

CARACTERIZAÇÃO DA LIGA $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ FORMADORA DE ESTRUTURA AMORFA

Carlos Triveño Rios²
Cláudio Shyinti Kiminami²
Walter José Botta Filho²
Claudemiro Bolfarini²

Resumo

A descoberta de novas composições de ligas amorfas possibilita a produção de grandes volumes (em dimensões milimétricas) de materiais amorfos, assim como a imposição de altas taxas de resfriamento requeridas ao metal líquido para amorfização. Ligas do sistema Fe-Co-B-Si-Nb têm mostrado alta capacidade de formação da estrutura amorfa resultando em excelentes propriedades mecânicas e magnéticas. No presente trabalho a liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ foi obtida através de duas rotas de processamento: Conformação por Spray (CS) e fundição em coquilha de cobre na forma de cunha. As microestruturas formadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios-X (DRX). A microdureza e a tenacidade à fratura foram avaliadas pelas impressões do ensaio de dureza Vickers. A formação de estrutura amorfa foi observada na região periférica do depósito, com espessura da ordem de ~2,5 mm. Na amostra fundida em forma de cunha a formação de estrutura amorfa foi observada até a espessura de ~1,5 mm. A microdureza Vickers dessas regiões amorfas foi da ordem de 1060 kgf/mm², que é 36% maior que a das regiões cristalinas. Ambos os processos mostraram-se promissores para a obtenção de ligas vítreas com espessura da ordem de milímetros.

Palavras-chave: Ligas amorfas; Sistema Fe-Co-B-Si-Nb; Solidificação rápida.

CHARACTERIZATION THE $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ ALLOY FORMER OF AMORPHOUS STRUCTURE

Abstract

The main research interest presently is associated with the discovery of new compositions for production of bulk glassy or amorphous structures (in millimeters), as well as the imposition of high cooling rates to the liquid metal in the production of bulk alloys. The Fe-Co-B-Si-Nb system is of interest since it is able to form amorphous structure, resulting in excellent mechanical properties. In the present work the $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ alloy was processed by two processing techniques: spray forming and wedge-shape casting in copper mold. The microstructures were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffractometry (DRX). HV microhardness values were used to estimate the fracture toughness. The formation of amorphous structure was observed in the deposit periphery region with thickness of ~2.5 mm. In the wedge-shape sample the formation of amorphous structure was observed up to thickness of ~1,5 mm. The microhardness of the amorphous regions was in the range of ~1060 kgf/mm² that is 36% superior than the stable crystalline regions. These results suggest that both processes can be considered promissory for the production of bulk glass alloys with thickness of millimeters.

Keywords: Amorphous alloys, Fe-Co-B-Si-Nb system, Rapid solidification.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. Rod. Washington Luis, Km 235. CEP 13565-905. CP 676. São Carlos-SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As primeiras ligas produzidas em grande volume (dimensões de milímetros a centímetros) têm sido através da fundição a partir do estado líquido. Essas ligas geralmente estão constituídas por estruturas cristalinas, porém, mostram propriedades limitadas quando comparados às fases metaestáveis, tal como a amorfa.^[1] Essa limitação estrutural foi superada no final do último século pela descoberta da estabilização do líquido super-resfriado,^[2] na obtenção de ligas com estrutura amorfa com diâmetros de centímetros em componentes metálicos dos sistemas a base de Zr, Cu, Ni, Co, Fe, lantanídeos e MG.^[3,4]

Uma das grandes limitações da aplicação das ligas amorfas e as parcialmente amorfas (nanocristalinas) continua sendo o limite dimensional dos produtos, geralmente fitas e pós em dimensões micrométricas. O processo de Conformação por Spray (CS), sendo um processo que envolve taxas de resfriamento relativamente altas (10^3 - 10^5 K/s)^[5,6] que induzem a uma homogeneidade química e a um refinamento microestrutural, e tendo como produto, depósitos volumosos (da ordem de kilogramas de liga), abre interessantes perspectivas para processamento de peças com fase amorfa.^[7] Uma das características que mais têm sido exploradas nas ligas amorfas são as propriedades magnéticas excepcionais (alta indução magnética, baixa força coerciva, alta permeabilidade, magnetostrição de saturação próxima de zero, além de baixas perdas magnéticas). Assim como as excelentes propriedades de alta resistência à compressão (3800 MPa), alta dureza Vickers (1360 kg/mm^2), e alta resistência à corrosão em ligas dos sistemas Fe-(Co,Ni)-(Zr,Nb,Ta)-(Mo,W)-B.^[8]

