Média = 8,0

Resultado final	( ) Aprovado	<input checked="" type="checkbox"/> Necessita de ajustes	( ) Reprovado
-----------------	--------------	----------------------------------------------------------	---------------

### Observações da Comissão Julgadora

Entregar versão final até 04/12/15.

Eu, Ana Tatiana, Auxiliar Acadêmico, lavrei o presente relatório que assino com os(as) Senhores(as). São Carlos, 26/11/15.

	
Membro 1	Membro 2
	
Membro 3	Membro 4
Orientador(a) ou responsável pela disciplina	Auxiliar Acadêmico

À Deus, primeiramente.

À meu avô, João, que se foi tão pouco tempo antes de me ver formado,  
que acompanhará minhas conquistas do céu, à minha mãe, Claudia,  
e à minha namorada, Lívia, pelo amor, apoio e compreensão, destes,  
principalmente durante estes 5 anos de curso.

## **AGRADECIMENTOS**

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro através da bolsa de Iniciação Científica, que manteve o projeto possível.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro através da bolsa de Iniciação Tecnológica, que deu início ao projeto.

À meu orientador, Marcelo Falcão de Oliveira, por toda a ajuda e apoio dado ao longo deste projeto, e por mudar a minha maneira de pensar sobre muitos aspectos.

Ao doutorando Leonardo Pratavieira Deo, por toda a ajuda e co-orientação durante o projeto, e pela amizade desenvolvida ao longo dos anos.

Aos demais alunos de Iniciação Científica que também participaram do projeto.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP, pela ajuda nas mais diversas situações.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da EESC-USP e todo o pessoal, pela ajuda e compreensão em todas as etapas deste projeto.

À minha família, especialmente meus avós João e Helena, e minha mãe, Claudia, que me deram uma educação reta e sólida, e possibilitaram a realização deste curso e deste projeto. E à minha namorada Lívia, pelo companheirismo, amor e compreensão ao longo destes anos juntos.





## Resumo

A maior dificuldade atualmente encontrada para amplificar o uso dos metais amorfos está em estabelecer processos e composições que possibilitem a confecção de peças metálicas que possuam dimensões significativas.

Hoje em dia, muitas das ligas amorfas conhecidas são pós ou fitas de espessuras nano/micrométricas confeccionadas por processos de solidificação rápidas ou moagem de alta energia.

Sendo assim, este projeto objetivou preferencialmente a produção de peças metálicas amorfas com dimensões relevantes (alguns milímetros ou até mesmo centímetros) a partir do processo de fusão por arco elétrico em atmosfera inerte e controlada (necessariamente com extrema limpeza), e resfriamento em coquilha de cobre refrigerada e impulsionada por sucção a vácuo.

O sistema para síntese das peças foi desenvolvido no projeto de auxílio regular da FAPESP 2006/00675-4. O sistema no qual se fundem as peças possui um injetor de argônio dentro da câmara de fusão, e com o auxílio de *getters* feitos de titânio para maior purificação da atmosfera, onde eles atuam capturando o oxigênio que é liberado nas etapas reacionais. Após a fusão da liga, o sistema suga por meio de vácuo o líquido para dentro da coquilha, onde lá é resfriado e solidificado na forma de cunha, formato que proporciona a análise das propriedades do material, conforme a variação de sua espessura. Com o material já solidificado, este foi analisado inicialmente por meio de microscopia ótica e pelo método de difração de raios-X. Posteriormente foram feitas análises térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial e quantificação do nível de oxigênio das amostras por detecção de infravermelho, e suas composições químicas foram determinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a um Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios-X.

**Palavras-chave:** metais amorfos, dimensões relevantes, ligas amorfas.



## Abstract

The biggest difficulty found to amplify the use of amorphous metals, is to establish processes and compositions that allow the fabrication of metal samples that have significant dimensions.

Nowadays, many amorphous alloys known are powders or ribbons with nano / micrometer thicknesses made by rapid solidification processes or high-energy milling.

Thus, this project aimed to produce amorphous metal parts with relevant dimensions (a few millimeters or even centimeters) from the process by electric arc in an inert atmosphere and controlled (necessarily with extreme cleanliness), and cooling to copper mold and refrigerated boosted by vacuum suction.

The system for synthesis of the parts was developed in the project to assist regular FAPESP 2006/00675-4. The system on which fuse the samples has an injector argon inside the melting chamber, and with the help of *getters* (titanium) for greater purification of the atmosphere, where they act capturing the oxygen which is released in the reaction steps. After melting the alloy, the system sucks, by vacuum, the liquid into the permanent mold, in which there is cooled and solidified in the form of wedge shape which provides an analysis of the properties of material with varying thickness. With the material has solidified, it was initially examined by optical microscopy and by the method of X-ray diffraction. Subsequently was made thermal analysis and differential scanning calorimetry measurement of oxygen level of the samples by infrared detection, and the chemical composition was determined by scanning electron microscopy coupled with spectroscopic detector by energy dispersive of X-ray (EDS).

**Keywords:** amorphous metals, significant dimensions, amorphous alloys.



## Lista de Figuras

Figura 1 - Produção de nióbio Brasil x Mundo (IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração, 2012), valores em toneladas. ....	18
Figura 2 – Componentes do Sistema para fusão e coquilhamento de BMG. ....	20
Figura 3 – Gerador de corrente contínua do Sistema para fusão e coquilhamento de BMG. ....	21
Figura 4 – Desenho da câmara de fusão em corte (Silva, 2008). ....	21
Figura 5 – Visão da câmara de fusão na perspectiva do operador. ....	22
Figura 6 – Desenho do detalhamento da base da câmara de fusão (Silva, 2008).....	22
Figura 7 - DRX da composição $\text{Ni}_{61}\text{Nb}_{38}\text{Zr}_1$ . ....	29
Figura 8 - DRX da composição $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{36}\text{Zr}_5$ . ....	29
Figura 9 - DRX da composição $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_{15}$ . ....	30
Figura 10 - DRX da composição $\text{Ni}_{47}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{25}$ . ....	30
Figura 11 - DRX da composição $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{35}$ . ....	31
Figura 12 - DRX da composição $\text{Zr}_{42}\text{Cu}_{46}\text{Al}_7\text{Y}_5$ . ....	31
Figura 13 - DRX da composição $\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{52}\text{Al}_{13}\text{Y}_5$ . ....	32
Figura 14 - DRX da composição $\text{Zr}_{40}\text{Cu}_{43}\text{Al}_{12}\text{Y}_5$ . ....	32
Figura 15 – Fotomicrografia da região de transição entre a fase amorfa e a fase cristalina da composição $\text{Ni}_{61}\text{Nb}_{38}\text{Zr}_1$ (Escala 50 $\mu\text{m}$ ). ....	33
Figura 16 – Fotomicrografia da região amorfa com cristais dispersos, da amostra com composição $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{36}\text{Zr}_5$ . ....	34
Figura 17 – Fotomicrografia da região de transição da liga da composição $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_{15}$ . ....	34
Figura 18 – Fotomicrografia da região amorfa com cristais nucleados, da liga da composição $\text{Ni}_{47}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{25}$ (Escala 50 $\mu\text{m}$ ). ....	35
Figura 19 – Fotomicrografia da região de transição entre a fase amorfa e cristalina da composição $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{35}$ . ....	36
Figura 20 - Padrões de raios-X de ligas $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ . ....	37
Figura 21 - Padrões de raios-X de ligas $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{33}\text{Zr}_5$ . ....	37
Figura 22 - Padrões de raios-X de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_5\text{Er}_3$ . ....	38
Figura 23 - Padrões de raios-X de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_5\text{Y}_3$ . ....	38
Figura 24 - Padrões de raios-X de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_5\text{Gd}_3$ . ....	39
Figura 25 - Padrões de raios-X de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_5\text{Pr}_3$ . ....	39
Figura 26 – Curvas DSC de ligas $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{33}\text{Zr}_5$ . ....	41
Figura 27 – Curvas DSC de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Er}_3$ . ....	41
Figura 28 – Curvas DSC de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Y}_3$ . ....	42
Figura 29 – Curvas DSC de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Gd}_3$ . ....	42
Figura 30 – Curvas DSC de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Pr}_3$ . ....	43

Figura 31 – Novas curvas DSC de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Y}_3$ .....	44
Figura 32 – Novas curvas DSC de ligas $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Er}_3$ .....	45
Figura 33 – Difração de Raios-X da liga $\text{Ni}_{62,30}\text{Nb}_{30,47}\text{Zr}_{4,62}\text{Er}_{2,61}$ .....	49
Figura 34 – Difração de Raios-X da liga $\text{Ni}_{62,09}\text{Nb}_{30,59}\text{Zr}_{4,63}\text{Er}_{2,69}$ .....	49
Figura 35 – Difração de Raios-X da liga $\text{Ni}_{62,26}\text{Nb}_{30,36}\text{Zr}_{4,70}\text{Er}_{2,67}$ .....	50
Figura 36 – Difração de Raios-X da liga $\text{Ni}_{62,68}\text{Nb}_{30,21}\text{Zr}_{4,41}\text{Y}_{2,71}$ .....	50
Figura 37 – Difração de Raios-X da liga $\text{Ni}_{64,21}\text{Nb}_{28,77}\text{Zr}_{4,52}\text{Y}_{2,50}$ .....	51
Figura 38 – Difração de Raios-X da liga $\text{Ni}_{63,06}\text{Nb}_{29,57}\text{Zr}_{4,67}\text{Y}_{2,70}$ .....	51

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Resultados de teor de oxigênio, composições químicas reais, temperaturas características e valores do critério $\gamma_m$ das ligas do sistema Ni-Nb.....	46
Tabela 2 – Teores de oxigênio dos elementos puros.....	47
Tabela 3 – Valores de $\Delta T_x$ para ligas onde foi possível medir $T_g$ .....	47
Tabela 4 - Resultados de composições químicas reais das ligas do sistema Ni-Nb, reproduzidas na etapa anterior do projeto.....	48
Tabela 5 - Resultados de teores de oxigênio das ligas do sistema Ni-Nb, reproduzidas na etapa anterior do projeto.....	52

## **Lista de Abreviações**

DRX – difração de Raios-X;

MO – microscópio óptico;

MEV – microscópio eletrônico de varredura;

BMG - bulk metallic glasses;

GFA - glass forming ability;

EDS - Espectrometria por Dispersão de Energia.



## Sumário

1. Introdução .....	16
1.1. As ligas metálicas amorfas .....	16
1.2. Motivação para pesquisa de ligas a base de nióbio .....	18
1.3. Critério $\gamma_m$ para quantificação da tendência a formação de vidro ou “Glass Forming Ability (GFA)” em ligas metálicas.....	19
2. Objetivos .....	19
3. Materiais e Métodos .....	20
3.1. O sistema e seu funcionamento.....	20
3.1.1. Equipamentos .....	20
3.1.2 Funcionamento .....	23
3.2. Ligas Reproduzidas .....	23
3.3. Metalografia .....	25
3.3.1. Embutimento de amostras .....	25
3.3.2. Lixamento.....	25
3.3.3. Polimento .....	26
3.3.4. MO (Microscopia Ótica) .....	26
3.4. DRX (Difração de Raios-X).....	27
3.5. MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDS (Espectrometria por Dispersão de Energia).....	27
3.6. Teor de oxigênio determinado por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho .....	27
3.7. DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) .....	28
4. Resultados e Discussão .....	28
4.1. Primeira Etapa do Projeto .....	28
4.1.1. DRX das ligas Ni-Nb .....	28
4.1.2. DRX das ligas Zr-Cu-Al-Y .....	31
4.1.3. MO das ligas Ni-Nb .....	33
4.2. Segunda Etapa do Projeto .....	36
4.2.1. DRX das novas ligas Ni-Nb .....	36
4.2.2. DSC, análise do teor de oxigênio e valores do parâmetro $\gamma_m$ das novas ligas Ni-Nb	40
4.3. Terceira Etapa do Projeto.....	47
4.3.1. Composição Química Real obtida nos ensaios de MEV-EDS .....	47
4.3.2. DRX das ligas Ni-Nb-Zr-Er e Ni-Nb-Zr-Y .....	48
4.3.3. Teor de Oxigênio determinado por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.	52

5. Conclusões .....	52
6. Referências .....	54

# 1. Introdução

## 1.1. As ligas metálicas amorfas

Na década de 60, ao trabalhar com processos de resfriamento rápido ( $10^6$  K/s) em ligas do sistema Au-Si, Duwes (Klement, Willens e Duwez, 1960) descobriu uma nova categoria de ligas metálicas, os “metais amorfos” ou ainda “metais vítreos”. Os BMGs (Bulk Metallic Glasses) só passaram a ser produzidos na década de 90 dando início a uma nova e muito ampla vertente a ser estudada na área de solidificação dos materiais, onde o que se busca é a falta de ordenamento atômico de longo alcance e a consequente não formação de cristais, que é a principal característica dos materiais metálicos habituais (Callister, 1999).

As ligas metálicas amorfas, quando comparadas às ligas metálicas comuns apresentam grandes vantagens nas propriedades mecânicas (Inoue, 1998) além de apresentarem uma tenacidade razoavelmente boa.

Durante essas mais de cinco décadas subsequentes de estudos em metais amorfos ficou evidente a necessidade de obtenção de ligas que não necessitassem de taxas de resfriamento tão altas. A técnica de resfriamento rápida por coquilhamento de metais líquidos mostrou que o processo de nucleação e crescimento da fase cristalina poderia ser cineticamente suprimido em algumas ligas fundidas para uma configuração de um vidro metálico.

Desde então investigações sobre propriedades, estrutura e formação de metais vítreos atraíram crescente atenção devido à importância científica e potencial aplicação na engenharia. As técnicas de resfriamento têm sido extensivamente desenvolvidas e elaboradas com o propósito de se produzir uma larga variedade de vidros metálicos (Wang, Dong e Shek, 2004). Sua perspectiva tecnológica é visar à produção de metais vítreos com espessuras relativamente grandes, com o seu posterior uso nos mais diversos campos de atuação da engenharia.

Os materiais desenvolvidos que apresentam essa característica possibilitaram o desenvolvimento de diversas teorias que fazem uma previsão da capacidade das ligas em formar estruturas amorfas metálicas. Essas teorias são agrupadas em três categorias distintas:

1. Ponto de vista cinético (Oliveira, 2001): a nucleação deverá ser evitada para que o líquido possa atingir a temperatura de transição vítrea. As relações importantes são obtidas das equações da taxa de nucleação homogênea (I) e a velocidade de crescimento de uma fase cristalina (U) num líquido super-resfriado, representadas respectivamente por (1.1) e (1.2):

$$I = \frac{10^{30}}{\eta} e^{\left(\frac{-b\alpha^3\beta}{Tr\Delta Tr^2}\right)} (\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}) \quad (1.1)$$

$$U = \frac{10^2 f}{\eta} (1 - e^{\left(\frac{-\beta\Delta Tr}{Tr}\right)}) (\text{cm/s}) \quad (1.2)$$

onde,  $T_r$  é a temperatura reduzida ( $T/T_m$ ),  $\Delta T_r$  é o super-resfriamento reduzido ( $(T_m - T)/T_m$ ),  $b$  é um fator de forma e vale  $16\pi/3$  (núcleo esférico),  $\eta$  é a viscosidade e  $f$  é a fração de sítios de núcleos na região de interface de crescimento,  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros (adimensionais) que estão relacionados com a energia da interface sólido/líquido ( $\sigma$ ). Um aumento em  $\eta$ ,  $\alpha$  e consequentemente uma diminuição em  $\beta$  causa uma redução em  $I$  e  $U$ , aumentando a capacidade em formar vidro. O termo  $\alpha^3\beta$  representa a estabilidade do líquido super-resfriado. Quando  $\alpha\beta^{1/3}$  é maior que 0,9 um líquido sem heterogeneidade não pode nuclear a qualquer taxa de resfriamento, e quando  $\alpha\beta^{1/3}$  é menor que 0,25 os processos de resfriamento rápido mais comuns são dificilmente capazes de suprimir a cristalização (Inoue, 1995).

2. Ponto de vista estrutural. Existem regras empíricas que os metais amorfos devem seguir (Inoue, 1995):

- Diferença significativa dos raios atômicos, ao menos 10%, entre os três principais elementos;
- Sistemas multicomponentes que contenha mais de três elementos;

Existe uma pequena diferença, de 0,30-0,54% (Inoue, 2000), na densidade entre as fases amorfa e cristalina, sendo a fase amorfa menos densa. Também existe uma diferença do número de coordenação atômica entre fases amorfas e cristalinas, sendo necessários rearranjos atômicos de longo alcance para que haja o processo de cristalização da fase amorfa.

3. Ponto de vista termodinâmico (Gallego, Somoza e Alonso, 1990): é aceito que a facilidade em formar metais amorfos é obtida numa condição de pequena mudança de energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , para a transformação de líquido super-resfriado para a fase cristalina, ou seja, quanto menor a força motriz para a transformação líquido  $\rightarrow$  sólido maior será a probabilidade de se alcançar altos níveis de super-resfriamento sem a cristalização. O aumento

no número de componentes com afinidade mútua pode causar uma diminuição na entropia de fusão e um aumento na compactação dos átomos no líquido levando a um aumento na energia interfacial entre sólido e líquido, consequentemente melhorando a capacidade da liga em se amorfizar.

