



# VERIFICAÇÃO NO SISTEMA Zr-Ni-Cu DA PRECISÃO DE UM CRITÉRIO PARA PREVER COMPOSIÇÕES COM TENDÊNCIA DE FORMAÇÃO VÍTREA<sup>1</sup>

Leonardo Pratavieira Déo<sup>2</sup>  
 Nelson Delfino de Campos Neto<sup>3</sup>  
 Marcelo Falcão de Oliveira<sup>4</sup>

## Resumo

O presente trabalho tem como objetivo a verificação da precisão de um critério para prever composições de ligas vítreas, que combina o parâmetro de instabilidade topológica e a diferença média de eletronegatividade entre os elementos da liga. Os dois parâmetros correlacionam quantitativamente a composição química com os comportamentos de cristalização e vitrificação. Para comprovar a eficiência desta ferramenta, a metodologia foi calcular o parâmetro para o sistema Zr-Ni-Cu e preparar ligas de acordo com algumas composições fornecidas. A metodologia de preparação das ligas seguiu a fundição a arco elétrico e subsequentemente o emprego da técnica de resfriamento rápido, *Melt-Spinning*, para a produção de fitas metálicas. A partir de análises de difração de raios-X caracterizaram-se estruturas vítreas na maioria das fitas metálicas confeccionadas através da técnica *Melt-Spinning*. Assim evidencia-se o funcionamento da ferramenta que combina o parâmetro de instabilidade topológica ( $\lambda$ ) e a diferença média de eletronegatividade entre os elementos da liga aplicado ao sistema Zr-Ni-Cu.

**Palavras-chave:** Instabilidade topológica; Vitrificação; Sistema Zr-Ni-Cu; *Melt-spinning*.

## CHECKING IN THE Zr-Cu-Ni SYSTEM THE ACCURACY OF A CRITERION TO PREDICT GLASS FORMING COMPOSITIONS

### Abstract

This study aims to verify the accuracy of a criterion to predict glass forming alloy compositions which combines the topological parameter instability and the average difference in electronegativity between the elements of the alloy. The two parameters correlate quantitatively the chemical behavior of crystallization and vitrification. To prove the efficiency of this tool, the methodology was to calculate the parameter for the system Zr-Ni-Cu and prepare alloys according to some compositions provided. The preparation methodology of alloys followed the arc electric fusion and the employment of the technique of rapid cooling, *Melt-Spinning*, for the production of metallic ribbons. From analysis of X-ray diffraction, glassy structures were found in most of the metallic ribbons prepared by *Melt-Spinning* technique. Therefore it is evident the efficiency of the tool that combines the topological instability parameter ( $\lambda$ ) and the average difference in electronegativity among the alloying elements.

**Keywords:** Topological instability; Vitrification; Zr-Ni-Cu system; *Melt-spinning*.

<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> Mestrando em ciência e engenharia de materiais pelo programa Interunidades EESC, IFSC, IQSC da Universidade de São Paulo.

<sup>3</sup> Graduando em engenharia mecânica pela Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

<sup>4</sup> Professor doutor do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística, EESC/USP.

## 1 INTRODUÇÃO

No final da década de 70 e início da década de 80, foram realizados os primeiros trabalhos sobre metais amorfs do sistema binário Cu-Zr.<sup>(1,2)</sup> Dentro desse contexto destaca-se o trabalho de Altounian, Guo-Hua e Strom-Olsen,<sup>(3)</sup> no qual é investigada a cristalização de fitas amorfas obtidas no intervalo composicional atômico de Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> a Cu<sub>25</sub>Zr<sub>75</sub>. A partir de 2004, vários trabalhos retomaram o estudo do sistema binário Cu-Zr.<sup>(4-6)</sup> Com os resultados mais significativos a partir da técnica de fundição em coquilha de cobre, obteve-se espessuras críticas da fase amorfa de até 2 milímetros.

Ao se adicionar um terceiro elemento apropriado ao sistema binário Cu-Zr, espera-se um aumento da tendência de formação vítrea (TFV), ou seja, é esperado também que ocorra uma redução da taxa de resfriamento crítico ( $R_c$ ) necessária para a supressão da nucleação e crescimento dos cristais a partir do estado líquido. No presente trabalho, escolheu-se o elemento químico Zr para ser adicionado ao sistema binário Cu-Zr de modo a formar o sistema ternário Zr-Ni-Cu.