As ligas metálicas vítreas, que apresentam um largo ΔT_x ($=T_x - T_g$) são de grande importância,^[8,9] pois quanto maior este parâmetro, mais facilmente a liga amorfiza e maior é a dimensão possível de ser obtida. Devido a essa característica, na região super-resfriada ΔT_x , esses materiais podem ser conformados na produção de peças de precisão. Indica também, a estabilidade do material amorfo contra a cristalização. A descoberta de composições mais promissoras aponta aos sistemas a base de Fe com combinação de adição de elementos de liga Cr, Mo, Nb, Ni, Co, Mo, W, Al, Ga, P, C, B, e Si, alcançando-se lingotes cilíndricos coquilhados de até mais de 6 mm de diâmetro.^[8] A boa combinação de fácil amorfização, boas propriedades magnéticas e mecânicas abrem a possibilidade para novas aplicações das ligas vítreas produzidas em grande volume.^[9,10]

A literatura reporta a produção da liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ (% at) na forma cilíndrica com diâmetro de 4 mm por fundição em molde de cobre com estrutura totalmente amorfa.^[11] Com o objetivo de desenvolver técnicas alternativas de produção de peças com essa liga, no presente trabalho, essa liga foi processada por duas técnicas: conformação por spray e por fundição em coquilha de cobre na forma de cunha. Foram analisadas as propriedades mecânicas (microdureza Vickers) e a evolução microestrutural no depósito e na amostra em cunha.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Na preparação da liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ (% at.) foram usados elementos de liga (Fe, Co, B, Si e Nb) de alta pureza. Os lingotes foram preparados em forno a arco voltaico com massa de ~80 g. Cerca de 20 lingotes foram refundidos e homogeneizados em forno de indução. A liga no estado líquido superaquecida até 1.500°C foi vazada para um *tundish* de grafite aquecido e por último vazada a

1.420°C, através do bocal atomizador, formando um fluxo de metal líquido que é desintegrado com gás N₂ a uma pressão de 1,2 MPa para formar um spray cônico de gotas micrométricas, porém, interrompida por um substrato sólido frio. Sobre esse substrato as gotas são acumuladas e solidificadas na forma de um depósito denso. A razão gás-metal (G/M) foi de 0,94 m³/kg e a distância entre bocal atomizador e o substrato frio foi de 425 mm. Na solidificação rápida, um sistema de fundição em molde de cobre em forma de cunha (5 x 10mm de seção e 50mm de altura com ângulo de 5°) foi montado no interior do *melt-spinning*, permitindo a fusão indutiva e vazamento em atmosfera de argônio com controle de temperatura. A liga líquida em cadinho de quartzo foi ejetada a 1.400°C de temperatura com 200 mbar de sobrepressão para o interior do molde de cobre em forma de cunha. Amostras do depósito e da cunha foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X usando radiação K α -Co, e por ensaios de microdureza Vickers. Os valores de microdureza (HV) e tenacidade à fratura (K_{IC}) correspondem a um mínimo de 06 medidas para cada amostra. Para isso, foram usados cargas de 0,5 e 1,0 kgf com tempo de impressão de 15 segundos. Os valores de K_{IC} foram determinados através da equação: $K_{IC} = 0,0285 \cdot (HV)^{0,6} \cdot E^{0,4} \cdot a^{0,5} \cdot \log(8,4 \cdot a/c)$.^[12] Onde, HV é a microdureza Vickers, E equivale ao módulo de Young (GPa), a é a metade do comprimento da diagonal da impressão Vickers, e c o comprimento da propagação da trinca. Foi usado um módulo de Young de 200 GPa para a liga Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb₄.^[11]

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras fundidas em forma de cunha fornecem diferentes taxas de extração de calor (°C/s) em diferentes seções ao longo do comprimento da cunha e constituem uma ferramenta importante para a avaliação da evolução microestrutural. Na Figura 1 observa-se padrões de difração de raios-X para diferentes espessuras da cunha, sendo que o estado amorfo apresenta-se até espessuras de ~1,5 mm. O padrão de DRX da amostra com ~2,0 mm de espessura apresentou presença de pequenos picos de difração, indicando presença de fases metaestáveis embebidas em matriz amorfa remanescente devido à transição do estado amorfo para cristalino. Esses picos foram relacionados com a fase Fe₃Co₇- α , que seria a primeira a se cristalizar, fato este que está de acordo com a cristalização de ligas amorfas do sistema Fe-Co-Nb-B.^[13] Os padrões de DRX das regiões com espessuras superiores a 3,0 mm da cunha apresentaram estrutura totalmente cristalina. Destacando-se a fase Fe₇Co₃ entre as fases Fe₂₃B₆, Nb₆Co₁₆Si₇, Fe₂Nb, Fe₂B e Co₂B, fases essas que foram identificadas através do banco de dados JCPDS.

