

# DESENVOLVIMENTO DE NOVAS LIGAS AMORFAS BASEADAS NO CRITÉRIO $\lambda$ E NO CRITÉRIO TERMODINÂMICO $\gamma^*$ <sup>1</sup>

Luis César R. Aliaga<sup>2</sup>  
Piter Gargarella<sup>3</sup>  
Marcelo Falcão de Oliveira<sup>4</sup>  
Claudio Shyinti Kiminami<sup>5</sup>  
Claudemiro Bolfarini<sup>5</sup>  
Walter José Botta Filho<sup>5</sup>

## Resumo

Dois critérios foram reportados recentemente pela literatura para a previsão de composições com alta tendência de formação de estrutura amorfa: o critério  $\lambda$ , baseado na instabilidade topológica, e o critério  $\gamma^*$ , baseado nas entalpias de formação das fases amorfa e cristalinas. No presente trabalho esses dois critérios foram aplicados nos sistemas Al-Ce, Ni-Ti e Al-La-Ni sendo identificadas estreitas faixas de composições que atendem simultaneamente aos dois critérios. Ligas com composições nessas faixas foram selecionadas, preparadas e solidificadas rapidamente na forma de fitas usando a técnica de melt-spinning, onde taxas de resfriamento da ordem de  $10^6$ K/s são alcançadas. As fitas foram analisadas através de difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura. Essas novas composições se mostraram formadoras de estruturas amorfas com indicativos de, algumas delas, apresentarem alta tendência de formação desta estrutura. O presente trabalho demonstra que o uso combinado dos dois critérios é uma ferramenta importante para a descoberta de novas composições com alta tendência de formação de estrutura amorfa.

**Palavras-chave:** Ligas amorfas; Tendência à formação de amorfos; Seleção de ligas.

## DEVELOPMENT OF NEW AMORPHOUS ALLOYS BASED ON THE $\lambda$ -CRITERION AND THE THERMODYNAMIC $\gamma^*$ CRITERION

### Abstract

Two criteria had been reported recently by the literature for the forecasting of compositions with high glass forming ability. The  $\lambda$ -criterion, based on the topological instability and the  $\gamma^*$ -criterion, based on the enthalpies of formation of the crystalline and amorphous phases. In the present work these two criteria had been applied in the systems Al-Ce, Ni-Ti and Al-La-Ni identifying narrow ranges of compositions fulfilling both criteria simultaneously. Alloys with compositions in these ranges had been selected, prepared and processed in the ribbon form by melt-spinning technique, where cooling rates of the  $10^6$ K/s order are reached. The ribbons had been analyzed through x-rays diffraction and differential scanning calorimetry. These new compositions had shown amorphous structures with indicatives, for some of them, of high glass forming ability. The present work shows that the combined use of the two criteria is an important tool for the design of new compositions with high glass forming ability.

**Key words:** Metallic glasses; Glass forming ability; Amorphous metallics alloys; Criteria for amorphization

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

<sup>2</sup> Físico, Dr, DEMa/UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, aliaga@iris.ufscar.br

<sup>3</sup> Estudante de graduação em Engenharia de Materiais na UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro de materiais, Dr., EESC/USP, São Carlos, SP, Brasil.

<sup>5</sup> Engenheiro de materiais, Dr., Membro da ABM, DEMa/UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

## INTRODUÇÃO

O entendimento das leis que regem a formação de estrutura amorfa pelo resfriamento a partir do estado fundido permanece até hoje como um dos grandes desafios da ciência e engenharia de materiais. O entendimento desse aspecto fundamental na área metalúrgica tem uma importância tecnológica bastante grande, pois possibilitará a descoberta de novas composições de ligas com alta Tendência de Formação de estrutura Amorfa (TFA).

Os metais amorfos possuem propriedades únicas, devido à falta de regularidade a longo alcance e também à homogeneidade composicional derivados do “congelamento” do estado líquido. Para determinados sistemas e composições, esses materiais comportam-se como magnetos moles com baixíssima permeabilidade. Estudos recentes mostram que a incorporação de nanocristais na matriz amorfa, através de tratamentos térmicos, melhora as propriedades magnéticas moles.<sup>[1,2]</sup> Rec. Essas ligas são aplicadas em sensores de segurança e cabeçotes de gravadores.<sup>[3,4]</sup>

Os metais amorfos possuem propriedades mecânicas superiores quando comparados com suas respectivas ligas cristalinas, apresentando porém uma modesta ductilidade. Contudo esta propriedade pode ser melhorada com a inserção de fases nanocristalinas<sup>[5-6]</sup> sem que ocorram grandes decréscimos na resistência mecânica.

A ampla aplicação desses metais amorfos exige sua síntese na forma de peças com dimensões milimétricas ou maiores, que vão além das geometrias e dimensões restritas e impostas pelas técnicas tradicionais de solidificação rápida (fitas ou pós com dimensões micrométricas). Grandes esforços no desenvolvimento de peças de grandes dimensões (escala em milímetros) nessa nova classe de materiais metálicos vêm sendo feitos em duas frentes: 1 - desenvolvimento de novas rotas de processamento visando consolidação de pós ou fitas com a manutenção da estrutura amorfa após o processamento e, 2 - desenvolvimento de novas ligas com alta TFA, isto é, com baixas taxas críticas de resfriamento para a supressão do processo de nucleação e conseqüente solidificação com estrutura amorfa.

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos pelo grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar na busca de novas composições com alta TFA, utilizando para isso dois critérios descritos na literatura: o critério topológico  $\lambda$  e o termodinâmico  $\gamma^*$ .