A escolha deste sistema se deu devido as limitadas informações experimentais referentes a seu diagrama de fases presentes na literatura.<sup>(7)</sup> Conseqüentemente também não há estudos relacionados a produção de vidros metálicos deste sistema ternário reportados na literatura, assim este trabalho possui caráter inédito.

A seleção de boas composições, contudo, não é uma tarefa trivial e muitos grupos trabalham em cima de modelos e aproximações teóricas com o objetivo de encontrar as composições mais fáceis de formar vidro, reduzindo assim o trabalho experimental de tentativa e erro.

Em 1984, Egami e Waseda<sup>(8)</sup> apresentaram um modelo de instabilidade topológica que descreveu com sucesso a concentração mínima do soluto para faixas de amorfização em sistemas binários. Apoiados pelos resultados da literatura em mais de 60 ligas amorfas binárias, a proporção entre os raios metálicos do soluto ( $B$ ) e do solvente ( $A$ ) ( $r_B/r_A$ ) foi semi-empiricamente correlacionada com a concentração de soluto mínima ( $c_{min}^B$ , dada em %) para formação de fase amorfa, através do parâmetro de instabilidade topológica,  $\lambda_0$ , tal que  $\lambda_0 \approx 0.1$ , ou seja, ligas binárias amorfas possuem  $\lambda_0$  de no mínimo 0.1.<sup>(9)</sup>

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

Inicialmente o modelo de instabilidade topológica proposto por Egami e Waseda<sup>(8)</sup> foi utilizado como um critério para a predição do comportamento de cristalização em ligas multicomponentes formadoras de vidro Al-MT-TR (MT: metais de transição, TR: metais de terras raras), independente da identidade ou número de elementos MT e TR. A condição de instabilidade topológica expressa pela Equação 1 para sistemas binários pode ser estendida para ligas multicomponentes a base de alumínio de composições genéricas  $A B_{c_B} C_{c_C} D_{c_D} \dots Z_{c_Z}$ , onde B até Z representa diferentes elementos solutos MT e/ou TR, com correspondentes concentrações atômicas  $c_i$  e raios metálicos  $r_i$ . A partir da condição de concentração mínima de soluto, da definição de  $\lambda_0$ , um único parâmetro  $\lambda$  é obtido por:

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

De acordo com 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 com esse comportamento são classificadas como ligas vítreas ou de comportamento vítreo. Esse comportamento é encontrado experimentalmente em ligas ricas em MT ou TR, embora seja observado ocasionalmente em ligas ricas em alumínio tais como  $\text{Al}_{88}\text{Ni}_4\text{La}_6\text{Gd}_2$ .

Por outro lado, ligas amorfas com  $\lambda < 0.1$ , são classificadas como ligas precursoras de nanocristais 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 aqui chamado de comportamento nanocristalino.

Um comportamento intermediário, denominado comportamento nanovítreo, é observado para a nanocristalização que é precedida por uma transição vítrea de ligas amorfas com  $\lambda \approx 0.1$ .

Os comportamentos nanocristalino, vítreo, e nanovítreo de ligas metálicas a base de Al são definidos na prática a partir de análises de recursos térmicos efetuados com um calorímetro de exploração diferencial sob contínuo aquecimento e reações de cristalização que são determinadas por difração de raios-X ou de elétrons.<sup>(10)</sup>

Apenas as composições químicas e os raios atômicos dos elementos constituintes de uma determinada liga dada são necessários para o cálculo de  $\lambda$ . A Equação 2 é aplicada em sistemas ternários, como por exemplo, na liga Al–Ni–Y. Estendendo o critério  $\lambda$  para ser usado na seleção de composições de ligas com alta TFV, existe uma correlação entre os valores de  $\lambda$  com a tendência de formação de amorfo de ligas para outros sistemas,<sup>(10)</sup> como por exemplo, o sistema Zr–Ni–Cu estudado neste trabalho.