Um outro fator que pode ser citado como regra para se obter uma boa tendência a formação de vidro é: calor de mistura negativo entre os três principais elementos (Inoue, 1995).

## 1.2. Motivação para pesquisa de ligas a base de nióbio

O principal motivo de se pesquisar e reproduzir ligas a base de nióbio é o fato de sua grande abundância no país, eliminando por si dependência causada com a importação de elementos pouco presentes na crosta brasileira na produção de possíveis ligas amorfas com aplicações práticas.

O Brasil é o maior produtor de Nióbio com produção aproximada de 86 mil toneladas (em 2008) ou 96% do total mundial (DNPM). A produção nacional vem crescendo devido ao aquecimento no mercado de ferroligas, provocado pela elevada expansão do PIB dos países asiáticos e pelo aumento da produção mundial de aço bruto.

Principais empresas produtoras no Brasil: CIA Mineira do Pirocloro de Araxá (CBMM) 60,7%, Anglo American Brasil (Mineração Catalão) 21%, Mineração Taboca 12,8% e outros 5,5%. No Brasil os principais Estados produtores são: MG (61%), GO (21%), AM (12%).

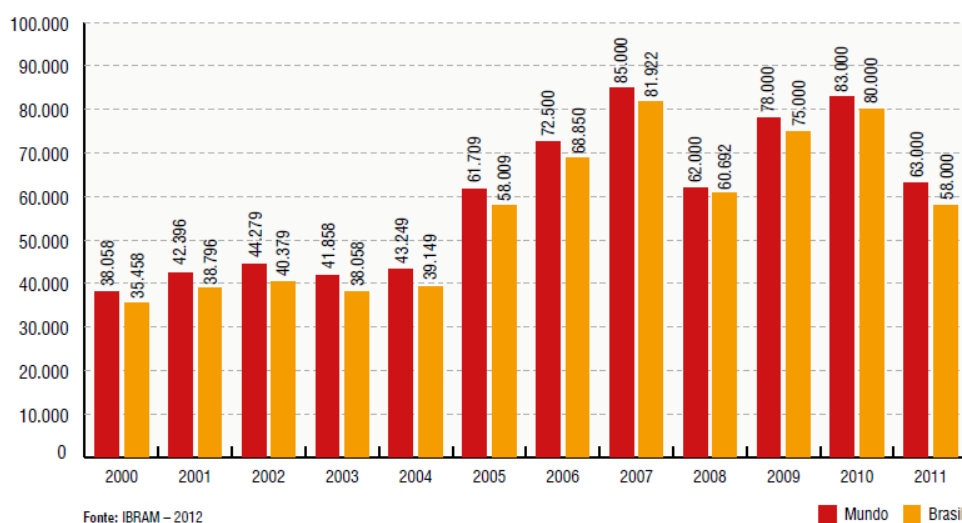


Figura 1 - Produção de nióbio Brasil x Mundo (IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração, 2012), valores em toneladas.

### 1.3. Critério $\gamma_m$ para quantificação da tendência a formação de vidro ou “Glass Forming Ability (GFA)” em ligas metálicas

Na literatura existem diversos parâmetros térmicos para quantificar a GFA de ligas no estado amorfo (Guo, Lu e Liu, 2010).

Em 2007 (Du *et al.*, 2007) foi proposto o critério conhecido por  $\gamma_m$  e posteriormente concluiu-se que este é o melhor critério para se quantificar a GFA (Guo, Lu e Liu, 2010). Sendo assim, o critério  $\gamma_m$  é dado por:

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

onde,  $T_x$  é a temperatura de cristalização,  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea e  $T_l$  é a temperatura *liquidus*.

A taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) para formação vítrea pode ser correlacionada com o parâmetro térmico  $\gamma_m$  segundo a equação (Du *et al.*, 2007):

$$\log(R_c) = 14,99 - 19,441\gamma_m \quad (3)$$

A taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) de uma liga é inversamente proporcional a GFA, ou seja, quanto menor é  $R_c$ , maior a GFA de uma liga metálica.

## 2. Objetivos

Este projeto teve por objetivo a produção de pequenas peças de ligas metálicas amorfas de ligas da família Nb-Ni, com adição de alguns elementos como Zr, Cu, Sn, etc., usando um sistema de produção que trabalha com um processo de fusão a arco elétrico e fundição em coquilha de cobre.

Peças em forma de cunha foram produzidas através da utilização de uma coquilha com a cavidade nesse mesmo formato para que houvesse variação da taxa de resfriamento de acordo com as dimensões da peça. Quanto maior a espessura amorfa formada, menor é a taxa de resfriamento local e consequentemente maior é a facilidade de formar vidro.

As peças foram caracterizadas principalmente por difração de raios-X e microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de teor de oxigênio, e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. O sistema e seu funcionamento

##### 3.1.1. Equipamentos

O equipamento utilizado para a confecção das amostras foi desenvolvido a partir do processo FAPESP 2006/00675-4. Os principais componentes do equipamento, que podem ser identificados na Figura 2 e Figura 3 são a câmara de fusão; a bomba de vácuo; a pré-câmara, responsável pela geração da diferença de pressão entre a câmara de fusão e a coquilha (molde), para onde o metal será vazado; por um gerador de corrente contínua; por um sistema de válvulas; e por um sistema de arrefecimento, tanto na câmara, quanto no eletrodo.

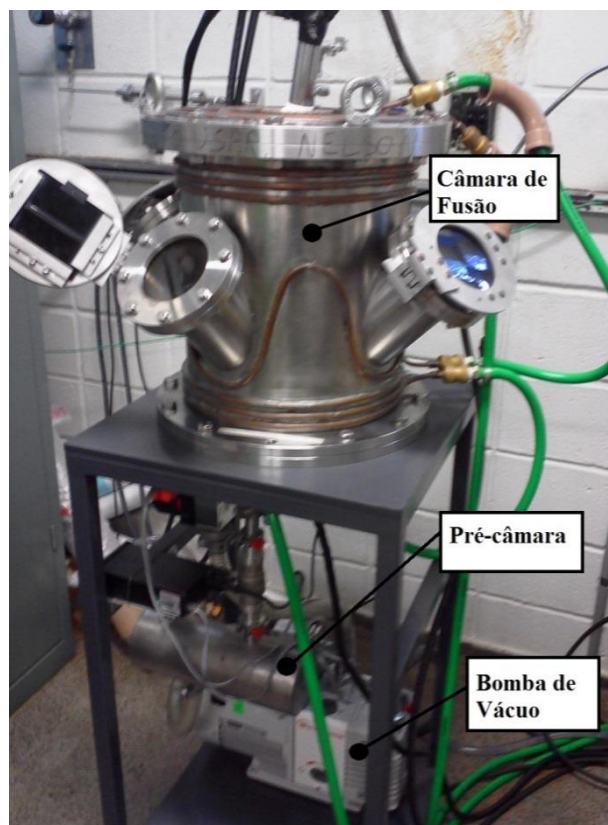


Figura 2 – Componentes do Sistema para fusão e coquilhamento de BMG.



Figura 3 – Gerador de corrente contínua do Sistema para fusão e coquilhamento de BMG.

A Figura 4 e a Figura 5 mostram em detalhe o interior da câmara de fusão, a segunda, com a visão que o operador possui da mesma quando ela já se encontra fechada e pronta para ser usada, e a Figura 6 mostra o posicionamento da coquilha abaixo da bacia de vazamento.

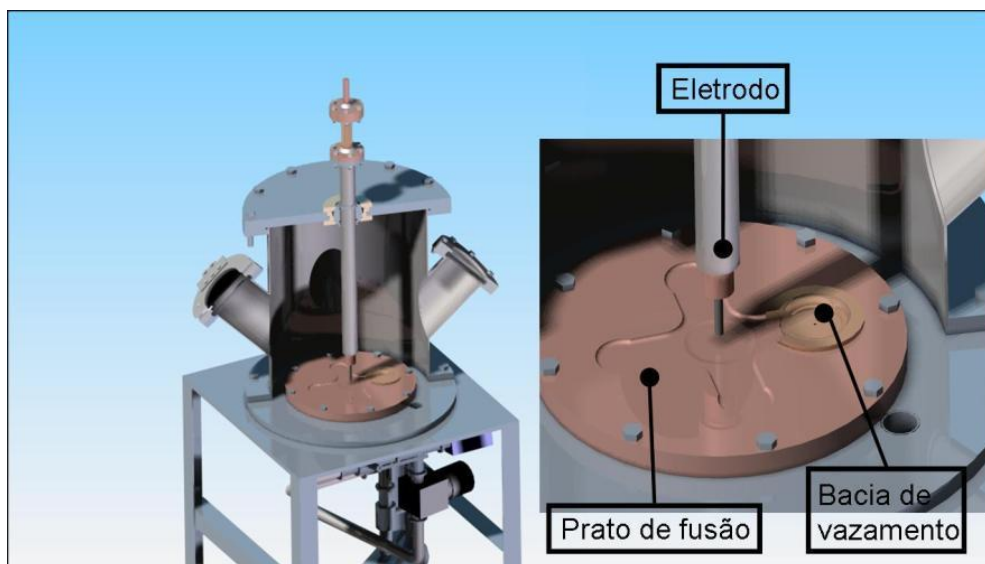


Figura 4 – Desenho da câmara de fusão em corte (Silva, 2008).



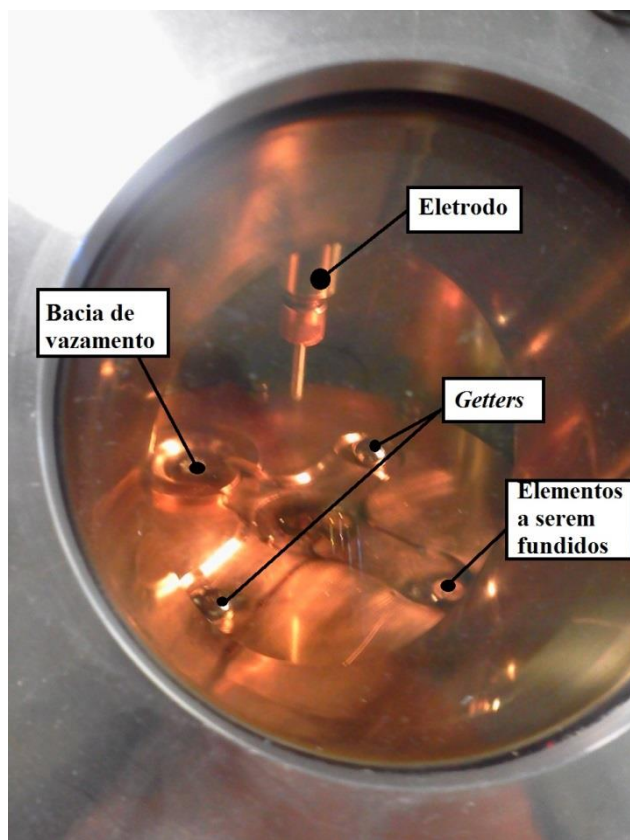


Figura 5 – Visão da câmara de fusão na perspectiva do operador.

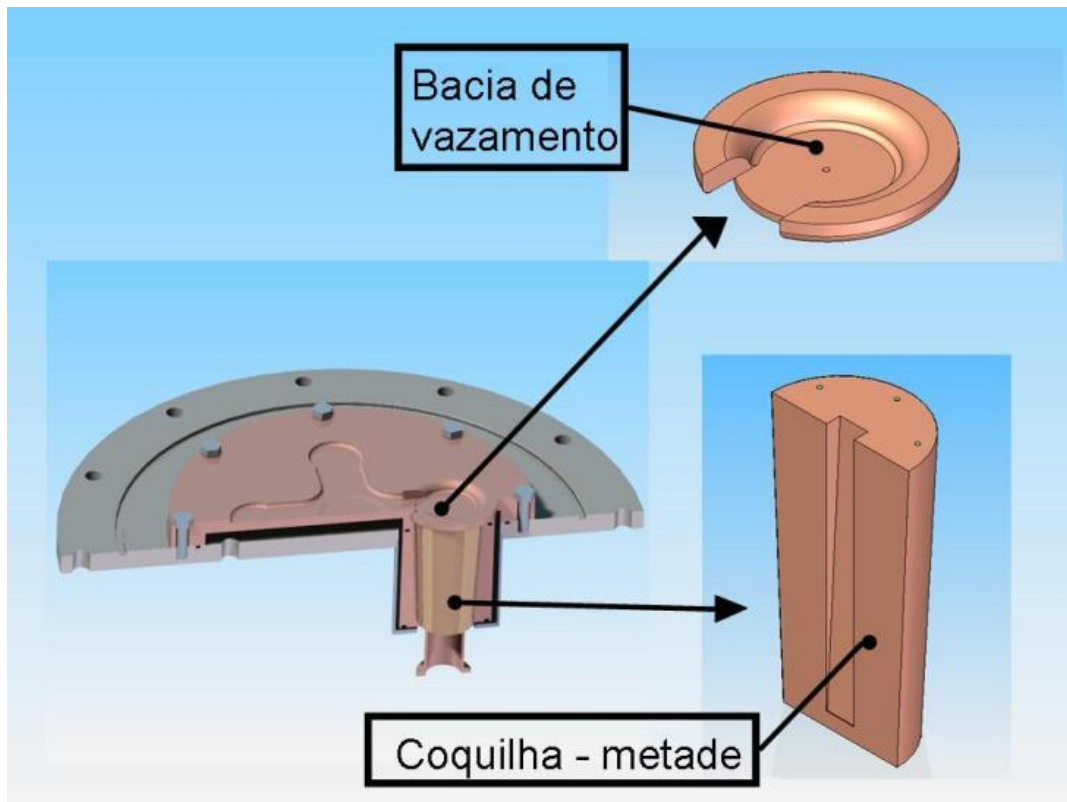


Figura 6 – Desenho do detalhamento da base da câmara de fusão (Silva, 2008).

### 3.1.2 Funcionamento

Anteriormente ao processo de síntese, o forno foi muito bem limpo com álcool isopropílico, e com o auxílio de um algodão e lã de aço, de forma a garantir a maior limpeza possível na realização do procedimento, logo em seguida os elementos foram posicionados na extremidade oposta à bacia de vazamento, e os *getters* nas extremidades laterais entre a bacia e a amostra, logo em seguida o forno foi fechado.

Com o forno fechado, fez-se vácuo na câmara de fusão e na pré-câmara, e ao atingir um valor consideravelmente baixo de pressão (próximo de  $10^{-3}$  mbar), abriu-se a válvula que libera a entrada de argônio na câmara, procedimento chamado de lavagem com argônio, e o mesmo foi repetido pelo menos 3 vezes a fim de minimizar a presença de oxigênio ou qualquer outro gás reativo.

O gerador de corrente contínua foi ligado, em média com 230 A (podendo variar de acordo com a natureza das ligas), e os sistemas de arrefecimento também foram iniciados.

Ao começar o processo de fusão, primeiramente fundiram-se os *getters*, a fim de aprisionar o  $O_2$  restante no sistema (residual), e então se fundiu a liga, gerando inicialmente um lingote, que foi virado e refundido no mínimo 5 vezes a fim de homogeneizar a liga, ao mesmo tempo em que também se refundiram os *getters*, retirando do sistema o  $O_2$  residual liberado pela fusão da liga.

Por fim a amostra foi posicionada sobre a bacia de vazamento, e ao ser refundida, abriu-se a válvula que controla a diferença de pressão entre a câmara de fusão e a pré-câmara, vazando assim a amostra (que se encontrava líquida) para dentro da coquilha onde foi resfriada.

Após o resfriamento da amostra a câmara de fusão era aberta, e então retirava-se a amostra solidificada da coquilha bipartida. O forno era limpo, fechado novamente e preenchido com gás inerte a fim de preservar o seu interior livre de oxidação quando não estava em funcionamento.

### 3.2. Ligas Reproduzidas

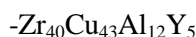
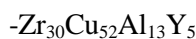
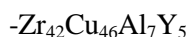
As ligas foram reproduzidas a partir de elementos de alta pureza atômica (acima de 99,9%), sendo decapados com a solução de 30% de  $HNO_3$ , 10% de  $HF$  e 70% de  $H_2O$  em volume, e também desengraxados com álcool isopropílico em ultrassom, pelo tempo de 5 minutos em média. Os elementos foram pesados em balança analítica com precisão de 4 casas decimais abaixo de 1g, e fundidos em atmosfera inerte. Cada uma das ligas reproduzidas totalizava uma massa aproximada de 6g.

As composições químicas das ligas foram escolhidas a partir do critério lambda do Modelo de Instabilidade Topológica (De Oliveira, 2012), segundo o qual algumas destas composições químicas teriam maior tendência à formação de vidro, e também pensando na necessidade da reprodução de ligas com base de nióbio. Sendo assim, foram reproduzidas as seguintes composições químicas de ligas, na primeira etapa do projeto, mantendo-se a proporção do eutético Ni-Nb com relação a esses elementos na liga:



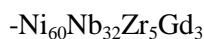
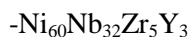
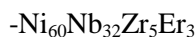
Nestas ligas foram feitos ensaios de DRX, metalografia e análise em microscópio ótico.

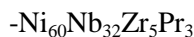
Na primeira etapa do projeto também foram reproduzidas ligas do sistema Zr-Cu-Al-Y, das seguintes composições químicas:



Nestas ligas foram feitos apenas ensaios de DRX.