### Critério Topológico $\lambda$

Em 1984, Egami e Waseda propuseram um modelo de instabilidade topológica<sup>[7]</sup> que descreveu com sucesso a concentração mínima de soluto para amorfização pelo resfriamento rápido de um grande número de ligas binárias. Dentro da abrangência do modelo, uma concentração mínima de soluto ( $c_{min}^B$ , dado em at.%) deve existir para que as tensões elásticas médias atinjam um valor limite para a instabilidade topológica da solução sólida cristalina. A formação de estrutura amorfa para as composições acima da crítica (hipercrítica) ( $c^B \geq c_{min}^B$ ) seria então possível desde que uma taxa de resfriamento alta o suficiente fosse empregada para suprimir segregações de soluto e assim impedir a formação de fase primária ou solidificação eutética. Suportados pelos resultados de mais de 60 ligas binárias formadoras de estrutura amorfa, reportados pela literatura, esses pesquisadores concluíram que a razão entre os raios do soluto ( $B$ ) e do solvente ( $A$ ), isto é, a relação de raios ( $r_B/r_A$ ) pode ser empiricamente relacionada a um valor de

concentração mínima de átomos de soluto necessária para formação de estrutura amorfa,  $c_{min}^B$ . Para isso foi proposto um parâmetro de instabilidade topológica  $\lambda_0$ , de tal maneira que  $\lambda_0 \approx 0,1$ .<sup>[7]</sup>

$$\lambda_0 \equiv c_{min}^B \cdot |R^3 - 1| = c_{min}^B \cdot \left| \left( r_B / r_A \right)^3 - 1 \right| \approx 0,1 \quad (1)$$

Em trabalho recente, Sá Lisboa e col.<sup>[8]</sup> reportam que a condição de instabilidade topológica expressa pela eq. (1) para sistemas binários pode ser estendida para sistemas multicomponentes de ligas de Al. Nessa nova proposta a composição genérica seria representada por  $AlB_{cB}C_{cC}D_{cD} \dots Z_{cZ}$ , onde  $B$  a  $Z$  representam diferentes elementos de soluto de metais de transição e/ou terras raras, com concentração atômica  $c_i$  e raio atômico  $r_i$ . Desta forma se generaliza o cálculo de  $\lambda_0$  para um novo parâmetro,  $\lambda$ , da forma seguinte:

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z c_i \cdot \left| \left( r_i / r_{Al} \right)^3 - 1 \right|. \quad (2)$$

A eq. (2) foi aplicada no sistema ternário Al-Ni-Y para diferentes composições da literatura segundo o comportamento durante a cristalização.<sup>[8]</sup> Uma surpreendente distribuição seletiva em torno da linha  $\lambda^{0.1}$  foi obtida; ligas reportadas como tendo transição vítrea estão localizadas acima da linha  $\lambda = 0,1$ , isto é, para valores superiores a 0,1. Aquelas reportadas como tendo nanocristalização primária (sem transição vítrea) estão localizadas abaixo da linha  $\lambda = 0,1$ , e as ligas reportadas como tendo comportamento misto (nano-vítreo), isto é, com cristalização de fase primária precedida por transição vítrea ( $T_g$ ), estão localizados em torno da linha com  $\lambda = 0,1$ . Essa distribuição seletiva foi observada para mais de 42 diferentes ligas do sistema ternário Al-Ni-Y e mais de 200 diferentes composições reportadas na literatura para sistemas Al-MT-TR (MT-metal de transição, TR – terra rara). Segundo os autores<sup>[8]</sup> os fatos observados indicam a possibilidade de extensão do cálculo de  $\lambda$  (equação 2) para sistemas multicomponentes e sua validade para uma correlação entre  $\lambda$  e o comportamento na cristalização das fases amorfas.

A partir do trabalho acima<sup>[8]</sup> uma observação cuidadosa dos dados levou à constatação de que as composições que melhor formam estrutura amorfa, isto é aquelas composições que exigem menores taxas de resfriamento para suprimir a formação dos cristais, são as composições com  $\lambda > 0,1$ . Essa observação levou a que recentemente Kiminami e cols.<sup>[9]</sup> propusessem uma extensão do modelo, para que além de ser usado para previsão do comportamento frente à cristalização por aquecimento; foi proposto que ele pudesse ser utilizado como ferramenta para procura de composições com maior facilidade de formação de estrutura amorfa por resfriamento do líquido.

Nessa nova abordagem<sup>[9]</sup> é proposta a seguinte expressão para a determinação de *lambda*:

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z c_i \cdot \left| V_i / V_o - 1 \right|. \quad (3)$$

em que  $V_o$  é o volume molar da fase matriz e  $V_i$  e o volume molar do soluto. O método propõe que as composições com  $\lambda = 0,1$  sejam calculadas para todas as fases cristalinas possíveis produzindo, por exemplo, linhas nos diagramas ternários que delimitam as regiões com maior probabilidade de formação de estruturas amorfas, isto é regiões com  $\lambda > 0,1$ .

## Critério Termodinâmico $\gamma^*$

Recentemente, o mesmo grupo de pesquisa propôs uma extensão para sistemas ternários da aproximação termodinâmica  $\gamma^*$ , que também correlaciona a tendência à formação de estrutura amorfa (TFA) com a composição química das ligas. Esse critério termodinâmico  $\gamma^*$  já havia sido previamente aplicado com sucesso em sistemas binários segundo a literatura.<sup>[10,11]</sup> O parâmetro  $\gamma^*$  indica a TFA tomando como ponto de partida a competição de fases durante a solidificação e é definido como:<sup>[12]</sup>

$$\gamma^* = \frac{\Delta H^{amf}}{\Delta H^{int} - \Delta H^{amf}} \quad (4)$$

onde  $\Delta H^{amf}$  e  $\Delta H^{int}$  são as entalpias para formação da estrutura amorfa e dos compostos intermetálicos, respectivamente. As entalpias são calculadas usando o modelo de Miedema<sup>[13]</sup> e a entropia é negligenciada devido à sua pequena contribuição.

É importante ressaltar que o parâmetro  $\gamma^*$  leva em conta não só a força motriz para formação de estrutura amorfa ( $\Delta H^{amf}$ ), mas também a resistência do sistema contra a cristalização, i.e.,  $\Delta H^{int} - \Delta H^{amf}$ . Desta maneira tem-se uma boa predição termodinâmica na escolha de composições formadoras de estrutura amorfa, como se observa nos sistemas binários e ternários.