A Figura 2 apresenta os padrões de DRX de diferentes regiões do depósito conformado por spray: periférica e em diferentes regiões próximas ao substrato (parte inferior), parte central, e parte superior em contato com a atmosfera. O padrão de DRX da região periférica com espessuras de até 2,5 mm apresentou um halo típico da formação de fase amorfa. Já na parte inferior do depósito em contato com o substrato, foi observado um estado parcialmente amorfo em pequena fração volumétrica para uma espessura de ~3,0 mm. Nessa espessura são formados picos de fases metaestáveis que não foram identificadas. Nos difratogramas de espessuras maiores, como na parte central e superior do depósito a estrutura resultou totalmente cristalina, próximas ao equilíbrio. As fases identificadas nessas regiões foram semelhantes às das amostras de maior espessura da cunha.

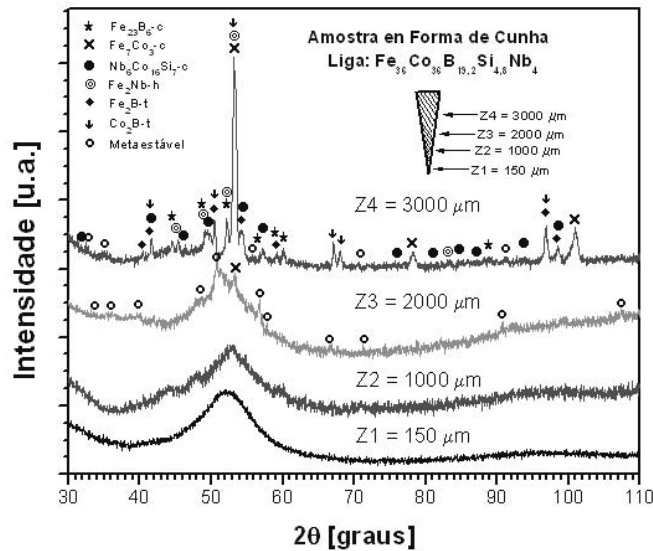


Figura 1. Padrões de DRX de diferentes espessuras da amostra em forma de cunha.

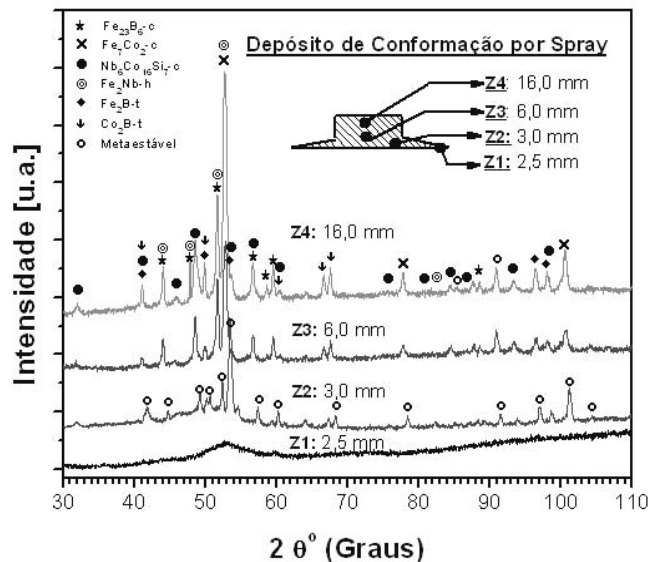


Figura 2. Padrões de DRX de diferentes regiões do depósito de conformação por spray.

A Figura 3 apresenta os termogramas obtidos no aquecimento para diferentes espessuras da amostra em forma de cunha. Nesses termogramas é confirmado o estado amorfo observado nos padrões de DRX em espessuras de até ~1,5 mm. Foram identificadas através do DSC a temperatura de Curie (T_c) de ~ 417°C, T_g de 531°C, e quatro estágios bem definidos de cristalização, representado pelos picos exotérmicos nas temperaturas; T_{x1} = 578°C, T_{x2} = 688°C, T_{x3} = 807°C e T_{x4} = 927°C. O intervalo de líquido super-resfriado, ΔT_x = 48°C pode ser considerado um valor alto como os obtidos nas ligas com alta capacidade de formação de fase amorfa a base de Fe. Já na espessura de 2 mm o estado amorfo é preservado, porém, a liga apresentou parcela mínima de cristalização, indicando uma pequena fração amorfa remanescente. Na Figura 4, para a região periférica do depósito conformado por spray até espessuras de 2,5 mm são observados parâmetros (T_c , T_g e T_x) semelhantes aos da amostra em forma de cunha. A maior espessura amorfa obtida na borda do depósito sugere que a taxa de resfriamento no mínimo foi maior que na amostra em forma de cunha para a mesma espessura.

