

# VIDROS METÁLICOS MACIÇOS: O QUE SÃO E PARA QUE SERVEM?\*

Sergio Neves Monteiro<sup>1</sup>  
Fabio da Costa Garcia Filho<sup>2</sup>

## Resumo

Vidros metálicos maciços (VMMs) são ligas amorfas com razoável espessura e que se constituem em uma classe especial de metais, tanto por suas propriedades quanto pela possibilidade de aplicações práticas. Desenvolvidos há menos de 40 anos, os VMMs apresentam características notáveis como elevada resistência mecânica e elasticidade em associação com alta tenacidade, tolerância a defeitos e falhas, bem como superior resistência à corrosão, biocompatibilidade e comportamento eletroquímico vantajoso. Por estas razões, milhares de artigos científicos e tecnológicos já foram publicados até hoje sobre VMMs. Além disto, aplicações em engenharia e medicina com possibilidade de comercialização testemunham a relevância prática dos VMMs. Dentre suas características únicas, destaca-se o fato dos VMMs poderem ser processados como polímeros, por exemplo, através de manufatura aditiva. Neste trabalho, com base na revisão de artigos selecionados, é destacada a importância dos VMMs e discutidas suas notáveis propriedades. Por fim, é realizado um balanço do atual nível de aplicação prática voltado particularmente para o emprego tecnológico.

**Palavras-chave:** Vidros metálicos maciços; ligas amorfas; propriedades; características estruturais.

## BULK METALLIC GLASSES: WHAT ARE AND WHAT THEY SERVE FOR?

### Abstract

Bulk metallic glasses (BMFs) are reasonably thick amorphous alloys encompassing a special class of metals by both their own properties as well as the possibilities of practical applications. Developed less than 40 days ago, BMGs present unique characteristics, such as high mechanical strength and elasticity in association with elevated toughness together with tolerance to defects and flaws as well as superior corrosion resistance, biocompatibility, and remarkable electrochemical behavior. Owing to these characteristics, thousands of scientific and technological papers have been specifically published on BMGs. Moreover, engineering and medical applications with possible commercialization witness their practical relevance. Among unique characteristics stands their fabrication like polymers, for example, by additive manufacturing. In this work, based on a review of related articles, the importance of BMGs is stressed and their remarkable properties are discussed. Finally, a summary of the current level of engineering application is presented.

**Keywords:** Bulk metallic glasses; amorphous alloys; properties; structural characteristics..

<sup>1</sup> Engenharia Metalúrgica, Ph.D. Materials Science and Engineering, Professor, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais, Mestrando em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, Brasil..

## 1 INTRODUÇÃO

Vidros metálicos maciços (VMM), uma livre tradução do inglês “*bulk metallic glasses (BMG)*”, correspondem a certas ligas metálicas que, durante sua solidificação com taxas de resfriamento inferiores a 1000°C/s, formam um material amorfo com pelo menos 1 mm de espessura. Na parte inicial do recente artigo de Busch e Gallino [1], foi apresentado um histórico do desenvolvimento dos VMMs que vale a pena ser revisto pelos leitores interessados no assunto.

Sólidos amorfos são também denominados vítreos, tendo como referências originais os vidros comuns à base de sílica, conhecidos há milhares de anos, e que possuem organização atômica de curto alcance [2]. Metais e suas ligas são tipicamente cristalinos, isto é, com organização atômica tridimensional de longo alcance (> 100nm). Entretanto, resfriamentos muito rápidos, a partir do estado gasoso ou líquido, podem “congelar” uma estrutura metálica amorfa de curto alcance. De fato, o primeiro metal amorfo foi obtido em 1954 por Buckel e Hilsch [3] através da condensação de um gás metálico (Al, Zn, In, Th, Pb, Hg, Sn, Ga ou Bi) sobre um substrato resfriado com hélio líquido. Em 1960, Klement et al [4] foram os pioneiros na produção de uma liga metálica amorfa a partir de um estado líquido por resfriamento ultra-rápido, com taxas superiores a 1000°C/s, do eutético Au-Si. Desde então, um grande número de investigações, cerca de 6700 artigos, foi publicado sobre ligas metálicas amorfas obtidas tanto por têmpera rápida quanto por resfriamento convencional. Em um livro sobre Vidros e Materiais Amorfos, Cahn, Haasen e Kramer [5], em 1991, fizeram uma coletânea de dados sobre as propriedades termofísicas, magnéticas, eletrônicas e mecânicas, entre outras, das então conhecidas ligas metálicas vítreas. Até o início dos anos 1980, era considerado um paradigma que a fabricação de ligas metálicas vítreas exigiria sempre uma têmpera rápida, da ordem de 10<sup>6</sup> °C/s, a partir do estado líquido [1]. Em consequência, a espessura da liga amorfa formada estaria restrita a finas tiras ou folhas da ordem de 1mm.

