

# ESTUDO DE LIGAS AMORFAS NO SISTEMA Zr-Ni-Cu<sup>1</sup>

Nelson Delfino de Campos Neto<sup>2</sup>

Marcelo Falcão de Oliveira<sup>3</sup>

Leonardo Pratavieira Déo<sup>4</sup>

## Resumo

**Objetivo:** Busca de presença de fase amorfa em amostras a base de Zr-Ni-Cu utilizando-se fusão a arco elétrico, coquilhamento em molde de cobre e rápido resfriamento. **Metodologia:** Na câmara de fusão foram depositados os elementos da liga onde a pressão da atmosfera inerte de argônio era maior do que a atmosférica. As amostras foram fundidas a arco elétrico virando-se as mesmas várias vezes (mínimo 5), com o intuito de homogeneizar a liga; depois disso a liga fundida foi coquilhada por um sistema adequado de válvulas de modo que o molde metálico fosse preenchido por sucção a vácuo. Fez-se difratometria de raios-X das amostras assim preparadas e para aquelas que demonstraram indícios de fase amorfa foi feito embutimento seguido de análise por microscopia ótica, análise superficial por MEV e análise quantitativa de composição química por EDS local. **Resultados:** Para as composições:  $Zr_{51,5}Ni_{31,5}Cu_{17}$  e  $Zr_{54}Ni_{23}Cu_{23}$ , os picos apresentados nos difratogramas de raios-X foram menos intensos e com uma abertura consideravelmente grande na base, apresentando indícios de alguma fração de fase amorfa. Na microscopia ótica, pôde-se notar uma fase não identificada e sem contraste por ataque químico nas regiões mais próximas à borda, o que possivelmente reforça o indício da presença de fase amorfa. A partir disso, concluiu-se que somente algumas composições químicas do sistema Zr-Ni-Cu permitem a obtenção de fase amorfa durante a solidificação em molde e mesmo nesses casos a taxa de resfriamento deve ser muito alta.

**Palavras-chave:** Fusão à arco elétrico; Ligas amorfas; Coquilhamento.

## STUDY OF AMORPHOUS ALLOYS IN THE Zr-Ni-Cu SYSTEM

### Abstract

**Objective:** Search for amorphous phase in Zr-Ni-Cu samples using electric arc-melting and chill casting in a copper mold. **Methodology:** In the fusion chamber were deposited alloying elements where the pressure of argon atmosphere was higher than the ambient air. The samples were melted by electric arc turning them several times (minimum 5), in order to homogenize the alloy, after which the molten alloy was chilled by a suitable system of valves that made the metal mold to be filled by vacuum suction. X-ray diffraction was used to characterize the samples prepared in this way and for those showing evidence of amorphous phase, optical microscopy, surface analysis, by SEM, and quantitative analysis of chemical composition by EDS were performed. **Results:** For the compositions:  $Zr_{51,5}Ni_{31,5}Cu_{17}$  and  $Zr_{54}Ni_{23}Cu_{23}$ , the peaks shown in the X-ray diffraction patterns were less intense and broad at the base, showing evidence of some fraction of amorphous phase. In light microscopy, it could be seen a phase not identified and without contrast by etching in the regions close to the edge, which possibly reinforce the evidence of an amorphous phase. It was concluded that only some chemical compositions of the system Zr-Ni-Cu allows the formation of some amorphous phase during solidification in mold casting at very high cooling rates.

**Key words:** Electric arc melting; Amorphous alloys; Chill.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.*

<sup>2</sup> *Graduando em Engenharia Mecânica – EESC-USP e Bolsista Iniciação Científica Fapesp.*

<sup>3</sup> *Professor Doutor da EESC - USP.*

<sup>4</sup> *Mestrando em Ciência e Engenharia de Materiais – IQSC/IFSC/EESC - USP*



## 1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho foi realizado utilizando-se de fusão a arco elétrico e coquilhamento em molde de cobre dentro de um sistema que opera em atmosfera inerte de argônio, onde buscou-se através de resfriamento rápido, em amostras do sistema Zr-Ni-Cu, observar as composições mais favoráveis à formação de fase amorfa.

### 1.1 Revisão da Literatura

Foi descoberta por Pol Duwez<sup>(1)</sup> na década de 1960 uma nova categoria de ligas metálicas com estrutura amorfa. As primeiras ligas foram obtidas através do resfriamento rápido do metal líquido (da ordem de  $10^6$  K/s) em ligas do sistema Au-Si. Os “metais amorfos”, ou “metais vítreos” assim denominados, são promissores no campo de estudo da solidificação de materiais metálicos onde o produto não apresenta qualquer tipo de ordenamento atômico a longo alcance, característica essencial dos materiais metálicos convencionais.<sup>(2)</sup>

Existem teorias que prevêem a capacidade de se formar estruturas amorfas em ligas metálicas. No caso da consideração estrutural<sup>(3)</sup> há três regras empíricas a serem seguidas:

- 1) calor de mistura deve ser negativo entre os três principais elementos;
- 2) diferença significativa dos raios atômicos, em torno de 12%, entre os três principais elementos;
- 3) sistemas multicomponentes que contenham mais de três elementos;

Essas condições favorecem a formação de vidros metálicos em amostras espessas (acima de 1 mm). Essas ligas com alta TFV (Tendência de formação vítrea) são conhecidas na literatura como BMG's (*Bulk Metallic Glasses*), e apresentam características estruturais como, homogeneidade na configuração atômica em escalas de longa distância e novos arranjos atômicos locais (denominados *clusters*), diferentes dos correspondentes em fases cristalinas.

A escolha do sistema Zr-Ni-Cu se deu devido às limitadas informações experimentais referentes a seu diagrama de fases presentes na literatura.<sup>(4)</sup> Como também não há estudos relacionados à produção de vidros metálicos deste sistema ternário reportados na literatura.

Em 1984, Egami e Waseda<sup>(5)</sup> propuseram um modelo de instabilidade topológica que descreveu com sucesso a concentração mínima de soluto para amorfização por resfriamento rápido de um número de ligas binárias. Esse modelo estabelece que uma concentração mínima de soluto ( $C^B_{\text{mín}}$ , dado em at.%) existe para que as tensões elásticas médias, no nível atômico, cheguem a um valor mínimo ou em um valor limite para a instabilidade topológica de uma fase de solução sólida cristalina de mesma composição do líquido.