O modelo de Miedema fornece  $\Delta H^{int}$  somente para os compostos intermetálicos, mas não permite expressar diretamente a magnitude de  $\Delta H^{int}$  das composições localizadas dentro dos triângulos de compatibilidade de um diagrama ternário. A magnitude de  $\Delta H^{int}$  para estas composições pode ser determinada a partir dos valores das entalpias dos compostos intermetálicos que limitam o triângulo de compatibilidade e é dada por uma equação de plano do tipo:<sup>[12]</sup>

$$\Delta H^{inter} = aX_j + bX_k + c \quad (5)$$

em que a, b e c são constantes e  $X_j$  e  $X_k$  são as frações atômicas dos solutos. Desta forma a regra de nível aplicada para sistemas binários é simplesmente um caso particular da expressão (5) para sistemas ternários.

As expressões das entalpias de formação da fase amorfa e dos intermetálicos<sup>[10]</sup> são introduzidas na expressão (3), que relaciona então a força motriz do sistema para formar amorfos ( $-\Delta H^{amp}$ ) com a força motriz que se opõe a esta formação ( $-\Delta H^{amp} - \Delta H^{int}$ ), e assim determinam-se as composições que apresentam os maiores valores de  $\gamma^*$ .

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados elementos químicos de elevada pureza (acima de 99,9%). Lingotes das composições selecionadas foram preparados em forno a arco elétrico em atmosfera de argônio ultrapuro e com *getter* de Ti. Fitas foram então processadas no equipamento de solidificação rápida por *melt-spinning*.

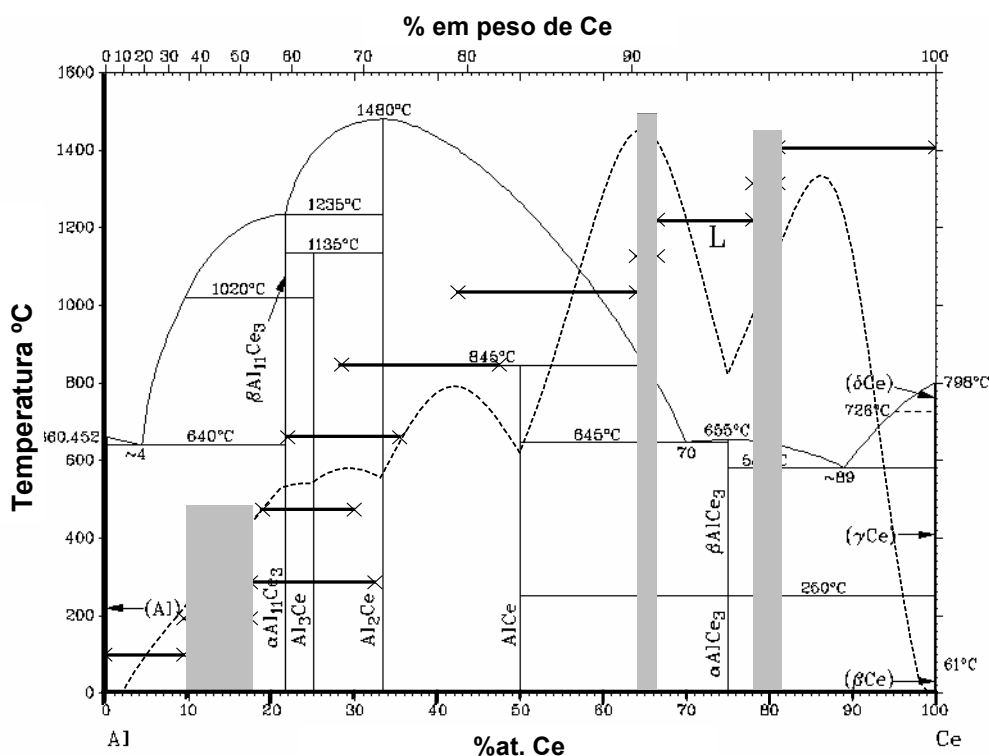
As fitas obtidas foram caracterizadas utilizando as técnicas de difração de raios-X (DRX) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Para os DRX foi utilizado difratômetro marca Siemens, modelo D5005 utilizando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ) e varredura de 2°/min, de 20° a 90°. Para a DSC foi utilizado equipamento da marca Netzsch, modelo DSC 404, com programação da taxa de aquecimento de 20 °C/min e sob atmosfera de argônio ultrapuro com fluxo de 150 ml/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Ligas do Sistema Al-Ce

A Figura 1 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema Al-Ce, onde estão indicados os resultados dos cálculos relativos aos dois critérios. Os cálculos do volume molar foram feitos através dos dados obtidos do catálogo *Power diffraction file (PDF)* do *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*. As faixas de composições com  $\lambda < 0,1$  estão indicadas em linhas horizontais, e as janelas entre essas linhas, que são as faixas composicionais com  $\lambda > 0,1$ , (indicando alta TFA), estão indicadas em áreas cinza. Os valores de  $\gamma^*$  são representados por curvas pontilhadas na mesma figura.

