

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Obtenção de Ligas Amorfas em Volume:  
Aplicações a Ligas Metálicas e a Compostos  
Intermetálicos Magnetocalóricos**

**Autor: Rockfeller Maciel Peçanha  
Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior  
Co-orientador: Prof. Dr. Sergio Gama**

**02/2006**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Obtenção de Ligas Amorfas em Volume:  
Aplicações a Ligas Metálicas e a Compostos  
Intermetálicos Magnetocalóricos**

Autor: Rockfeller Maciel Peçanha  
Orientador: Prof. Dr. Rubens Caram Junior  
Co-orientador: Prof. Dr. Sergio Gama

Curso: Engenharia Mecânica  
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2006  
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P331o Peçanha, Rockfeller Maciel  
Obtenção de ligas amorfas em volume: aplicações a ligas metálicas e a compostos intermetálicos magnetocalóricos / Rockfeller Maciel Peçanha.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientadores: Rubens Caram Junior, Sergio Gama  
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Substâncias amorfas – Propriedades magnéticas. 2. Compostos intermetálicos - Propriedades magnéticas. 3. Vidros metálicos. 4. Vidros metálicos - Propriedades magnéticas. 5. Vácuo – Tecnologia. 6. Centrifugação. 7. Ligas (Metalurgia) - Propriedades magnéticas. I. Caram Junior, Rubens. II. Gama, Sergio. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Production of bulk amorphous alloys: Application an metallic alloys an magnetocaloric intermetallic compounds

Palavras-chave em Inglês: Bulks amorphous alloys, Magnetocaloric effect, Table-like, Injection, Centrifugation

Área de concentração: Materiais e processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Clara Filippini Ierardi, Rodnei Bertazolli, Adelino de Aguiar Coelho e Carlos Angelo Nunes

Data da defesa: 15/02/2006

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**  
**DEPARTAMENTO DE MATERIAIS E PROCESSOS DE FABRICAÇÃO**

**TESE DE DOUTORADO**

**Obtenção de Ligas Amorfas em Volume:  
Aplicações a Ligas Metálicas e a Compostos  
Intermetálicos Magnetocalóricos**

Autor: **Rockfeller Maciel Peçanha**  
Orientador: **Rubens Caram Junior**  
Co-orientador: **Sergio Gama**

---

**Prof. Dr. Rubens Caram Junior, Presidente**  
**Instituição: FEM/UNICAMP**

---

**Profa. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi**  
**Instituição: FEM/UNICAMP**

---

**Prof. Dr. Rodnei Bertazolli**  
**Instituição: FEM/UNICAMP**

---

**Prof. Dr. Adelino de Aguiar Coelho**  
**Instituição: IFGW/UNICAMP**

---

**Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes**  
**Instituição: DEMAR/FAENQUIL**

Campinas, 15 de fevereiro de 2006

## **Dedicatória**

Agradeço a Deus a família que tenho e que sempre acreditou em mim, mesmo quando eu não acreditava. Dedico este trabalho ao esforço, dedicação e amor dos meus pais na educação dos seus filhos.

## **Agradecimentos**

Ao pensar nos nomes das pessoas que me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho senti uma enorme responsabilidade. Durante o doutorado tive o privilégio de trabalhar com a elite da pesquisa no Brasil. A intensidade, qualidade e quantidade de tudo que me foi passado são surpreendentes. No desenvolvimento dos experimentos necessários nesta tese tive a oportunidade de trabalhar em centros de pesquisa como o CTA, FAENQUIL, UNICAMP. Aprendi muito, não só tecnicamente, mas como pessoa. Destaco uma qualidade dos orientadores, a capacidade de conseguir manter um laboratório funcionando o tempo todo para o desenvolvimento das pesquisas. Parece óbvio dizer isso, mas isso é um trabalho grandioso em se tratando de Brasil. O meu agradecimento aos heróis, pelos quais tive o privilégio de ser orientado, Dr. Adelino de Aguiar Coelho, Dr. Carlos Ângelo Nunes, Dr. Gilberto Carvalho Coelho, Dra. Mirabel Cerqueira Rezende, Dr. Rubens Caram Junior e Dr. Sergio Gama.

Ao lembrar de uma frase escrita na sala da Dra. Mirabel: “Nunca Eu fiz, Sempre Nós fizemos”. Agradeço as equipes formadas por estes orientadores que não mediram esforços em me ajudar no desenvolvimento desta tese. Os nomes são muitos, cheguei a lembrar de quase todos, aproximadamente 80, mas para não cometer injustiças não colocarei nomes. Tenho certeza que eles estão acima disso tudo, e que fizeram o trabalho bem feito por ser uma característica inerente deles, mais uma vez, o meu muito obrigado de todo o coração.

Apesar das idas e vindas sempre teve um grupo que me aturou por mais tempo, o Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais - GPCM, o melhor grupo do planeta quiçá do universo, AMO vocês. Meu muito obrigado pelo apoio, carinho, paciência, atenção e ensinamentos.

Agradeço aos meus amigos e minha namorada pelo apoio, paciência e carinho.

Agradeço ao Prof. Dr. Hélio diretor da empresa HP Biopróteses Ltda por sua colaboração.

Agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP por financiar e apoiar esta pesquisa, Processo N° 01/14374-2.

*Faça dos professores amigos e  
combine a utilidade da aprendizagem com o gosto da conversa.  
Alterne fruição com a instrução.  
O que você diz será recompensado com aplausos;  
o que você ouve, com aprendizado.  
O que nos leva aos outros, em geral é a nossa própria conveniência;  
aqui ela tem um sentido maior.  
Os prudentes freqüentam as casas de renomados heróis,  
que são mais palcos de heroísmos que palácios de futilidade.  
Alguns são notáveis pelos conhecimentos e bom senso;  
pelo exemplo e pelo modo de agir, são oráculos de toda a grandeza.  
Aqueles que os cercam formam uma academia refinada de discrição e sabedoria.*

*Baltazar Gracián*

## Resumo

PEÇANHA, Rockfeller Maciel, *Obtenção de Ligas Amorfas em Volume: Aplicações a Ligas Metálicas e a Compostos Intermetálicos Magnetocalóricas*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 180 p. Tese de Doutorado.

O objetivo deste trabalho foi obter ligas amorfas em volume metálicas e magnetocalóricas através dos processos de centrifugação e injeção. Para isto foi necessária a construção de uma injetora em vácuo de ligas metálicas. Testes para confirmar a possibilidade de obtenção de novas ligas amorfas em volume através destes processos foram feitos com composições conhecidas de ligas amorfas. A liga  $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Mo}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{1,5}$ , conhecida como aço amorfo estrutural, foi obtida amorfa em volume por centrifugação com espessura de 1 mm. As ligas  $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}$  e  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$  foram obtidas amorfas em volume por injeção, comprovando a eficiência da injetora desenvolvida no presente trabalho. A partir de uma tríade de critérios para amorfização baseada no princípio da confusão, eutéticos profundos e viscosidade elevada foram desenvolvidas novas composições de ligas. A liga  $\text{Gd}_{55}\text{Ga}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ge}_3\text{B}_2$  foi obtida amorfa em volume por centrifugação e apresentou o efeito magnetocalórico tipo mesa com a maior extensão da literatura,  $\Delta T = 142$  K para variação de campo magnético de 1 T, sendo também a única liga amorfa em volume magnetocalórica à base de Gd. As ligas  $\text{Gd}_{50}\text{Al}_{23}\text{Mn}_{23}\text{B}_2\text{Ga}_2$  e  $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Ni}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{3,0}$  foram composições desenvolvidas no presente trabalho que obtiveram a fase amorfa, mas não em volume, utilizando o equipamento *splat-cooler*. Os resultados obtidos são relevantes e indicam novos caminhos para a construção de regeneradores magnéticos e de injetoras a vácuo.

Palavras-chave: Ligas Amorfas em Volume, Efeito Magnetocalórico, Injetora, Centrifugação.

## Abstract

PEÇANHA, Rockfeller Maciel, *Obtenção de Ligas Amorfas em Volume: Aplicações a Ligas Metálicas e a Compostos Intermetálicos Magnetocalóricas*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 180 p. Tese de Doutorado.

The aim of this work was to obtain metallic and magnetocaloric bulk amorphous alloys through centrifugation and injection processes. In order to obtain metallic bulk amorphous alloys a vacuum injection apparatus was built. For testing the centrifugation and injection equipments, known metallic bulk amorphous alloys were used. The alloy classified as *structural amorphous steel*,  $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Mo}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{1,5}$ , was obtained in bulk amorphous by centrifugation with a thickness of at least 1 mm. The  $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}$  and  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$  alloys were obtained in bulk amorphous by injection. For obtaining amorphous alloys it was used three relevant rules: confusion principle, deep eutectics, and high viscosity. The  $\text{Gd}_{55}\text{Ga}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ge}_3\text{B}_2$  alloy was obtained amorphous in bulk by centrifugation and showed the largest table-like magnetocaloric effect,  $\Delta T = 142$  K for a magnetic field variation of 1 T, and it is the unique based-Gd magnetocaloric bulk amorphous alloy. The  $\text{Gd}_{50}\text{Al}_{23}\text{Mn}_{23}\text{B}_2\text{Ga}_2$  and  $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Ni}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{3,0}$  alloys were developed in this work and only obtained as amorphous alloys, not in bulk, using the splat-cooler equipment. The results obtained are important and show new ways for obtaining new magnetocaloric materials for magnetic refrigerators and vacuum injection apparatus.