A Figura 1 apresenta um exemplo do triângulo de composições definido para esse sistema Al–Ni–Y.

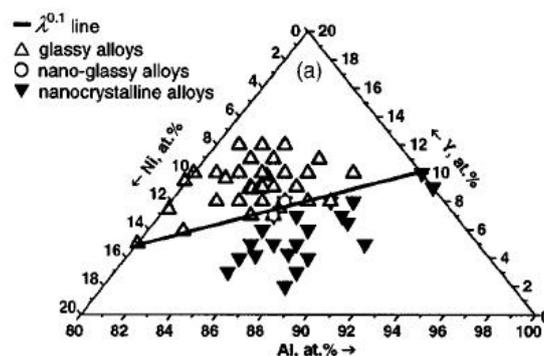


Figura 1. Triângulo de composições para o sistema Al– Ni–Y.<sup>(11)</sup>

A linha de composições cujo valor de  $\lambda$  é exatamente igual a 0.1 é plotada na figura e descreve a “linha  $\lambda^{0.1}$ ”, as extremidades da qual são definidas por  $c_{min}^{Ni}$  e  $c_{min}^Y$  que são calculados usando a equação original (1) com  $\lambda_0 = 0.1$ . A linha  $\lambda^{0.1}$  divide o triângulo de composições em regiões onde  $\lambda$  é maior ou menor que 0.1, acima ou abaixo da linha  $\lambda^{0.1}$ , respectivamente.

Essa fácil representação gráfica que correlaciona o parâmetro  $\lambda$  e o comportamento de cristalização também é válida para sistemas com mais de dois elementos solutos,

como por exemplo, ligas do tipo  $Al_{88}Ni_4(La,Er)_{8-x}Gd_x$ . Um grande número de resultados experimentais disponíveis na literatura favorece a correlação entre  $\lambda$  e o comportamento de cristalização em ligas amorfas multicomponentes Al-MT-TR.<sup>(9)</sup> A partir do gráfico, que estabelece a relação entre o critério  $\lambda$  e o modo como a cristalização ocorre, é possível supor que o critério  $\lambda$  também possa servir para prever a capacidade de formação de vidro. Os cálculos dos valores de  $\lambda$  podem ser efetuados através do uso do volume molar ao invés de volumes atômicos com a hipótese de que cada composto intermetálico atua como um solvente. Sem a suposição de que o critério  $\lambda$  é útil para prever a capacidade de formação de vidro não haveria necessidade de calcular valores de  $\lambda$  para intermetálicos.

Da definição, o critério  $\lambda$  pode ser calculado usando os raios atômicos do soluto e solvente ou os correspondentes volumes atômicos (Equação 2). Para o cálculo dos valores de  $\lambda$ , também é possível o uso do volume molar ao invés de volumes atômicos com a suposição que cada composto intermetálico atua agora como um solvente, ou seja, fase primária a ser desestabilizada.

Para qualquer matriz metálica, a Equação 2 pode ser escrita como:

$$\lambda = \sum c_i \left| \left( \frac{r_i}{r_0} \right)^3 - 1 \right| \quad (3)$$

onde  $r_i$  é o raio do soluto e  $r_0$  o raio do solvente.

A Equação 3 pode ser reescrita usando volumes atômicos (com  $V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3$ ):

$$\lambda = \sum c_i \left| \frac{V_i}{V_0} - 1 \right| \quad (4)$$

onde  $V_i$  é o volume do átomo soluto e  $V_0$  é o volume do átomo solvente.

O volume molar  $V_m$  de um metal puro pode ser escrito como:

$$V_m = N \frac{V}{P_f} \quad (5)$$

onde  $V$  é o volume atômico,  $P_f$  o fator de empacotamento e  $N$  o número de Avogadro; portanto pode-se também escrever:

$$V_{m_i} = N \frac{V_i}{P_{f_i}} \text{ ou } V_i = \frac{V_{m_i} \cdot P_{f_i}}{N} \quad (6)$$

$$\text{e } V_{m_0} = N \frac{V_0}{P_{f_0}} \text{ ou } V_0 = \frac{V_{m_0} \cdot P_{f_0}}{N} \quad (7)$$