Tendo suporte da literatura, devido aos resultados de mais de 60 ligas binárias formadoras de estrutura amorfa, concluíram que a razão entre os raios do soluto (B) e do solvente (A) ( $r_B/r_A$ ) pode ser empiricamente relacionada a um valor de concentração mínima de átomos de soluto necessária para formação de estrutura amorfa,  $C^B_{\text{mín}}$ , através de um parâmetro de instabilidade topológica  $\lambda_0$ , quando  $\lambda_0 \approx 0,1$ ,<sup>(5)</sup> o que resultou na seguinte expressão (1):

$$\lambda_0 = c_{\min}^B \left| \left( r_B / r_A \right)^3 - 1 \right| \approx 0.1 \quad (1)$$

Este modelo topológico pode ser usado como um critério para a predição do comportamento de cristalização em ligas multicomponentes formadoras de vidro Al-MT-TR (onde MT: metais de transição, TR: metais de terras raras), independentemente da identidade ou número de elementos MT e TR.<sup>(6)</sup> A condição de instabilidade topológica expressa em (1) para sistemas binários pode ser estendida para ligas multicomponentes a base de alumínio de composições genéricas AlBcBCcCDcD...ZcZ, onde B até Z representa diferentes elementos solutos MT e/ou TR, com correspondentes concentrações atômicas  $c_i$  e raios  $r_i$ . A partir da condição de concentração mínima de soluto, da definição de  $\lambda_0$ , um único parâmetro  $\lambda$  é obtido pela expressão (2)

$$\lambda = \sum_{i=B}^Z \lambda_0^i = \sum_{i=B}^Z c_i \cdot \left| \left( r_i / r_{Al} \right)^3 - 1 \right| \quad (2)$$

Através de observações experimentais, quando  $\lambda > 0,1$  tem-se ligas amorfas que cristalizam após uma evidente temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , exibindo assim uma região de temperaturas onde o material é um líquido super-resfriado,  $\Delta T_x = T_x - T_g$ , onde  $T_x$  é a temperatura da primeira manifestação de cristalização. Ligas que apresentam esse comportamento são classificadas como ligas vítreas ou de comportamento vítreo, o que é encontrado principalmente em ligas ricas em MT ou TR, embora seja observado ocasionalmente em ligas ricas em alumínio como  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{La}_6\text{Gd}_2$ .

Já no caso de  $\lambda < 0,1$  as ligas amorfas são precursoras de nanocristais de alumínio imersos numa matriz amorfa, e são caracterizadas por cristalização primária que precede e impede a observação da temperatura de transição vítrea. Esse comportamento de cristalização primária é empiricamente relacionado com composições ricas em alumínio (>88% Al) e é chamado, segundo Lisboa et al.<sup>(6)</sup> de comportamento nanocristalino.

Um comportamento intermediário, denominado pelos mesmos autores, de comportamento nanovítreo, é observado para a nanocristalização que é precedida por uma transição vítrea de ligas amorfas com  $\lambda \approx 0,1$ .

Somente as composições químicas e os raios atômicos dos elementos constituintes de uma liga dada são necessários para o cálculo de  $\lambda$ . A Equação 2 pode ser aplicada em sistemas ternário (como por exemplo Zr-Ni-Cu), podendo ser usado na seleção de composições de ligas com alta TFV, existindo uma correlação entre os valores de  $\lambda$  com a tendência de formação de amorfo de ligas para vários sistemas.<sup>(7)</sup>

O critério de instabilidade topológica definido pelo parâmetro  $\lambda$ , é útil para o projeto e seleção de composições formadoras de vidros em sistemas metálicos. Assim, em uma liga metálica com uma composição química fixa, para cada fase concorrente à cristalização existe um valor de  $\lambda$ . Considerando que o sistema irá cristalizar muito rapidamente através de uma transformação polimórfica, ou seja, o soluto não será segregado e o cristal possui a mesma composição do líquido, é aceitável admitir por hipótese que a fase que irá cristalizar é aquela que apresenta o menor valor de  $\lambda$ , pois é a fase menos instável e com menores distorções causadas pelo excesso de soluto.



Define-se assim, para cada composição, uma instabilidade topológica mínima possível, isto é um  $\lambda$  *mínimo* que caracteriza a cristalização polimórfica. Isso permite a construção de gráficos ou mapas num diagrama de fases que mostram as regiões onde o  $\lambda$  *mínimo* atinge valores máximos. Essas regiões são aquelas onde a cristalização polimórfica é menos favorecida para o sistema em questão e, portanto a fase amorfa (ou vítrea) tem mais chance de surgir durante um processo de resfriamento rápido. Tem-se assim um critério quantitativo para a seleção de composições mais susceptíveis à formação de vidro.

Com o intuito de refinar o  $\lambda$  mínimo, o critério “diferença média de eletronegatividades” é levado em conta. Essa diferença de eletronegatividade está diretamente relacionada com a entalpia de formação ( $\Delta H$ ) e à estabilidade vítrea, uma vez que entalpias muito negativas entre os principais elementos constituintes são importantes para a formação vítrea. Assim, é razoável assumir que a mais alta diferença média de eletronegatividade contribua consideravelmente para a capacidade de formação vítrea. Então, os dois fatores, instabilidade topológica e eletronegatividade são considerados juntos para produzir um critério de TFV.

Assumindo que a combinação desses dois fatores possui um efeito sinérgico, e que a correta expressão matemática que calcula o comportamento sinérgico não é conhecida, assume-se o mais simples; o critério final é definido pela multiplicação do critério de instabilidade topológica com o critério de eletronegatividade.

O objetivo desse trabalho foi verificar a formação de fase amorfa em cunhas coquilhadas de ligas Zr-Ni-Cu, selecionadas segundo esse critério.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O equipamento utilizado para a produção das amostras é composto pela câmara de fusão, por um gerador de corrente contínua (o mesmo utilizado em soldagem TIG e MIG), por uma bomba mecânica de vácuo, por uma pré-câmara (cuja função é gerar a diferença de pressão entre a câmara de fusão e o molde, fazendo com que o metal fundido vaze para dentro do molde); por um sistema de válvulas e pelo sistema de arrefecimento do eletrodo e da câmara de fusão.