Key Words: Bulk Amorphous Alloys, Magnetocaloric Effect, Table-like, Injection, Centrifugation.

## Sumário

Lista de Figuras	iv	
Lista de Tabelas	xi	
Nomenclatura	xii	
Publicações	xv	
1	Introdução	1
1.1	Objetivos	3
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Desenvolvimento de ligas metálicas amorfas e nanocristalinas	4
2.2	Materiais metálicos e intermetálicos amorfos	7
2.2.1	Fundamentos teóricos	7
2.2.2	Aspectos termodinâmicos e cinéticos da formação vítrea	9
2.2.3	Modelo estrutural atômico para amorfos metálicos	10
2.2.4	Critérios para determinação da capacidade de formação vítrea (CFV)	20
2.2.5	Regras empíricas para formação de amorfos em volume	23
2.2.6	Classificação	25
2.2.7	Propriedades das ligas metálicas amorfas em volume (LMAV)	26
2.2.7.1	Propriedades magnéticas dos amorfos	32
2.2.8	Processos de obtenção de ligas amorfas	42
2.2.8.1	Processo de vazamento em molde metálico	43
2.2.8.2	Processo <i>splat cooling</i>	47
2.2.8.3	Processo de centrifugação	47
2.3	Materiais nanocristalinos	48
2.3.1	Processos para obtenção de materiais nanocristalinos	50
2.4	Ligas metálicas e compostos intermetálicos	51

2.4.1	Ligas metálicas à base de Zr e suas aplicações	51
2.4.2	Ligas metálicas à base de Fe e suas aplicações	53
2.4.3	Ligas metálicas à base de Cu e suas aplicações	55
2.4.4	Ligas metálicas à base de Gd e suas aplicações	56
2.4.5	Composto $Mn_{50}As_{50}$ e suas aplicações	56
2.4.6	Ligas metálicas à base de Nd e suas aplicações	57
2.4.7	Ligas metálicas à base de Al e suas aplicações	58
3	Materiais e Métodos	60
3.1	Considerações iniciais	60
3.2	Materiais	61
3.3	Métodos	62
3.3.1	Preparação de amostras	62
3.3.2	Produção de ligas amorfas em volume por injeção	66
3.3.3	Produção de ligas amorfas em volume por centrifugação	71
3.3.4	Produção de ligas amorfas utilizando o <i>splat-cooler</i>	72
3.3.5	Caracterização das amostras	74
3.3.5.1	Metalografia	75
3.3.6	Microscopia ótica	77
3.3.7	Microscopia eletrônica de varredura	78
3.3.8	Difração de raios-X	78
3.3.8.1	Determinação do tamanho médio de grão via difração de raios-X	79
3.3.9	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	79
3.3.10	Sistema de medida de propriedades físicas (PPMS)	81
3.3.11	Magnetômetro tipo SQUID	81
3.3.12	Tratamento isotérmico de cristalização	83
4	Resultados e Discussões	84
4.1	Caracterização das amostras	84
4.1.1	Liga $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$	88
4.1.2	Liga $Nd_{60}Fe_{20}Al_{10}Co_{10}$	91
4.1.3	Liga $Gd_{55,6}Ge_{22,0}Si_{22,0}$	95
4.1.4	Liga $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$	96

4.1.5	Liga Gd <sub>58</sub> Ge <sub>20</sub> Si <sub>20</sub> Ga <sub>5</sub>	99
4.1.6	Liga Gd <sub>50</sub> Ge <sub>20</sub> Si <sub>20</sub> Ga <sub>10</sub>	101
4.1.7	Liga Gd <sub>50</sub> Ge <sub>15</sub> Si <sub>20</sub> Ga <sub>15</sub>	103
4.1.8	Liga Gd <sub>50</sub> Ge <sub>15</sub> Si <sub>30</sub> Ga <sub>5</sub>	104
4.1.9	Liga Gd <sub>55</sub> Ge <sub>20</sub> Si <sub>20</sub> Ga <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	106
4.1.10	Liga Gd <sub>55</sub> Ga <sub>23</sub> Si <sub>22</sub>	109
4.1.11	Liga Gd <sub>55</sub> Ga <sub>22</sub> Si <sub>21</sub> B <sub>2</sub>	111
4.1.12	Liga Gd <sub>55</sub> Ga <sub>20</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>5</sub>	113
4.1.13	Liga Gd <sub>50</sub> Ga <sub>20</sub> Si <sub>20</sub> B <sub>10</sub>	115
4.1.14	Liga Gd <sub>55</sub> Ga <sub>20</sub> Si <sub>20</sub> Ge <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	117
4.1.15	Liga Gd <sub>50</sub> Ge <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> Ga <sub>8</sub> Ni <sub>10</sub> B <sub>2</sub>	127
4.1.16	Liga Gd <sub>45</sub> Ge <sub>10</sub> Si <sub>20</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>15</sub>	129
4.1.17	Liga Gd <sub>38</sub> Ge <sub>10</sub> Si <sub>20</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> Y <sub>12</sub>	131
4.1.18	Liga Gd <sub>55</sub> Ge <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> Ga <sub>10</sub> Mn <sub>10</sub> B <sub>5</sub>	133
4.1.19	Liga Gd <sub>55</sub> Al <sub>30</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>5</sub>	134
4.1.20	Liga Gd <sub>50</sub> Al <sub>25</sub> Mn <sub>25</sub>	138
4.1.21	Liga Gd <sub>50</sub> Al <sub>23</sub> Mn <sub>23</sub> B <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub>	142
4.1.22	Liga Gd <sub>42</sub> Al <sub>43</sub> Mn <sub>10</sub> B <sub>5</sub>	145
4.1.23	Liga Gd <sub>50</sub> Al <sub>20</sub> Mn <sub>20</sub> B <sub>10</sub>	145
4.1.24	Liga Gd <sub>50</sub> Ge <sub>20</sub> Si <sub>20</sub> Sn <sub>10</sub>	148
4.1.25	Composto Mn <sub>50</sub> As <sub>50</sub>	150
4.1.26	Liga Cu <sub>55</sub> Zr <sub>30</sub> Ti <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub>	152
4.1.27	Liga Fe <sub>43,6355</sub> Cr <sub>4,925</sub> Co <sub>4,925</sub> Mo <sub>12,608</sub> Mn <sub>11,032</sub> C <sub>15,563</sub> B <sub>5,8115</sub> Y <sub>1,5</sub>	153
4.1.28	Liga Fe <sub>43,6355</sub> Cr <sub>4,925</sub> Co <sub>4,925</sub> Ni <sub>12,608</sub> Mn <sub>11,032</sub> C <sub>15,563</sub> B <sub>5,8115</sub> Y <sub>3,0</sub>	154
4.1.29	Liga Zr <sub>52,5</sub> Ti <sub>5</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>17,9</sub> Ni <sub>14,6</sub>	156
4.1.30	Liga Al <sub>84</sub> Ni <sub>10</sub> Ce <sub>6</sub>	157
4.1.31	Liga Al <sub>80</sub> Ni <sub>10</sub> Ga <sub>10</sub>	160
5	Conclusões	162
6	Trabalhos Futuros	164
	Referências Bibliográficas	165

## Lista de Figuras

Figura 1	Comparação da viscosidade de ligas metálicas amorfas em volume com alguns amorfos não-metálicos frágeis e resistentes [Busch, 1998]	12
Figura 2	Ilustrações de porções de uma célula unitária de agrupamento simples para modelo de empacotamento de aglomeramento denso [Miracle, 2004a]	16
Figura 3	Os três tipos de configuração atômica das Ligas amorfas em volume proposto por Inoue [Inoue, 2002b]	25
Figura 4	Propriedades mecânicas típicas dos BMGs: (a) resistência à tração ( $\sigma_{t,f}$ ) <i>versus</i> módulo de Young, E(GPa); (b) dureza Vickers ( $H_v$ ) <i>versus</i> módulo de Young, E(GPa) [Inoue, 2002b]	27
Figura 5	Ciclo de histerese [Ribeiro, 2000]	34
Figura 6	Esquema do processo de vazamento em molde metálico [Inoue, 1998a]	44
Figura 7	Desenho esquemático do equipamento de vazamento sob alta pressão em molde metálico [Inoue, 1993a]	45
Figura 8	Desenho esquemático do equipamento de vazamento sob alta pressão em molde metálico de Cu refrigerado [Inoue, 1998a]	46
Figura 9	Desenho esquemático do processo <i>Splat-cooler</i>	47
Figura 10	Desenho esquemático do processo de Centrifugação	48
Figura 11	Representação esquemática de um MNC com átomos do cristal (preto) e átomos dos contornos (branco) [Birringer, 1989]	49
Figura 12	Balança digital Modelo A 200 com precisão de 1 mg	63
Figura 13	Balança digital Modelo LAC 214 com precisão de 0,1 mg	63
Figura 14	Câmara do forno de fusão a arco construído no GPCM	64
Figura 15	Resultado nas reações entre a liga e o grafite	67