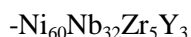
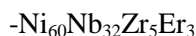
Partindo do sistema Ni-Nb, na segunda etapa do projeto, foram refeitas ligas binárias Ni-Nb e ternárias Ni-Nb-Zr, e então foram adicionados elementos terras raras formando ligas quaternárias. Os elementos terras raras adicionados foram: Érbio (Er), Ítrio (Y), Gadolínio (Gd) e Praseodímio (Pr). Cada liga a seguir foi reproduzida 3 vezes:





Para estas ligas mencionadas acima, tratando-se da segunda etapa do projeto, foram realizados ensaios de DRX e por fim, passaram por um ensaio de DSC a fim de verificar o critério proposto em 1.3.

Como duas dessas ligas apresentaram resultados favoráveis ao critério proposto em 1.3, as mesmas foram reproduzidas 3 vezes a fim de comprovar a viabilidade do uso do critério, e esta é a terceira etapa do projeto. As ligas reproduzidas novamente nesta etapa foram:



Essas ligas reproduzidas passaram por ensaios de DRX (Difração de Raios-X), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e seu teor de oxigênio foi medido. Devido a problemas técnicos os ensaios de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) não puderam ser realizados.

A coquilha utilizada possui cavidade na forma de cunha com 10 mm de largura e 50 mm de abertura, o formato de cunha possibilita analisar o comportamento da solidificação da liga perante a variação de espessura e consequente taxa de resfriamento.

### 3.3. Metalografia

#### 3.3.1. Embutimento de amostras

Primeiramente, para realizar o embutimento das amostras, partiu-se da seguinte mistura para a obtenção da resina de poliéster: 3 ml de estireno, 5 gotas de P MEC e 1 gota de acelerador (DMA). Em seguida, passou-se vaselina em uma superfície plana, e limpa de vidro a fim de facilitar a retirada da amostra após a cura da resina, e na superfície interior da forma do molde, com a mesma finalidade. A amostra foi posicionada de forma a deixar a espessura voltada para o vidro, e verteu-se a resina de forma lenta e cuidadosa até que o molde estivesse completamente cheio. Então esperou-se a reação de polimerização da resina envolvendo a amostra, depois de desmoldada a resina teve seus cantos chanfrados.

#### 3.3.2. Lixamento

Partindo da amostra já embutida em resina, foram usadas lixas d'água, com várias granulometrias, tais quais variavam de 80 a 1200 mesh, passando por outras 6 lixas

intermediárias. Tal processo tem como objetivo reduzir as imperfeições e deformações da superfície da amostra a ser analisada.

A mudança de uma lixa para outra com granulometria menor se dava quando a primeira eliminava todos os riscos da lixa anterior, deixando apenas os riscos causados na sua orientação de lixamento. A cada mudança de lixa o sentido de lixamento era inclinado em 90°, e ao fim de uso de cada lixa a amostra era lavada em água corrente, até que por fim, ao realizar o último lixamento, com a lixa de menor granulometria (1200 mesh) as amostras foram lavadas em água corrente, e depois limpas em algodão embebidos em etanol e postas para secar, não mais realizando contato manual direto com a região a ser estudada.

### **3.3.3. Polimento**

O processo de polimento foi realizado com o auxílio de politriz rotativa, montada com 3 diferentes panos de veludo sintético, e aos mesmos eram adicionados pastas de alumina, com granulometrias de 0,3  $\mu\text{m}$  e 0,05  $\mu\text{m}$ , juntamente com água destilada, usada como lubrificante para o polimento. Cada pasta de alumina só era usada com seu respectivo pano sintético.

Durante o processo de polimento foram utilizados os panos na ordem decrescente de granulometria, partindo de 0,3  $\mu\text{m}$  e chegando a 0,05  $\mu\text{m}$ .

O objetivo do processo de polimento é obter uma superfície espelhada na amostra.

### **3.3.4. MO (Microscopia Ótica)**

A caracterização microestrutural das amostras foi feita utilizando um microscópio ótico, usado logo após o polimento das amostras.

Foi utilizado o microscópio ótico Olympus BX60M, acoplado a um computador, onde foi possível registrar fotomicrografias de diferentes regiões da amostra, evidenciando ou não a presença de estruturas cristalinas ou amorfas. Só foi realizado o ensaio de microscopia ótica nas amostras cujo DRX apresentava alguma evidência de formação de estruturas amorfas, que é a fase de interesse, identificando o valor da máxima espessura obtida da mesma.

### 3.4. DRX (Difração de Raios-X)

A difração de raios-X é uma importante parte na caracterização das amostras, sendo a mesma uma técnica muito utilizada na identificação da presença, ou não, de cristais, permitindo inclusive a estimativa de sua fração volumétrica.

Os difratogramas das amostras foram obtidos a partir do uso do difratômetro RIGAKU ROTAFLEX modelo RU200B do laboratório de raios-X do Instituto de Física de São Carlos (IFSC). Condições de análise: radiação  $K\alpha$  de Cu, com intervalo de varredura de 5 a 100 graus e a uma velocidade de 2,0 graus por minuto.

### 3.5. MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e EDS (Espectrometria por Dispersão de Energia)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) possui uma excelente profundidade de foco e de campo, o que permite a análise de superfícies irregulares. Seu princípio é baseado nas interações elétron/matéria durante a incidência de um feixe de elétrons, que produz informações sobre a matéria, possibilitando a identificação e quantificação dos elementos e possivelmente as fases presentes.

Usando técnica de Espectrometria por Dispersão de Energia (EDS), realizaram-se microanálises químicas quantitativas de algumas amostras, com o objetivo de verificar a composição exata inicialmente proposta.

O equipamento utilizado para os ensaios foi o Inspect F-50 e a fonte de elétrons deste MEV é um *Field Emission Gun* (FEG), equipado com um detector de elétrons secundários (SE) tradicional (Everhart-Thornley Detector) e um detector de elétrons retroespalhados (BSE) de alto contraste e baixa voltagem (vCD).

### 3.6. Teor de oxigênio determinado por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Algumas amostras reproduzidas foram ensaiadas e seus respectivos teores de oxigênio foram determinados.

Depois de pesadas as amostras, foram colocadas em um cadinho de grafite (alta pureza) e então foram aquecidas (fundidas) sob uma atmosfera de gás hélio passante até uma

temperatura onde ocorresse a liberação dos gases de interesse. O oxigênio presente nas amostras se combina com o carbono do cadinho para formar CO, que foi determinado por absorção de infravermelho.

O equipamento utilizado foi o LECO RO400, que utiliza o princípio da fusão em gás inerte.

### **3.7. DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial)**

A análise de DSC foi empregada com a finalidade de determinar as temperaturas típicas de transformações de fases T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub> e T<sub>l</sub>, conhecidas como temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura líquidas de algumas amostras estudadas.

Primeiramente o equipamento utilizado nas análises foi o Netzsch DSC 404 F3, presente no Departamento de Engenharia de Materiais, no campus 2 da USP de São Carlos. Utilizaram-se cadinhos de alumina e as amostras foram aquecidas até a temperatura de 1400 °C em uma taxa de aquecimento de 20 K/min. A massa das amostras foi de aproximadamente 40 mg.

Posteriormente foram feitos ensaios em um DSC 200 F3 (Maia) da NETZSCH do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, utilizando-se cadinhos de alumínio e os mesmos parâmetros, com exceção da temperatura que ia até no máximo 600 °C.

Contudo, na etapa final do projeto, ambos os equipamentos estavam danificados, impossibilitando uma análise final nas últimas ligas reproduzidas.

## **4. Resultados e Discussão**

### **4.1. Primeira Etapa do Projeto**

#### **4.1.1. DRX das ligas Ni-Nb**

Em um difratograma de raios-X, a presença de cristais é identificada por picos estreitos e de alta intensidade (picos de Bragg) espalhados em meio a um sinal contínuo. O que pode indicar a presença de alguma fração de estrutura amorfa é evidenciado quando no difratograma de raios-X aparecem picos de menor intensidade com uma base mais larga.

Abaixo estão apresentados os difratogramas da parte mais fina da cunha das amostras produzidas:

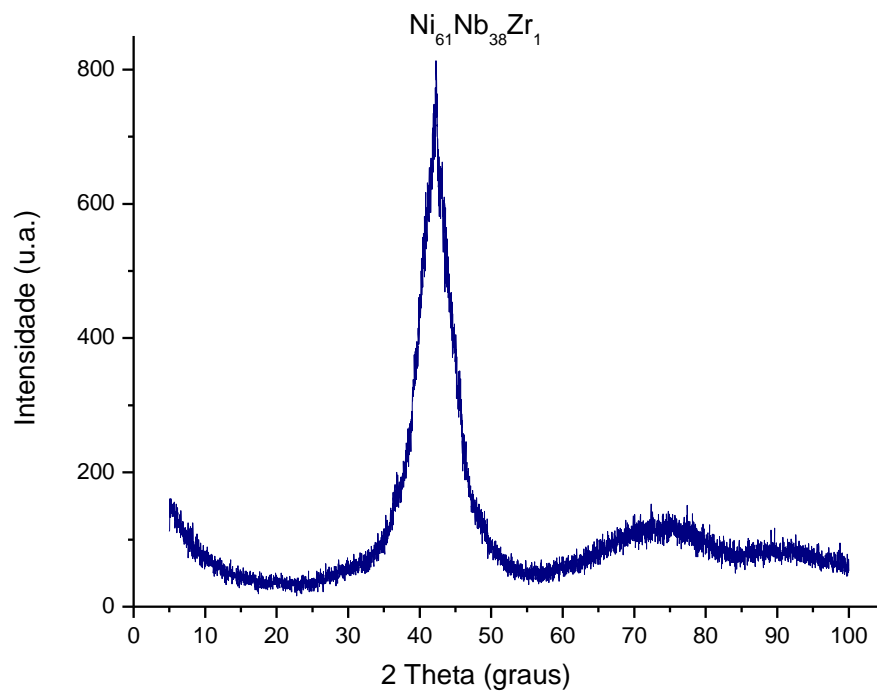


Figura 7 - DRX da composição  $\text{Ni}_{61}\text{Nb}_{38}\text{Zr}_1$ .

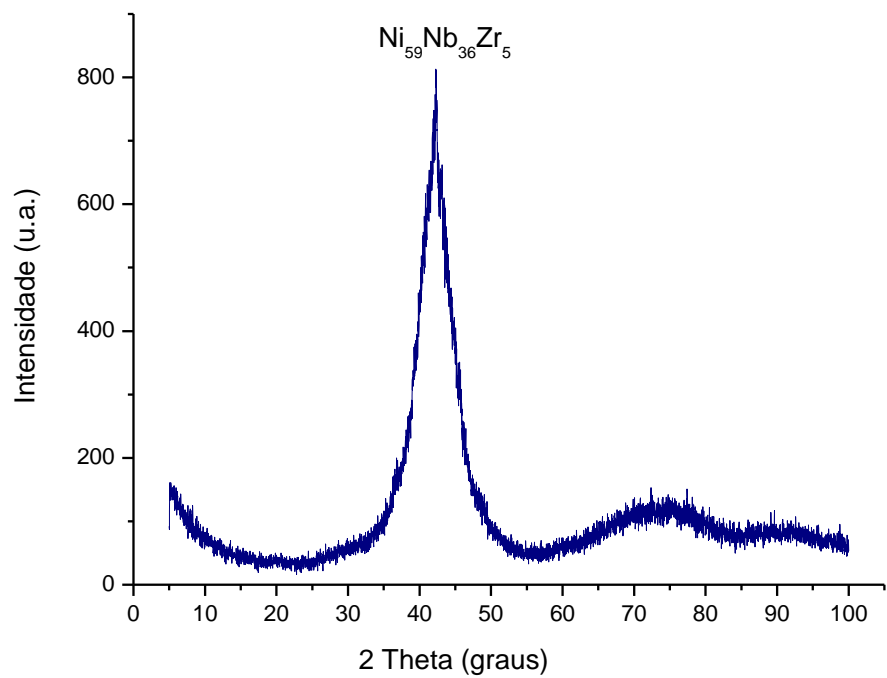


Figura 8 - DRX da composição  $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{36}\text{Zr}_5$ .



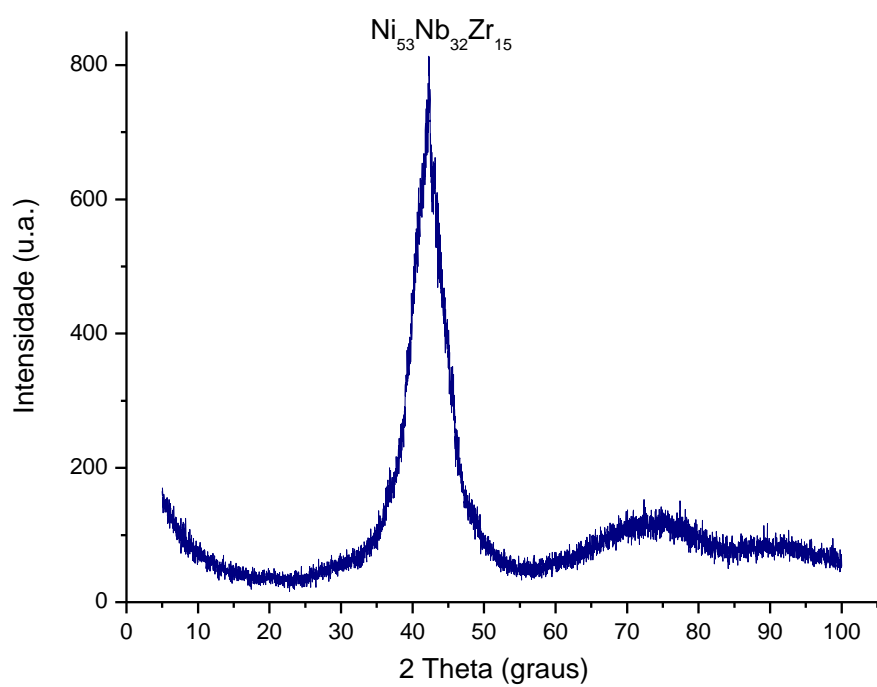


Figura 9 - DRX da composição  $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_{15}$ .

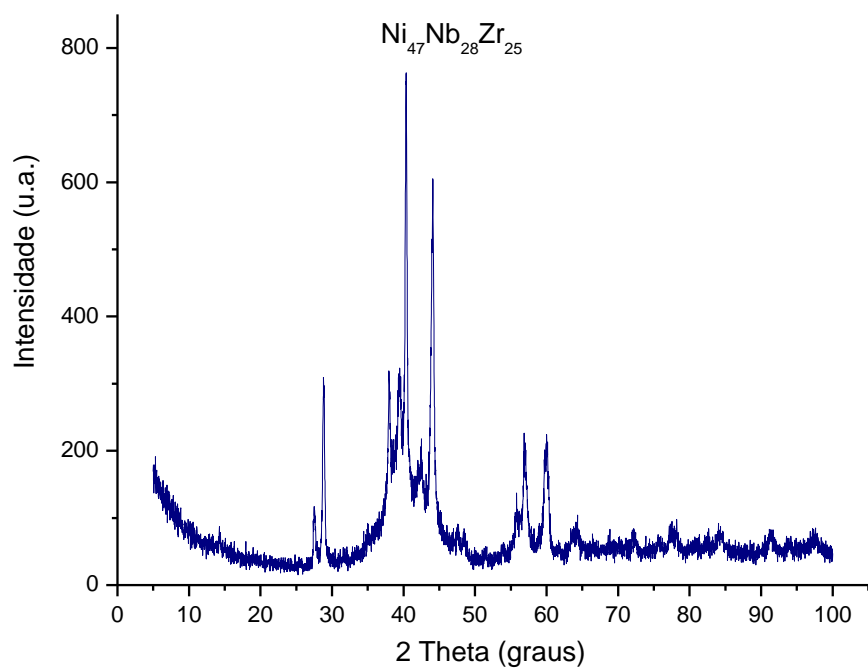


Figura 10 - DRX da composição  $\text{Ni}_{47}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{25}$ .

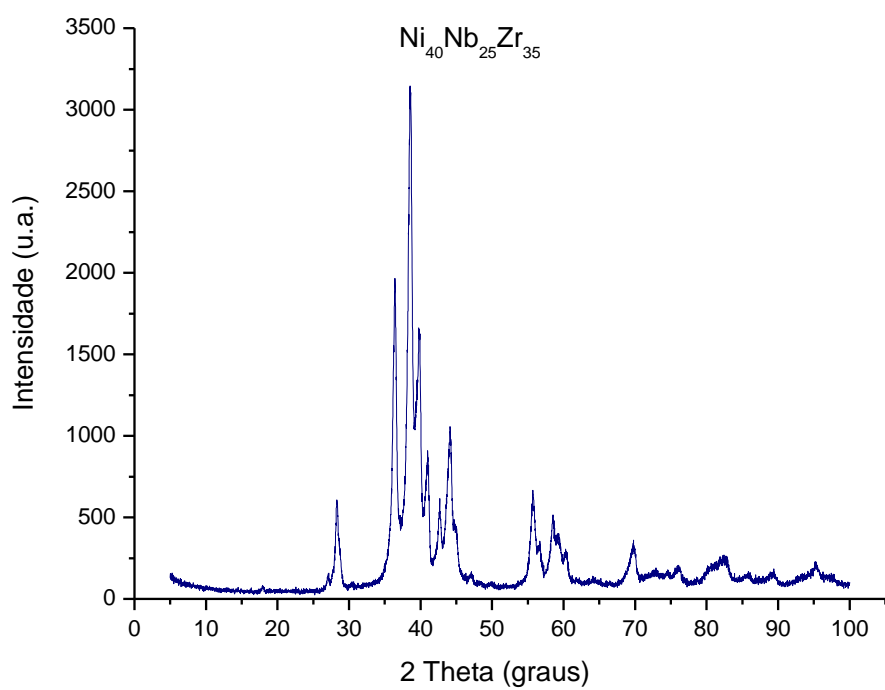


Figura 11 - DRX da composição  $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{35}$ .