Após feita a limpeza no interior do forno utilizando-se de algodão embebido em álcool isopropílico, deixa-se o forno pronto para sua aplicação, deposita-se os metais componentes da liga no prato de fusão e então fecha-se o forno parafusando-se o flange vazado inferior na mesa. Faz-se vácuo na pré-câmara e na câmara de fusão. Quando consegue-se um vácuo de aproximadamente  $5 \times 10^{-3}$  mbar, utiliza-se um sistema de válvulas e preenche-se a câmara de fusão com argônio. O procedimento de lavagem com argônio intercalado com vácuo é repetido no mínimo por três vezes com a finalidade de minimizar a presença de oxigênio dentro do sistema. No último preenchimento com argônio aguarda-se a pressão interna e esta permanece acima da pressão atmosfera (isso é notado ao se manusear o eletrodo com facilidade, sem ser necessário grande força, parecendo estar “leve”).

O sistema de refrigeração da câmara e arrefecimento do eletrodo é ligado, a fonte de corrente contínua também é ligada utilizando-se em torno de 250A (podendo ser aumentada experimentalmente dependendo da liga). Durante o processo de fusão, funde-se primeiro os *getters* de titânio para retenção com o oxigênio residual. A amostra é fundida e homogeneizada virando-se várias vezes o botão (no mínimo cinco vezes) e fundindo-o. A fusão é realizada por um tempo que deve ser determinado experimentalmente (funde-se os *getters* e em seguida a amostra por

três vezes) para que a amostra perca, quando possível, os gases dissolvidos, como por exemplo, o O<sub>2</sub>.

A amostra é levada para a bacia de vazamento sobre o molde de cobre posicionado na câmara da coquilha. O arco elétrico é aberto e a amostra é liquefeita, utilizando-se de válvulas e devido à diferença de pressão entre a pré-câmara (vácuo/10<sup>-2</sup> mbar) e a câmara de fusão (maior do que a atmosférica) força-se o metal líquido para dentro do molde de cobre que lá resfriará.

Quando o sistema está totalmente resfriado (depois de aproximadamente 10 minutos), abre-se a câmara desparafusando-se sua base inferior e retira-se a amostra da coquilha bipartida.

Foram produzidas as amostras de liga a base de Zr-Ni-Cu a partir de seus elementos constituintes: Cu 99,5+%, Zr 99+% e Ni 99,95+% de pureza atômica, os quais foram pesados, separados e preparados devidamente, conforme a estequiometria da liga.

As composições das ligas produzidas foram obtidas através do critério sinérgico definido pela multiplicação do critério de instabilidade topológica com o critério de eletronegatividade, que por meio de uma linguagem de programação gerou uma seqüência de composições que teriam, respectivamente, da mais alta TFV para a mais baixa. Esta seqüência está representada na tabela abaixo:

**Tabela 1:** Composições Nominais das amostras com maior TFV para as de menor

Composição	Composição Nominal
1°	Zr <sub>38,5</sub> Ni <sub>22</sub> Cu <sub>39,5</sub>
2°	Zr <sub>28,5</sub> Ni <sub>27,5</sub> Cu <sub>44</sub>
3°	Zr <sub>54</sub> Ni <sub>23</sub> Cu <sub>23</sub>
4°	Zr <sub>51,5</sub> Ni <sub>31,5</sub> Cu <sub>17</sub>
5°	Zr <sub>29</sub> Ni <sub>45</sub> Cu <sub>26</sub>
6°	Zr <sub>28</sub> Ni <sub>44</sub> Cu <sub>28</sub>
7°	Zr <sub>18</sub> Ni <sub>59</sub> Cu <sub>23</sub>

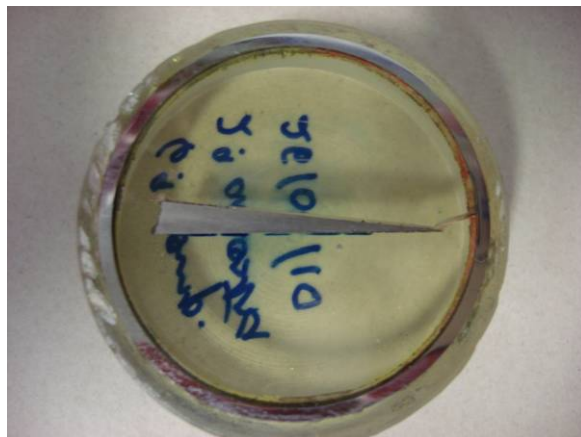
Para a limpeza de cada componente da liga, foi feito desengraxamento em ultra-som (por cerca de 10 minutos) com álcool isopropílico e após isso utilizou-se a seguinte solução de decapagem: H<sub>2</sub>O (70%), HNO<sub>3</sub> (20%) e HF (10%) em volume.

Para essas composições foram usadas uma massa total da liga de 20,0 gramas, pesadas em uma balança semi-analítica. Uma amostra pronta é mostrada na Figura 1.



**Figura 1:** Amostra de liga ZrNiCu após coquilhamento.

A preparação metalográfica começa com o embutimento em resina a frio das amostras, onde coloca-se a amostra com a parte da espessura voltada para o vidro e derrama-se de forma laminar (para se evitar a formação de bolha) a mistura (Tabela 2) até a fôrma ser completamente preenchida (Figura 2).



**Figura 2:** Amostra embutida.

**Tabela 2** - Receita da mistura para cada 20 gramas de resina poliéster

Estireno	PMEC	Acelerador
3 ml	5 gotas	1 gota

Faz-se o lixamento da amostra embutida em resina com lixas d'água de granulometria que variam entre 80 mesh a 1.200 mesh, passando pelas lixas intermediárias: 120, 220, 320, 400, 600 e 800. Utilizando-se de uma politriz, o polimento foi realizado com auxílio de panos de veludo sintético e lubrificante para polimento de não-ferrosos, cujas granulometrias das pastas de diamante eram de 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ , até obter-se a superfície "espelhada" da amostra.

Com o auxílio de um microscópio ótico Olympus BX60M acoplado a uma câmera fotográfica Sony Cyber-Shot 10.1 MegaPixels DSC-N2, foi possível registrar fotomicrografias de regiões distintas de cada amostra.