Figura 16	Esquema da injetora de ligas líquidas sob alta pressão projetada no GPCM-IFGW	68
Figura 17	Forno de radio frequência fabricado por Arthur D. Little Inc.	69
Figura 18	Pirômetro ótico modelo QuickSet fabricante Leeds & Northrup Company	70
Figura 19	Centrífuga para fusão de ligas desenvolvida no LMFS-FEM	71
Figura 20	Molde em forma de cunha de cobre utilizado na centrífuga	72
Figura 21	<i>Splat-Cooler</i> modelo MSS fabricante Edmund Bühler	73
Figura 22	Cortadeira modelo ISOMET fabricante Buehler	75
Figura 23	Politriz modelo DP-8V2 fabricante Panambra Ind. e Tec. SA.	76
Figura 24	Politriz modelo ECOMET 3 fabricante Buehler	76
Figura 25	Politriz modelo MINIMET 1000 fabricante Buehler	77
Figura 26	Microscópio ótico modelo NEOPHOT 32 fabricante Carl Zeiss	77
Figura 27	Microscópio eletrônico de varredura modelo 4XA-840A fabricante JEOL	78
Figura 28	Difratômetro de raios-X modelo PW 1730-10 fabricante Philips	79
Figura 29	Calorímetro modelo STA409/Cell fabricante NETZSCH	80
Figura 30	PPMS modelo 6000 fabricante Quantum Design	81
Figura 31	SQUID modelo MPMS XL7 fabricante Quantum Desing	82
Figura 32	Balança modelo Mettler H20T fabricante Mettler Inst. Ag.	82
Figura 33	Forno para tratamento térmico fabricado no laboratório GPCM/IFGW	83
Figura 34	Difratograma de raios-X da liga $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$ com espessura entre 2,5 mm e 1,5 mm. As fases são identificadas com (*) $Fe-\alpha$ , (°) $ZrFe_2$ e (•) para a fase não identificada	86
Figura 35	Difratograma de raios-X da liga $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$ com espessura inferior a 1,2 mm. As fases são identificadas com (*) $Fe-\alpha$ , (°) $ZrFe_2$ e (•) para a fase não identificada	86
Figura 36	Micrografia da liga $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$	87
Figura 37	Micrografia da liga $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$	87
Figura 38	Micrografia da liga $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$ com pontos indicativos das regiões que foram determinadas através do EDS	88
Figura 39	DSC da liga $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$ nanocompósita (amorfa + nanocristalina)	90
Figura 40	Curva de histerese da liga $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$ nanocompósita (amorfa +	

	nanocristalina)	90
Figura 41	Difratograma de raios-X da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$	91
Figura 42	DSC da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$ compósita (amorfa + cristalina)	92
Figura 43	Diagrama de fases binário Fe-Nd [Massalski,1996]	93
Figura 44	Diagrama de fases binário Al-Nd [Massalski,1996]	93
Figura 45	Diagrama de fases binário Co-Nd [Massalski,1996]	94
Figura 46	Curva de histerese da liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$ compósita (amorfa + nanocristalina)	94
Figura 47	Difratograma de raios-X da liga $\text{Gd}_{55,6}\text{Ge}_{22,2}\text{Si}_{22,2}$	95
Figura 48	Curva de magnetização vs temperatura na liga $\text{Gd}_{55,6}\text{Ge}_{22,2}\text{Si}_{22,2}$ com campo aplicado de $H = 200$ Oe	96
Figura 49	Difratograma de raios-X da liga $\text{Gd}_{58}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ga}_2$	97
Figura 50	Termograma da liga compósita $\text{Gd}_{58}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ga}_2$	98
Figura 51	Curva de magnetização vs temperatura da liga $\text{Gd}_{58}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ga}_2$ com $H = 200$ Oe.	98
Figura 52	Difratograma de raios-X da liga $\text{Gd}_{55}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ga}_5$	99
Figura 53	Termograma da liga compósita $\text{Gd}_{55}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ga}_5$	100
Figura 54	Curva de magnetização vs temperatura da liga $\text{Gd}_{55}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ga}_5$ com $H = 200$ Oe.	100
Figura 55	Difratograma de raios-X da liga $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ga}_{10}$	101
Figura 56	Termograma da liga compósita $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ga}_{10}$	102
Figura 57	Curva de magnetização vs temperatura da liga $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ga}_{10}$ com $H = 200$ Oe.	102
Figura 58	Difratograma de raios-X da liga $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{15}\text{Si}_{20}\text{Ga}_{15}$	103
Figura 59	Termograma da liga $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{15}\text{Si}_{20}\text{Ga}_{15}$	103
Figura 60	Curva de magnetização vs temperatura da liga $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{15}\text{Si}_{20}\text{Ga}_{15}$ com $H = 200$ Oe.	104
Figura 61	Difratograma de raios-X da liga $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{15}\text{Si}_{20}\text{Ga}_{15}$	105
Figura 62	Termograma da liga compósita $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{15}\text{Si}_{30}\text{Ga}_5$	105
Figura 63	Curva de magnetização vs temperatura da liga $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{15}\text{Si}_{30}\text{Ga}_5$ com $H = 200$ Oe	106

Figura 64	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$	106
Figura 65	Curva de magnetização vs temperatura da liga $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$ com $H = 200$ Oe.	107
Figura 66	Curvas de magnetização vs campo aplicado da liga $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$	108
Figura 67	Efeito magnetocalórico vs temperatura da liga $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$ e o valor da capacidade de refrigeração de cada curva	108
Figura 68	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$	109
Figura 69	Termograma da liga $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$	110
Figura 70	Curva de magnetização vs temperatura da liga $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$ com $H = 200$ Oe.	110
Figura 71	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$	111
Figura 72	Termograma da liga $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$	112
Figura 73	Curva de magnetização vs temperatura da liga $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$ com $H = 200$ Oe.	112
Figura 74	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}B_5$	113
Figura 75	Termograma da liga $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}B_5$	114
Figura 76	Curva de magnetização vs temperatura da liga $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}B_5$ com $H = 200$ Oe.	114
Figura 77	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$	115
Figura 78	Termograma da liga $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$	116
Figura 79	Curva de magnetização vs temperatura da liga $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$ com $H = 200$ Oe.	116
Figura 80	Diagrama de fases binário Ga-Gd [Massalski,1996]	118
Figura 81	Diagrama de fases binário Si-Ga [Massalski,1996]	118
Figura 82	Diagrama de fases binário Ge-Ga [Massalski,1996]	119
Figura 83	Difratograma de raios-X da liga amorfa $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$	119
Figura 84	Curva de magnetização versus campo aplicado para $T = 8$ K na liga $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$	120
Figura 85	Curva de magnetização versus temperatura na liga $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$ com $H = 500$ Oe	121
Figura 86	Curvas de magnetização vs campo aplicado à temperatura constante da	

	liga amorfa $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$	122
Figura 87	Efeito magnetocalórico vs temperatura da liga amorfa $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$ e o valor da capacidade de refrigeração de cada curva	123
Figura 88	Efeito magnetocalórico vs temperatura da fase $Gd_5Si_2Ge_2$ e o valor da capacidade de refrigeração de cada curva [Pecharsky, 2003]	124
Figura 89	Termograma da liga $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$ amorfa em volume	125
Figura 90	Curva de magnetização versus temperatura na liga $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$ com $H = 500$ Oe	126
Figura 91	Efeito magnetocalórico vs temperatura da liga amorfa $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$ após tratamento isotérmico a $1100^\circ C$ de cristalização	126
Figura 92	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{50}Ge_{10}Si_{10}Ga_8Ni_{10}B_2$	127
Figura 93	Curva de magnetização versus temperatura na liga $Gd_{50}Ge_{10}Si_{10}Ga_8Ni_{10}B_2$ com $H = 500$ Oe	128
Figura 94	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{45}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{15}$	129
Figura 95	Termograma da liga compósita $Gd_{45}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{15}$	130
Figura 96	Curva de magnetização versus temperatura na liga $Gd_{45}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{15}$ com $H = 200$ Oe	130
Figura 97	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$	131
Figura 98	Termograma da liga $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$ compósita	132
Figura 99	Curva de magnetização versus temperatura na liga $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$ com $H = 200$ Oe.	132
Figura 100	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{55}Ge_{10}Si_{10}Ga_{10}Mn_{10}B_5$	133
Figura 101	Curva de magnetização vs temperatura na liga $Gd_{55}Ge_{10}Si_{10}Ga_{10}Mn_{10}B_5$ com $H = 200$ Oe	134
Figura 102	Diagrama de fases binário Al-Gd [Massalski,1996]	135
Figura 103	Diagrama de fases binário Al-Sn [Massalski,1996]	135
Figura 104	Diagrama de fases binário Ga-Sn [Massalski,1996]	136
Figura 105	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$	136
Figura 106	Termograma da liga $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$	137
Figura 107	Curva de magnetização vs temperatura na liga $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$ com $H = 200$ Oe	137