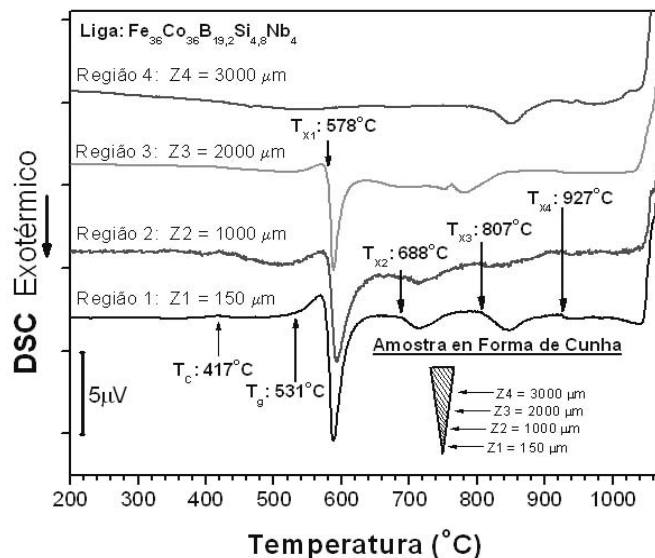


Figura 3. Curvas de aquecimento de DSC para diferentes espessuras da amostra obtida por fundição em coquilha de cobre na forma de cunha.

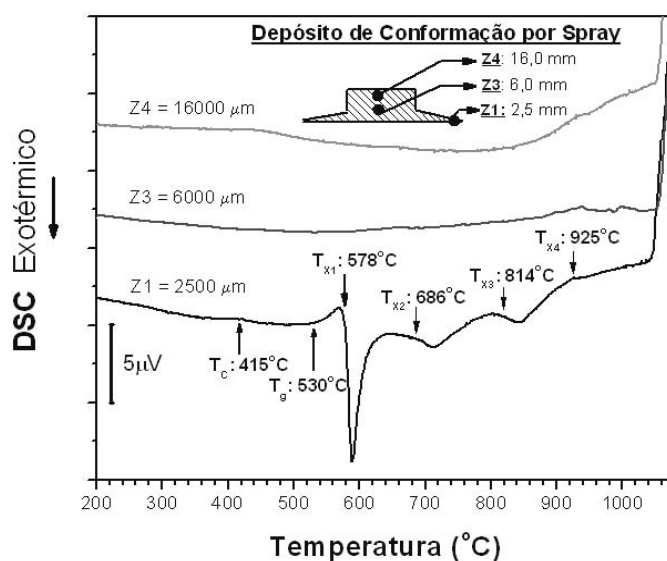


Figura 4. Curvas de aquecimento de DSC para diferentes espessuras do depósito obtido através de conformação por spray.

A análise microestrutural de espessuras superiores a 3,0 mm da amostra em forma de cunha, mostrou que a microestrutura (Figura 5b) é do tipo multifásica, e é constituída por 4 fases cristalinas. Essa quantidade de fases supostamente concorda com os 4 picos exotérmicos de cristalização que o líquido super-resfriado (material amorfo) apresenta quando é submetido a aquecimento contínuo na análise de DSC. Na Figura 5c a microestrutura apresenta-se refinada. Em 2,0 mm de espessura (Figura 5d) a micrografia apresenta partículas cristalinas em meio da matriz amorfa e em 0,15 mm de espessura (Figura 5e) a microestrutura é totalmente amorfa. Resultados que concordam com os padrões de DRX da Figura 1.

No depósito de conformação por Spray, em espessuras maiores, figuras 6b-6d (Z4-Z2), a microestrutura tornou-se mais grosseira desde a parte inferior para a parte superior do depósito. Já o estado amorfo foi confirmado na região periférica do depósito até espessuras próximas a 2,5 mm (Z1, Figura 6e). A microestrutura mais grosseira do depósito (Z4, Figura 6b), mostrou as mesmas fases que da amostra em forma de cunha (Figura 5b). Análises de EDS/MEV de amostras totalmente cristalinas mostraram que as tonalidades: escura corresponde à fase Fe_7Co_3 , escura-clara à fase $(\text{FeCo})_{23}\text{B}_6(\text{Si})$, clara à fase $(\text{FeCo})_2\text{Nb}$, e clara-cinza à fase $(\text{FeCo})_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$. A única fase presente no banco de dados JCPDS foi $\text{Fe}_7\text{Co}_3\text{-}\alpha$. Já nas outras fases, possivelmente parte do elemento Fe é substituída por Co tal como nas fases Fe_2Nb , Fe_{23}B_6 , e $\text{Fe}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$. Isso, devido à existência de uma ampla faixa de composição estequiométrica da fase $\alpha\text{-FeCo}$.^[14]