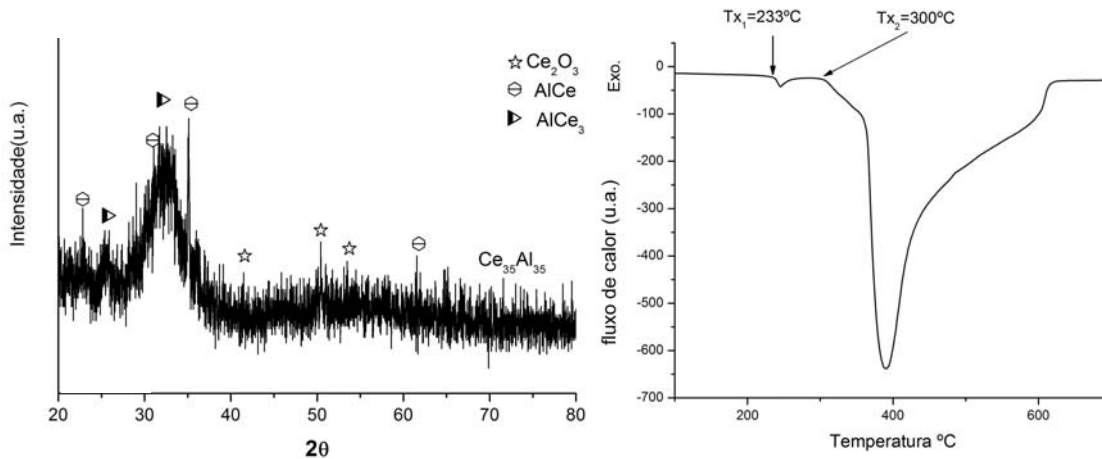
Segundo o critério  $\lambda$ , observa-se que três faixas composicionais estão indicadas como candidatas a alta TFA: uma na região rica em Al e duas outras próximas à composição do composto  $\text{AlCe}_3$ . Considerando a facilidade de cristalização da fase primária de Al nas composições ricas em Al, a primeira faixa de composições foi descartada. Note que o critério  $\gamma^*$  também levaria ao descarte dessa faixa por indicar pequenos valores relativos. Considerando que segundo este mesmo critério, quanto maior o valor de  $\gamma^*$  maior é a TFA, somente uma das duas faixas composicionais indicadas pelo critério  $\lambda$  tem também os valores locais máximos de  $\gamma^*$ . Desta maneira, foi selecionada, para o presente estudo, a liga  $\text{Al}_{35}\text{Ce}_{65}$ , ja que esta atende simultaneamente aos dois critérios. O valor de  $\gamma^*$ , nesse caso, é de 11,82. Observa-se que para a segunda faixa de composições, indicada pelo critério  $\lambda$ , os valores de  $\gamma^*$  não são os máximos para essa região.



**Figura 1** – Diagrama Al-Ce indicando as “janelas” composicionais onde  $\lambda > 0,1$ , (área em cinza) e os valores de  $\gamma^*$  (linhas tracejadas).

A Figura 2a apresenta o difratograma da fita obtida em *melt-spinning*. Observa-se que a liga  $\text{Al}_{35}\text{Ce}_{65}$  apresenta, em sua maior parte, estrutura amorfa devido à presença de um pico maior difuso e pequenos picos de fases cristalinas mal definidos. Os picos identificados foram os das fases cristalinas  $\text{AlCe}$ ,  $\text{AlCe}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . A presença dessa fração cristalina provavelmente foi favorecida com a presença do óxido de Cério, que serviu como nucleante para as fases cristalinas.

A Figura 2b apresenta o termograma da fita da composição  $\text{Al}_{35}\text{Ce}_{65}$  que indica a ocorrência de três transformações exotérmicas, com a cristalização da fase amorfa presente que se inicia a  $233^\circ\text{C}$ . As curvas da segunda e terceira transformações estão superpostas.



**Figura 2** –(a) Resultados obtidos no equipamento de DRX para a liga  $\text{Al}_{35}\text{Ce}_{65}$ . (b) Termograma obtido para a fita solidificada rapidamente da composição  $\text{Ce}_{65}\text{Al}_{35}$

## Ligas do Sistema Al-La-Ni

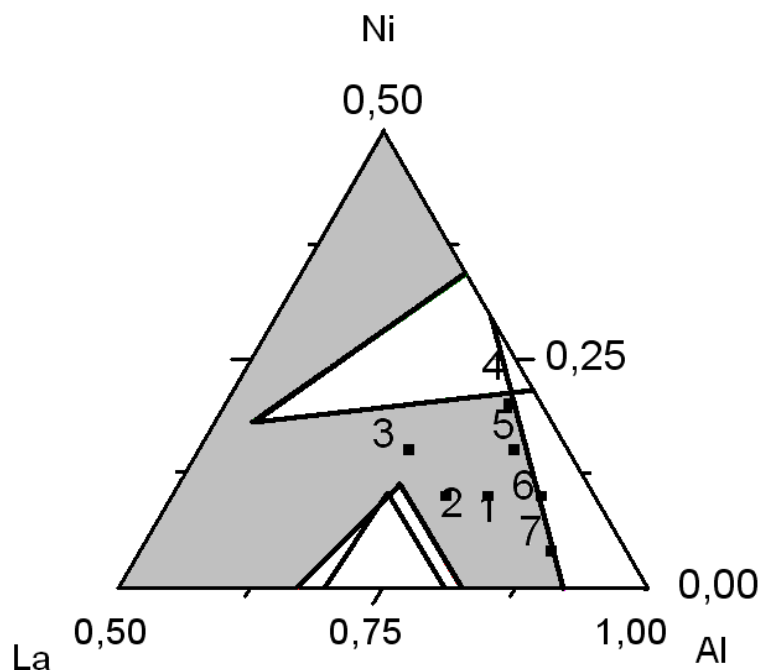
Para a seleção das composições, o critério  $\lambda$  foi aplicado ao sistema Al-Ni-La em regiões de composições ricas em Al, considerando todas as fases cristalinas estáveis possíveis de serem formadas. Assim, através da aplicação da equação (3) e considerando as fases  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ ,  $\text{Al}_4\text{La}$  e solução sólida de Al, as regiões delimitadas por  $\lambda=0,1$  são apresentadas na figura 3. Os cálculos do volume molar foram feitos através dos dados obtidos no catálogo PDF. Na Figura 3 as linhas correspondem a  $\lambda=0,1$  separando, portanto, as regiões em cinza com  $\lambda>0,1$  e em branco com  $\lambda<0,1$ . Com base nesse estudo, foram escolhidas 7 composições, com o intuito de verificar a validade do critério para o sistema Al-La-Ni em regiões ricas em alumínio. As composições estão apresentadas na tabela 1 e indicadas na figura 3. A composição 7 foi processada e caracterizada como sendo formadora de estrutura amorfa com relativa alta TFA por Miracle et al. [14], tendo aqui sido incluída com o intuito de validar o método utilizado no presente trabalho.