Figura 108	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$ em forma de bolacha	138
Figura 109	Diagrama de fases binário Al-Mn [Massalski,1996]	139
Figura 110	Diagrama de fases binário Gd-Mn [Massalski,1996]	139
Figura 111	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$ . As fases são identificadas com ( $\otimes$ ) Gd, ( $\Delta$ ) $GdMnO_3$ e ( $*$ ) $GdO_2$	140
Figura 112	Termograma da liga compósita $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$	140
Figura 113	Curva de M-T da liga $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$ com $H = 200$ Oe	141
Figura 114	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$ na forma de bolacha	142
Figura 115	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{50}Al_{23}Mn_{23}B_2Ga_2$	143
Figura 116	Termograma da liga compósita $Gd_{50}Al_{23}Mn_{23}B_2Ga_2$	143
Figura 117	Curva M-T da liga $Gd_{50}Al_{23}Mn_{23}B_2Ga_2$ com $H = 200$ Oe	144
Figura 118	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{50}Al_{23}Mn_{23}B_2Ga_2$ na forma de bolacha	145
Figura 119	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$	146
Figura 120	Termograma da liga compósita $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$	146
Figura 121	Curva M-T da liga $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$ com $H = 200$ Oe	147
Figura 122	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$ na forma de bolacha	147
Figura 123	Difratograma de raios-X da liga $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Sn_{10}$	148
Figura 124	Termograma da liga $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Sn_{10}$	149
Figura 125	Curva M-T da liga $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Sn_{10}$ com $H = 200$ Oe	149
Figura 126	Difratograma de raios-X da liga $Mn_{50}As_{50}$	150
Figura 127	Diagrama de fases binário As-Mn [Massalski,1996]	151
Figura 128	Curva M-T da liga $Mn_{50}As_{50}$ com $H = 200$ Oe	151
Figura 129	Difratograma de raios-X da liga $Cu_{55}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5$ em volume	152
Figura 130	Difratograma de raios-X da liga $Cu_{55}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5$ - Bolacha	152
Figura 131	Difratograma de raios-X da liga em volume $Fe_{43,6355}Cr_{4,925}Co_{4,925}Mo_{12,608}Mn_{11,032}C_{15,563}B_{5,8115}Y_{1,5}$	153
Figura 132	Difratograma de raios-X da liga em volume $Fe_{43,6355}Cr_{4,925}Co_{4,925}Ni_{12,608}Mn_{11,032}C_{15,563}B_{5,8115}Y_{3,0}$	155
Figura 133	Difratograma de raios-X da bolacha da liga $Fe_{43,6355}Cr_{4,925}Co_{4,925}Ni_{12,608}Mn_{11,032}C_{15,563}B_{5,8115}Y_{3,0}$	155
Figura 134	Difratograma de raios-X da liga $Zr_{52,5}Ti_5Al_{10}Cu_{17,9}Ni_{14,6}$	156

Figura 135	Termograma da liga $Zr_{52,5}Ti_5Al_{10}Cu_{17,9}Ni_{14,6}$	157
Figura 136	Difratograma de raios-X utilizando tubo de Fe da liga $Al_{84}Ni_{10}Ce_6$ injetada	158
Figura 137	Termograma da liga $Al_{84}Ni_{10}Ce_6$ injetada	158
Figura 138	Difratograma de raios-X utilizando tubo de Cu da liga $Al_{84}Ni_{10}Ce_6$ centrifugada	159
Figura 139	Difratograma de raios-X da liga $Al_{84}Ni_{10}Ce_6$ , na forma de bolacha.	160
Figura 140	Difratograma de raios-X da liga $Al_{80}Ni_{10}Ga_{10}$ em volume	161
Figura 141	Difratograma de raios-X da liga $Al_{80}Ni_{10}Ga_{10}$ na forma de bolacha.	161

## Lista de Tabelas

Tabela 1	Comparação dos metais amorfos em volume estrutural com os metais de engenharia convencional [Johnson, 2002].	28
Tabela 2	Pureza nominal e morfologia dos elementos utilizados	61
Tabela 3	Processos utilizados na limpeza superficial dos elementos	62
Tabela 4	Composição das ligas produzidas em porcentagem atômica	65
Tabela 5	Composição das ligas que levitaram	74
Tabela 6	Porcentagem atômica determinada por EDS	89
Tabela 7	Fases obtidas nas ligas e compostos	163

## Nomenclatura

$v_s$	versus
$\eta$	Viscosidade
$\sigma$	Energia de interface entre o núcleo e a fase líquida
$\sigma_r$	Limite de resistência
$\sigma_f$	Resistência à fratura
$\tau$	Limite de escoamento
$\tau_0$	Tensão de atrito
$\tau_{out}$	Tempo necessário para a conversão de aproximadamente 50% do líquido em material cristalino através do processo de nucleação e crescimento do cristal, chamado de tempo de escape
$\Lambda_0$	Comprimento do aglomerado da célula unitária
$\gamma$	Parâmetro para determinar CFV
$\Delta C_p^{l-s}(T)$	Diferença de calor específico entre o estado líquido e o estado cristalino
$\Delta G^*$	Energia de ativação necessária para a formação de núcleos estáveis
$\Delta G_{l-s}$	Diferença de energia livre de Gibbs entre o estado líquido $G_l$ e o estado cristalino $G_s$
$\Delta H_f$	Entalpia de fusão
$\Delta l$	Variação do comprimento
$\Delta S_f$	Entropia de fusão
$\Delta S_T(T, \Delta H)$	Variação isotérmica da entropia em função da temperatura para um $\Delta H$ fixo
$\Delta S_M(T, \Delta H)$	Variação da entropia magnética isotérmica
$\Delta S_M$	Variação de entropia magnética

$\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$	Varição da temperatura adiabática
$R^*$	Razão dos raios do soluto pelo raio do solvente
$C_p$	Calor específico à pressão constante
$d_c$	Diâmetro crítico
$D_l$	Tamanho de grão no final do experimento
$H_c$	Campo coercivo intrínseco ou coercividade intrínseca
$H_v$	Dureza Vickers
$K_0$	Constante
$l_0$	Comprimento inicial
$M_r$	Magnetização remanente ou remanência
$M_s$	Magnetização de saturação
$R_c$	Taxa de resfriamento crítica
$T_0$	Temperatura de equilíbrio entre o cristal e o líquido
$T_0$	Temperatura de Vogel-Fucher-Tammann
$T_c$	Temperatura de Curie
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_k$	Temperatura de Kauzmann
$T_l$	Temperatura de início da fusão
$T_m$	Temperatura de fusão
$T_{rg}$	Capacidade de formação vítrea
$T_x$	Temperatura de início da cristalização
$Z_c$	Espessura crítica
$A$	Constante
BSC	Elétrons retroespalhados
CFC	Cúbico de face centrada
CFV	Capacidade de formação vítrea
CVM	Carbono vítreo monolítico
DRX	Difratograma de raios-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EM	Efeito magnetocalórico
EMC	Efeito magnetocalórico colossal

EMG	Efeito magnetocalórico gigante
GPCM	Grupo de preparação e caracterização de materiais
H	Campo magnético aplicado
HC	Hexagonal compacta
LMVA	Ligas metálicas amorfas em volume
M	Magnetização do material
PPMS	Sistema de medidas das propriedades físicas
PRR	Poder de resfriamento relativo
RF	Rádio frequência
<i>RMA</i>	Regenerador magnético ativo
<i>RMP</i>	Regenerador magnético passivo
SQUID	Magnetômetro do tipo SQUID
<i>TG</i>	Tamanho de grão
<i>d</i>	Medida do tamanho médio do grão
D	Difusividade específica
<i>D</i>	Parâmetro da fragilidade
<i>D</i>	Tamanho de grão no início do experimento
<i>E</i>	Módulo de Young
<i>G</i>	Módulo de cisalhamento
<i>G<sub>l</sub></i>	Energia livre do estado líquido
<i>G<sub>s</sub></i>	Energia livre do estado cristalino
<i>I</i>	Taxa de nucleação
<i>K</i>	Constante
k	Constante de Boltzmann
<i>k</i>	Constante
q	Capacidade de resfriamento
<i>Q</i>	Entalpia de ativação para crescimento isotérmico de grão
<i>R</i>	Constante molar dos gases
S	Entropia magnética
<i>T</i>	Temperatura absoluta
<i>t</i>	Tempo

## Publicações

Peçanha, R. M., Gama, S., Coelho, A. A., Zelaya Bejarano, J. M., Caram, R. Jr., Construction and operation of a vacuum injection apparatus to obtain bulk amorphous alloys. In: 10<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials. *Program & Abstracts*, pp. 65, Foz de Iguaçu, Brazil, 2003.

Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, Rockfeller M. Peçanha, Sergio Gama, Mirabel C. Rezende, Adelino A. Coelho, Edson C. Botelho, Emerson S. Gonçalves. *Processo para obtenção de carbono vítreo monolítico em vácuo a partir de resina furfurílica*. PI 0403714-6, 30 de Agosto de 2004.

Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, Rockfeller M. Peçanha, Sergio Gama, Adelino A. Coelho. *Processo de obtenção de uma cola condutora utilizando carbono vítreo em pó e resina termorrígida e cola condutora utilizando carbono vítreo em pó e resina termorrígida*. PI 0502173-1, 13 de Junho de 2005.

Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, Rockfeller M. Peçanha, Sergio Gama, Adelino A. Coelho. *Processo de produção de carbono vítreo em pó a partir de resina termorrígida e carbono vítreo em pó a partir de resina termorrígida*. PI 0502310-6, 21 de Junho de 2005.

Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, Rockfeller M. Peçanha, Sergio Gama, Mirabel C. Rezende, Adelino A. Coelho, Emerson S. Gonçalves. *Processo para obtenção de carbono vítreo reticulado em vácuo utilizando como precursor resina furfurílica com ancoragem a partir de uma matriz polimérica em forma de espuma de poros abertos*. (Submetido para depósito de patente no INPI).

# Capítulo 1

## Introdução

As ligas amorfas ou vidros metálicos são materiais nos quais não ocorre a formação da estrutura cristalina regular obtendo-se, deste modo, uma configuração estrutural similar à do líquido congelado, onde o processo de nucleação e crescimento de uma fase cristalina pode ser cineticamente suplantado [Wang, 2004].

A pesquisa nesse campo ajudou nosso entendimento da matéria não-cristalina em geral. A interpretação das propriedades dos metais amorfos impôs uma particular mudança no entendimento dos sólidos cristalinos, geralmente baseado na periodicidade de sua estrutura cristalina. Um conceito teórico fascinante foi desenvolvido apresentando o movimento translacional e periódico para lidar com a dinâmica da rede e com a estrutura eletrônica da matéria cristalina. Tal teoria ainda está sendo desenvolvida para os estados desordenados [Güntherodt, 1981].

As propriedades superiores das ligas amorfas quando comparadas às ligas policristalinas convencionais impulsionaram o estudo em importantes centros tecnológicos de pesquisa [Inoue, 1998a; Wang, 2005]. Estas interessantes propriedades apresentadas pelas ligas amorfas são, em parte, derivadas dos metais e dos vidros clássicos [Vogel, 1994]. Algumas destas propriedades são: elevada resistência à corrosão, elevada dureza, boa condutibilidade térmica, conformabilidade, propriedades magnéticas intensificadas [Vogel, 1994]. Estas características tornam os materiais amorfos importantes para aplicações em diversas áreas do conhecimento como supercondutores, na construção de núcleos de transformadores, por apresentarem histerese

com baixíssima perda [Vogel, 1994] e em áreas exóticas como as joalherias, devido ao espetacular acabamento superficial [Wang, 2004]. As aplicações tecnológicas das ligas amorfas vêm sendo constantemente renovadas devido às intensas pesquisas realizadas na área.

As ligas amorfas podem ser obtidas através de diversos processos, dentre estes, se destaca o processo de super-resfriamento a partir do líquido em moldes metálicos, por não necessitar de tratamentos posteriores, sendo considerado pertencente à classe *net shape*. Esta técnica de resfriamento rápido é considerada o método mais econômico [Belov, 1993] e apresenta perspectivas de aplicação em várias ligas de interesse comercial.

Nas últimas duas décadas ocorreu o desenvolvimento de novas classes de materiais denominados materiais nanoestruturados e near-nano (submicron), que vem despertando interesse da comunidade científica [Tjong, 2004]. Esses materiais são classificados de acordo com o tamanho de grão. Os materiais nanocristalinos são caracterizados por apresentarem tamanho de grão inferior a 100 nm [Lu, 1996]. Os materiais com tamanho de grão entre 0,1 e 0,3  $\mu\text{m}$  são classificados como material submicron [Tjong, 2004].

As ligas nanocristalinas apresentam grande interesse tecnológico devido às características mais otimizadas, como elevada resistência e dureza, aumento da difusividade, elevada tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, elevada resistividade elétrica, maior calor específico, aumento do coeficiente de expansão térmica, menor condutividade térmica e propriedades magnéticas intensificadas quando comparadas as ligas policristalinas [Rodríguez, 1998; Lu, 1996]. As aplicações tecnológicas das ligas nanocristalinas baseadas na classificação do dimensionamento nanoestrutural são de interesse na área eletrônica quando apresentam forma unidimensional, enquanto na forma tridimensional podem ser utilizadas em diversas áreas devido aos excelentes resultados obtidos na otimização de propriedades mecânicas, físicas, magnéticas, etc [Lu, 1996].

Atualmente, existem vários sistemas de ligas que apresentam grande interesse tecnológico e com possibilidades de obtenção na forma de ligas amorfas em volume e nanocristalina. Dentre esses sistemas destacam-se alguns: as ligas à base de Gd, as ligas à base de Al, as ligas à base de

Zr, as ligas à base de Cu, e as ligas magnéticas à base de Nd ou Fe. Os processos utilizados, no presente trabalho, foram a injeção sob pressão em molde metálico, *splat-cooler* e centrifugação. As ligas nanocristalinas foram obtidas através do processo de centrifugação e injeção em molde metálico e tentou-se a nanocristalização a partir de ligas amorfas.

## **1.1 – Objetivos**

O presente trabalho teve como objetivos principais a obtenção de ligas amorfas em volume à base Gd, Al, Zr, Cu e, a obtenção de ligas nanocristalinas em volume à base de Nd, Fe. Além disso, foram estudados os aspectos ligados ao processamento e caracterização destas ligas, com a fabricação de uma injetora de ligas líquidas sob pressão em molde metálico de cobre refrigerado. Deste modo, obtiveram-se ligas totalmente amorfas em volume e com mistura de fases amorfa e nanocristalina.

A caracterização das ligas amorfas e nanocristalinas foi feita através de difração de raios-x, calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO) e medidas magnéticas.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.1 – Desenvolvimento de ligas metálicas amorfas e nanocristalinas

As primeiras ligas metálicas amorfas foram obtidas por Buckel, em 1954, através da deposição de filmes amorfos utilizando vapor de metal puro ou de ligas binárias em substrato resfriado criogenicamente [Buckel, 1954]. As pesquisas continuaram e novos processos foram desenvolvidos até que, em setembro de 1959, o grupo de pesquisa liderado por Duwez obteve a primeira síntese de uma fase amorfa a partir do líquido, na liga  $Au_{75}Si_{25}$ , através do processo de *melt-spun* [Klement, 1960; Duwez, 1960; Güntherodt, 1981]. Os trabalhos de Duwez demonstraram que os processos de nucleação e crescimento cristalino de uma fase podem ser cineticamente suplantados obtendo-se configuração típica de um líquido congelado, chamado de vidro metálico [Johnson, 1986].

A descoberta de ligas metálicas amorfas a partir do líquido incentivou o estudo em diferentes ligas, mas somente a partir de 1967, quando Duwez obteve relevantes propriedades ferromagnéticas em uma liga amorfa de composição  $Fe_{75}P_{15}C_{10}$  é que a importância tecnológica dos materiais amorfos pode ser finalmente comprovada [Duwez, 1967; Güntherodt, 1981]. Entretanto, a utilização comercial das ligas amorfas somente iniciou-se, em 1969, com a fabricação das fitas amorfas de ligas ferromagnéticas contínuas obtidas pelo processo *melt-spun* [Pond, 1969]. A elevada taxa de resfriamento necessária na obtenção, entre  $10^5$ - $10^6$  K/s, e a geometria das fitas, com espessura máxima de 50  $\mu m$  e alguns centímetros de largura, limitavam a aplicação das ligas amorfas [Wang, 2004; Inoue, 1998a].

As barreiras a serem vencidas no desenvolvimento e produção de produtos com aplicações em engenharia estavam relacionadas à necessidade de se obter espessuras maiores, superiores a 100  $\mu\text{m}$  e na redução nas taxas de resfriamento envolvidas no processo de produção das ligas amorfas. Estas limitações inviabilizavam a diversificação na fabricação de produtos. Estes problemas começaram a ser solucionados, em 1974, quando Chen obteve a primeira liga amorfa em volume [Chen, 1974]. O método de fundição com sucção foi o utilizado e obteve tarugos de ligas amorfas em volume de Pd-Cu-Si, com 1 a 3 mm de diâmetro e alguns centímetros de comprimento, e taxa de resfriamento inferior a  $10^3$  K/s [Chen, 1974].

A grande vitória aconteceu quando Turnbull e colaboradores, em 1982, obtiveram a liga amorfa em volume de  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  com taxa de resfriamento inferior a 10 K/s e espessura de centímetros [Drehman, 1982]. O método utilizado foi o de fluxo com óxido de boro para purificar o fundido e para minimizar a nucleação heterogênea foram utilizados ciclos de tratamentos térmicos e o ataque químico da superfície [Drehman, 1982; Kui, 1984]. A partir destas descobertas foram superados os problemas da taxa de resfriamento e espessura, mas muito trabalho ainda estava por vir e importantes questões estavam sem respostas, como: quais os processos possíveis de obtenção das ligas amorfas? quais ligas poderiam ser obtidas? qual o processo de formação da fase amorfa? qual o custo das ligas? entre outras.