## 2 DESENVOLVIMENTO DE VIDROS METÁLICOS MACIÇOS

Em 1982, Drehman et al [6] foram indicados como os primeiros a processar uma liga vítrea, obviamente com estrutura amorfa, e espessura de aproximadamente 10 mm. Na verdade, já em 1974, Pampillo e Vhen [7] haviam publicado um artigo sobre deformação plástica de vidros metálicos maciços. Talvez a mais importante descoberta sobre estas ligas metálicas vítreas com razoável espessura tenha ocorrido no início dos anos 90 pelo grupo de Inoue [8,9]. Eles mostraram pela primeira vez que um vidro metálico maciço (VMM) pode ser comumente obtido usando ligas ternárias ou quaternárias especialmente escolhidas para este fim. Estas ligas devem apresentar um eutético à temperatura bem mais baixa do que as de fusão dos multicomponentes. Já na virada do século XXI, muitos VMMS foram produzidos e solidificados em lingotes com espessuras de até 20 mm. Isto permitiu estudos mais detalhados sobre a transição vítrea nos VMMs e seu super-resfriamento até o início da cristalização [10,11]. Em particular, postularam-se condições necessárias para a boa formação de um metal vítreo, conhecidas em inglês como “*good glass forming ability – GFA*”. O conjunto dessas condições ficou conhecido como o Critério de Inoue [11]. Para se entender esse critério, é necessário lembrar que termodinamicamente todos os metais e suas ligas no estado

sólido tendem a possuir uma estrutura cristalina (longo alcance) estável. Na verdade, o estado vítreo (amorfo com organização atômica de certo alcance) é uma condição metaestável. Definiu-se  $T_x$  como a temperatura de cristalização. Além disto, em um sólido vítreo a fusão é gradual, sendo definida  $T_g$  como sua temperatura de transição vítrea na qual começa a se tornar pastoso com viscosidade da ordem de  $10^{12}$  Pa.s [12]. Segundo o Critério de Inoue [11], o intervalo de super-resfriamento,  $\Delta T_x = T_x - T_g$ , indica uma boa formação de um metal vítreo. Por exemplo, para ligas à base de ferro o valor de  $\Delta T_x$  seria maior que  $50^\circ\text{C}$  [12].

Além de um intervalo relativamente grande de resfriamento, outra condição para a formação de um VMM é que a taxa de resfriamento antecipe o “cotovelo” ou “nariz” do diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) da liga [10]. Ao final dos anos 90 já se sabia que a força motriz para uma eventual cristalização de um VMM, em termos de entropia de fusão, seria muito menor que a convencional para a formação dos vidros [13,14].

### 3 AS LIGAS METÁLICAS VÍTREAS MACIÇAS

Em recente artigo de revisão sobre os VMMs, Khan et al [15] relataram os avanços realizados no processamento dessas ligas. Dentre esses avanços, destacaram-se: o clássico rápido resfriamento a partir do estado líquido [16-18] além da têmpera com laser pulsado [19], derrame de líquido em roda fria (“*melt spinning*”) [20], metalurgia do pó [21,22] e pulverização atômica magnética (“*magnetron sputtering*”) [23-25]. Um novo método de fabricação de VMMs, denominado procedimento combinatorial através de co-pulverização atômica (“*combinatorial approaching via co-sputtering*”) [26-27], acelerou a descoberta de novos VMMs, inclusive em sistemas binários, tais como Ni-Nb, Zr-Pd, Au-Si e Cu-Zr [15]. Como consequência de todo esse esforço de processamento, centenas de ligas metálicas vítreas maciças foram, e continuam sendo, desenvolvidas desde a década de 70.