Substituindo (6) e (7) em (4) tem-se:



$$\lambda = \sum c_i \left| \frac{V_{m_i} \cdot P_{f_i}}{V_{m_0} \cdot P_{f_0}} - 1 \right| \quad (8)$$

Considerando que os fatores de empacotamento na Equação 8 são os mesmos ou muito similares, então:

$$\lambda \cong \sum c_i \left| \frac{V_{m_i}}{V_{m_0}} - 1 \right| \quad (9)$$

O erro máximo que pode ser associado com a Equação 9 no caso de metais puros com estruturas cúbica de corpo centrado (CCC) ou cúbica de face centrada (CFC) é 8%.

A Equação 9 também pode ser usada para compostos intermetálicos, mas nesse caso  $c_i$  representa a fração molar de soluto no composto. Os volumes molares dos compostos intermetálicos podem ser obtidos dos arquivos JCPDS ou calculados/estimados pela Equação 10.

$$V_m = N \frac{\sum n_j V_j}{P_f} \quad (10)$$

onde  $n_j$  é o número de “ $j$ ” átomos e  $V_f$  é o volume atômico dos “ $j$ ” átomos, ambos na célula unitária do composto intermetálico.

Assume-se que a eficiência do fator de empacotamento atômico existe majoritariamente na faixa de 68% a 74%, uma vez que esse fator para a célula unitária cúbica de face centrada (CFC) é de 74% e para a célula cúbica de corpo centrado (CCC) é de 68%. Considerando essa faixa de variação da eficiência do fator de empacotamento atômico para os intermetálicos, o erro máximo para o valor de  $\lambda$  da Equação 8 é aproximadamente 10%. Para metais puros e considerando um fator de empacotamento constante, não há diferença em usar raio ou volume atômico quando se calcula volumes molares.<sup>(10)</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.

A fim 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 capacidade de formação vítrea.

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 fator eletronegativo é baseado no empacotamento aleatório de vizinhos ao redor de um átomo central, assumindo que a vizinhança é dependente da concentração de átomos na superfície em vez de uma simples fração atômica. Nessa presente aproximação, as superfícies são usadas para ponderar a diferença de eletronegatividade entre um átomo central e seus vizinhos. Finalmente, a média global é ponderada pela fração atômica de cada elemento na liga, e resulta na equação a seguir:

$$\overline{\Delta e} = \sum X_i \sum S_j |e_i - e_j| \quad (11)$$

onde  $\overline{\Delta e}$  é a diferença média de eletronegatividade,  $x_i$  é a fração atômica de cada elemento,  $e_i$  é a eletronegatividade de Pauling do átomo central,  $e_j$  é a eletronegatividade de cada vizinho e  $S_j$  é a concentração na superfície do átomo central de acordo com:

$$S_j = \frac{X_j (V_{m_j})^{2/3}}{\sum X_j (V_{m_j})^{2/3}} \quad (12)$$

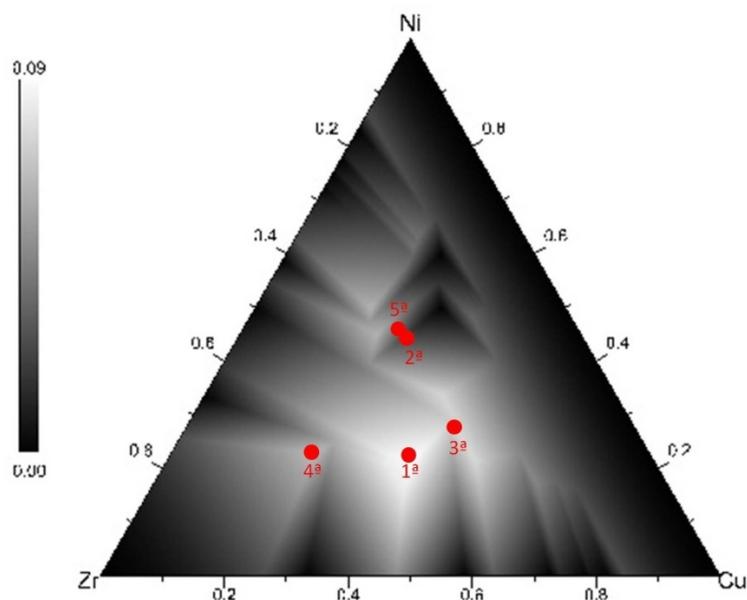
onde  $x_j$  é a fração atômica de cada elemento na liga e  $V_{m_j}$  é o volume molar.