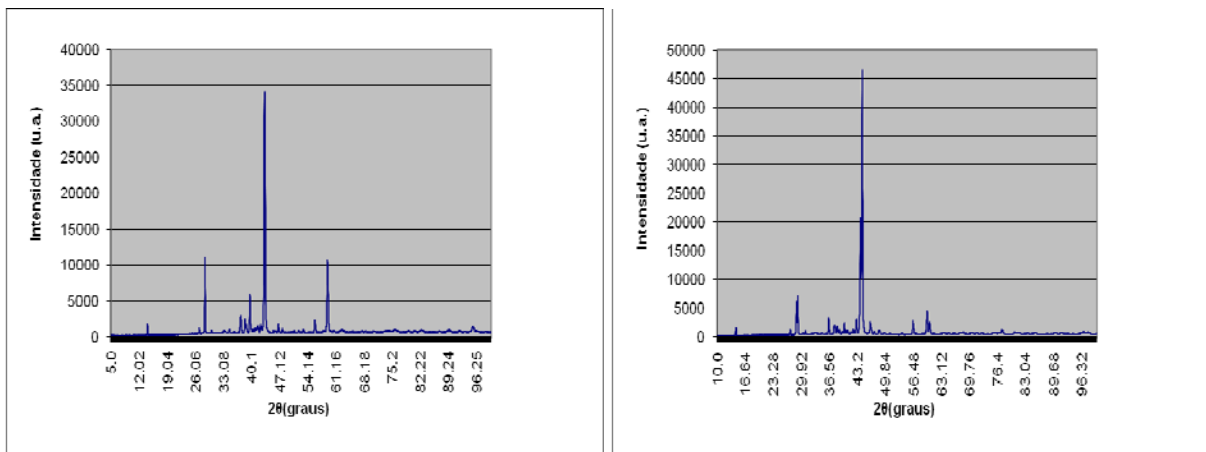
Para a obtenção dos difratogramas das amostras, foi utilizado um difratômetro Rigaku Rotaflex modelo RU200B pertencente ao laboratório de raios-X do Instituto de Física de São Carlos (IFSC). Foi empregada radiação  $K\alpha$  de Cu, com intervalo de varredura de 10 a 100 graus e a uma velocidade de 2,0 graus por minuto.

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma ferramenta de pesquisa que possibilita fotografar as características da superfície da amostra em alta resolução. Através do acoplamento de um aparelho de EDS foi possível a análise quantitativa da composição elementar de pequenas áreas localizadas na superfície da amostra.

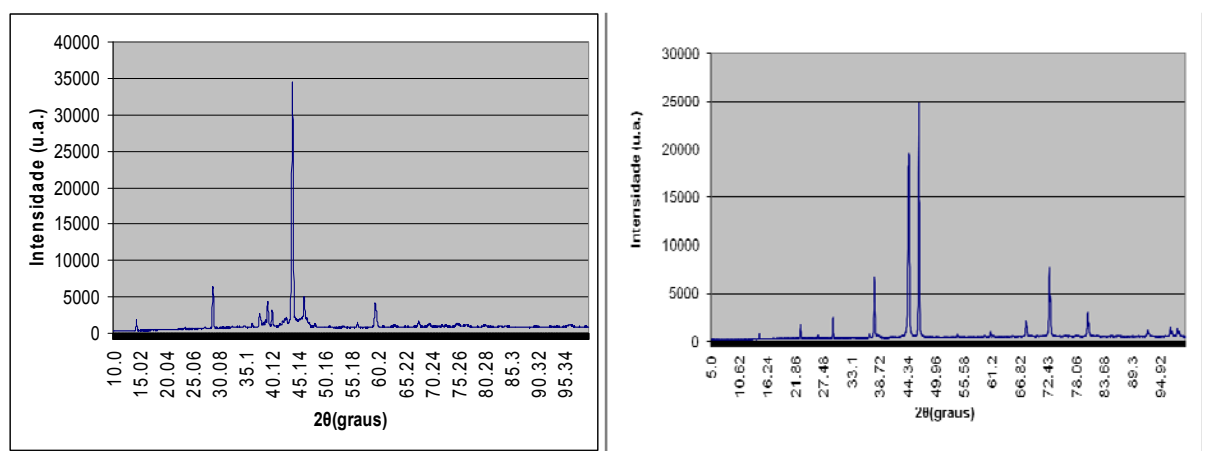
### 3 RESULTADOS

No difratograma de raios-X, a presença de cristais é identificada por picos característicos de Bragg (estreitos e de alta intensidade) espalhados em meio a um sinal contínuo. Indícios da presença de alguma fração de estrutura amorfa são evidenciados quando no difratograma de raios-X aparecem picos de menor intensidade com uma base larga.

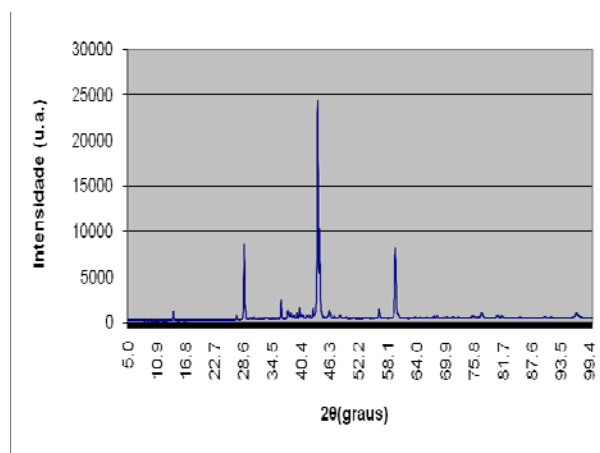
Abaixo estão apresentados os difratogramas de todas as amostras produzidas:



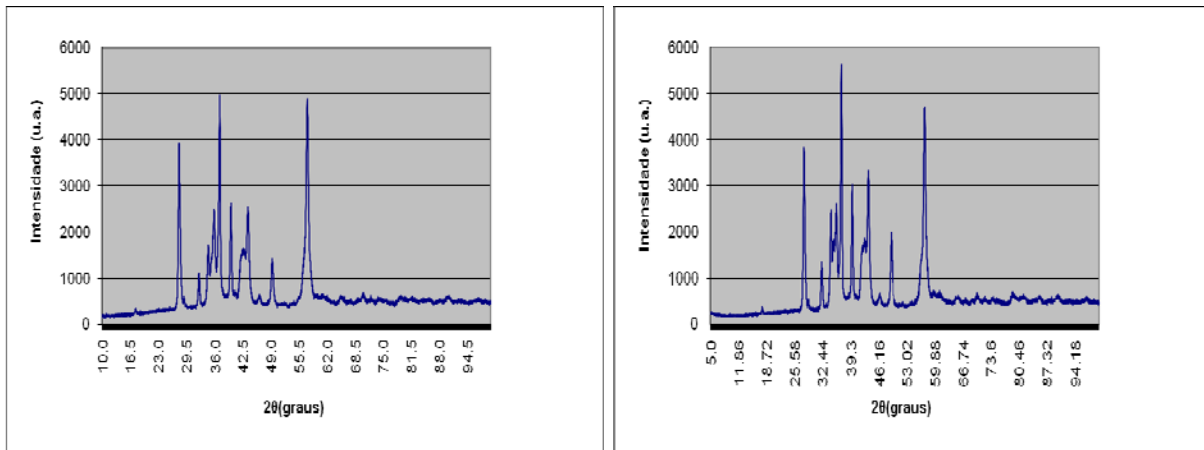
**Figura 3:** 1º Amostra: 1º Composição  $Zr_{38,5}Ni_{22}Cu_{39,5}$  e 6º Composição  $Zr_{28}Ni_{44}Cu_{28}$ , respectivamente.