Estas ligas, normalmente compostas por mais de dois elementos, baseiam-se em diversos metais como titânio [24,28,29], alumínio [30], cobre [31], zinco [32], magnésio [32], cálcio [32], zircônio [32], estrôncio [32] e ferro [32,33]. Em particular, os VMMs à base de ferro já ultrapassam 400 publicações e foram motivo de uma extensa revisão em 2013 por Suryanarayana e Inoue [33]. Os autores concluíram que estes VMMs baseados em ferro apresentam, mais do que todos os outros desta classe, uma combinação de elevada resistência mecânica associada a superiores propriedades magnéticas moles. Neles, uma espessura máxima em torno de 16 mm pode ser atingida pela adição de terras raras como o itérbio [33]. Além das aplicações individuais (monolíticas) os VMMs também estão sendo utilizados como reforço para sua própria ou outras estruturas cristalinas [34], bem como matriz de materiais compósitos [35].

### 4 PROPRIEDADES DOS VIDROS METÁLICOS MACIÇOS

Três características, associadas a propriedades superiores, destacam-se nos VMMs e seus compósitos: resistência mecânica, bio-corrosão e magnetismo. Algumas propriedades mecânicas podem ser consideradas excepcionais quando comparadas com metais e ligas cristalinas. A Tabela 1 ilustra algumas dessas

propriedades em VMMS à base de ferro ensaiados em tração [36,37]. Onde  $\sigma_e$  é o limite de escoamento,  $\sigma_m$  é a resistência máxima  $\varepsilon_t$  é a deformação total e E o módulo de elasticidade.

Compósitos com nanocamadas constituem uma promessa de excepcionais propriedades mecânicas devido à devitrificação induzida por deformação [38]. Resistência da ordem de 2000 MPa e deformação de aproximadamente 30% foram obtidas em Cu cristalino combinado com nanocamadas de Cu-Zr vítreo.

**Tabela 1.** Propriedades mecânicas de VMMS à base de ferro. ( $\sigma_e$  = limite de escoamento;  $\sigma_m$  = resistência máxima; E = módulo de elasticidade;  $\varepsilon_t$  = deformação total.)

Vidro Metálico Maciço	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_m$ (MPa)	E (GPa)	$\varepsilon_t$ (%)
$(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{58,5}\text{Cr}_6\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_{0,5}$	3700	4100	200	35
$\text{Fe}_{59}\text{Cr}_6\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$	3900	4040	220	10
$[(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_{0,75}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,05}]_{96}\text{Nb}_4$	4070	4210	210	22,5

Biocorrosão e biocompatibilidade são importantes propriedades para a área médica e diversas ligas convencionais como aços inoxidáveis e à base de titânio são utilizadas em próteses. Entretanto, ligas VMM estão sendo investigadas por apresentarem estas mesmas propriedades em nível superior [15]. De fato, a elevada resistência à biocorrosão é devida à ausência defeitos típicos das ligas cristalinas, bem como à passivação espontânea [38].

Propriedades magnéticas talvez sejam as mais relevantes associadas aos VMMS. Como é de conhecimento geral, o papel do magnetismo na tecnologia de informação (TI) é decisivo. Vidros metálicos finos já vem sendo empregados nas indústrias de TI por apresentarem propriedades vantajosas, tais como resistividade com dependência negativa da temperatura, ferromagnetismo acentuado e grande transparência [15]. No atual caso dos VMMS, estas propriedades podem ser melhor ajustadas para aplicações práticas, discutidas na próxima seção, em termos comerciais de tamanho e formato [39]. A Figura 1 ilustra as inovadoras propriedades magnéticas dos VMMS, em um esquema reproduzido com permissão do artigo de revisão de Khan et al [15].



Figura 1. Esquema das propriedades magnéticas inovadoras dos VMs [15].

## 5 APLICAÇÕES DOS VIDROS METÁLICOS MACIÇOS

Em virtude da combinação de excepcionais propriedades mecânicas, superior resistência à biocorrosão, grande biocompatibilidade e excelentes propriedades magnéticas, vistas na seção anterior, os VMs já possuem um reconhecido potencial para aplicações tecnológicas. Descrever em detalhes essas aplicações vai além das limitações em extensão impostas a este artigo. Assim, serão simplesmente listadas e referenciadas as principais aplicações comercialmente previstas.