As espessuras das fitas obtidas no equipamento de melt-spinning foram 60, 40, 40, 30, 25, 30 e  $30\mu\text{m}$  para as ligas 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 respectivamente. As medidas da espessura foram realizadas com micrômetro de precisão de  $\pm 5\mu\text{m}$ . A largura média foi de 2,5 mm.

A Figura 4 mostra os padrões de DRX. Observa-se que as ligas 6 e 7 apresentam DRX próprios de estrutura amorfa, caracterizada pela presença de uma banda larga difusa. Já as ligas 1, 2 e 3 apresentaram difrações de microestrutura totalmente cristalina, com picos de difração bem definidos. As fases presentes nas três ligas foram  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  e  $\text{Al}_4\text{La}$ . As ligas 4 e 5 apresentaram uma fração

amorfa em meio a fases provavelmente nanocristalinas, devido à presença de picos de difração com a base larga e não muito bem definidos; a quantidade de fase amorfa na liga 5 mostrou-se maior que na liga 4, uma vez que a última apresentou maior intensidade dos picos das fases cristalinas. As fases cristalinas identificadas nessas amostras foram  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$  e  $\text{Al}_4\text{La}$ , sendo que na liga 5 foram também identificados alguns picos referentes à fase  $\alpha\text{-Al}$ .

Considerando o indicativo de estrutura amorfa nos difratogramas das ligas 5,6 e 7, análises térmicas das fitas dessas ligas foram realizadas e estão apresentadas na figura 5. Todas as amostras apresentaram transformações exotérmicas correspondentes ao evento de cristalização da fase amorfa presente, porém com diferentes comportamentos. A liga 5 apresentou um único pico de cristalização a  $356^\circ\text{C}$ . Já a liga 7 apresentou dois picos de cristalização, a  $215^\circ\text{C}$  e  $312^\circ\text{C}$ , respectivamente. A liga 6 foi a única que apresentou características vítreas com a presença de  $T_g$  a  $241^\circ\text{C}$  e temperatura de cristalização a  $256^\circ\text{C}$  ( $T_x$ ), com intervalo de líquido super-resfriado de  $15^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ).



**Figura 3** – Diagrama Al-La-Ni com as regiões composicionais. Regiões em branco correspondem a  $\lambda < 0,1$  e regiões em cinza a  $\lambda > 0,1$ , sendo as linhas correspondentes a  $\lambda = 0,1$  para cada fase cristalina conhecida (soluções sólidas e compostos intermetálicos). São indicadas também as ligas processadas (1,2,3,4,5,6 e 7).

Através dos resultados obtidos, pôde-se confirmar que as melhores composições para formação de estrutura amorfa estariam nas regiões onde  $\lambda > 0,1$  (considerando todas as fases cristalinas estáveis possíveis de serem formadas), como prevê o critério. Entretanto, no caso específico de composições perto de soluções sólidas, como é o caso das ligas estudadas no presente trabalho, o critério parece indicar que a facilidade de formação da estrutura amorfa estaria nas ligas com  $\lambda = 0,1$ . As ligas 1, 2 e 3, com  $\lambda > 0,1$ , resultaram em estrutura cristalina, enquanto que as ligas 4, 5, 6 e 7, todas com  $\lambda \approx 0,1$ , apresentaram estrutura amorfa; as ligas 4 e 5 apresentaram também fases cristalinas. Essa última observação indica que, dentre as composições com  $\lambda \approx 0,1$ , a TFA tende a aumentar com o enriquecimento de Al; essa questão não é abrangida pelo critério  $\lambda$ .<sup>[9]</sup> O sucesso na

obtenção de estrutura amorfa com a liga 6, a única que apresentou comportamento vítreo (apresentou  $T_g$ ), cujas temperaturas de transição e cristalização concordam com a literatura,<sup>[14]</sup> valida o procedimento quanto a  $\lambda$ , como foi o propósito da inclusão dessa composição. Considerando que alta TFA está relacionada com o comportamento vítreo, a liga 6, única a apresentar comportamento vítreo na cristalização, certamente é, por tal consideração, a liga com maior TFA.