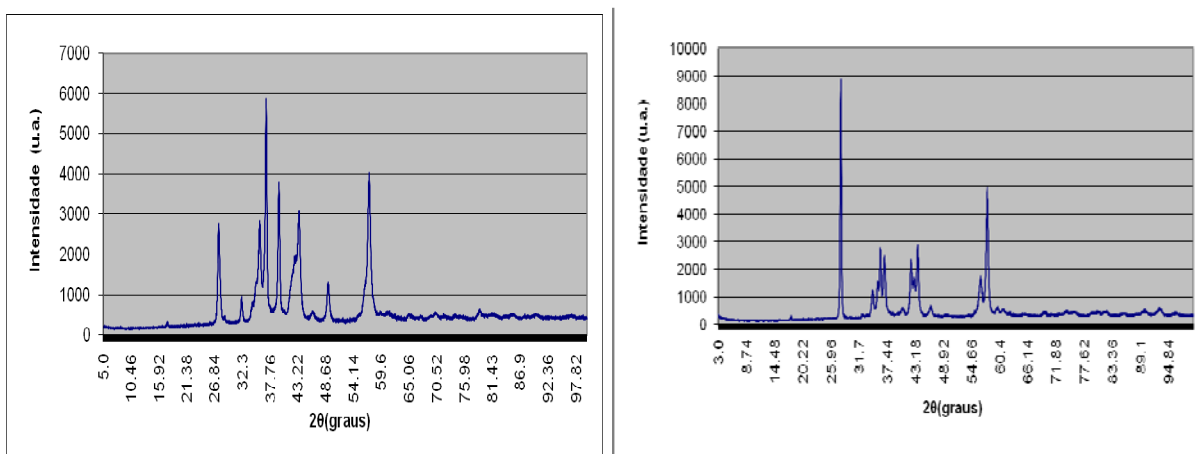
**Figura 4:** 1º Amostra: 2º Composição  $Zr_{28,5}Ni_{27,5}Cu_{44}$  e 7º Composição  $Zr_{18}Ni_{59}Cu_{23}$ , respectivamente.



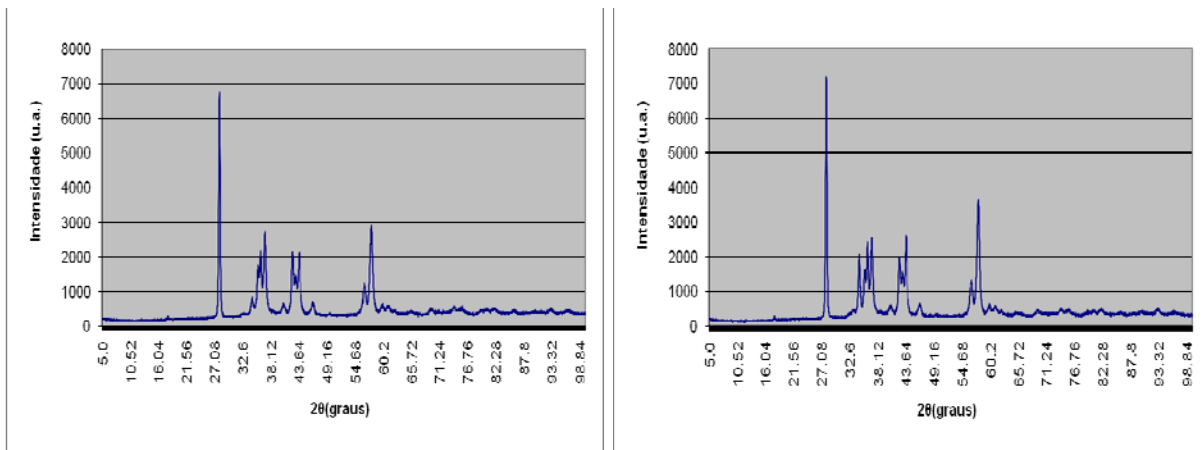
**Figura 5:** 1º Amostra – 5º Composição  $Zr_{29}Ni_{45}Cu_{26}$ .



**Figura 6:** 3º Composição  $Zr_{54}Ni_{23}Cu_{23}$  - 1º e 2º Amostras, respectivamente.



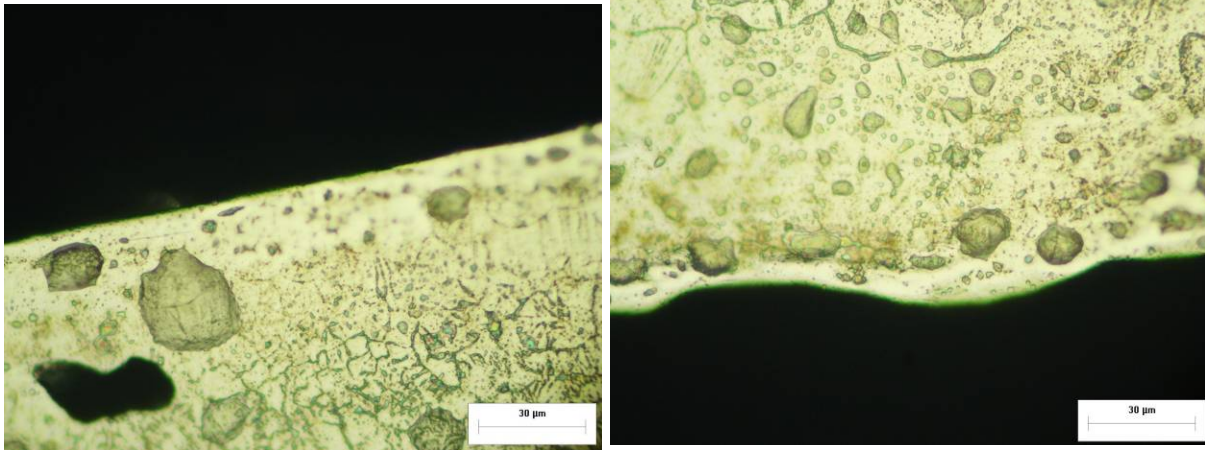
**Figura 7:** 3º Amostra - 3º composição  $Zr_{54}Ni_{23}Cu_{23}$  e 4º Composição  $Zr_{51,5}Ni_{31,5}Cu_{17}$ , respectivamente.