**Eletrocatálise:** VMs estão sendo projetados para emprego em sistemas de eletrocatálise para uso em baterias, pilhas micro-reatores, sensores e células a combustível [40].

**Biomédicas:** Algumas propriedades relevantes dos VMMS para a medicina foram tratadas na seção anterior. Assim, a biocompatibilidade e resistência à biocorrosão motivam aplicações de VMMS em dispositivos metálicos regularmente implantados em procedimentos médico-cirúrgicos, tais como próteses ortopédicas e “*stents*” cardiovasculares [15,41]. No caso de “*stents*”, já existe inclusive patente [42].

**Microscanner:** “*Microscanners*” são dispositivos cada vez mais empregados para reprodução de imagens em setores de TI. Atualmente, estes dispositivos são baseados em silício. Entretanto, para qualquer aplicação em sistemas microeletromecânicos, em inglês “*microelectromechanical systems – MEMS*”, como no caso de “*microscanners*”, o silício é relativamente frágil (baixa conformabilidade) e contém defeitos advindos do seu microprocessamento. A substituição de partes do “*microscanner*”, como as microbarras de torção, por uma liga VMMS constitui-se em uma alternativa viável ao Si [43].

**Manufatura Aditiva – Impressão 3D:** Com a crescente industrialização de peças fabricadas por manufatura aditiva, também conhecida como impressão 3D, abriram-se novas oportunidades para manufatura comercial de partes com geometria complexa em VMMS. Em recente publicação, Li [44] apresenta uma revisão sobre a fabricação e o futuro do processamento de VMMS por manufatura aditiva. O autor conclui que, apesar desta tecnologia aplicada aos VMMS estar no seu estágio embrionário, ela apresenta vantagens únicas em termos de propriedades mecânicas, microestruturas controladas e geometrias complexas.

**Engrenagens Resistentes ao Desgaste:** Aplicados como revestimentos de engrenagens, alguns VMMS podem garantir superfícies altamente resistentes ao desgaste [45]. Em um teste prático, foi revelado que um VMMS baseado em Cu-Zr apresentou resistência ao desgaste, como revestimento de engrenagem, 60% melhor que o aço Viscomax C300<sup>®</sup>, utilizado pela NASA no veículo marciano “*Curiosity*”.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar das vantagens e excelentes propriedades dos VMMS, eles também apresentam limitações que hoje restringem sua larga comercialização. Embora esforços para superar estas limitações estejam sendo objeto de muitas pesquisas, Khan et al [15] alertam para um longo trajeto até definitiva implantação em larga escala dos VMMS. Por outro lado, o grande número já produzido destas ligas [33] e os resultados promissores das investigações referenciadas no presente trabalho garantem que os VMMS terão, em um futuro próximo, um lugar de destaque como nova classe de materiais indispensáveis ao avanço de nossa sociedade.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPERJ.