#### 4.1.2. DRX das ligas Zr-Cu-Al-Y

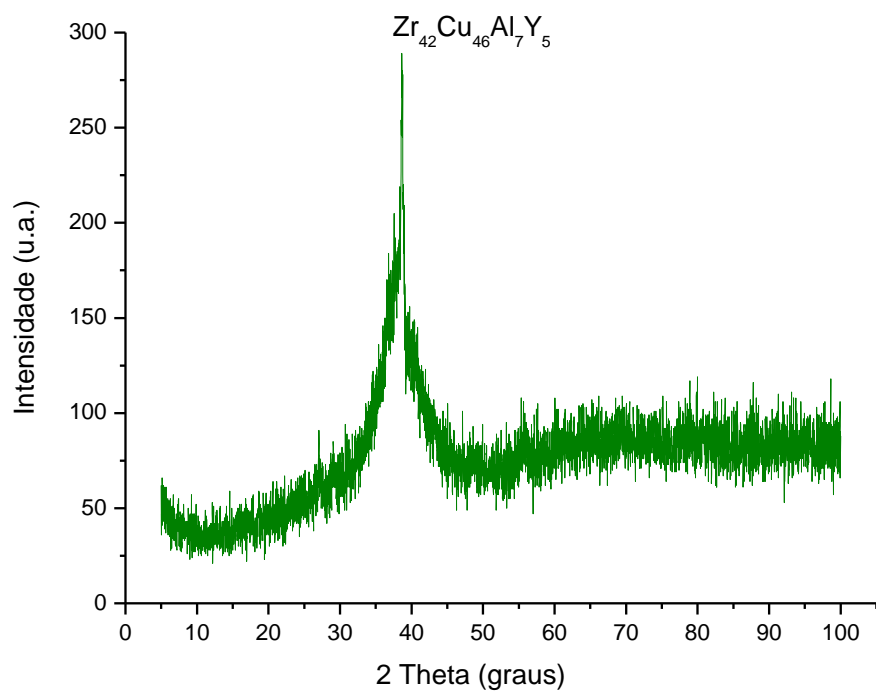


Figura 12 - DRX da composição  $\text{Zr}_{42}\text{Cu}_{46}\text{Al}_7\text{Y}_5$ .

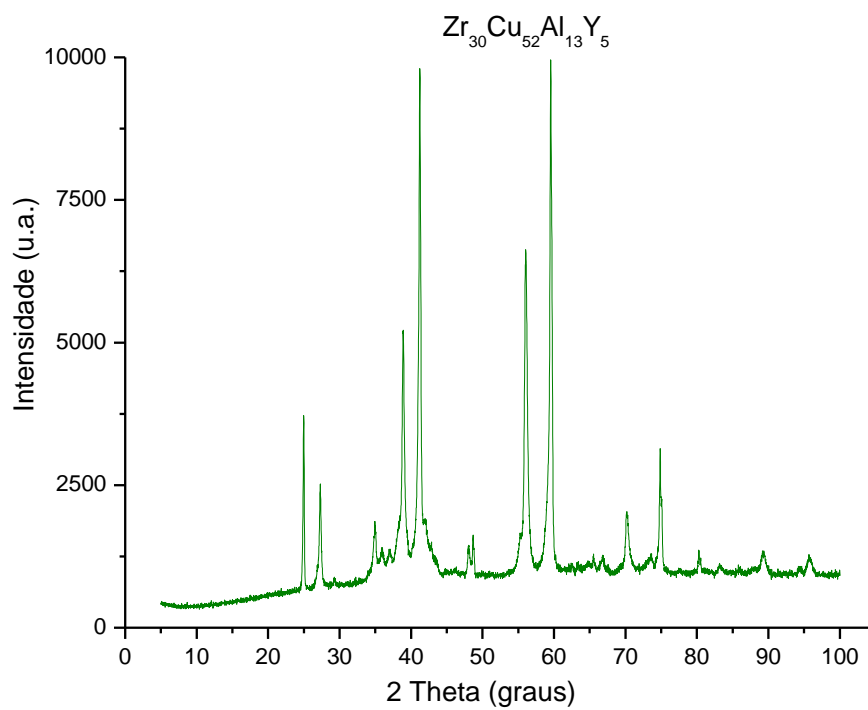


Figura 13 - DRX da composição  $\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{52}\text{Al}_{13}\text{Y}_5$ .

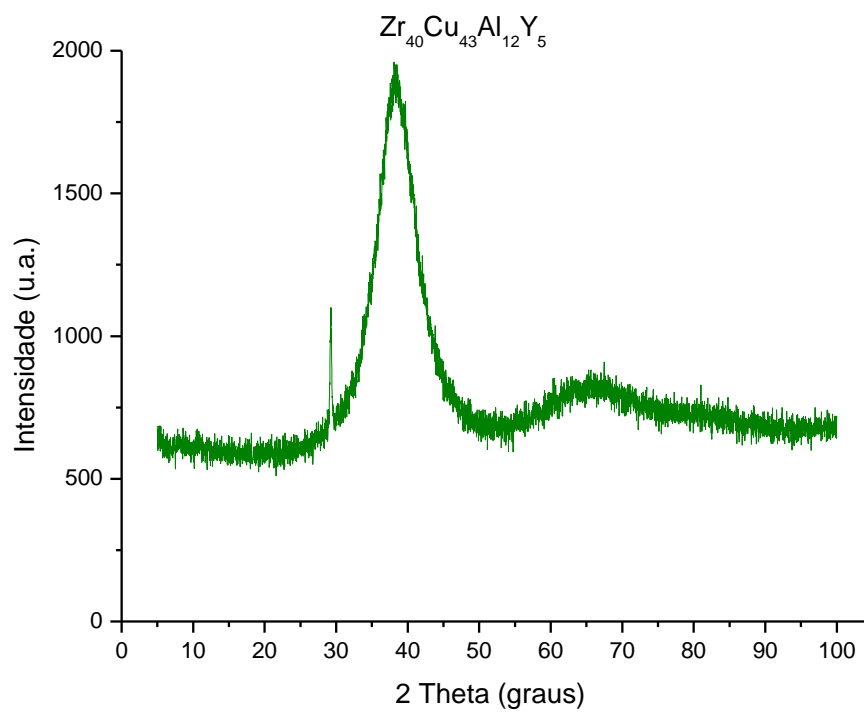


Figura 14 - DRX da composição  $\text{Zr}_{40}\text{Cu}_{43}\text{Al}_{12}\text{Y}_5$ .

#### 4.1.3. MO das ligas Ni-Nb

Após a realização do procedimento de preparação metalográfica das amostras que no difratograma de raios-X demonstraram a possível presença de estrutura amorfa foram registradas as fotomicrografias abaixo:

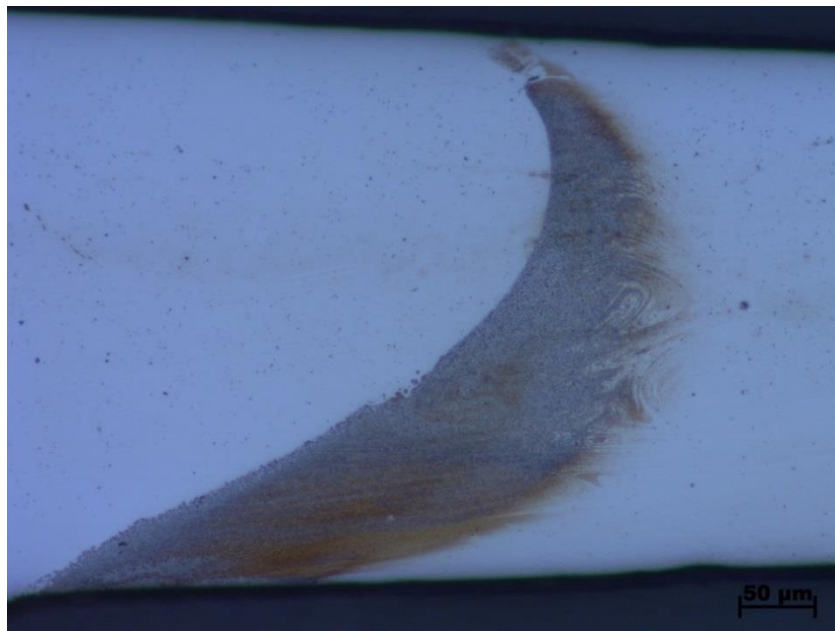


Figura 15 – Fotomicrografia da região de transição entre a fase amorfa e a fase cristalina da composição  $\text{Ni}_{61}\text{Nb}_{38}\text{Zr}_1$  (Escala 50  $\mu\text{m}$ ).

Com o equipamento foi possível determinar espessura da região de transição entre a fase amorfa (à direita da figura 15) e a fase cristalina (à esquerda da figura 15), a espessura máxima de fase amorfa (antes da presença de cristais) foi de aproximadamente 340  $\mu\text{m}$ , o que indica a possibilidade de continuidade nos estudos da família de ligas com esta composição.



Figura 16 – Fotomicrografia da região amorfa com cristais dispersos, da amostra com composição  $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{36}\text{Zr}_5$ .

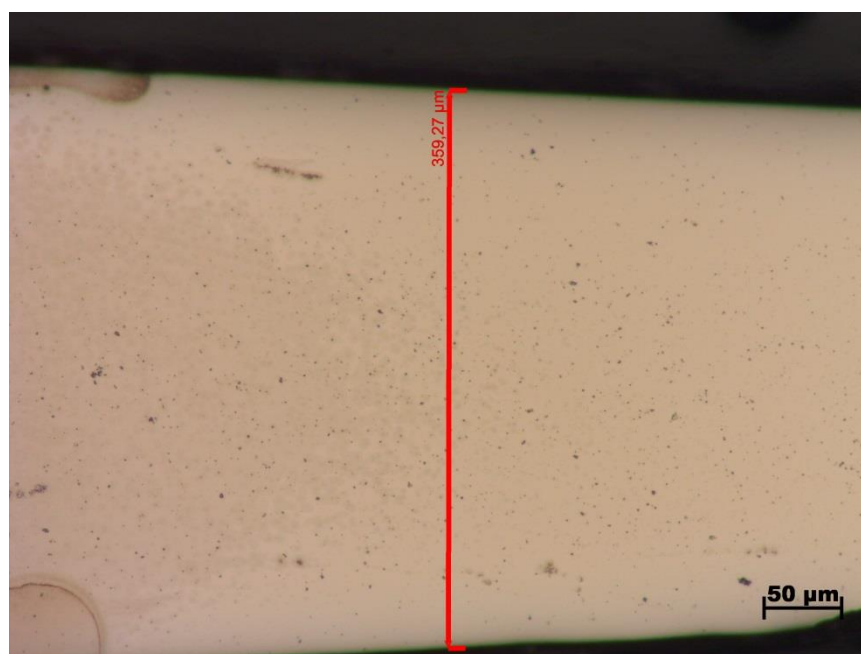


Figura 17 – Fotomicrografia da região de transição da liga da composição  $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_{15}$ .

A espessura máxima da fase amorfa medida com o equipamento foi de aproximadamente 360 μm, ou seja, uma espessura maior que a encontrada na liga com composição  $\text{Ni}_{61}\text{Nb}_{38}\text{Zr}_1$ , apesar de uma diferença pouco significativa o que indica que a mesma possui uma maior tendência a formação de fase amorfa.

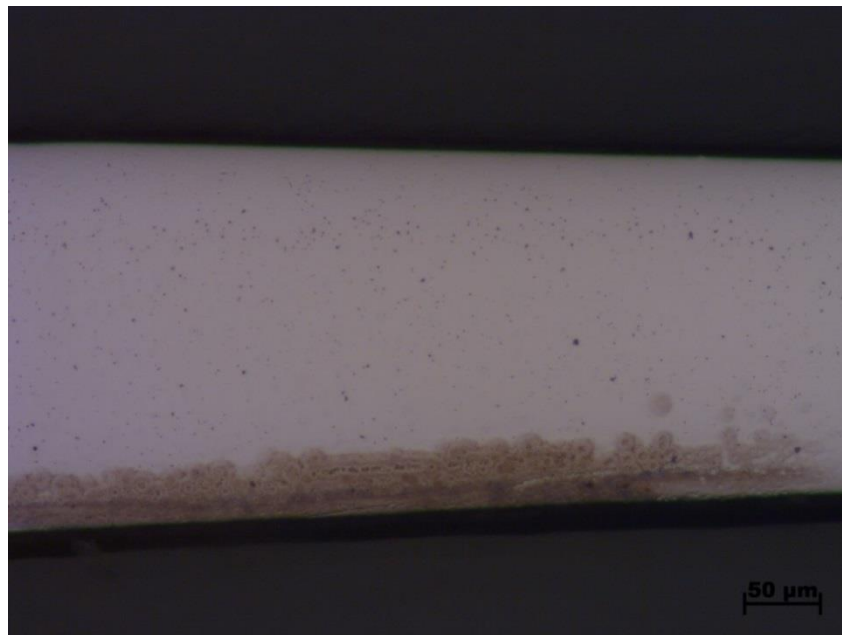


Figura 18 – Fotomicrografia da região amorfa com cristais nucleados, da liga da composição  $\text{Ni}_{47}\text{Nb}_{28}\text{Zr}_{25}$  (Escala 50  $\mu\text{m}$ ).

A espessura máxima da fase amorfa medida com o equipamento foi inferior a 220  $\mu\text{m}$ , ou seja, uma medida menor do que a encontrada na liga de composição  $\text{Ni}_{53}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_{15}$ , portanto, segundo essas micrografias, esta composição é a pior para a formação de região amorfa, dentro das composições químicas estudadas.

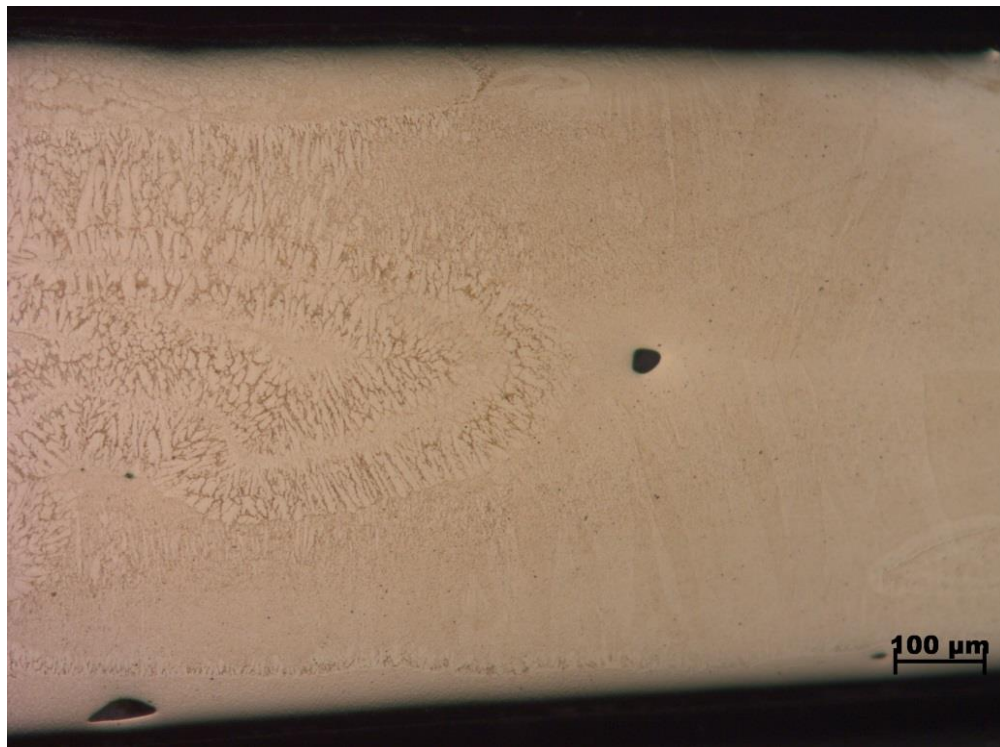


Figura 19 – Fotomicrografia da região de transição entre a fase amorfa e cristalina da composição  $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{35}$ .

A máxima espessura obtida com o estudo, encontrada na liga de composição  $\text{Ni}_{40}\text{Nb}_{25}\text{Zr}_{35}$  foi de aproximadamente 740  $\mu\text{m}$ , ou seja, a maior espessura encontrada entre todas as ligas trabalhadas e com uma diferença bastante significativa das demais ligas.

Através das fotomicrografias observadas é possível dizer que todas as composições do sistema Ni-Nb-Zr apresentaram pelo menos uma pequena região amorfa, normalmente localizada na ponta da amostra (cunha), obtendo-se uma boa perspectiva ao dar continuidade ao trabalho com este sistema.

As medidas foram obtidas utilizando um software de medição, através do posicionamento manual de seus extremos na tentativa de se manter sempre um padrão, porém as mesmas estão sujeitas a erros inferiores a 10  $\mu\text{m}$ .