A interpretação das microestruturas formadas no depósito de CS é muito complexa devido aos diversos mecanismos envolvidos durante a solidificação. Na Figura 6b a 6e, são observadas microestruturas: grosseiras com fases estáveis medindo $\sim 10\ \mu\text{m}$ na região centro-superior do depósito; fases metaestáveis em torno de $5\ \mu\text{m}$ entre a região central e o substrato; presença de fases metaestáveis envoltos em uma matriz amorfa na região inferior do depósito; e totalmente amorfa na periferia do depósito. A estrutura totalmente amorfa na periferia do depósito se deve ao fato de que esta região apresenta uma espessura mais fina do depósito e é uma região mais fria devido aos efeitos de coquilhamento do substrato metálico e do gás atomizador que incidem sobre a superfície da periferia. Isso conduz a altas taxas de resfriamento na periferia, superiores às das outras regiões do depósito. Já a matriz amorfa remanescente na parte inferior do depósito se deve ao efeito do coquilhamento do substrato frio no início da deposição que posteriormente é afetado pelo calor proveniente do spray de gotas atomizadas ao depósito crescente, o que promove a cristalização parcial da fase amorfa. A microestrutura grosseira no centro e na parte superior do depósito se deve principalmente ao fato dessas regiões serem as mais quentes, pelo calor acumulado do *spray* que é superior ao calor extraído pelo substrato, levando essas regiões a um resfriamento lento (baixas taxas de resfriamento), dando condições para promover o crescimento das fases.

As espessuras totalmente amorfas de 1,5 mm na ponta da cunha e de 2,5 mm na periferia do depósito são menores que as dos lingotes cilíndricos amorfos de 4,0 mm de diâmetro para a mesma liga $\text{Fe}_{43,2}\text{Co}_{28,8}\text{B}_{19,2}\text{Si}_{4,8}\text{Nb}_4$ reportados por Inoue et al.^[11] Essa diferença, embora não seja entendida, pode estar relacionada às diferenças na forma geométrica, às condições de solidificação e aos parâmetros usados durante o processamento da liga.

Impressões de dureza Vickers foram realizadas para medir a microdureza e a tenacidade à fratura (K_{IC}) de regiões metaestáveis da liga. Na figura 7 observa-se que a parte mais fina da cunha até a espessura de 1,5 mm e de 2,5 mm de espessura na periferia do depósito (regiões amorfas) a microdureza Vickers média foi de 1060 HV. Tais medidas foram menores às reportadas por Inoue et al.^[11] de 1250HV para a mesma liga, porém, para uma amostra cilíndrica amorfa de 4 mm diâmetro. Observa-se que, à medida que aumenta a espessura da cunha de 1,0 mm para 3,0 mm a microdureza é incrementada para 1132 HV, caindo para 935 HV em espessuras maiores da cunha (regiões totalmente cristalinas). Por outro lado, na região inferior metaestável do depósito até espessuras próximas a 4,3 mm a microdureza máxima foi de 1153 HV caindo para 960 HV em regiões totalmente cristalinas (5,5 mm de espessura). Por outro lado, amostras resfriadas lentamente

(20 °K/min) com microestruturas próximas ao do equilíbrio apresentaram o menor valor medido que foi de 780 HV. Isso sugere que ao longo da amostra em forma de cunha e do depósito houve um aumento da dureza, seguido, possivelmente de um alívio de tensões em espessuras maiores, provocado por uma solidificação mais lenta e, por conseguinte, à formação de estruturas ou fases mais estáveis.