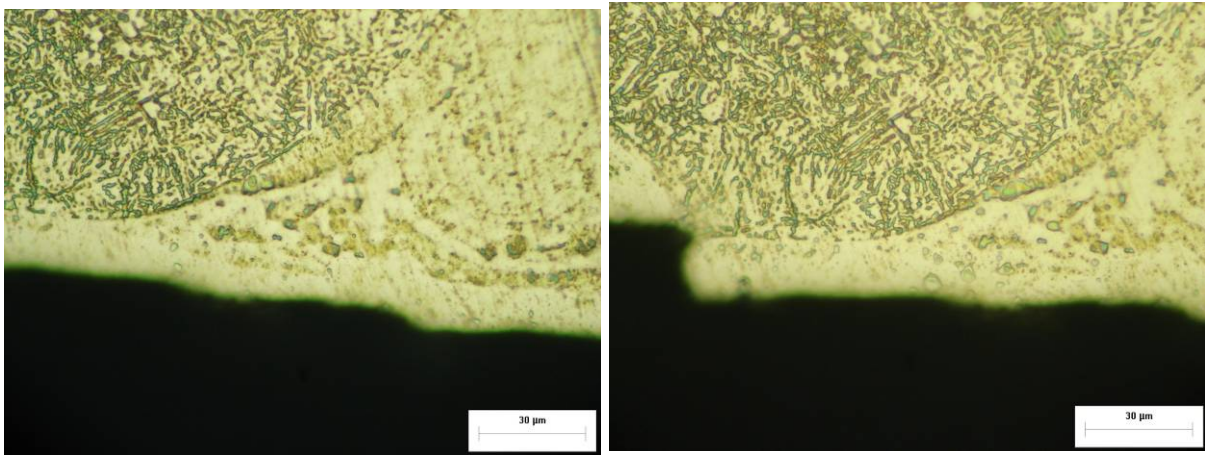
**Figura 8:** 4º Composição  $Zr_{51,5}Ni_{31,5}Cu_{17}$  - 1º e 2º Amostras, respectivamente.

Após realizado o procedimento de preparação metalográfica para as composições na qual o difratograma de raios-X demonstraram a possível presença de estrutura amorfa, isso se refere a todas as amostras da 3º composição  $Zr_{54}Ni_{23}Cu_{23}$  e 4º composição  $Zr_{51,5}Ni_{31,5}Cu_{17}$ , foram registradas as fotomicroscopias abaixo:

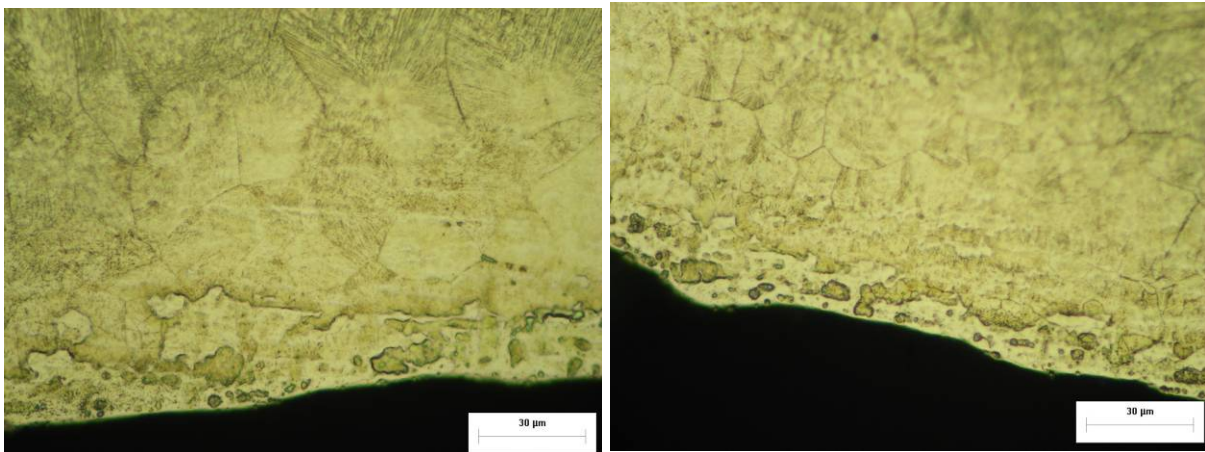




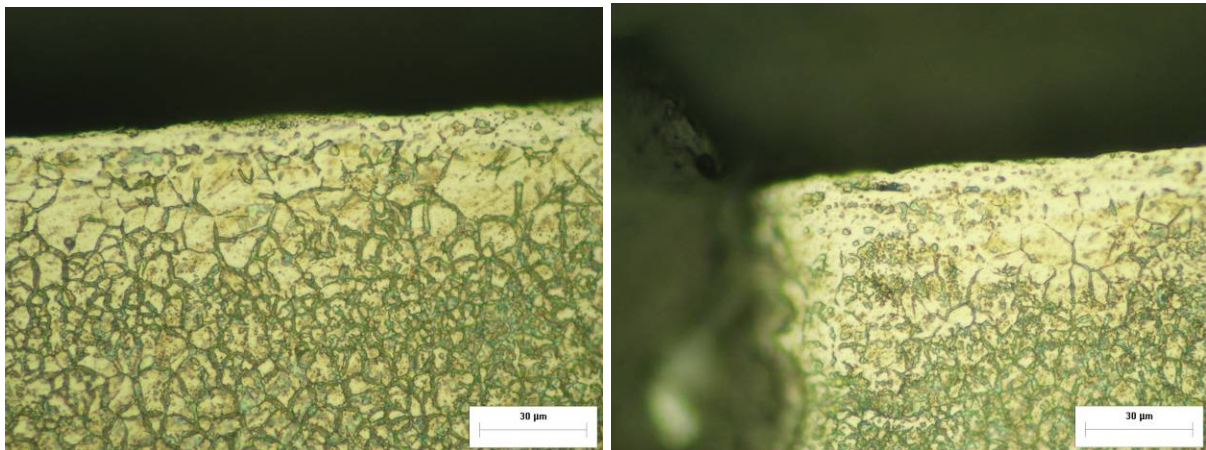
**Figura 9:** Fotomicrografia da 1<sup>o</sup> Amostra - 3<sup>o</sup> composição  $Zr_{54}Ni_{23}Cu_{23}$