## 4.2. Segunda Etapa do Projeto

### 4.2.1. DRX das novas ligas Ni-Nb

Na segunda etapa do projeto, deu-se início a confecção de novas ligas do sistema Ni-Nb, e seus respectivos DRXs encontram-se nas figuras que se seguem.

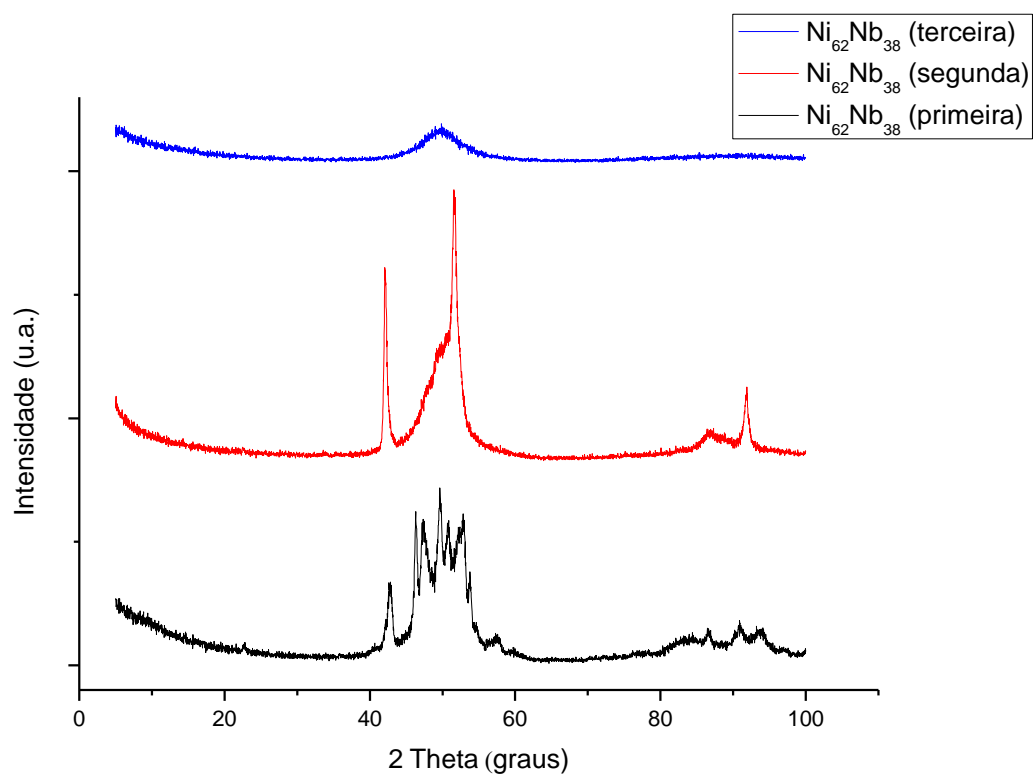


Figura 20 - Padrões de raios-X de ligas  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ .

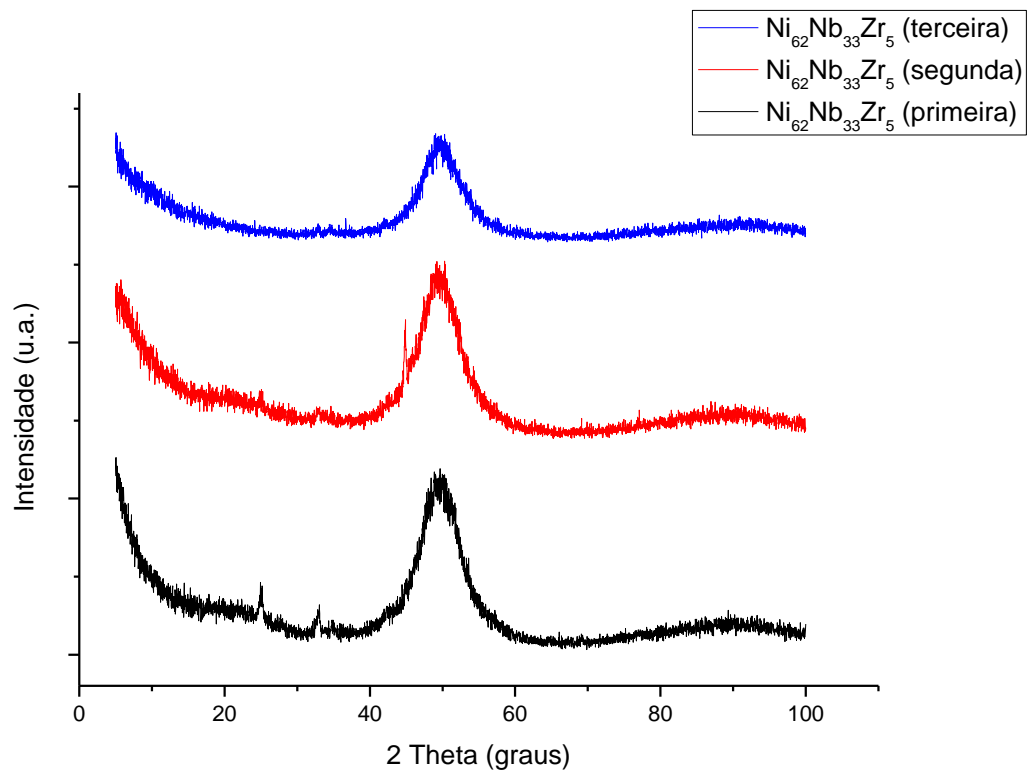


Figura 21 - Padrões de raios-X de ligas  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{33}\text{Zr}_5$ .



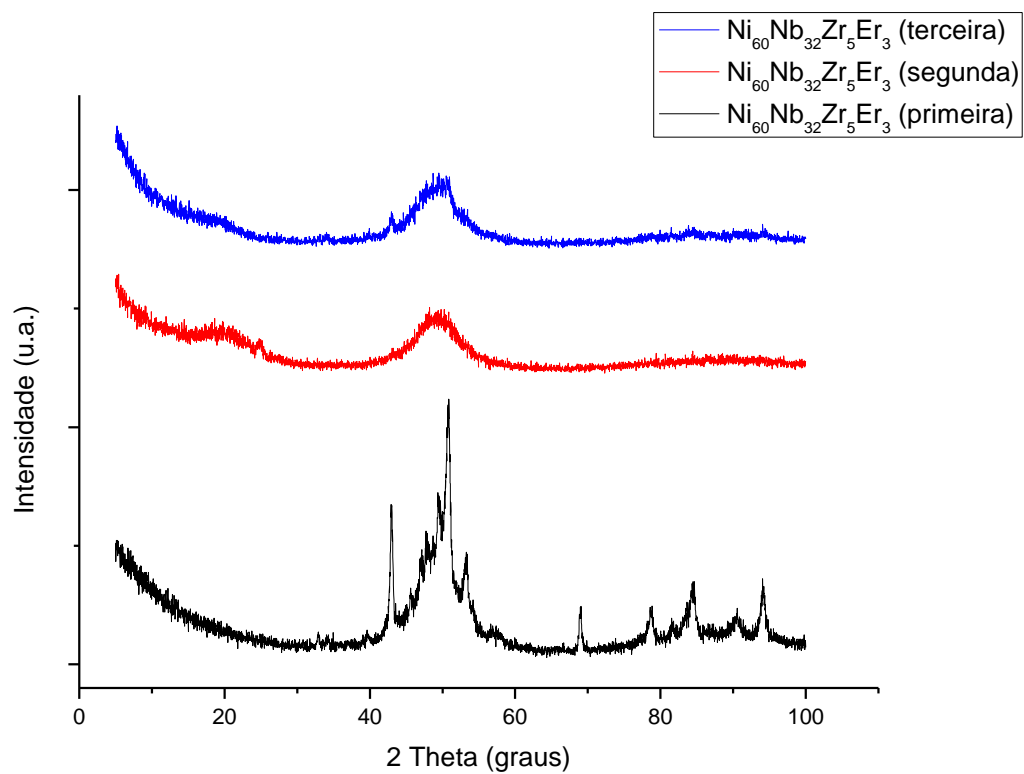


Figura 22 - Padrões de raios-X de ligas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_5\text{Er}_3$ .

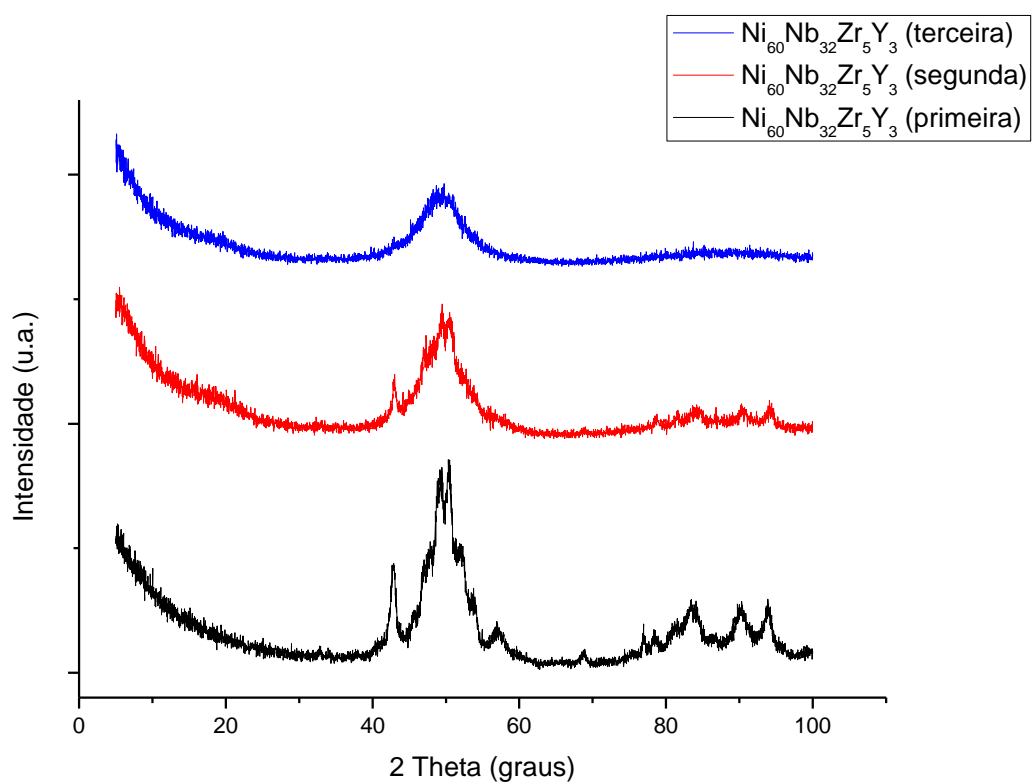


Figura 23 - Padrões de raios-X de ligas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_5\text{Y}_3$ .

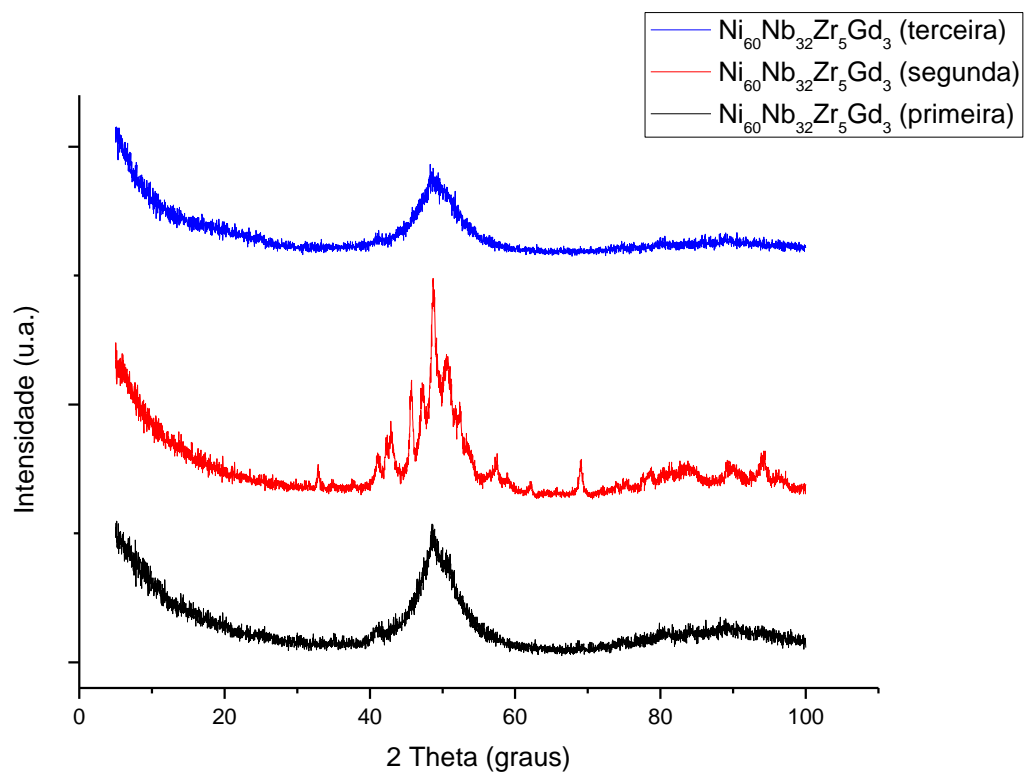


Figura 24 - Padrões de raios-X de ligas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_5\text{Gd}_3$ .

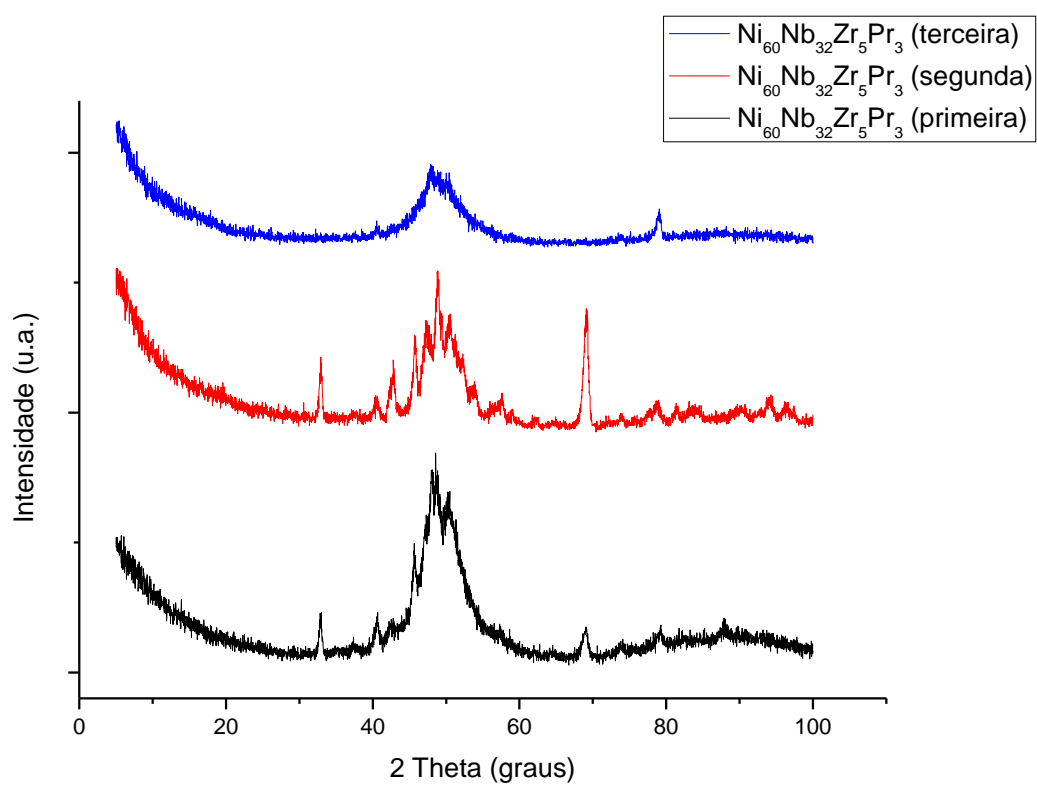


Figura 25 - Padrões de raios-X de ligas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{32}\text{Zr}_5\text{Pr}_3$ .

A partir das figuras expostas acima nota-se que a adição de um novo elemento como no caso do ternário com Zr, e os terras raras nas ligas quaternárias, causa um aumento na facilidade de formação de vidro, explicitados pelas amplas bandas de difração que são tipicamente associadas a materiais amorfos, apesar de alguns pequenos picos cristalinos. A amostra binária  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  mostra-se em sua maior parte cristalina.

O que também fica bastante claro é a dificuldade na repetibilidade de composições químicas exatas, causando diferenças nos padrões de difração, que ficam bem claras nas figuras 20, 22 e 23. As diferenças de composições químicas, tais quais as composições químicas reais produzidas, estão apresentadas na tabela 2.

#### **4.2.2. DSC, análise do teor de oxigênio e valores do parâmetro $\gamma_m$ das novas ligas Ni-Nb**

Com a confecção de novas ligas do sistema Ni-Nb, e seus respectivos foram feitos ensaios de DSC nas mesmas, e seus respectivos resultados encontram-se nas figuras que se seguem.