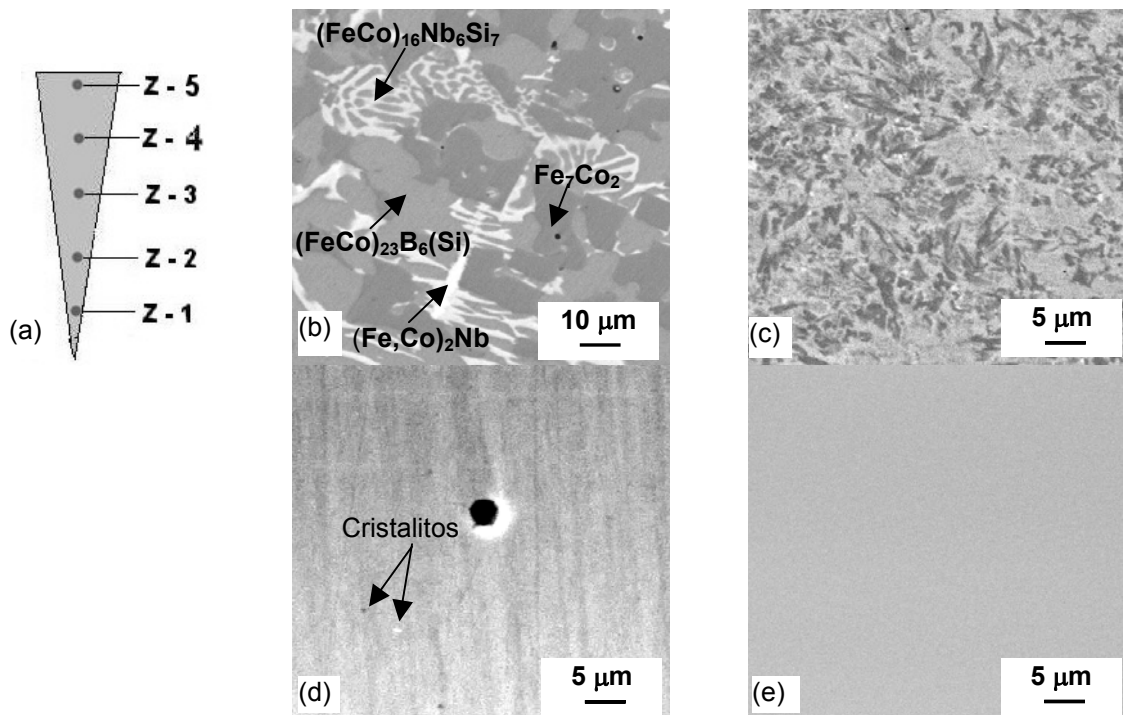


Figura 5. (a) Desenho esquemático da cunha, e Microestruturas típicas de diferentes espessuras: (b) Z5, (c) Z4, (d) Z2 (2,0 mm), e (e) Z1 (0,15 mm de espessura).

Medidas de tenacidade à fratura, K_{IC} , através de impressão de dureza Vickers não foram possíveis nas regiões amorfas. Isso é observado na impressão Vickers da Figura 8a, onde não houve propagação de trincas do tipo Palmqvist nos cantos da impressão.^[15] Isso sugere que houve deformação plástica e suficiente ductilidade nas regiões amorfas quando submetidas a tensões de compressão e de tração durante a penetração Vickers. No entanto, em espessuras de 2,0 mm da cunha e superior a 3,0 mm no depósito, ou seja, em regiões metaestáveis para fases cristalinas, foi observada a propagação de trincas nos cantos da impressão Vickers, tal como nas Figuras 8b-c, que possibilitou a medida de K_{IC} . Sendo o valor mais alto de $\sim 3,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ em regiões cristalinas embebidas em matriz amorfa, e caindo para $\sim 2,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ em regiões totalmente cristalinas. A propagação das trincas indica a perda da deformação plástica da cunha e do depósito obtido por CS. Esses valores de K_{IC} da liga estão dentro da faixa de valores de ligas constituídas por fases intermetálicas cristalinas tais como nos sistemas; Ti-Cr,^[16] Ti-Si, Nb-Al-Ni^[17] que são altamente frágeis, com baixa ductilidade a temperatura ambiente.

O aumento da microdureza e a diminuição do K_{IC} podem ser atribuídos ao aumento progressivo da fração volumétrica de fases cristalinas metaestáveis em meio à fase amorfa com aumento da espessura das amostras, tal como nos processos de cristalização. Induzindo, assim, à fragilidade de ligas vítreas a base de Fe devido especialmente ao alto teor de B que tende a formar fases intermetálicas metaestáveis.