No intuito de responder a estas interrogações foram feitos estudos para a obtenção de ligas amorfas em volume a partir de pós de ligas amorfas, utilizando técnicas de pressão a quente, extrusão a quente, compactação por explosão, mas não foram alcançadas as propriedades mecânicas, químicas e magnéticas semelhantes às apresentadas nas fitas de ligas amorfas obtidas pelo processo de *melt-spun* [Inoue, 1998a]. Desde então, ocorreu o desenvolvimento de toda uma série de métodos para obtenção de amorfos, podendo ser obtidos em reações no estado sólido e super-resfriamento do líquido ou vapor [Vogel, 1994].

Alguns dos processos que obtiveram sucesso foram a elaboração mecânica das ligas, difusão induzindo amorfização em multicamadas, *ion beam mixing*, absorção de hidrogênio, *inverse melting* [Johnson, 1986], conformação por spray [Afonso, 2004] e injeção sob pressão em molde metálico [Inoue, 1993a]. Além dos processos citados, vidros metálicos foram obtidos na

forma de filmes finos ou pó, por reação interfacial e interdifusão a temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [Wang, 2004]. Esses novos processos possibilitaram a superação de mais um obstáculo que inviabilizava a utilização das ligas amorfas em larga escala: o custo das ligas, com a substituição de elementos caros como paládio, platina e ouro.

A necessidade de desenvolvimento de materiais com elevada resistência mecânica, leves e de baixo custo possibilitou a descoberta das ligas amorfas à base de Mg e Al. Ambas são interessantes por apresentarem baixo peso específico e poderem ser utilizadas como materiais estruturais [Inoue, 1993b]. A partir das ligas à base de Mg e Al foi desenvolvida uma nova classe de ligas amorfas, denominadas ligas leves [Inoue, 1990a; Inoue, 1991a; Inoue, 1992a].

O grupo de Inoue e Masumoto obteve as primeiras fitas de ligas amorfas à base de Al com teor entre 50 e 65% at. de Al nas ligas Al-Fe-B e Al-Co-B, mas estas apresentavam como característica a fragilidade [Inoue, 1981]. As pesquisas continuaram e somente em 1987, o grupo liderado por Inoue e Masumoto conseguiu obter fitas de ligas à base de Al com resistência à flexão satisfatória, a partir de 80% at. de Al nos sistemas Al-Ni-Si e Al-Ni-Ge [Inoue, 1998a; Inoue, 1987] através do processo de melt-spinning. Mas faltava ainda ao grupo alcançar o objetivo de obter estas ligas em volume através de processos simples, ou seja, injeção sob pressão em molde metálico.

A primeira liga amorfa em volume a partir do líquido foi obtida no sistema Mg-Cu-Y pelo grupo do Inoue e Masumoto [Inoue, 1991a]. O processo utilizado foi o de injeção sob baixa pressão da liga por um tubo de quartzo em molde metálico e apresentou como características o baixa densidade e elevada resistência mecânica [Inoue, 1991a]. No decorrer da década de 90, este processo foi otimizado e teve como principal inovação o aumento da pressão de injeção gerando, assim, um novo processo.

O novo processo desenvolvido ficou conhecido como injeção sob alta pressão em molde metálico e possibilitou a obtenção de ligas amorfas em volume com espessuras superiores e em diversos formatos, sem a necessidade de acabamento final [Inoue, 1993a].

No decorrer do desenvolvimento das ligas amorfas uma nova classe de materiais foi descoberta por Gleiter, em 1981 [Gleiter, 1989]. O grupo de Gleiter sintetizou partículas metálicas ultrafinas, de tamanho nanométrico, utilizando a técnica de condensação em gás inerte e consolidação *in situ* em pequenos discos sob condições de ultra-alto vácuo (UHV) [Lu, 1996]. A idéia básica envolvida nesta nova classe de materiais, denominados nanocristalinos, consiste na grande concentração de contornos de grãos, podendo chegar a até 49% dos átomos (moléculas) situados nestes contornos [Gleiter, 1989; Tjong, 2004].

Os materiais nanocristalinos podem conter fases cristalinas, quase-cristalinas ou amorfas (algumas vezes chamada de nanovidros) e são obtidos em metais, intermetálicos, cerâmicas, semicondutores e compostos [Lu, 1996]. Desde seu descobrimento, a partir da consolidação *in situ* de partículas ultrafinas até hoje, uma variedade de métodos de obtenção de materiais nanocristalinos vem sendo desenvolvidos a partir de materiais no estado sólido, líquido ou gasoso [Lu, 1996]. Destacam-se os processos de moagem de alta energia, processamento de conversão por spray, extrusão a quente [Rawers, 1997], deformação plástica severa, *sputtering*, eletrodeposição, eletroerosão, resfriamento rápido e a completa cristalização de um sólido amorfo [Lu, 1996, Tjong, 2004]. Dentre os processos apresentados, os que apresentam interesse no presente trabalho são o resfriamento rápido a partir do líquido, obtido por Nagarajan et al em 1993 [Nagarajan, 1994], e a completa cristalização de sólidos amorfos utilizando tratamento térmico, obtido por Lu et al. em 1990 [Lu, 1991].

## **2.2 – Materiais Metálicos e Intermetálicos Amorfos**

### **2.2.1 – Fundamentos teóricos**

A despeito do intenso interesse pelos vidros metálicos para uma variedade de aplicações de engenharia, muitos detalhes de sua estrutura permanecem um mistério [Miracle, 2004a]. O estudo e entendimento dos mecanismos de formação da estrutura amorfa são muito importantes, possibilitando estender a utilização dos amorfos em novas áreas do conhecimento.

Em um sólido os átomos podem estar distribuídos de três maneiras: arranjos periódicos correspondendo ao estado cristalino; arranjos aperiódicos, ou seja, sem simetria translacional, mas com simetria rotacional, chamado de quase-cristal e arranjos completamente aleatório, não tendo nenhuma ordem de longo alcance correspondendo ao estado amorfo [Oliveira, 2001]. A capacidade que ligas metálicas apresentam em atingir o estado amorfo depende fundamentalmente do tipo de ligação química existente, da estrutura com que os átomos podem se arranjar no espaço, do tamanho dos átomos, da taxa de resfriamento e da densidade na fase líquida.

O líquido em equilíbrio termodinâmico ou no estado super-resfriado caracteriza-se pela pequena movimentação translacional dos átomos quando comparado ao estado gasoso, onde o movimento é livre. Nele existe a constante formação e aniquilação de ligações químicas juntamente com saltos atômicos homoganeamente distribuídos por todo o líquido [Oliveira, 2001]. No caso do sólido amorfo o movimento translacional gerado pelos saltos atômicos, formação e aniquilação de ligações químicas não ocorrem homoganeamente, em todos os átomos do material, enquanto nos sólidos cristalinos a movimentação atômica se restringe às vibrações de rede, podendo ocorrer saltos atômicos numa quantidade muito pequena, correspondendo apenas à difusão [Oliveira, 2001].

A formação de uma estrutura amorfa, a partir do líquido, está relacionada com a taxa de resfriamento imposta. Portanto, a taxa de resfriamento mínima necessária para que a cristalização seja evitada é denominada taxa de resfriamento crítica,  $R_c$ . As características químicas e termodinâmicas dos materiais influenciam a  $R_c$ .

Ao se resfriar o líquido, este permanece em um estado super-resfriado até alcançar uma viscosidade de  $10^{13}$  Poise, onde nenhuma força externa é capaz de fazê-lo fluir, nos tempos de observação usuais. Nesse ponto o material se comporta como um sólido, no caso um sólido amorfo [Oliveira, 2001]. A temperatura em que ocorre a transição do líquido para o estado amorfo é chamada de temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . A transição vítrea ocorre quando o tempo necessário para que a estrutura atômica do líquido se rearranje é superior ao tempo disponível devido à taxa de resfriamento imposta. Deste modo, o aumento da viscosidade impede

que os átomos se rearranjam e nesse ponto ocorre a transição vítrea, onde fica retida certa quantidade de volume livre [Oliveira, 2001].

A transição vítrea pode ser observada no aquecimento de um sólido amorfo, e corresponde à passagem do sólido amorfo para um líquido super-resfriado. Entretanto, existem algumas ligas que não apresentam  $T_g$  durante o aquecimento devido à cristalização ocorrer a uma temperatura inferior a  $T_g$ . Nestes casos a vibração atômica decorrente do aumento da temperatura é suficiente para que ocorra o rearranjo dos átomos na estrutura cristalina, antes mesmo que a condição de líquido super-resfriado seja atingida [Oliveira, 2001].