A partir das curvas de DSC foi possível a determinação de algumas temperaturas. A temperatura do primeiro evento exotérmico é denominada temperatura de cristalização ( $T_x$ ). A temperatura do final do evento endotérmico é denominada temperatura *liquidus* ( $T_l$ ). Um evento endotérmico no início da curva caracteriza a conhecida temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e através destes ensaios não foi possível sua determinação.

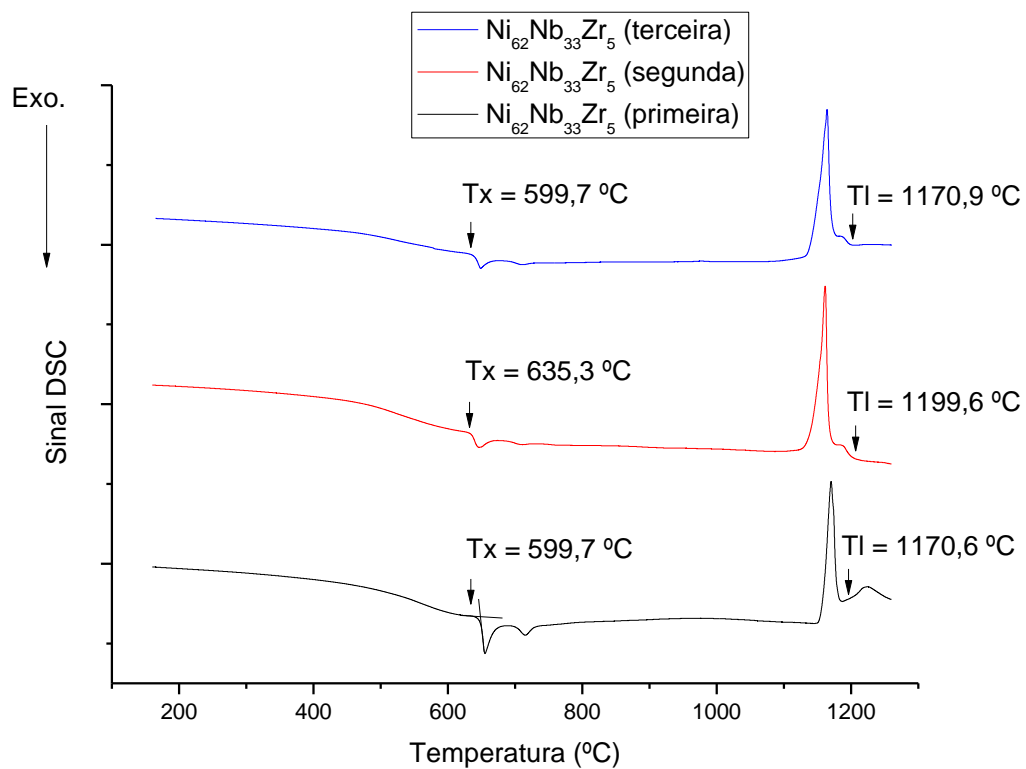


Figura 26 – Curvas DSC de ligas  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{33}\text{Zr}_5$ .

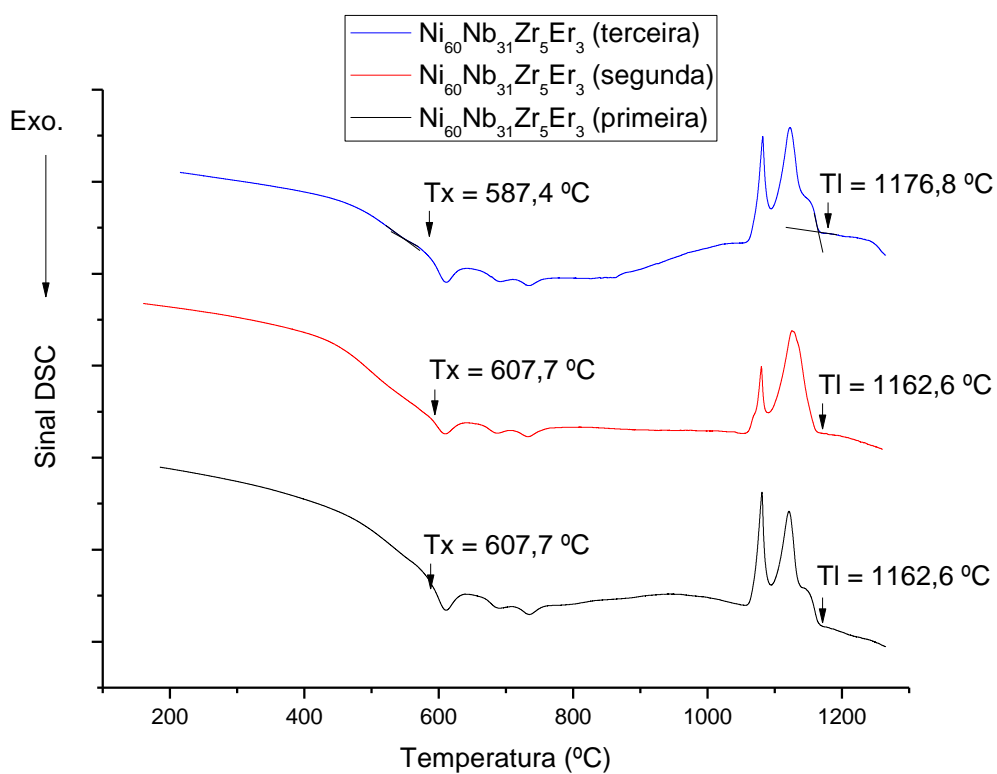


Figura 27 – Curvas DSC de ligas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Er}_3$ .

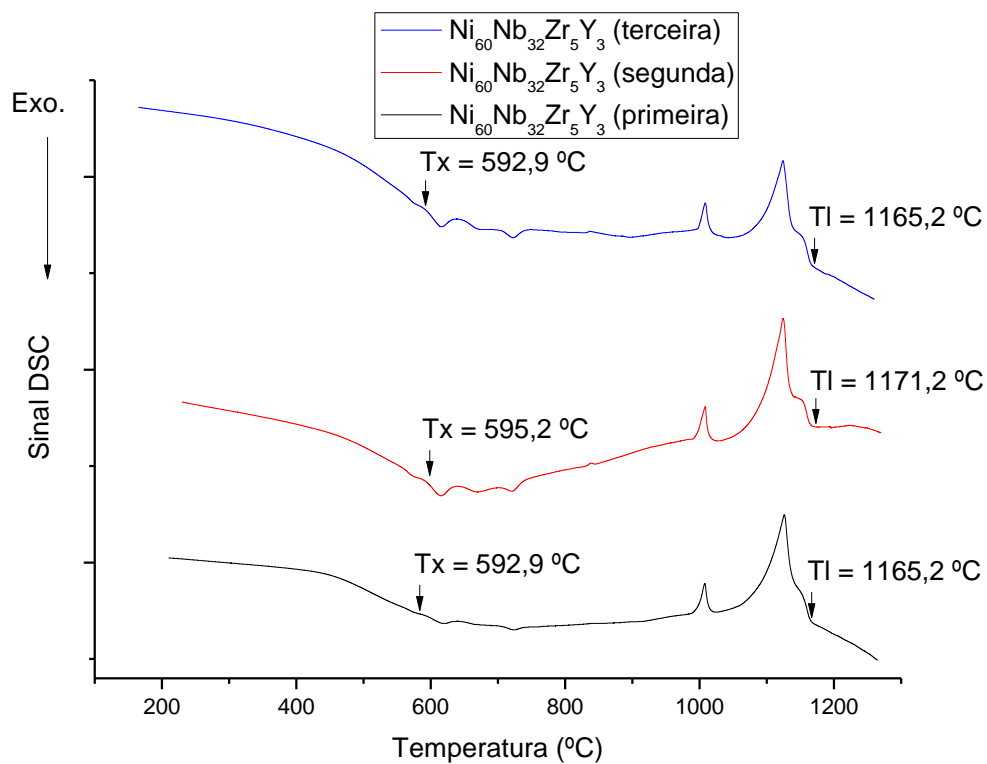


Figura 28 – Curvas DSC de ligas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Y}_3$ .

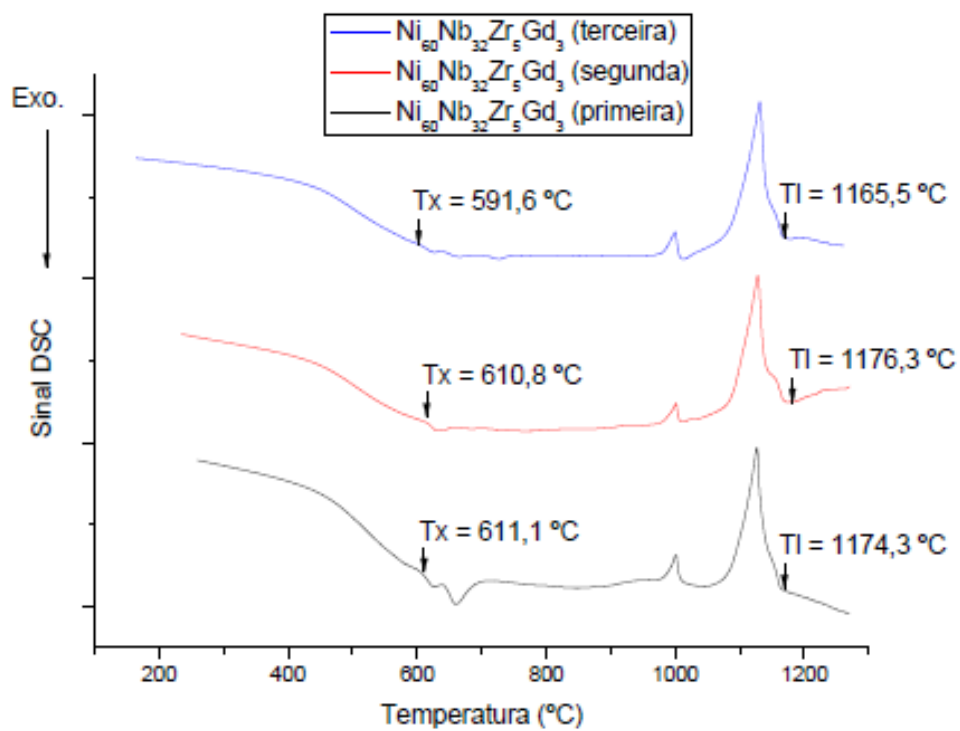


Figura 29 – Curvas DSC de ligas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Gd}_3$ .

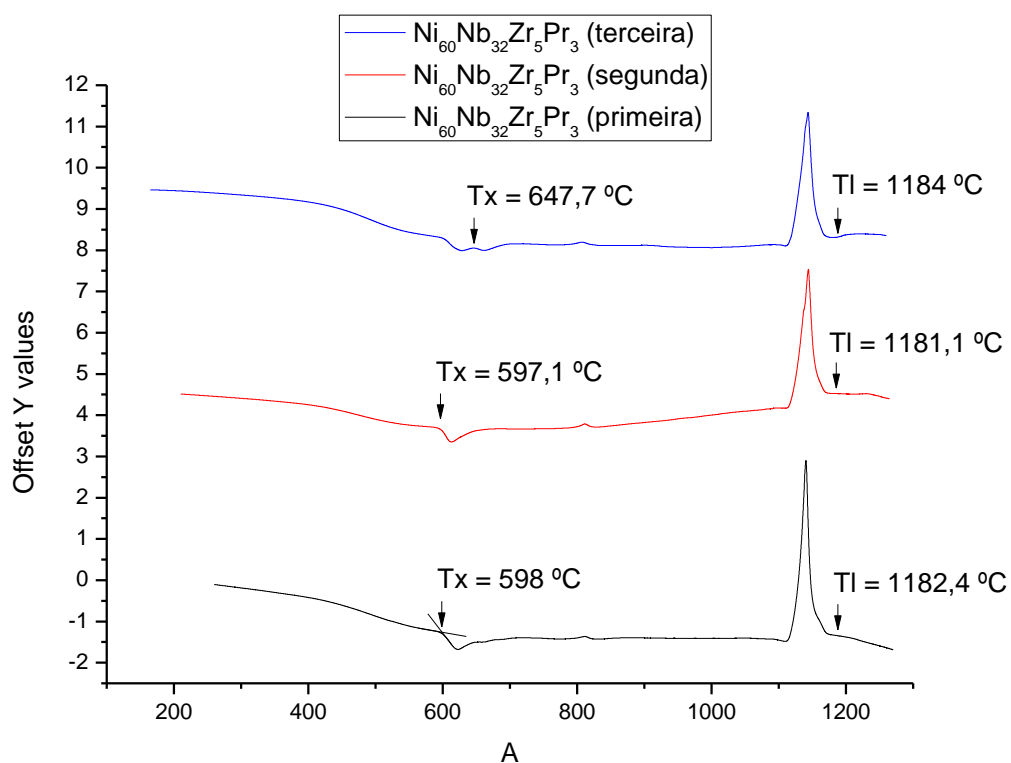


Figura 30 – Curvas DSC de ligas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Pr}_3$ .

Foram feitos novos ensaios no segundo equipamento descrito no item 3.7, e mudando-se o cadinho (de alumina para alumínio), foi possível obter-se valores de  $T_g$  para as ligas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Y}_3$  e  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Er}_3$ , e os resultados encontram-se a seguir.

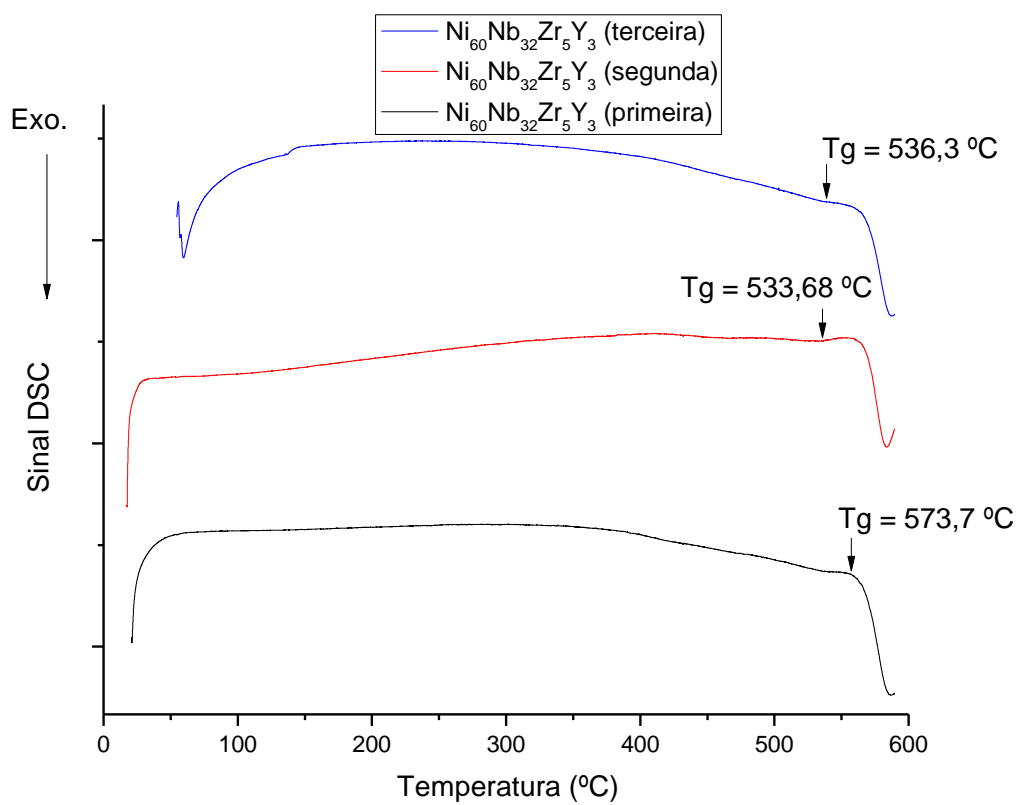


Figura 31 – Novas curvas DSC de ligas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Y}_3$ .

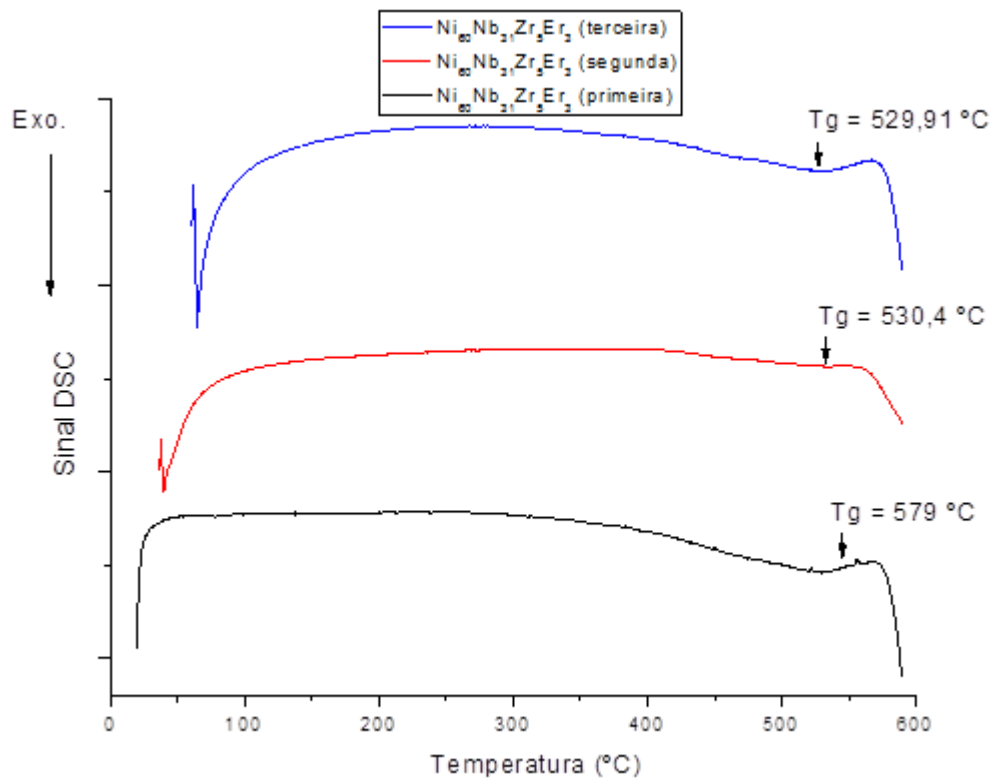


Figura 32 – Novas curvas DSC de ligas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{31}\text{Zr}_5\text{Er}_3$ .