## REFERÊNCIAS

- 1 Busch R, Gallino I. Kinetics, thermodynamics and structure of bulk metallic glass forming liquids. *JOM* 2017; 69: 2178-2186
- 2 Callister Jr. WD, Rethwisch DG. *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*, p. 437, 9ª edição, Rio de Janeiro: LTC; 2016.
- 3 Buckel W, Hilsh R. Influence of condensation at low temperatures on electrical resistance and superconductivity for various metals (em alemão) *Z. Physc.* 1954; 138(2): 109-120.
- 4 Klement W, Willens RH, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified Gold-Silicon alloys. *Nature* 1960; 187(4740): 869-870.
- 5 Zarzycki J. (Ed.): *Glasses and Amorphous Materials*, Vol. 9 of *Materials Science and Technology*, (Eds. R. Cahn W, Haasen P, Kramer EJ) Weinheim: VCH; 1991,
- 6 Drehman AJ, Greer AL, Turnbull D, Bulk formation of a metallic glass: Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>. : *Appl. Phys. Lett.* 1982; 41: 716-717.
- 7 Pampillo CA, Chen HS. *Comprehensive plastic deformation of bulk metallic glass.* *Mater Sci. Eng.* 1974; 13: 181-182.
- 8 Zhang T, Inoue A, Masumoto T. Amorphous Zr-Al-TM (TM=Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K. *Mater. Trans. JIM.* 1991; 32(11):1005-1010.
- 9 Inoue A, Nakamura T, Nishiyama N, Masumoto T. Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method. *Mater. Trans. JIM.* 1991; 33(10): 937-945.
- 10 Inoue A, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater.* 2000; 48(1): 279-306.
- 11 Johnson WL. Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology. *MRS Bull.* 1999; 24(10): 42-56.
- 12 Silva Jr. A, Bolfarini C, Botta Filho WT, Kiminami, CS, Afonso CRM. Ligas metálicas vítreas do sistema Fe-Nb-B-Y com alta estabilidade do líquido resfriado. *Anais do 20º CBECIMat, 2012, Joinville, SC*, pp. 8202-8210.
- 13 Busch R, Liu W, Johnson WL. Thermodynamics and kinetics of Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Y<sub>10</sub> bulk metallic glass forming liquids. *J. Appl. Phys* 1998; 83(8): 4134-4141.
- 14 Busch R. Thermophysical properties of bulk metallic glass-forming liquids. *JOM* 2000; 52(7): 39-42.
- 15 Khan MM, Nemati A, Rahman ZU, Shah UH, Asgar H, Haider W. Recent advancements in bulk metallic glasses and their applications. A review. *Critical Reviews in Solid State and Mater. Sci.* 2018; 43: 233-268.
- 16 Monfared A, Vali H, Faghihi S. Biocorrosion and biocompatibility of Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glasses. *Surf. Interface Anal.* 2013; 45(11): 1714-1720.
- 17 Guo SF, Liu L, Li N, Li Y. Fe-based bulk metallic glass matrix composites with large plasticity. *Scr. Mater.* 2010; 62(6): 329-332.
- 18 Hofman DC, Suh J, Wiest A, Duan G, Lind M, Demetrious MD *et al.* Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility. *Nature* 2008; 451(7182): 1085-1089.
- 19 Vitta S. The limits of glass formation by pulsed laser quenching in NbNi alloys. *Scrip. Metall. Mater.* 1991; 25(10): 2209-2214.
- 20 Filipecka K, Paulik P, Filipecki J. The effect of annealing on magnetic properties, phase structure and evolution of free volumes in Pr-Fe-B-W metallic glasses. *J. Alloys Compd.* 2017; 694: 228-234.
- 21 Kelly JP, Fuller SM, Seo K, Novitskaya E, Eliasson V. Hodge AM *et al.* Design in-situ and ex-situ bulk metallic glass composites via spark plasma sintering in the super cooled liquid state. *Mater. Design* 2106; 93: 26-38.
- 22 Wang Z, Georgarakis K, Nakayama KS, Li Y, Tsarkov AA, Xie G *et al.* Microstructure and mechanical behavior of metallic glass fiber-reinforced Al alloy matrix composites. *Sci. Rep.* 2016; 6: 24384.