O parâmetro de instabilidade topológica ( $\lambda$ ) é obtido a partir do cálculo para cada composição de um sistema metálico, de acordo com a Equação 9, onde são consideradas todas as fases concorrentes. Somente o  $\lambda$  mínimo em cada caso é considerado, gerando um mapa de mínima instabilidade topológica possível. Essas parcelas são multiplicadas pela diferença média de eletronegatividade ( $\Delta e$ ) em cada ponto, de acordo com a Eq 11. Um gráfico ou mapa do critério final,  $\lambda_{min} \cdot \Delta e$ , é assim obtido para cada sistema e comparado com resultados experimentais e teóricos de outros modelos.

É notável a correlação dos maiores picos com a melhor capacidade formadora de vidro. Nos picos a instabilidade topológica das composições atinge máximos locais entre as fases cristalinas concorrentes, e deste modo, uma melhor capacidade formadora de vidro é esperada. Em um sistema dado, segundo esse critério, os maiores picos correspondem às mais prováveis composições para boa capacidade formadora de vidro.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Com a utilização de uma linguagem de programação, calculou-se o critério  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$  e a partir dos cálculos, gerou-se um mapa em todo o ternário Zr-Ni-Cu para facilitar a identificação das composições com as melhores TFVs segundo este critério. Cinco composições foram selecionadas para o estudo experimental de suas TFVs, de acordo com o critério  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ . A Figura 2 mostra o mapa do critério  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$  em preto e branco do sistema Zr-Ni-Cu. Os pontos vermelhos na Figura 2 representam as composições selecionadas para o estudo de suas TFVs e na Tabela 1 encontram-se as estequiometrias destas composições.



**Figura 2.** Resultado da combinação dos critérios  $\lambda_{\min}$  e  $\overline{\Delta e}$  ( $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ ) para o sistema Zr-Ni-Cu e localização das composições selecionadas para o estudo experimental de suas TFVs.

**Tabela 1:** Estequiometrias das composições selecionadas para o estudo das TFVs

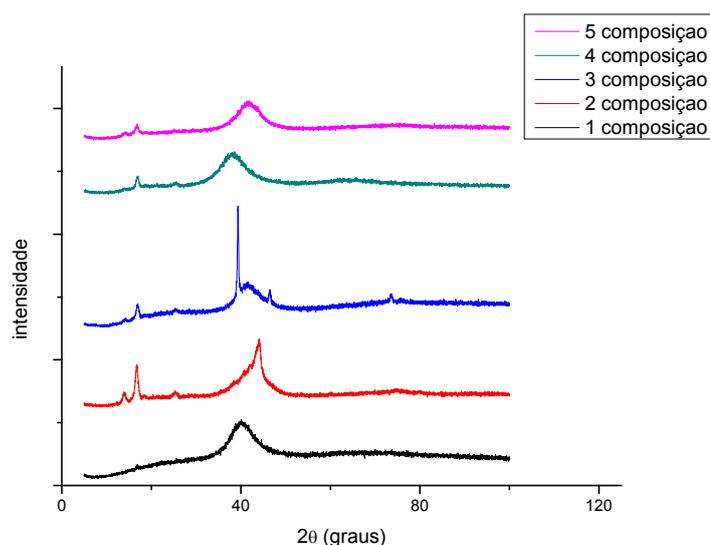
Composição	Estequiometria da liga
1 <sup>a</sup>	Zr <sub>38,5</sub> Ni <sub>22</sub> Cu <sub>39,5</sub>
2 <sup>a</sup>	Zr <sub>28</sub> Ni <sub>44</sub> Cu <sub>28</sub>
3 <sup>a</sup>	Zr <sub>28,5</sub> Ni <sub>27,5</sub> Cu <sub>44</sub>
4 <sup>a</sup>	Zr <sub>54</sub> Ni <sub>23</sub> Cu <sub>23</sub>
5 <sup>a</sup>	Zr <sub>29</sub> Ni <sub>45</sub> Cu <sub>26</sub>