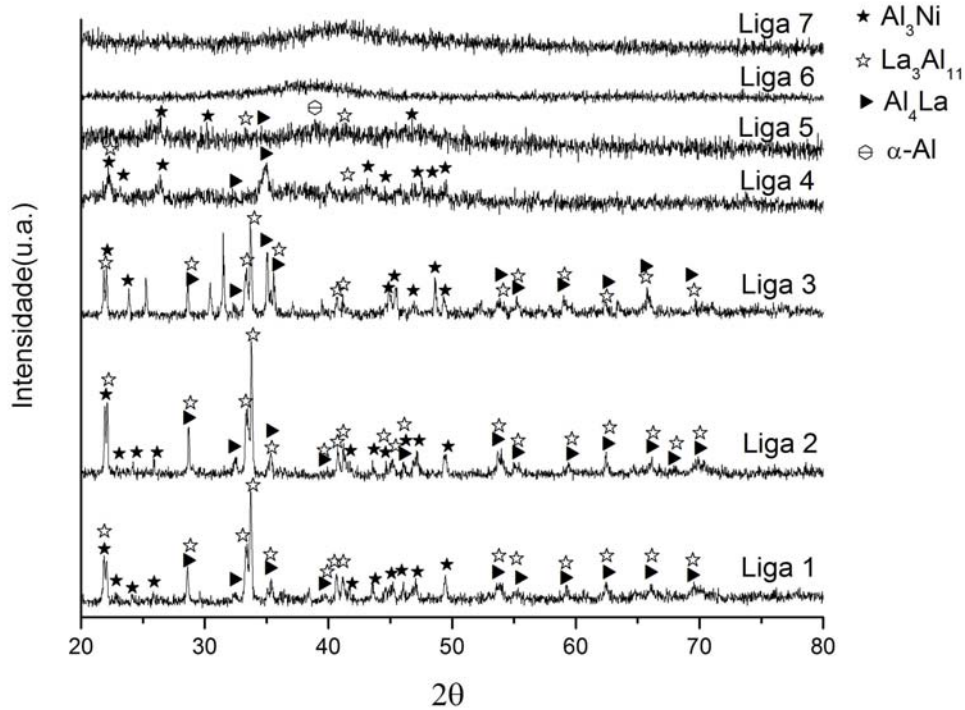


Figura 4 – Padrões de difração de raios-X

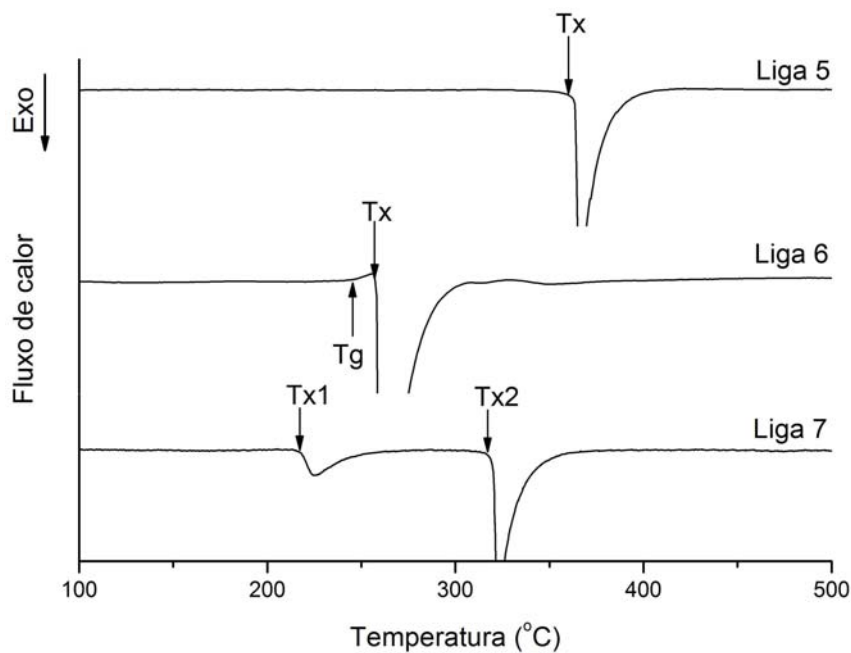


Figura 5 – Resultados obtidos no DSC para as ligas 5, 6 e 7, somente a liga 6 mostra clara transição vítreo.



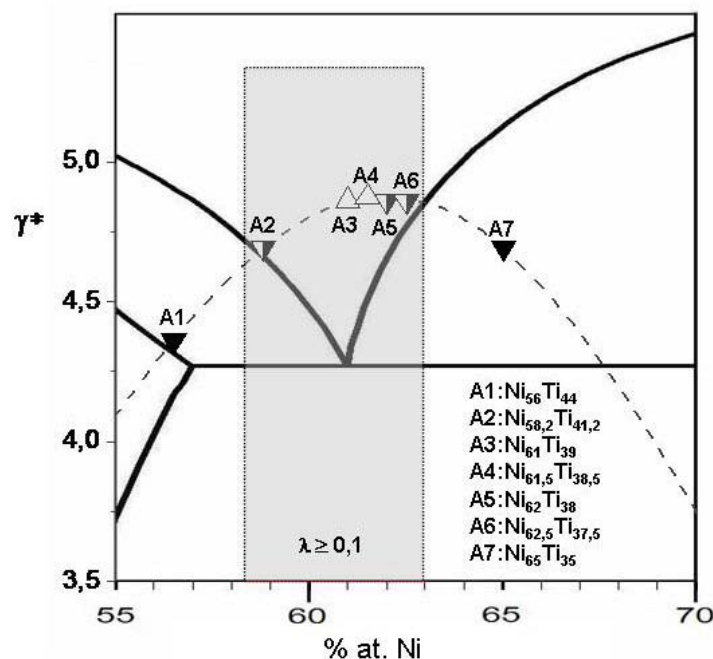
A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para as ligas estudadas quanto à microestrutura obtida. Comparando os resultados do critério  $\lambda$  com os valores do parâmetro  $\gamma^*$  para cada liga não se observa nenhuma relação direta entre os valores de  $\gamma^*$  com os resultados encontrados, visto que maiores valores de  $\gamma^*$  apresentaram estrutura completamente cristalina. Esta não concordância entre os critérios na região de solução sólida ainda precisa de maiores investigações para ser explicada.

**Tabela 1** – Resultados mostrando os valores de  $\lambda$ ,  $\gamma^*$  e a microestrutura obtida

Ligas	Composições	$\lambda$	$\gamma^*$	Microestrutura
1	Al <sub>80</sub> La <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub>	0,160	4,92934	cristalino
2	Al <sub>76</sub> La <sub>14</sub> Ni <sub>10</sub>	0,211	5,15176	cristalino
3	Al <sub>70</sub> La <sub>15</sub> Ni <sub>15</sub>	0,240	5,27106	cristalino
4	Al <sub>77</sub> La <sub>3</sub> Ni <sub>20</sub>	0,106	4,59172	Parcialmente amorfo
5	Al <sub>80</sub> La <sub>5</sub> Ni <sub>15</sub>	0,114	4,6539	Parcialmente amorfo (com mais fase amorfa que a liga 4)
6	Al <sub>85</sub> La <sub>5</sub> Ni <sub>10</sub>	0,970	4,0298	vítreo
7	Al <sub>89</sub> La <sub>7</sub> Ni <sub>4</sub>	0,102	3,2999	amorfo

### Ligas do Sistema Ni-Ti

Segundo os critérios  $\gamma^*$  e  $\lambda$ , foram selecionadas as composições Ni<sub>100-x</sub>Ti<sub>x</sub> (x=35, 37,5, 38, 38,5, 39, 44), pois indicavam alta tendência à formação de estrutura amorfa. A Figura 6 indica essas composições quanto aos valores de  $\gamma^*$  e posições relativas em região de  $\lambda > 0,1$ .