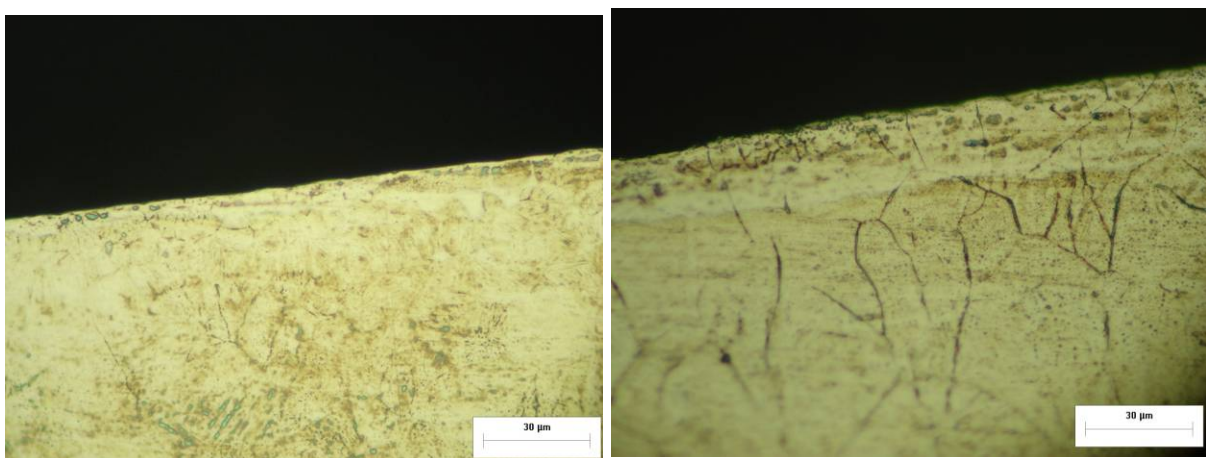
**Figura 10:** Fotomicrografia da 2<sup>o</sup> Amostra - 3<sup>o</sup> composição  $Zr_{54}Ni_{23}Cu_{23}$



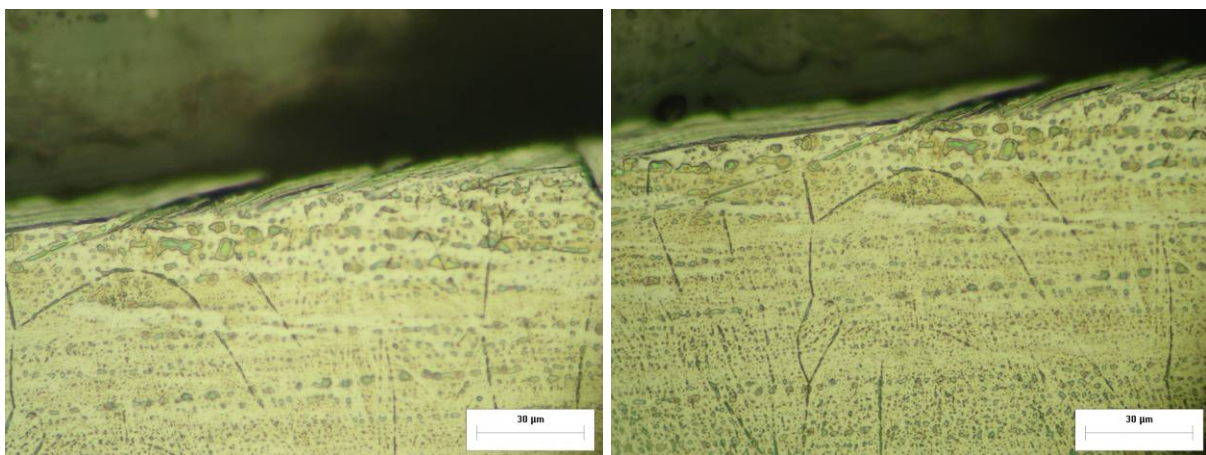
**Figura 11:** Fotomicrografia da 3<sup>o</sup> Amostra - 3<sup>o</sup> composição  $Zr_{54}Ni_{23}Cu_{23}$



**Figura 12:** Fotomicrografia da 1<sup>o</sup> Amostra - 4<sup>o</sup> Composição  $Zr_{51,5}Ni_{31,5}Cu_{17}$



**Figura 13:** Fotomicrografia da 2<sup>o</sup> Amostra - 4<sup>o</sup> Composição  $Zr_{51,5}Ni_{31,5}Cu_{17}$



**Figura 14:** Fotomicrografia da 3<sup>o</sup> Amostra - 4<sup>o</sup> Composição  $Zr_{51,5}Ni_{31,5}Cu_{17}$

Foram realizados ensaios de MEV/EDS para todas as amostras produzidas e cujo difratograma de raios-X apresentou alguma fração de fase amorfa; com a intenção de se determinar aproximadamente a verdadeira estequiometria dessas ligas após o coquilhamento.

Segue abaixo na Tabela 3 uma comparação entre as composições nominais e as obtidas pela análise com MEV/EDS:

**Tabela 3:** Comparação das composições nominais e obtidas experimentalmente

Composição	Teórica	Obtida
3 <sup>o</sup>	Zr <sub>54</sub> Ni <sub>23</sub> Cu <sub>23</sub>	Zr <sub>55,09</sub> Ni <sub>23,06</sub> Cu <sub>21,86</sub> Zr <sub>54,31</sub> Ni <sub>22,13</sub> Cu <sub>23,13</sub>
4 <sup>o</sup>	Zr <sub>51,5</sub> Ni <sub>31,5</sub> Cu <sub>17</sub>	Zr <sub>48,30</sub> Ni <sub>33,20</sub> Cu <sub>18,50</sub> Zr <sub>48,83</sub> Ni <sub>33,43</sub> Cu <sub>17,74</sub> Zr <sub>52,19</sub> Ni <sub>31,29</sub> Cu <sub>16,52</sub>