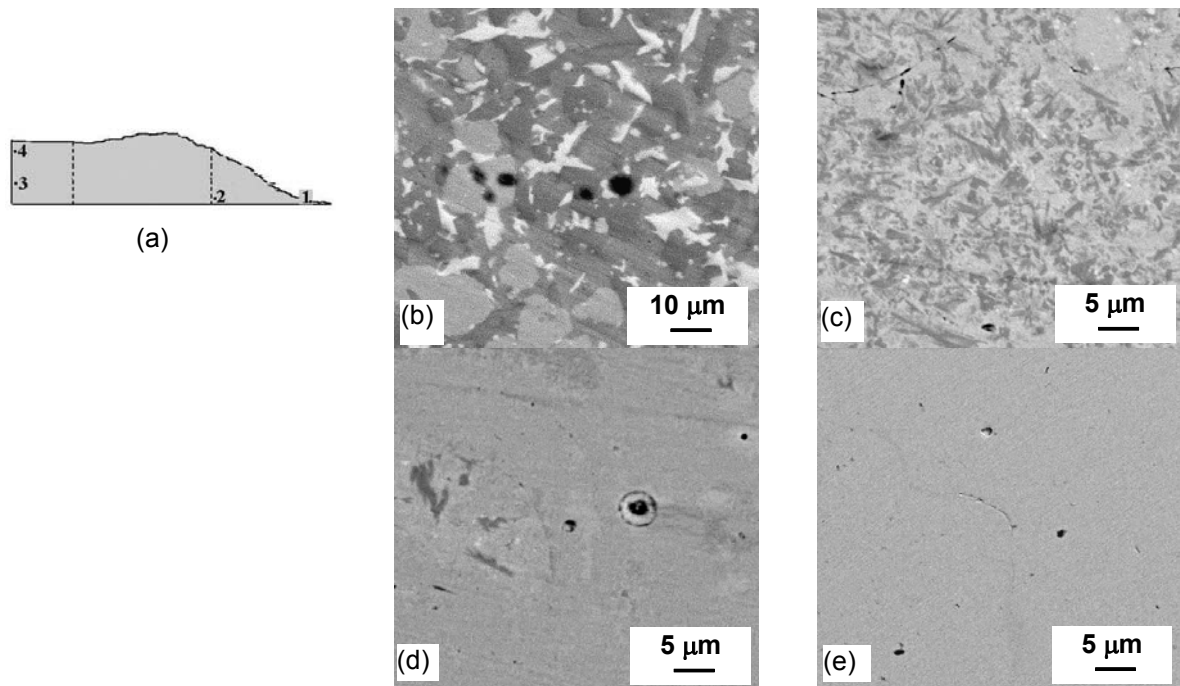


Figura 6. (a) Desenho esquemático do depósito (corte) e Microestruturas típicas de diferentes regiões; (b) 6,0 mm (Z4), (c) 3,0 mm (Z3), (d) 2,5 mm (Z2), e (e) 1,6 mm de espessura (Z1).

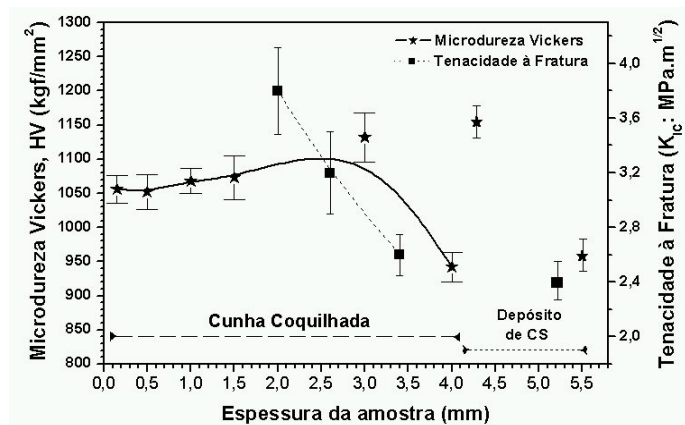


Figura 7. Microdureza Vickers e Tenacidade à fratura (K_{Ic}) em função da espessura das amostras.

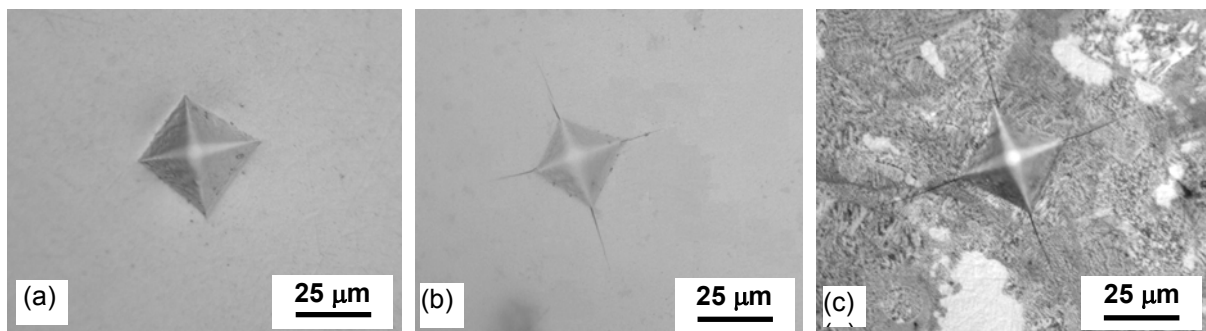


Figura 8. Micrografias mostrando: (a) impressão de dureza Vickers na ponta da cunha com 1000 gf, e trincas tipo Palmqvist em espessuras de: (b) ~2,0 mm com 500 gf (na cunha), e (c) ~6,0 mm com 1000 gf no depósito obtido através de CS.