**Figura 6** – Diagrama esquemático do sistema Ni-Ti mostrando as composições estudadas, a região onde  $\lambda > 0,1$  (região cinza) e os valores de  $\gamma^*$

O valor mais alto de  $\gamma^*$  foi calculado para Ni<sub>61,5</sub>Ti<sub>38,5</sub> (A4); as ligas A3 e A5 têm aproximadamente o mesmo valor de  $\gamma^*$ , com um valor um pouco menor que a liga

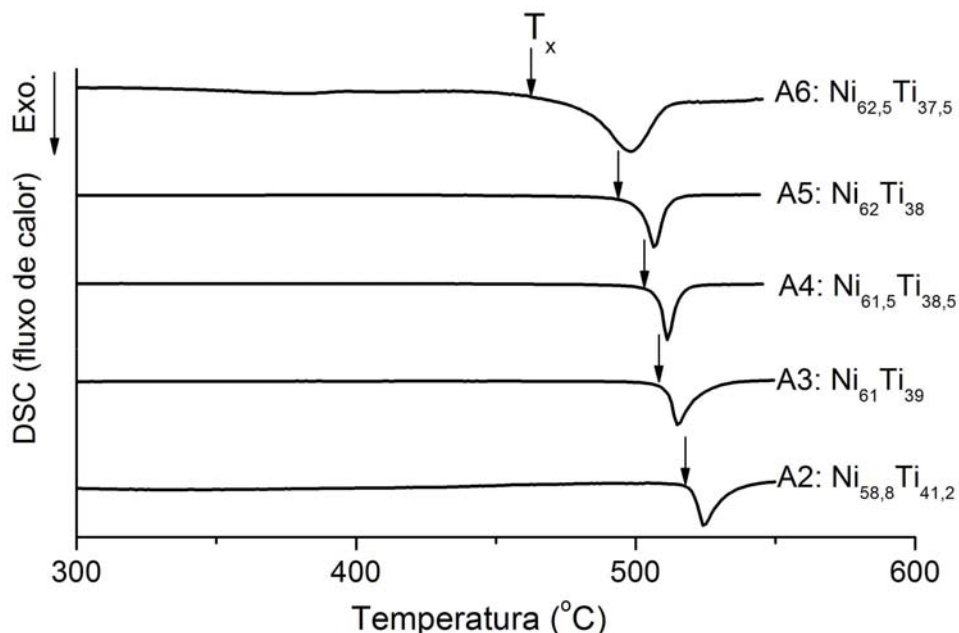
A4. As ligas A1 e A7 foram selecionadas por estarem localizadas fora da região de  $\lambda > 0,1$  e apresentarem diferentes valores de  $\gamma^*$ ; as ligas A2 e A7 têm os mesmos valores de  $\gamma^*$ , sendo que A2 está dentro da região de  $\lambda > 0,1$  e A7 fora.

Somente as ligas  $\text{Ni}_{62,5}\text{Ti}_{37,5}$  e  $\text{Ni}_{62}\text{Ti}_{38}$  mostraram-se dúcteis e puderam ser dobradas em  $180^\circ$  sem fratura, mostrando estrutura amorfa. Este resultado é compatível com os valores de  $\gamma^*$ , pois essas ligas apresentaram os maiores valores dentre as ligas estudadas.

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos em DSC para as fitas estudadas. A temperatura *onset* de cristalização ( $T_x$ ) é diretamente proporcional à quantidade de titânio na liga, sendo que o maior valor foi encontrado na liga  $\text{Ni}_{58,8}\text{Ti}_{41,2}$ . As ligas A1 e A7 não apresentaram picos de cristalização, demonstrando dessa forma a não existência de estrutura amorfa nessas ligas. Esses resultados são compatíveis com os valores de  $\lambda$ , pois essas ligas estavam fora da região  $\lambda > 0,1$ . Os termogramas das ligas que se posicionam dentro da região possuem picos exotérmicos referentes a reações de cristalização.

A Figura 8 mostra os resultados obtidos em DRX. Nela é possível verificar que todas as ligas dentro da região de  $\lambda > 0,1$  e com altos valores de  $\gamma^*$  apresentaram difratogramas típicos de estruturas amorfas. As ligas com menor valor de  $\gamma^*$  (A5 e A6), apresentaram menor TFA, pois apresentaram alguns picos de fases cristalinas.

A análise das ligas A2 e A7 é relevante, pois verifica-se maior fração de fase amorfa na liga A2 quando comparada à liga A7, visto que esta está na região  $\lambda > 0,1$ , indicando assim maior TFA nessa liga em concordância com os resultados obtidos pela análise por DRX. Este resultado indica que somente o critério  $\gamma^*$  não é suficiente para prever uma liga com grande capacidade de formação de estrutura vítrea, sendo necessário também satisfazer o critério  $\lambda$ .



**Figura 7** – DSC das fitas produzidas em *melt-spinning*. As fitas A1 e A7 não mostraram qualquer reação endotérmica de cristalização