### 2.2.2 – Aspectos termodinâmicos e cinéticos da formação vítrea

A habilidade de formar um sólido amorfo por resfriamento de um líquido em equilíbrio é equivalente a suprimir a cristalização dentro do líquido super-resfriado. Assumindo a nucleação em regime permanente, a taxa de nucleação  $I$  é determinada pelo produto de um fator termodinâmico e um fator cinético como mostra a Equação 1 [Wang, 2004].

$$I = AD \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{kT}\right] \quad (1)$$

$k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $D$  a difusividade efetiva,  $A$  uma constante e  $\Delta G^*$  a energia de ativação necessária para a formação de núcleo estáveis.

A partir da teoria de nucleação clássica,  $\Delta G^*$  pode ser expressa como  $\Delta G^* = 16 \pi \sigma^3 / 3(\Delta G_{l-s})^2$ , onde  $\sigma$  é a energia de interface entre o núcleo e a fase líquida,  $\Delta G_{l-s} = G_l - G_s$  é a diferença de energia livre entre o estado líquido  $G_l$  e o estado cristalino  $G_s$ . Assim,  $\Delta G_{l-s}$  é a força motriz para a cristalização [Wang, 2004]. Portanto, baseado no que foi apresentado acima, temos a força motriz como um fator termodinâmico, a difusividade ou viscosidade como fatores cinéticos e a configuração como fator estrutural. Estes são os parâmetros cruciais para o entendimento da formação vítrea em ligas multicomponentes [Wang, 2004].

A partir de considerações termodinâmicas, materiais com capacidade de formar amorfos em volume naturalmente exibem uma baixa força motriz para a cristalização no líquido super-resfriado [Wang, 2004]. A baixa força motriz resulta em taxas de nucleação baixas e, conseqüentemente, aumenta a capacidade de formação vítrea - CFV. A análise térmica permite a determinação da diferença de energia livre de Gibbs,  $\Delta G_{l-s}$ , entre o líquido super-resfriado e o sólido cristalino [Wang, 2004]. Geralmente, altos valores de CFV são favorecidos por pequenos valores de  $\Delta G_{l-s}$ , os quais podem ser calculados integrando a diferença de calor específico  $\Delta C_p^{l-s}(T)$ , de acordo com a Equação 2 [Wang, 2004].

$$\Delta G_{l-s}(T) = \Delta H_f - \Delta S_f T_0 - \int_T^{T_0} \Delta C_p^{l-s}(T) dT + \int_T^{T_0} \frac{\Delta C_p^{l-s}(T)}{T} dT \quad (2)$$

$\Delta H_f$  e  $\Delta S_f$  são a entalpia e entropia de fusão, respectivamente, na temperatura  $T_0$  onde o cristal e o líquido estão em equilíbrio. Um baixo  $\Delta G_{l-s}$  significa uma pequena entalpia de fusão  $\Delta H_f$  e uma grande entropia de fusão  $\Delta S_f$  [Wang, 2004]. A grande  $\Delta S_f$  é esperada estar associada com ligas multicomponentes porque  $\Delta S_f$  é proporcional ao número de estados microscópicos, que é tanto maior quanto maior é o número de componentes da liga.

O aumento do número de componentes na liga conduz ao aumento de  $\Delta S_f$  e causa o aumento no grau de empacotamento aleatório denso (dense random packing) no estado líquido [Wang, 2004]. Isto favorece a diminuição do  $\Delta H_f$  e da energia da interface sólido/líquido. O conceito é consistente com o princípio da confusão de Greer e com a primeira regra empírica de Inoue [Greer, 1993; Inoue, 2004a].

A entropia de um líquido super-resfriado diminui com o aumento do super-resfriamento até alcançar a entropia do cristal na temperatura de Kauzmann,  $T_k$ . A temperatura de Kauzmann, ou temperatura isentrópica, é o ponto no qual a entropia do líquido super-resfriado se iguala a entropia do cristal [Busch, 1998]. O líquido não apresentará entropia menor que a do cristal, pois isto violaria o paradoxo de Kauzmann. A diferença do calor específico entre a fase amorfa e a cristalina é de somente 1 J/(g-atom.K), nas medidas feitas para a liga  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10,0}Be_{22,5}$  [Busch, 1995]. Apesar da descontinuidade no calor específico observada na transição vítrea, a

partir do estado líquido para o estado vítreo, a transição vítrea não pode ser descrita como uma transição de fase termodinâmica.

A temperatura da transição vítrea depende, experimentalmente, da taxa de aquecimento ou resfriamento durante a medida. Para caracterizar melhor a CFV dos sistemas metálicos amorfos em volume é necessário o estudo da cinética de cristalização nestas ligas. A partir da perspectiva cinética o parâmetro viscosidade tem influência significativa na CFV dos sistemas de ligas. As ligas são chamadas de bons formadores vítreos quando a probabilidade de germinação de um cristal antes da formação de um sólido amorfo, durante o resfriamento a taxas normais, é muito pequena e os cristais simplesmente não formam [Angell, 1995].

A temperatura de transição vítrea  $T_g$ , *per se*, é usualmente definida como a temperatura de início do aumento de  $C_p$  durante aquecimento [Angell, 1995]. Trabalhar no campo do líquido super-resfriado e na formação vítrea significa considerar que o processo de cristalização é um desastre e, portanto, deve ser evitado. A probabilidade (por unidade de tempo e volume) da ocorrência de um evento de nucleação, usualmente, atinge o máximo durante o resfriamento entre a temperatura de fusão,  $T_m$  e  $T_g$ , e assim  $\tau_{out}$  exibe um mínimo [Angell, 1995]. O tempo de escape,  $\tau_{out}$ , é definido como o tempo necessário para a conversão de aproximadamente 50% do líquido em material cristalino através do processo de nucleação e crescimento do cristal [Angell, 1995]. A cristalização, usualmente, envolve mais do que a nucleação. Um fator distinto é a taxa de crescimento do núcleo, que sempre aumenta com o aumento da temperatura, exceto perto da temperatura *liquidus* [Angell, 1995]. A máxima taxa de cristalização é encontrada a temperaturas um pouco acima da temperatura da taxa máxima de nucleação, sendo facilmente determinado utilizando medidas calorimétricas [Angell, 1995].

A viscosidade  $\eta$  é um fator muito importante para o entendimento da transição vítrea. Os líquidos podem ser classificados de acordo com a viscosidade como resistente ou frágil, indicando, deste modo, a sensibilidade da estrutura do líquido com a mudança de temperatura [Angell, 1995]. O líquido frágil e resistente têm sido utilizado como modelo para a classificação dos líquidos e serve para indicar a sensibilidade da estrutura do líquido com as mudanças de temperatura, conforme Figura 1. Os líquidos frágeis mantêm a estrutura vítrea até próximo a  $T_g$  e

então ocorre uma pequena mudança, a partir da excitação térmica, provocando a reorganização da estrutura. Os líquidos resistentes apresentam uma resistência à construção de uma estrutura e seu espectro vibracional e função de distribuição radial de partículas apresentam pequena reorganização apesar da grande variação de temperatura.

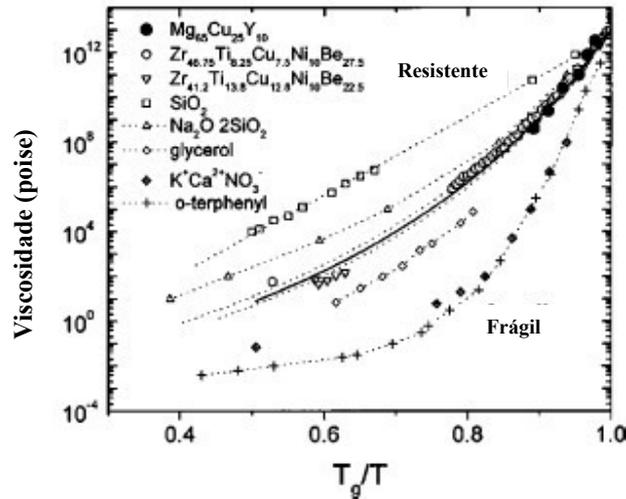


Figura 1 – Comparação da viscosidade de ligas metálicas amorfas em volume com alguns amorfos não-metálicos frágeis e resistentes [Busch, 1998].

A viscosidade pode ser descrita através da Equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), Equação 3, [Angell, 1995] abaixo:

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{DT_0}{T - T_0}\right] \quad (3)$$

onde  $T_0$  é a temperatura Vogel-Fulcher-Tammann VFT e coincide com a temperatura de Kauzmann  $T_k$  referente a barreiras ao fluxo e tende ao infinito.  $D$  é conhecido como o parâmetro da fragilidade, que serve para caracterizar o líquido e demonstra o quanto o sistema obedece à lei de Arrhenius. Os valores de  $D$  são da ordem de 2 para muitos líquidos frágeis e de 100 para  $\text{SiO}_2$ , que é o líquido mais resistente. A viscosidade dos líquidos que formam ligas metálicas amorfas em volume está mais próxima de um líquido resistente do que para um líquido frágil, apresentando  $D$  igual a 20. Os líquidos resistentes apresentam temperatura  $T_0$  muito pequena e

altíssima viscosidade. Os líquidos frágeis apresentam temperatura  $T_0$  próximas da temperatura de transição vítrea e baixas viscosidades.