Analisando as medidas de microdureza Vickers (HV) e resistência à fratura (σ_F) para as ligas $[(Fe_{1-x}Co_x)_{0,75}B_{0,2}Si_{0,05}]_{96}Nb_4$ (onde $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; e 0,5$)^[11] se obtém uma relação de; $\sigma_F = 3,25*HV$. Dessa maneira σ_F da liga estudada $Fe_{43,2}Co_{28,8}B_{19,2}Si_{4,8}Nb_4$ seria de ~ 3445 MPa, valor este que é inferior ao reportado por Inoue et al.^[11] Porém, esse valor ainda é considerado alto em relação a outras ligas vítreas de grande volume, tais como: $Fe_{77}Ga_3P_{9,5}C_4B_4Si_{2,5}$ e $(Fe_{0,75}B_{0,15}Si_{0,1})_{96}Nb_4$ que apresentam valores de 3160 e 3250 MPa de σ_F , respectivamente. De acordo com Inoue et al.^[11] esse valor alto de σ_F pode ser atribuído ao preenchimento dos critérios clássicos para a formulação de materiais amorfos e à forte ligação entre os elementos constituintes da liga devido a seus grandes valores negativos de entalpia de mistura para os pares: Co-B, Co-Si, Co-Nb, Fe-B, Fe-Si, Fe-Nb e B-Nb.^[18]

4 CONCLUSÕES

As técnicas de fundição em coquilha de cobre em forma de cunha e de conformação por spray (CS) se mostraram promissoras na formação de fase amorfa até espessuras de 1,5 e 2,5 mm, respectivamente. A obtenção de estrutura amorfa no próprio depósito não foi possível devido ao fato de ser a região mais quente, devido a que o aporte térmico proveniente do “spray” de gotas metálicas para a formação do depósito é superior ao calor extraído pelo substrato, o que promove, a cristalização parcial ou total da fase amorfa e o crescimento de fases.

Análises de EDS/MEV de regiões cristalinas indicaram a presença das fases Fe_7Co_3 , $(FeCo)_{23}B_6(Si)$, $(FeCo)_2Nb$ e $(FeCo)_{16}Nb_6Si_7$, sugerindo ser desvios das fases $Fe_{23}B_6$, Fe_2Nb e $Fe_{16}Nb_6Si_7$ encontrados no banco de dados JCPDS.

As análises de microdureza mostraram que as regiões parcialmente metaestáveis (cristais em meio amorfo ou microestruturas muito refinadas) exibem altos valores de dureza, seguido de regiões totalmente metaestáveis (regiões vítreas) e por último de regiões totalmente cristalinas. A tenacidade à fratura foi alta em regiões parcialmente metaestáveis ($3,8-3,2$ MPa.m^{1/2}) seguido das regiões totalmente cristalinas ($2,6-2,4$ MPa.m^{1/2}). A maior dureza observada em regiões parcialmente metaestáveis sugere que houve um endurecimento destas regiões devido à condição metaestável.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo -FAPESP- e ao CNPq pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Turnbull, D., *Sci. Am.*, 212 (1965) 38.
- 2 Drehman, A. J., Greer, A. L., Turnbull, D., *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 716.
- 3 Inoue, A., Zhang, T., *Mater. Trans. JIM*, 36 (1995) 1184.
- 4 Inoue, A., *Acta Mater.* 48 (2000) 279.
- 5 Grant, P. S., *Progress in Mat. Sci.* 39 (1995) 497.
- 6 Afonso, C. R. M., Bolfarini, C., Kiminami, C. S., Kaufman, M. J., *Mat. Sci. Forum*, 403 (2002) 95.
- 7 Afonso, C. R. M., Bolfarini, C., Kiminami, C. S., Kaufman, M. J., Amateau, M. F., Eden, T. J., Glabraith, J.M., *Scripta Mater.* 44 (2001) 1625.
- 8 Johnson, W. L., *JOM*, n.3, v.54 (2002) 40.
- 9 Inoue, A., Shen, B., Ohsuna, T., *Mater. Trans. JIM*, v. 43, n° 3, (2002) 2337.
- 10 Shen, T. D., Schwarz, R. B., *Appl. Phys. Lett.*, v.75, n° 1, (1999) 49.

- 11 Inoue, A., Shen, B.L., Chang, C.T., *Acta Materialia*, 52 (2004) 4093.
- 12 Niihara, K., Morena, R., Hasselman, H. D., *J. Mater. Sci. Lett.*, 1 (1982) 13.
- 13 Gloriant, T., Surinach, S., Baró, M. D., *J. of Non-Crystalline Solids*, v.333 (2004) 320.
- 14 Massalski T. B., (*editor*), *Binary alloy phase diagrams*, 2nd ed., Materials Park, OH: ASM, International, Materials Park, (1990).
- 15 Dietz M., Tietz, H. D., *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 3731.
- 16 Chen, K.C., Allen, S. M., Livingston, J. D., *Mater. Sci. Eng.*, A242 (1998) 162.
- 17 Sauthoff, G., *Z. Metallkde.*, 81 (1990) 855
- 18 Boer, F. R., Boom, R., Mattens, W.C.M., Miedema, A.R., Niessen, A.K., In: de Bôer, F.R., Pettifor, D.G., Eds. *Cohesion in Metals*, Amsterdam: The North-Holland Physics, (1989), p.217.