As fases intermetálicas são de extrema importância para a realização dos cálculos dos critérios  $\lambda_{\min}$ ,  $\overline{\Delta e}$ , e  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ , assim foi necessário a realização de um levantamento dos compostos intermetálicos binários e ternários disponíveis na literatura através da consulta aos arquivos JCPDS<sup>(12)</sup> e ao trabalho de Liu et al.<sup>(13)</sup> Desta forma, para o cálculo dos valores de  $\lambda$ , utilizou-se a Equação 9 e para o cálculo da média da diferença da eletronegatividade  $\overline{\Delta e}$  utilizou-se a Equação 11. Os lingotes para a produção das fitas foram confeccionados em um sistema de fusão a arco elétrico em atmosfera inerte ultrapura. Na sequência, utilizou-se a técnica de *Melt-spinning* para a produção das fitas metálicas.

Obteve-se os difratogramas das amostras, através do emprego da radiação de Cu-K $\alpha$ , com intervalo de varredura ( $2\theta$ ) entre 5 graus a 100 graus e a uma velocidade de 2,0 graus por minuto. Quantificou-se a porcentagem de fase vítrea presente nas amostras a partir das razões entre as áreas dos picos referentes às fases cristalinas e à fase vítrea. Os cálculos das áreas dos picos presentes nos difratogramas foram realizados com o auxílio de um programa de análises gráficas.

### 3 RESULTADOS

As fitas foram processadas de acordo com as estequiometrias apresentadas na Tabela 1. Os difratogramas de raios-X para todas as fitas produzidas estão apresentados na Figura 3.



**Figura 3:** Difratogramas das fitas produzidas por melt spinning.

A partir dos difratogramas obtidos por meio da técnica de Difração de Raios-X, é possível identificar algumas fases cristalinas presentes nas amostras. Essa identificação é feita através da utilização do software do difratômetro que contém as fichas cristalográficas do banco de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Neste trabalho, o emprego da Difração de Raios-X tem como objetivo a identificação da presença da fase vítrea nas amostras confeccionadas, devido ao padrão característico apresentado por essa fase.

Na Tabela 2 encontram-se os valores de  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$  das composições de liga em ordem decrescente, e suas respectivas porcentagens de fase vítrea, calculadas através das razões entre as áreas dos picos de cada difratograma.

**Tabela 2.** Valores de  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$  e porcentagens de fase vítrea de cada composição

Valores de $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$	Composição	Porcentagem de fase vítrea
0.088	1 <sup>a</sup>	100 %
0.075	3 <sup>a</sup>	79%
0.064	4 <sup>a</sup>	95%
0.030	5 <sup>a</sup>	95%
0.026	2 <sup>a</sup>	63%

## 4 DISCUSSÕES

De acordo com os valores teóricos calculados para  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$  apresentados na Tabela 2, a 1ª composição possui o maior TFV, uma vez que possui o maior valor para o critério calculado. Observa-se que o difratograma referente à 1ª composição caracteriza uma estrutura 100% vítrea.

Já a 2ª composição, e de acordo com os valores teóricos calculados para  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ , possui o menor TFV, pois apresenta o menor valor para o critério calculado. Nota-se que o difratograma referente à 2ª composição caracteriza a estrutura com a menor porcentagem vítrea, e que se refere a 63%.

As demais composições possuem valores intermediários para  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ , com relação à 1ª e 2ª composições. As porcentagens de fase vítrea calculadas para essas três composições intermediárias não correspondem exatamente aos valores teóricos calculados de  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ . A 3ª composição apresenta o maior valor de  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ , porém não apresenta a maior porcentagem de fase vítrea. A 5ª composição apresenta o menor valor de  $\lambda_{\min} \cdot \overline{\Delta e}$ , porém também não apresenta a menor porcentagem de fase vítrea.