- 23 Zeman P, Zitek M, Zuzjakova S, Cerstvy R. Amorphous Zr-Cu thin film alloys with mechanical glass behavior. *J. Alloys Compd.* 2017; 696: 1298-1306.
- 24 Kobata K, Miura J. Effects of Ar ion bombardment by unbalanced magnetron sputtering on mechanical and thermal properties of Ti-Cu-Zr-Ni-Hf thin film metallic glass. *Mater. Design* 2016; 111: 271-278.
- 25 Ketov SV, Shi X, Xie G, Kumashiro R, Churyumov AY, Baslov AI *et al.* Nanostructured Zr-Pd metallic glass thin film for biochemical applications. *Sci. Rep.* 2015; 5: 7799.
- 26 Liu Y, Padmanabhan J, Cheung B, Liu J, Chen Z, Stanley BE *et al.* Combinatorial development and antibacterial Zr-Cu-Al-Ag thin film metallic glasses. *Sci. Rep.* 2016; 6: 26950.
- 27 Ding S, Liu Y, Li Y, Liu Z, Sohn S, Walker FJ *et al.* Combinatorial development of bulk metallic glasses. *Nature Mater.* 2014; 13(5): 494-500.
- 28 Fornell J, Van Steenberge N, Varez A, Rossinyol E, Pellicer E, Suriñach S *et al.* Enhanced mechanical properties and in-vitro corrosion behavior of amorphous and devitrified  $Ti_{40}Zr_{10}Cu_{38}Pd_{12}$  metallic glass. *J. Mech. Behav. Biomed.Mater.* 2011; 4(8): 1709-1717.
- 29 Li Q, Wang G, Song X, Fan L, Hu W, Xiao F *et al.*  $Ti_{50}Cu_{23}Ni_{20}Sn_7$  bulk metallic glass prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *J. Mater. Process. Technol.* 2009; 209(7): 3285-3288.
- 30 Li TBS, Kang CW, Huang H. The role of a low-energy-density re-scan in fabricating crack-free  $Al_{85}Ni_5Y_6Co_2Fe_2$  bulk metallic glass composites via selective laser melting. *Mater. Design* 2014; 63: 407-411.
- 31 Vincent S, Daiwile A, Devi SS, Kramer MT, Besser MF, Murty BS *et al.* Bio-corrosion and cytotoxicity studies on novel  $Zr_{25}Co_{30}Ti_{15}$  and  $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$  metallic glasses. *Metall. Mater Trans A* 2015; 46(6): 2422-2430.
- 32 Li HF, Zheng YF. Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications. *Acta Biomater.* 2016; 36: 1-20.
- 33 Suryanarayana C, Inoue A. Iron-based bulk metallic glasses. *Int. Mater Reviews* 2013; 58(3):131-166.
- 34 Subramanian J, Seetharaman S, Gupta M. Processing and properties of aluminum and magnesium based composites containing amorphous reinforcement: A review. *Metals* 5(2): 743-762.
- 35 Sopa D, Stoica M, Eckert J. Deformation behavior of metallic glass composites reinforced with shape memory nanowires studied via molecular dynamics simulations. *Appl. Phys Lett.* 2015; 106(21): 211902.
- 36 Gu XJ, Poon SJ, Shiflet GJ. Effects of carbon content on the mechanical properties of amorphous steel alloys. *Scripta Mater.* 2007; 57(4): 289-292.
- 37 Inoue A, Shen BL, Chang CT. Super-high strength of over 4000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in  $[(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}]_{96}Nb_4$  system. *Acta Mater.* 2004; 52(14): 4093-4099.
- 38 Liu Y, Wang YM, Pang HF, Zhao Q, Lui L. A Ni-free ZrCuFeAlAg bulk metallic glass with potential for biomedical application. *Acta Biomater.* 2013; 9(6): 7043-7053.
- 39 Tiberto P, Barrico M, Olivetti E, Piccin R. Magnetic properties of bulk metallic glasses. *Adv. Eng Mater.* 2007; 9(6): 468-474.
- 40 Doubek G, Sekol RC, Li J, Ryu WH, Gittelsohn FS, Nejati S *et al.* Guided evolution of bulk metallic glass nanostructures – a platform for designing 3D electrocatalytic surfaces. *Adv. Mater.* 2015; 28(10): 1940-1949.
- 41 Lin J, Ozan S, Li Y, Ping D, Tong X, Li G *et al.* Novel Ti-Ta-Hf-Zr alloys with promising mechanical properties for prospective stent application. *Sci. Rep.* 2016; 6: 37901.
- 42 Bassler B, Nguyen T, Peker A. Amorphous alloy stents; US Patent 20060122-687-A1; 2006.
- 43 Lin YC, Tsai YC, Ono T, Liu P, Esashi M, Gessner T *et al.* Metallic glass as a mechanical material for microscanners. *Adv. Funct. Mater.* 2015; 25(35): 5677-5682.

- 44 Li X. Additive manufacturing of advanced multi-component alloys: Bulk metallic glasses and high entropy alloys. *Adv. Eng. Mater.* 2018; 20(5): 1700874.
- 45 Hofmann DC, Anderson LM, Kolodziejska J, Roberts SN, Borgonia JP, Johnson WL *et al.* Optimizing bulk metallic glasses for robust, highly wear-resistant gears. *Adv. Eng, Mater.* 2017; 19(1): 1600541.