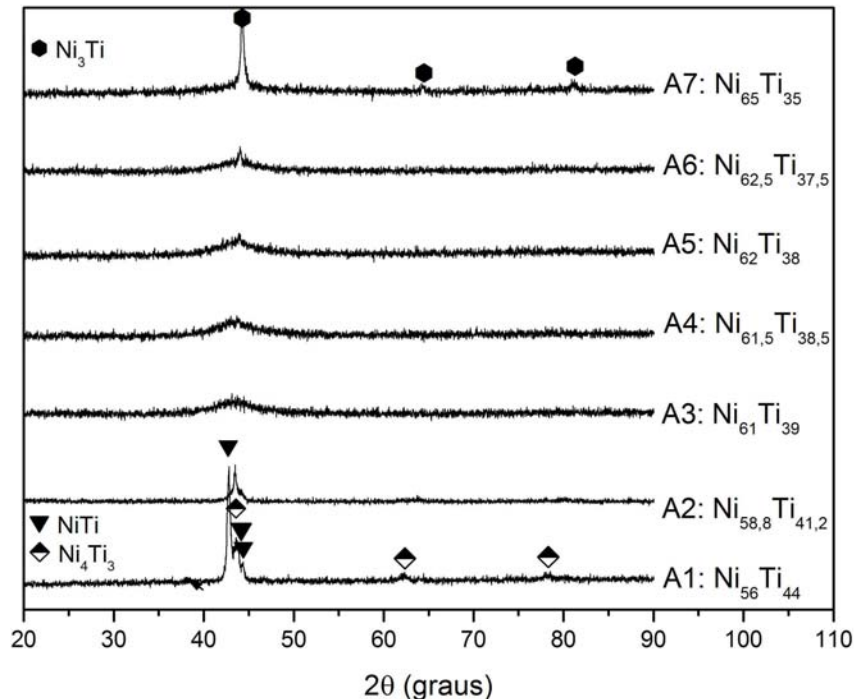


Figura 8 – DRX das fitas obtidas em *melt-spinning*. As ligas A1 e A7 estão indicadas

## CONCLUSÕES

A liga  $\text{Al}_{35}\text{Ce}_{65}$ , satisfazendo ambos os critérios, apresentou mistura de fases com matriz amorfa e fases cristalinas favorecidas pela presença do oxigênio, elemento altamente nucleante.

O critério  $\lambda$  mostrou-se mais eficaz do que o critério  $\gamma^*$  na predição de composições amorfas na região perto ao limite de formação de solução sólida do Al, no sistema Al-La-Ni. As ligas que apresentavam  $\lambda \approx 0,1$  demonstraram uma fração de fase amorfa (ligas 4 e 5) ou uma estrutura completamente amorfa (ligas 6 e 7). A liga 6, única a apresentar comportamento vítreo na cristalização, certamente é, por essa consideração, a liga com maior TFA.

O critério  $\gamma^*$  mostrou-se pouco eficaz na predição de TFA nas regiões de solução sólida no sistema ternário.

No sistema Ni-Ti, as ligas que estavam na região  $\lambda > 0,1$  apresentaram fases amorfas, sendo que o critério  $\gamma^*$  indicou hierarquia de maior TFA entre essas composições. A liga A2 que estava na região de  $\lambda > 0,1$  apresentou fase amorfa, ao contrário da liga A7, que estava fora desta região.

Dos resultados apresentados nos três sistemas estudados, infere-se que a utilização conjunta do critério termodinâmico  $\gamma^*$  e do critério topológico  $\lambda$  é uma ferramenta poderosa na seleção de ligas com alta TFA, mas ainda longe de solucionar definitivamente o problema de prever as composições com exatidão.

## REFERÊNCIAS

- 1 Yoshizawa, Y., Oguma, S., Yamauchi, K. "New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure", **Journal of Applied Physics** 64, 6044, 1988.
- 2 Makino, A., Suzuki, K., Inoue, A., Masumoto, T. "Low Core Loss of a bcc Fe<sub>86</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> Alloy with Nanoscale Grain Size", **Materials Transactions** 32, 551, 1991.
- 3 Kawazoe, Y., Masumoto, T., Suzuki, K., Inoue, A., Tsai, A.P., Yu, J.Z., Aihara, T., Nakanomyo, T. "Phase Diagrams and Physical Properties of Nonequilibrium Alloys, Group III", **Condensed Matter**, vol. 37, Landolt-Börnstein
- 4 Löffler, J.F. "Bulk Metallic Glasses Review", **Intermetallics** 11, 529, 2003.
- 5 Lousguine-Luzgin, D.V, Inoue, A. "Nano-devitrification of glassy alloys", **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol.5, 999, 2005.
- 6 Hajlaoui, K. et al., "Plasticity induced by nanoparticle dispersions in bulk metallic glasses", **Journal of Non-Crystalline Solids** 353, 327, 2007
- 7 Egami, T.; Waseda, Y. "Atomic size effect on the formability of metallic glasses", **Journal of Non-Crystalline Solids** 64, 113, 1984.
- 8 Sá Lisboa, R.D.; Bolfarini, C.; Botta-Filho, W.J.; Kiminami, C.S. "Topological instability as a criterion for design and selection of easy glass-former alloys", **Applied Physics Letters** 86, 211904, 2005.
- 9 Kiminami, C. S.; Sá Lisboa, R. D.; de Oliveira, M. F.; Aliaga, L. C. R.; Bolfarini, C.; and Botta-Filho, W. J. "Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys", 12. Internacional Symposium on Metastable and Nano Materials – ISMANAM 2005, julho 2005.
- 10 Xia, L.; Li, W. H.; Fang, S. S.; Wei, B. C. and Dong, Y. D. "Binary Ni-Nb bulk metallic glass", **Journal of Applied Physics** 99, 026103, 2006.
- 11 Xia, L.; Ding, D.; Shan, S. T. and Dong, Y. D. "The glass forming ability of Cu-rich Cu-Hf binary alloys", **Journal of Physics: Condensed Matter** 18, 3543, 2006.
- 12 L. C. R. Aliaga, L. C. R.; de Oliveira, M. F.; Kiminami, C. S.; Botta-Filho, W. J.; Bolfarini, C. "The Thermodynamic Approach ( $\gamma^*$  criterion) on the Glass Forming Ability in the Cu-Zr-Al System". Submetido para publicação em Applied Physics Letters.
- 13 Miedema, A. R.; Chatel, P. F.; de Boer, F. R. "Cohesion in alloys, Fundamental of a Semi-Empirical model", **Physica** 100B, 1, 1980.
- 14 Sanders, W.S.; Warner, J.S.; Miracle, D.B. "Stability of Al-rich glasses in the Al-La-Ni system", **intermetallics** 14, 348, 2006.