As variações que ocorrem entre os valores teóricos e os resultados obtidos se devem ao fato do critério de seleção ser apenas uma ferramenta para indicar possíveis TFVs, portanto não se trata de uma ferramenta matemática perfeita. Outra causa possível para tais variações se deve às diferenças de espessuras entre as fitas metálicas produzidas pela técnica *Melt-Spinning* que variaram de 20  $\mu\text{m}$  a 32  $\mu\text{m}$ . Assim para diferentes espessuras, houve diferentes taxas de resfriamento e conseqüentemente maior ou menor facilidade de se formar a fase vítrea.

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, nota-se que a precisão do critério de seleção aplicado ao sistema de interesse é parcialmente verificada nas amostras obtidas por solidificação rápida com espessuras micrométricas pelo processo de *Melt-Spinning*. A composição de liga com maior TFV prevista pelo critério de seleção corresponde à composição de liga com maior TFV confeccionada experimentalmente. O mesmo ocorre com a composição de liga com a pior TFV. Tais conclusões são possíveis por meio das comparações entre os valores teóricos calculados pelo critério de seleção e as porcentagens de fase vítrea a partir dos difratogramas.

Pretende-se assim no futuro expandir o uso desta ferramenta de seleção e verificar sua precisão em amostras de vidros metálicos maciços (VMM) no sistema Zr-Ni-Cu.

## Agradecimentos

À Fapesp pelo apoio financeiro à bolsa de mestrado e ao projeto. Aos técnicos do Departamento de Materiais da EESC/USP (SMM) pelo ensino do manuseio de equipamentos. Aos técnicos e alunos do Departamento de Materiais da UFSCar (DEMA) pelo apoio na confecção das fitas metálicas através da técnica de *Melt-Spinning*. Aos funcionários do Laboratório de Raios-X do Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP).



## REFERÊNCIAS

- 1 FREED, R.L., VANDER SANDE, J.B. Study of the Crystallization of Two Non-Crystalline Cu-Zr Alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids* 27 (1978) 9.
- 2 BUSCHOW, K.H.J. Thermal Stability of Amorphous Zr-Cu Alloys. *Journal of Applied Physics* 52 (1981) 3319.
- 3 ALTOUNIAN, Z., GUO-HUA, T., STROM-OLSEN, J.O. Crystallization characteristics of Cu-Zr metallic glasses from Cu<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub> to Cu<sub>25</sub>Zr<sub>75</sub>. *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 4755-4760.
- 4 XU, D., LOHWONGWATANA, B., DUAN, G., JOHNSON, W.L., GARLAND, C. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series – Cu<sub>100-x</sub>Zr<sub>x</sub> (x = 34, 36, 38.2, 40 at.%) and mechanical properties of bulk Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> glass. *Acta Materialia* 52 (2004) 2621-2624.
- 5 WANG, D., LI, Y., SUN, B.B., SUI, M.L., LU, K., MA, E. Bulk metallic glass formation in the binary Cu-Zr system. *Applied Physics Letters*, vol. 84, n° 20 (2004) 4029-4031.
- 6 TANG, M.B., ZHAO, D.Q., PAN, M.X., WANG, W.H. Binary Cu-Zr bulk metallic glasses. *Chin. Phys. Lett.*, Vol. 21, n° 5 (2004) 901-903.
- 7 LIU, CHIH-HUA ET AL. Phase equilibrium in the Cu–Ni–Zr system at 800 °C. *Intermetallics* 14 (2006) 1011–1013.
- 8 EGAMI, T., WASEDA, Y. Atomic size effect on the formability of metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 64 (1984) 113-134.
- 9 SÁ LISBOA, R.D., BOLFARINI, C., BOTTA F, W.J., KIMINAMI, C.S. Topological instability as criterion for desing and selection of aluminum-based glass-former alloys. *Applied Physics Letters* 86 (2005) 211904 (1-3).
- 10 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.
- 11 OLIVEIRA, M.F.d. et al. Topological instability, average electronegativity difference and glass forming ability of amorphous alloys. São Carlos: EESC – USP e DEMa – UFSCar, 2009.
- 12 INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFRACTION DATA, JCPDS-PCPDSWin version 2.0, August 1998.
- 13 LIU, L., et al., Formation and thermal stability of Pd-based bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. 352: p. 5487-5491.