Para as ligas em que não se foi possível à obtenção da  $T_g$ , de acordo com Perepezko (Perepezko, 2004), como consequência do reaquecimento de uma amostra com cristaltos pré-existent, ocorre uma rápida cristalização devido o desenvolvimento dos *clusters* de núcleos congelados, assim como uma nucleação adicional que ocorre em  $T_x$  que irá coincidir com  $T_g$ . Os respectivos valores de  $T_x$  e  $T_g$  estão presentes na tabela 1.

O intervalo de líquido super-resfriado ( $\Delta T_x$ ) é a diferença entre a temperatura de início da cristalização durante aquecimento ( $T_x$ ) e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e o mesmo pode ser tratado como um importante critério térmico para quantificar a GFA.

Um valor alto para  $\Delta T_x$  indica que um líquido super-resfriado pode existir em um amplo intervalo de temperaturas não ocorrendo a cristalização, e também que este possui alta resistência à nucleação e crescimento da fase cristalina. Nas ligas metálicas vítreas, a taxa crítica de resfriamento ( $R_c$ ) decresce com o aumento do intervalo de líquido super-resfriado, portanto a GFA que é inversamente proporcional a  $R_c$  aumenta. Este intervalo de líquido super-resfriado ( $\Delta T_x$ ) é um indicativo da resistência à devitrificação de um vidro quando aquecido acima da  $T_g$  (Inoue, Zhang e Masumoto, 1993).

Os valores de  $\Delta T_x$  para as ligas onde foi possível medir  $T_g$  estão presentes na tabela 3.



Tabela 1 - Resultados de teor de oxigênio, composições químicas reais, temperaturas características e valores do critério  $\gamma_m$  das ligas do sistema Ni-Nb.

Composição Química Nominal	Composição Química Real (EDS)	Oxigênio (ppm)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>I</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	$\gamma_m$	log (R <sub>c</sub> )
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>38</sub> (primeira)	Ni <sub>67,10</sub> Nb <sub>32,90</sub>	42 ± 3	649,9	1241,7	649,9	0,523	5
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>38</sub> (segunda)	Ni <sub>67,32</sub> Nb <sub>32,68</sub>	36 ± 5	647,3	1243,5	647,3	0,521	5
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>38</sub> (terceira)	Ni <sub>67,10</sub> Nb <sub>32,90</sub>	72 ± 2	648,4	1245,5	648,4	0,521	5
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>33</sub> Zr <sub>5</sub> (primeira)	Ni <sub>67,34</sub> Nb <sub>28,39</sub> Zr <sub>4,27</sub>	54 ± 5	599,7	1170,6	599,7	0,512	5
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>33</sub> Zr <sub>5</sub> (segunda)	Ni <sub>67,04</sub> Nb <sub>28,64</sub> Zr <sub>4,32</sub>	53 ± 5	635,3	1199,6	635,3	0,530	5
Ni <sub>62</sub> Nb <sub>33</sub> Zr <sub>5</sub> (terceira)	Ni <sub>67,41</sub> Nb <sub>30,34</sub> Zr <sub>2,25</sub>	96 ± 3	599,7	1170,9	599,7	0,512	5
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Er <sub>3</sub> (primeira)	Ni <sub>64,90</sub> Ni <sub>27,87</sub> Zr <sub>4,27</sub> Er <sub>2,96</sub>	100 ± 7	607,7	1162,6	579	0,547	4
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Er <sub>3</sub> (segunda)	Ni <sub>64,83</sub> Nb <sub>28,07</sub> Zr <sub>4,25</sub> Er <sub>2,84</sub>	75 ± 18	607,7	1162,6	530,4	0,589	4
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Er <sub>3</sub> (terceira)	Ni <sub>65,16</sub> Nb <sub>27,81</sub> Zr <sub>4,20</sub> Er <sub>2,83</sub>	124 ± 22	587,4	1176,8	529,91	0,548	4
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> (primeira)	Ni <sub>65,16</sub> Nb <sub>27,56</sub> Zr <sub>4,53</sub> Y <sub>2,75</sub>	90 ± 7	592,9	1165,2	573,7	0,525	5
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> (segunda)	Ni <sub>65,73</sub> Nb <sub>27,58</sub> Zr <sub>4,28</sub> Y <sub>2,41</sub>	49 ± 2	595,2	1171,2	533,68	0,561	4
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> (terceira)	Ni <sub>65,44</sub> Nb <sub>27,88</sub> Zr <sub>4,28</sub> Y <sub>2,40</sub>	49 ± 7	592,9	1165,2	536,3	0,557	4
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Gd <sub>3</sub> (primeira)	Ni <sub>65,51</sub> Nb <sub>27,60</sub> Zr <sub>4,24</sub> Gd <sub>2,65</sub>	80 ± 2	611,1	1174,3	611,1	0,520	5
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Gd <sub>3</sub> (segunda)	Ni <sub>64,70</sub> Nb <sub>28,41</sub> Zr <sub>4,33</sub> Gd <sub>2,56</sub>	96 ± 2	610,8	1176,3	610,8	0,519	5
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Gd <sub>3</sub> (terceira)	Ni <sub>64,01</sub> Nb <sub>29,22</sub> Zr <sub>4,28</sub> Gd <sub>2,49</sub>	54 ± 6	591,6	1165,5	591,6	0,508	5
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Pr <sub>3</sub> (primeira)	Ni <sub>65,60</sub> Nb <sub>27,66</sub> Zr <sub>4,23</sub> Pr <sub>2,51</sub>	43 ± 3	598	1182,4	598	0,506	5
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Pr <sub>3</sub> (segunda)	Ni <sub>65,48</sub> Nb <sub>26,97</sub> Zr <sub>4,22</sub> Pr <sub>3,33</sub>	9 ± 6	597,1	1181,1	597,1	0,506	5
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Pr <sub>3</sub> (terceira)	Ni <sub>64,83</sub> Nb <sub>28,97</sub> Zr <sub>4,40</sub> Pr <sub>1,80</sub>	16 ± 7	647,7	1184	647,7	0,547	4

É possível observar através dos valores de  $\gamma_m$  e log(R<sub>c</sub>), calculados a partir das equações 2 e 3, que não ocorre aumento significativo nos valores de GFA (inversamente proporcional a R<sub>c</sub>) das ligas com a adição de um elemento terra rara ao ternário, em comparação ao valor de GFA obtido para o mesmo.

A tabela apresentada a seguir apresenta os teores de oxigênio nos elementos puros.

Tabela 2 – Teores de oxigênio dos elementos puros.

Elemento	Oxigênio (ppm)
Ni	116 ± 22
Nb	132 ± 33
Zr	302 ± 24
Er	1460 ± 140
Y	10100 ± 250
Gd	3740 ± 220
Pr	820 ± 100

Tabela 3 – Valores de  $\Delta T_x$  para ligas onde foi possível medir  $T_g$ .

Composição Química Nominal	$\Delta T_x$
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Er <sub>3</sub> (primeira)	28,7
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Er <sub>3</sub> (segunda)	77,3
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Er <sub>3</sub> (terceira)	57,49
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> (primeira)	19,2
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> (segunda)	61,52
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> (terceira)	56,6

É possível notar uma leve variação na composição química nominal estipulada com a composição química real da liga, fato este que se deve às limitações do processo, e causa uma influência significativa nos resultados obtidos. Entretanto, um interessante fator a se analisar é a eficiência do processo com relação à presença de oxigênio, obtendo-se valores muito abaixo do esperado de teores de oxigênio nas ligas estudadas, tendo em vista a quantidade relativamente alta de oxigênio presente nos elementos puros.

### 4.3. Terceira Etapa do Projeto

#### 4.3.1. Composição Química Real obtida nos ensaios de MEV-EDS

Na terceira etapa do projeto, foram refeitas as ligas do sistema Ni-Nb-Zr com a adição dos elementos terras raras Ítrio (Y) e Érbio (Er)

Na tabela 4, são apresentados os valores das composições químicas reais obtidas através de ensaios de MEV-EDS.

Tabela 4 - Resultados de composições químicas reais das ligas do sistema Ni-Nb, reproduzidas na etapa anterior do projeto.

Composição Química Nominal	Composição Química Real (EDS)
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Er <sub>3</sub> (primeira)	Ni <sub>62,30</sub> Nb <sub>30,47</sub> Zr <sub>4,62</sub> Er <sub>2,61</sub>
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Er <sub>3</sub> (segunda)	Ni <sub>62,09</sub> Nb <sub>30,59</sub> Zr <sub>4,63</sub> Er <sub>2,69</sub>
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Er <sub>3</sub> (terceira)	Ni <sub>62,26</sub> Nb <sub>30,36</sub> Zr <sub>4,70</sub> Er <sub>2,67</sub>
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> (primeira)	Ni <sub>62,68</sub> Nb <sub>30,21</sub> Zr <sub>4,41</sub> Y <sub>2,71</sub>
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> (segunda)	Ni <sub>64,21</sub> Nb <sub>28,77</sub> Zr <sub>4,52</sub> Y <sub>2,50</sub>
Ni <sub>60</sub> Nb <sub>32</sub> Zr <sub>5</sub> Y <sub>3</sub> (terceira)	Ni <sub>63,06</sub> Nb <sub>29,57</sub> Zr <sub>4,67</sub> Y <sub>2,70</sub>

Também nota-se alguns desvios nos valores das composições químicas nominais, das composições químicas reais obtidas através de um MEV acoplado a um EDS, causando uma influencia significativa nos resultados obtidos, fato que se deve às limitações do sistema e seu funcionamento, tal qual, a impureza de alguns elementos, mesmo que obtidos muito puros, se contaminam muito facilmente, com o oxigênio, por exemplo. O oxigênio causa nucleação heterogênea de cristais.

#### 4.3.2. DRX das ligas Ni-Nb-Zr-Er e Ni-Nb-Zr-Y

Abaixo estão apresentados os difratogramas da parte mais fina da cunha das amostras produzidas.

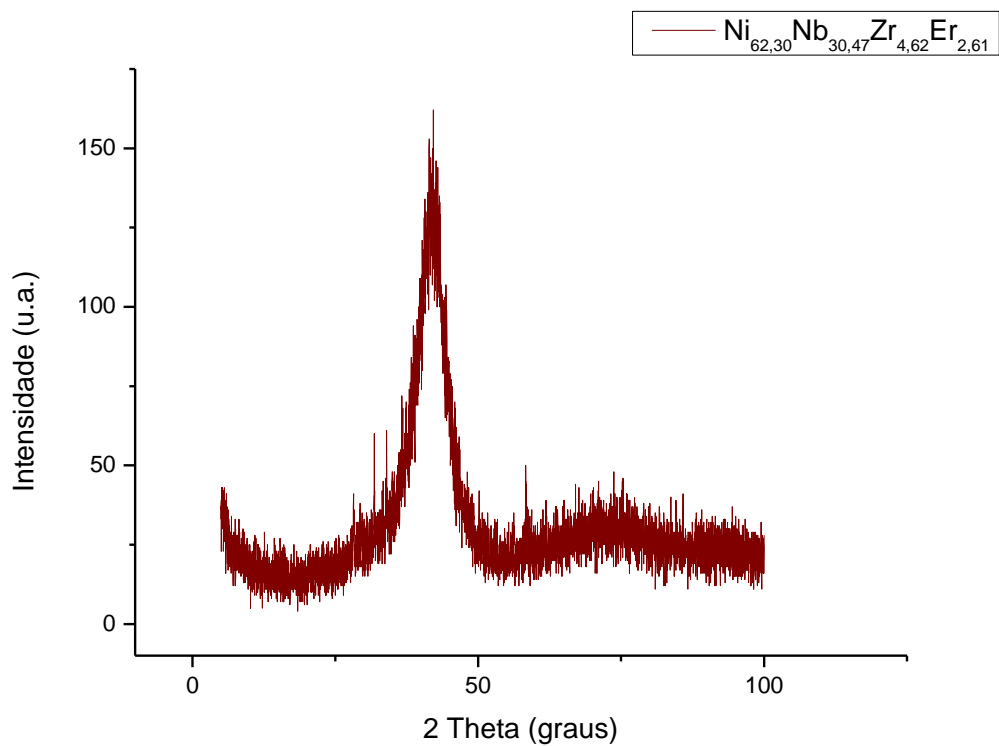


Figura 33 – Difração de Raios-X da liga  $\text{Ni}_{62,30}\text{Nb}_{30,47}\text{Zr}_{4,62}\text{Er}_{2,61}$ .

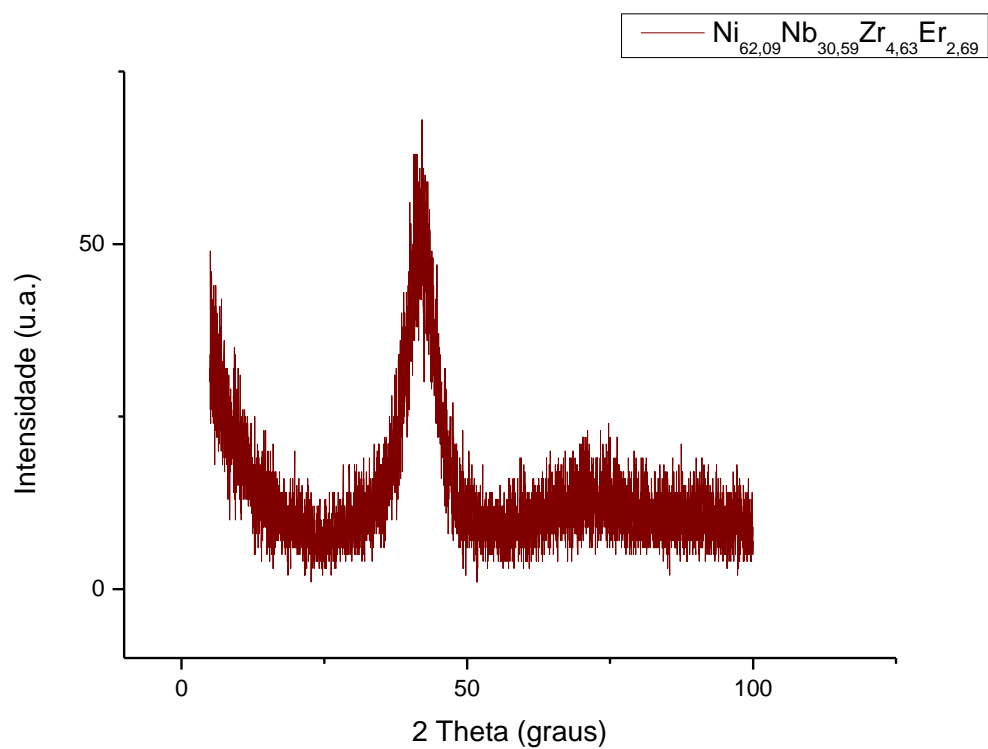


Figura 34 – Difração de Raios-X da liga  $\text{Ni}_{62,09}\text{Nb}_{30,59}\text{Zr}_{4,63}\text{Er}_{2,69}$ .

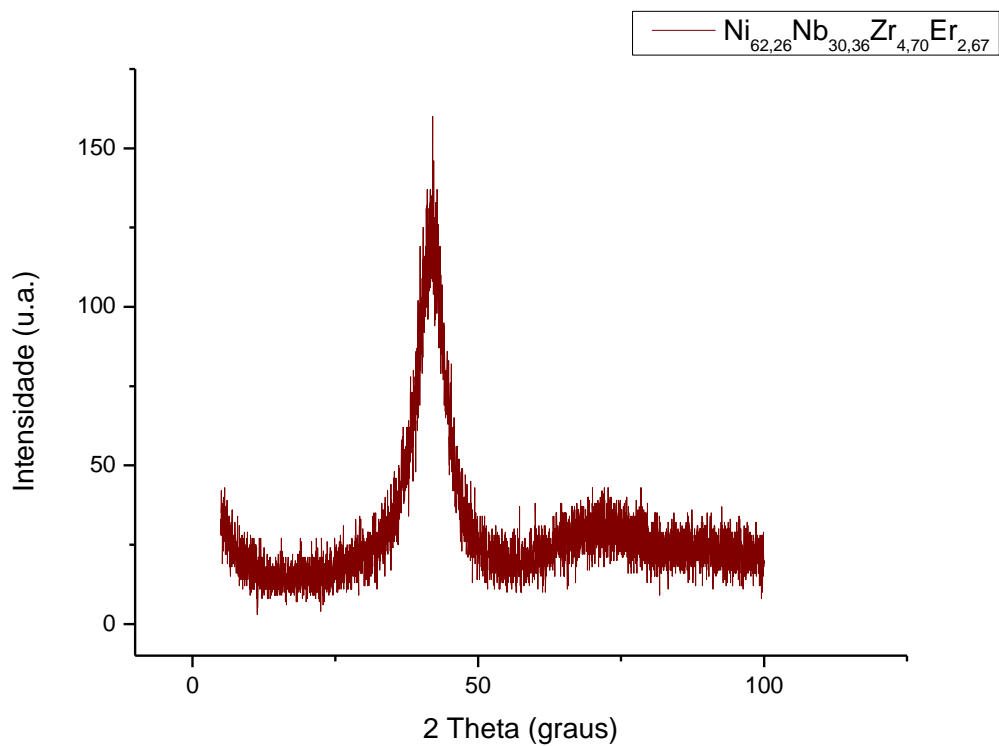


Figura 35 – Difração de Raios-X da liga  $\text{Ni}_{62,26}\text{Nb}_{30,36}\text{Zr}_{4,70}\text{Er}_{2,67}$ .