## 4 DISCUSSÃO

Analisando os resultados em relação às Figuras 3, 4 e 5, que correspondem às composições: 1<sup>o</sup> Zr<sub>38,5</sub>Ni<sub>22</sub>Cu<sub>39,5</sub>, 2<sup>o</sup> Zr<sub>28,5</sub>Ni<sub>27,5</sub>Cu<sub>44</sub>, 5<sup>o</sup> Zr<sub>29</sub>Ni<sub>45</sub>Cu<sub>26</sub>, 6<sup>o</sup> Zr<sub>28</sub>Ni<sub>44</sub>Cu<sub>28</sub>, 7<sup>o</sup> Zr<sub>18</sub>Ni<sub>59</sub>Cu<sub>23</sub>; pode-se perceber somente a presença de picos de Bragg, o que caracteriza a existência de estrutura cristalina. Sendo assim, para essas composições da liga foram produzidas apenas uma amostra e não foram feitas outras análises.

Já a análise das Figuras 6, 7 e 8, que correspondem às composições: 3<sup>o</sup> Zr<sub>54</sub>Ni<sub>23</sub>Cu<sub>23</sub> e 4<sup>o</sup> Zr<sub>51,5</sub>Ni<sub>31,5</sub>Cu<sub>17</sub>; apesar da presença de picos, observa-se que são menos intensos e com uma abertura consideravelmente grande na base, o que pode indicar a presença de alguma fração de fase amorfa. Na tentativa de melhorar os resultados, foram feitas 3 amostras de cada uma dessas duas últimas composições, contudo, pelos métodos de DRX e MO não foram constatadas diferenças aparentes nas novas amostras, pois as mesmas mantiveram os padrões já apresentados anteriormente.

As Figuras de 9 a 14 não apresentam muitas diferenças. Pode-se notar uma estrutura cristalina mais ao centro da amostra, juntamente com alguma fase não identificada e quase sem ataque nas regiões de menor espessura e mais próxima às laterais, o que possivelmente indique fase amorfa, suspeita de estar presente pela análise dos difratogramas de raios-X.

Uma explicação para tal fato é que nas regiões onde as espessuras da amostra são menores e mais próximas às paredes do molde, a taxa de resfriamento é maior comparada com a taxa de resfriamento das regiões de espessuras maiores. Assim, o resfriamento rápido é favorecido nos trechos de menores espessuras, e nas áreas de contato com a parede do molde, havendo maior probabilidade de se observar a formação de fase amorfa.

Para as composições nominais: 3<sup>o</sup> Zr<sub>54</sub>Ni<sub>23</sub>Cu<sub>23</sub> e 4<sup>o</sup> Zr<sub>51,5</sub>Ni<sub>31,5</sub>Cu<sub>17</sub>, o valor obtido pelo EDS apresentou uma variação pequena e aceitável, sendo assim as amostras dessas composições estão dentro da estequiometria esperada.

## 5 CONCLUSÃO

Através do trabalho realizado utilizando-se o sistema Zr-Ni-Cu, alguns pontos importantes relacionados à produção de BMG's puderam ser destacados:

O molde deve ser confeccionado por um material bem selecionado, de modo que tenha propriedades de rápida extração de calor da liga e assim favorecer a formação de vidro quando a TFV da liga não é muito elevada;

A técnica de difratometria de raios-X é usada para se determinar possíveis fases cristalinas, logo foi de extrema importância para se fazer uma análise inicial das amostras. Assim, as amostras que apresentaram no difratograma de raios-X, além dos picos de Bragg, um pico de baixa intensidade com um alargamento



razoavelmente grande na base, foram consideradas com alguma tendência de formação de estrutura amorfa.

A possível presença de estruturas amorfas nas laterais da parte de menor espessura da amostra vista por MO, comprova de que é necessário um resfriamento muito rápido para se conseguir a formação de fase amorfa no sistema Zr-Ni-Cu.

Além disso, verifica-se que o critério de seleção adotado para as ligas não foi totalmente eficiente, pois as composições previstas com maior TFV dentro do sistema Zr-Ni-Cu (1<sup>o</sup> Zr<sub>38,5</sub>Ni<sub>22</sub>Cu<sub>39,5</sub> e 2<sup>o</sup> Zr<sub>28,5</sub>Ni<sub>27,5</sub>Cu<sub>44</sub>), não demonstraram os melhores resultados, sendo as melhores composições obtidas experimentalmente: 3<sup>o</sup> Zr<sub>54</sub>Ni<sub>23</sub>Cu<sub>23</sub> e 4<sup>o</sup> Zr<sub>51,5</sub>Ni<sub>31,5</sub>Cu<sub>17</sub>, ainda assim dentro do conjunto das melhores TFV segundo o critério.

A análise por MEV/EDS garantiu a validade da estequiometria nominal das ligas produzidas, pois o valor obtido apresentou uma variação pequena e aceitável do nominal, sendo assim as amostras dessas composições estão dentro da estequiometria nominal esperada, validando o estudo feito dessas ligas.

### Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro à bolsa de IC e ao projeto. Aos técnicos do Departamento de Materiais da USP (SMM) pelo ensino de técnicas metalográficas e manuseio de aparelhos. Aos funcionários do Laboratório de Raios-X do Instituto de Física de São Carlos (IFSC).

### REFERÊNCIAS

- 1 Klement, W., R.H. Willens, and P. Duwes, "Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, v.187, p. 869-870, (1960).
- 2 Callister, W. D. Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*, Quinta edição, LTC, 1999, p. 22-26.
- 3 Inoue, A., High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (overview). *Mat. Trans. JIM*, 1995, p. 866-875.
- 4 LIU, CHIH-HUA ET AL. Phase equilibrium in the Cu-Ni-Zr system at 800 8°C. *Intermetallics* 14 (2006) 1011-1013.
- 5 T. Egami and Y. Waseda, "Atomic size effect on the formability of metallic glasses *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 64, p. 113-114, (1984).
- 6 R.A. Sá Lisboa, C. Bolfarini, W.J.Botta Filho and C.S. Kiminami, "Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys", *Applied Physics Letters*, 86, 211904, 2005.
- 7 KIMINAMI C.S., SÁ LISBOA, R.D., OLIVEIRA, M.F., BOLFARINI C., BOTTA, W.J. Topological instability as a criterion for design and selection of easy glass-former compositions in Cu-Zr based systems. *Materials Transactions* 48 (2007) 1739-1742.