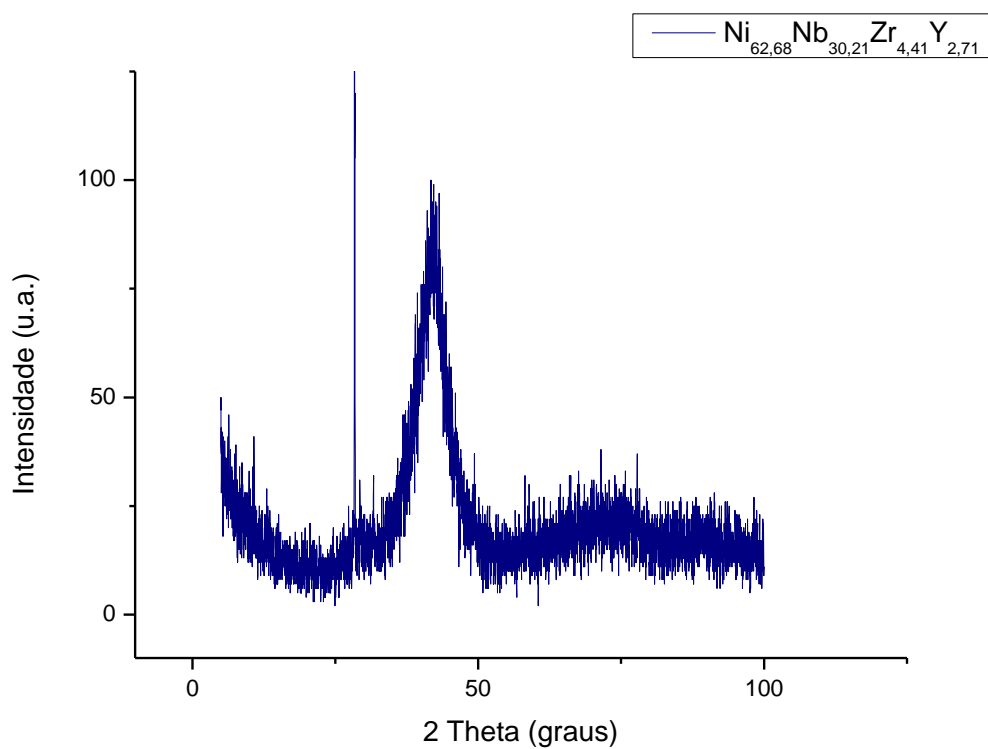


Figura 36 – Difração de Raios-X da liga  $\text{Ni}_{62,68}\text{Nb}_{30,21}\text{Zr}_{4,41}\text{Y}_{2,71}$ .

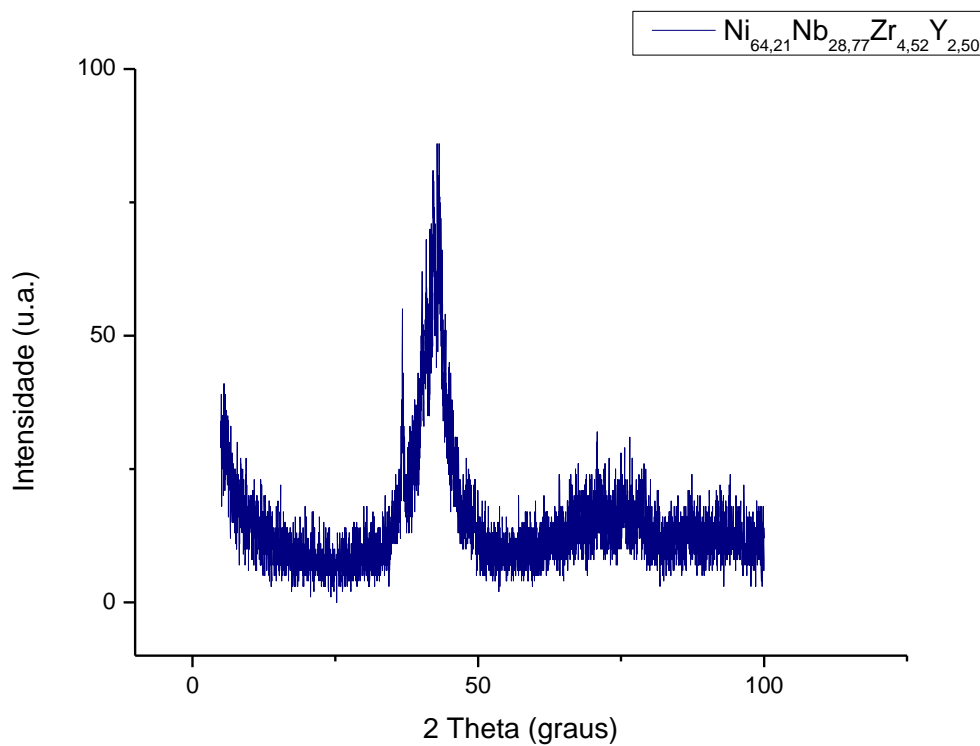


Figura 37 – Difração de Raios-X da liga  $\text{Ni}_{64,21}\text{Nb}_{28,77}\text{Zr}_{4,52}\text{Y}_{2,50}$

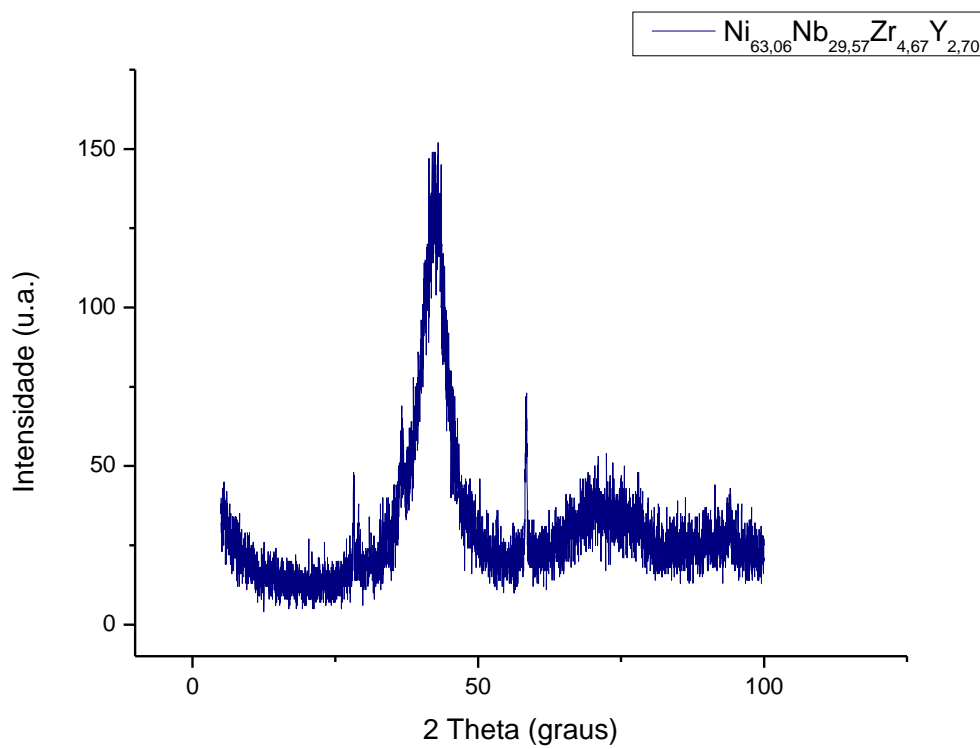


Figura 38 – Difração de Raios-X da liga  $\text{Ni}_{63,06}\text{Nb}_{29,57}\text{Zr}_{4,67}\text{Y}_{2,70}$

Com a utilização da técnica de difratometria, que normalmente é utilizada para determinar fases cristalinas, foi possível observar, em uma análise inicial das amostras, a presença de picos de Bragg de baixa intensidade e com um considerável alargamento em suas bases, o que indica uma formação de estrutura amorfa, sendo assim, essas ligas se mostram favoráveis à fabricação de vidros metálicos a partir destas composições químicas, e também, à adição de um novo elemento ao sistema.

#### 4.3.3. Teor de Oxigênio determinado por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A tabela 5 apresenta valores de teores de oxigênio presente nas amostras reproduzidas na etapa anterior do projeto.

Tabela 5 - Resultados de teores de oxigênio das ligas do sistema Ni-Nb, reproduzidas na etapa anterior do projeto.

Composição Química Real (EDS)	Oxigênio (ppm)
Ni <sub>62,30</sub> Nb <sub>30,47</sub> Zr <sub>4,62</sub> Er <sub>2,61</sub>	135 ± 2
Ni <sub>62,09</sub> Nb <sub>30,59</sub> Zr <sub>4,63</sub> Er <sub>2,69</sub>	90 ± 3
Ni <sub>62,26</sub> Nb <sub>30,36</sub> Zr <sub>4,70</sub> Er <sub>2,67</sub>	92 ± 5
Ni <sub>62,68</sub> Nb <sub>30,21</sub> Zr <sub>4,41</sub> Y <sub>2,71</sub>	112 ± 6
Ni <sub>64,21</sub> Nb <sub>28,77</sub> Zr <sub>4,52</sub> Y <sub>2,50</sub>	75 ± 2
Ni <sub>63,06</sub> Nb <sub>29,57</sub> Zr <sub>4,67</sub> Y <sub>2,70</sub>	208 ± 9

Um interessante fator a se analisar é a eficiência do processo com relação à presença de oxigênio, obtendo-se valores abaixo do esperado de teores de oxigênio nas ligas estudadas, tendo em vista a quantidade relativamente alta de oxigênio presente nos elementos puros.

## 5. Conclusões

Com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que a adição gradativa de Zr ao sistema Ni-Nb atribui ao mesmo, melhores condições para ocorrer a amorfização da liga,

com uma variação na espessura dependendo de sua composição química, levando em conta que a proporção do eutético entre Ni e Nb sempre foi mantida.

Com relação às ligas do sistema Zr-Cu-Al-Y, analisando somente suas respectivas difrações de raios-x é possível dizer que principalmente as ligas de composição  $Zr_{42}Cu_{46}Al_7Y_5$  e  $Zr_{40}Cu_{43}Al_{12}Y_5$  possuem uma boa tendência à formação de fase amorfa por possuírem em seus ensaios de DRX picos menos dispersos e com bases mais abertas. Já a liga de composição  $Zr_{30}Cu_{52}Al_{13}Y_5$  possui picos mais acentuados e bem destacados, muito finos e de alta intensidade, indicando a presença de muitos cristais, o que desfavorece o estudo dessa composição de ligas, pois o objetivo do mesmo é estudar a fase amorfa.

O aumento do teor de alumínio (acima de 12% em massa) torna muito difícil a obtenção de fase amorfa, e também a reprodutibilidade das ligas, pois são muito frágeis e estilhaçam com muita facilidade, não resistindo ao calor da fundição.

A técnica de difratometria de raios-X que normalmente é usada para se determinar possíveis fases cristalinas, e foi de extrema importância para se realizar uma análise inicial das amostras, visto que as amostras que apresentaram picos de Bragg com baixa intensidade e um alargamento razoavelmente grande na base, foram consideradas com uma tendência de formação de estrutura amorfa, assim sendo, dão boas perspectivas para a realização de mais ligas com a mesma composição, e posterior adição de um novo elemento ao sistema.

A adição de um elemento terra rara ao ternário Ni-Nb-Zr, tomando como base a análise das difrações de raios-X das figuras de 7 a 9, e a figura 21, as quais representam o ternário, e as figuras de 22 a 25, que representam a adição de um quarto elemento no sistema, e também a partir dos valores de GFA calculados a partir do critério  $\gamma_m$ , apresentados na tabela 1, não aumentou de forma significativa a tendência à formação de vidro, podendo-se até dizer que houve uma redução dessa característica que se apresentava de forma relativamente vantajosa no ternário.

Analisando a adição dos elementos terras raras de forma comparativa, percebe-se que o que menos eleva a capacidade de formação de vidro, ou então, o que mais prejudica a mesma, é o Praseodímio.

Através da análise dos valores de composições químicas reais obtidas pelo EDS (feitos na região amorfa da cunha), pode-se notar algumas tendências nas ligas em perder porcentagem atômica de alguns elementos como o Nb de forma mais acentuada, e o Zr menos, e também a característica do Ni, que sempre se mostra com um aumento em sua porcentagem atômica em relação aos demais, o que muito provavelmente indica problemas na preparação e pesagem dos



elementos ao fazer a liga. Seria possível um estudo com a realização de cálculos de forma a prever e antecipar esses desvios de porcentagem atômica, possibilitando uma pesagem de elementos diferenciada objetivando aproximar a composição química obtida no processo da composição química nominal calculada através do critério (De Oliveira, 2012).

Tratando-se da terceira etapa do projeto, a técnica de DSC, que seria a mais importante a fim de comprovar suas características de alta tendência à formação de vidro previstas pela etapa prévia (adição do quarto elemento, terra rara, no caso Y ou Er) do projeto levando em conta o critério  $\gamma_m$  para quantificação da GFA de ligas metálicas, não pode ser realizado, entretanto ainda assim é possível dizer que as ligas reproduzidas nesta etapa do projeto se mostraram favoráveis a formação de uma estrutura amorfa (uma boa GFA), que se nota através dos ensaios de DRX, porém, não foi-se possível quantificar a mesma com os resultados obtidos.

Há indícios de que o sistema purifica as ligas, e o oxigênio dos elementos puros liberados durante a sua fusão, em sua maioria, é absorvido pelos *getters* ao invés de retornar para as ligas prejudicando suas propriedades, mostrando o sistema de fusão relativamente eficaz.

## 6. Referências

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 5ª edição. 1999.

DE OLIVEIRA, M. F. A simple criterion to predict the glass forming ability of metallic alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 2, Jan 15 2012. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000299792400021 >.

DU, X. H. et al. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 8, p. 3, Apr 2007. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000246072200176 >.

GALLEGO, L. J.; SOMOZA, J. A.; ALONSO, J. A. GLASS-FORMATION IN TERNARY TRANSITION-METAL ALLOYS. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 2, n. 29, p. 6245-6250, Jul 23 1990. ISSN 0953-8984. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1990DP69700001 >.

GUO, S.; LU, Z. P.; LIU, C. T. Identify the best glass forming ability criterion. **Intermetallics**, v. 18, n. 5, p. 883-888, May 2010. ISSN 0966-9795. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000277494400020 >.

INOUE, A. HIGH-STRENGTH BULK AMORPHOUS-ALLOYS WITH LOW CRITICAL COOLING RATES. **Materials Transactions Jim**, v. 36, n. 7, p. 866-875, Jul 1995. ISSN 0916-1821. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1995RR10700015 >.

INOUE, A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. **Progress in Materials Science**, v. 43, n. 5, p. 365-520, 1998 1998. ISSN 0079-6425. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000081024700001 >.

INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 279-306, Jan 1 2000. ISSN 1359-6454. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000085191500017 >.

INOUE, A.; ZHANG, T.; MASUMOTO, T. GLASS-FORMING ABILITY OF ALLOYS. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 156, p. 473-480, May 1993. ISSN 0022-3093. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1993LD71700002 >.

KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. NON-CRYSTALLINE STRUCTURE IN SOLIDIFIED GOLD-SILICON ALLOYS. **Nature**, v. 187, n. 4740, p. 869-870, 1960. ISSN 0028-0836. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1960ZQ07300038 >.

OLIVEIRA, M. F. D. **Efeito do  $\text{La}_2\text{O}_3$  e do processo de solidificação na amorfização e cristalização da liga  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$** . 2001. DEMa, UFSCar, São Carlos.

PEREPEZKO, J. H. Nucleation-controlled reactions and metastable structures. **Progress in Materials Science**, v. 49, n. 3-4, p. 263-284, 2004. ISSN 0079-6425. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000220209900007 >.

SILVA, L. A. Produção de peças metálicas amorfas por fusão a arco elétrico e resfriamento em coquilha. 2008. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos. (Relatório de iniciação científica FAPESP, processo 2008/01820-3 - USP, São Carlos, 2008).

WANG, W. H.; DONG, C.; SHEK, C. H. Bulk metallic glasses. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 44, n. 2-3, p. 45-89, Jun 1 2004. ISSN 0927-796X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000223068800001 >.