As características dos líquidos resistentes implicam em alta viscosidade e cinética lenta no estado de líquido super-resfriado. Isto retarda, muito, a formação de núcleos estáveis no líquido. Deste modo, o crescimento de fases termodinamicamente favoráveis é inibido pela pobre mobilidade dos constituintes. Assim, a nucleação e o crescimento de fases cristalinas no estado super-resfriado é muito dificultada levando a uma grande CFV e uma elevada estabilidade térmica no estado do líquido super-resfriado.

### **2.2.3 – Modelo estrutural atômico para amorfos metálicos**

O primeiro modelo estrutural atômico para metais amorfos foi apresentado por Miracle [Miracle, 2004a]. O modelo estrutural é baseado em um novo esquema de empacotamento de esferas (sphere-packing) chamado aglomerado atômico com denso empacotamento (dense packing of atomic clusters). Este modelo apresenta o posicionamento aleatório dos átomos do solvente e ordenamento de médio alcance dos átomos do soluto (aglomerados) que são combinados para reproduzir, com sucesso, dados de difração até a distância radial de  $\approx 1$  nm. Embora os vidros metálicos possam ter qualquer número de espécies de soluto quimicamente diferentes, este modelo demonstra que não existem mais do que três posições topológicas do soluto e que estes solutos têm tamanhos específicos e previsíveis em relação aos átomos do solvente. Finalmente, o modelo inclui os defeitos e enriquece a descrição estrutural dos vidros metálicos. Deste modo, o modelo prediz, com grande precisão, o número de átomos do soluto na primeira camada de coordenação de um típico átomo de solvente, e prevê, com notável habilidade, a composição de vidros metálicos corretamente, para uma grande faixa de ligas simples ou complexas [Miracle, 2004a].

O modelo estrutural para vidros metálicos, descrito por Miracle, se estende além da camada dos primeiros vizinhos e aglomerados de solventes centrados no soluto são propostos como elementos estruturais locais. Uma estrutura estendida é produzida, idealizando estes aglomerados

como se fossem esferas e, deste modo, empacotando eficientemente estes aglomerados tipo esfera e, assim, preenchendo todo o espaço [Miracle, 2004a].

Os empacotamentos de aglomerados do tipo cúbico de face centrada (CFC) ou hexagonal compacta (HC) são favorecidos porque eles preenchem o espaço mais eficientemente. Além disso, os empacotamentos de aglomerados atômicos de soluto centrado CFC e HC introduzem uma base física para as observações experimentais do ordenamento do soluto para além da camada dos primeiros vizinhos [Miracle, 2004a]. Provavelmente, o alcance de formação de aglomerados de solutos não se estenderá além do tamanho do diâmetro de alguns aglomerados devido à deformação interna [Miracle, 2004a]. Portanto, deformações internas degradam o ordenamento de longo alcance em empacotamentos de aglomerados do presente modelo.

Os agrupamentos adjacentes compartilham átomos de solvente em faces comuns, bordas ou vértices de agrupamentos vizinhos que são coincidentes na primeira camada de coordenação [Miracle, 2004a]. O compartilhamento das faces foi escolhido, no modelo, por minimizar o volume, e as tensões internas introduzidas são compartilhadas entre vértices e bordas. Não existe uma ordem orientacional entre os agrupamentos, desta forma, os átomos de solvente ocupam posições aleatórias nesta estrutura. Assim, têm-se uma importante diferença com o modelo de vidros icosaédrico proposto para estruturas quasicristalinas [Saida, 2003; Inoue, 2000].

Adicionando átomos de solvente  $\Omega$  na formação de agrupamento (cluster-forming) primário de solutos do tipo  $\alpha$ , os agrupamentos ordenam-se e introduzem duas topologias adicionais e distintas de soluto – um soluto secundário  $\beta$  que ocupa os interstícios octaédricos dos agrupamentos e um soluto terciário  $\gamma$  que ocupa os interstícios tetraédricos dos agrupamentos [Miracle, 2004a]. Este modelo estrutural contém, por este motivo, somente quatro topologias, distintas, dos constituintes atômicos [Miracle, 2004a].

O tamanho preferencial dos átomos do soluto  $\alpha$  em relação aos átomos do solvente  $\Omega$  é dado pela razão dos raios do soluto pelo raio do solvente  $R^*$  (solute-to-solvent radius ratios) que produz um empacotamento local eficiente no aglomerado atômico do soluto centrado [Miracle, 2004a]. Conforme observado, aglomerados de pequenas esferas ao redor de grandes esferas tem

uma maior eficiência de empacotamento do que o contrário [Miracle, 2003a]. Portanto, todos os solutos possuem uma razão de raio relativa para o solvente,  $R^*$ , que possibilita eficiente empacotamento atômico na primeira camada de coordenação [Miracle, 2004a].

Através desta relação, tenta-se calcular diretamente o tamanho dos interstícios  $\beta$  e  $\gamma$  entre agrupamentos primários, diferentes raios de agrupamentos são obtidos para vértices, bordas e faces compartilhadas de agrupamentos primários adjacentes, produzindo diferentes tamanhos dos interstícios  $\beta$  e  $\gamma$ . Além disso, podem ser feitas avaliações da natureza discreta não esférica das superfícies dos agrupamentos e também das relaxações atômicas. Neste caso, estas considerações não foram úteis na especificação do tamanho de  $\beta$  e do soluto  $\gamma$ . Entretanto, sabe-se que o tamanho do soluto possibilita um empacotamento atômico eficiente na primeira camada de coordenação, sendo muito escolhido para todos os solutos dos vidros metálicos e, isto, é uma característica fundamental deste modelo, que solutos  $\beta$  e  $\gamma$  também possuem tamanhos discretos de  $R^*$  em relação aos átomos do solvente.

A estrutura do aglomerado de empacotamento denso compreende uma grande quantidade de interpenetrações de eficientes empacotamentos de agrupamentos de soluto centrado, conforme pode ser visto na Figura 2. O empacotamento atômico eficiente dos vidros metálicos e sua alta densidade em relação ao estado cristalino, para uma mesma composição de liga, apresenta valor tipicamente superior a 97%, sendo que as ligas com as melhores CFV apresentam densidade de aproximadamente 99,5% [Miracle, 2004b; Miracle, 2003a]. Esta elevada densidade relativa para os vidros metálicos requer que o empacotamento atômico seja excepcionalmente eficiente na estrutura amorfa.

O empacotamento atômico eficiente produz um sistema com volume baixo, o qual reduz o volume livre termodinâmico e com isso a energia da estrutura amorfa. Os átomos empacotados eficientemente também produzem um líquido mais viscoso, o que pode diminuir significativamente a cinética de nucleação e crescimento do estado cristalino. Sabe-se que as mais estáveis composições dos vidros metálicos são, na maioria das vezes, coincidentes com um volume molar mínimo [Miracle, 2003a].

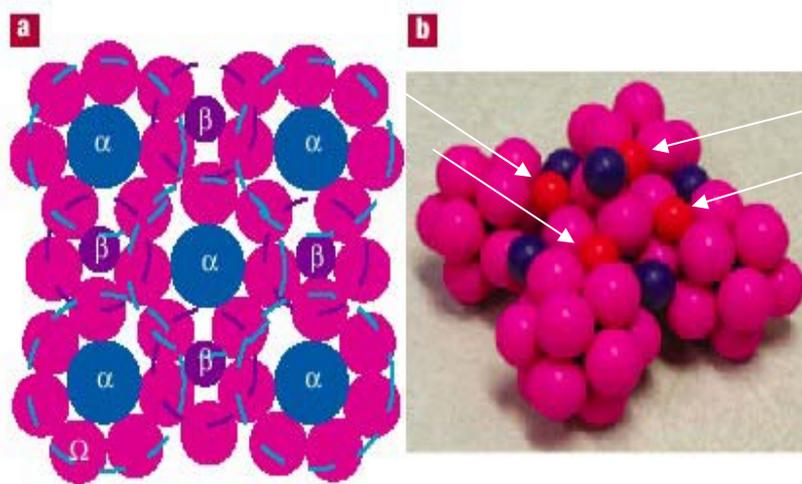


Figura 2 – Ilustrações de porções de uma célula unitária de agrupamento simples para modelo de empacotamento de aglomeramento denso. (a) representação bidimensional de uma estrutura de empacotamento de aglomeramento denso no plano (100) e ilustrando aglomeramentos com características de aglomeramentos interpenetrantes e o empacotamento atômico eficiente ao redor de cada soluto. As relações fora do plano não podem ser vistas na representação do plano bidimensional; (b) uma porção da célula unitária de agrupamentos de um sistema de modelo  $\langle 12-10-9 \rangle$  representando uma liga Zr-(Al,Ti)-(Cu,Ni)-Be. As posições  $\alpha$  são ocupadas por esferas azuis, as posições  $\beta$  são ocupadas por esferas púrpuras e as posições  $\gamma$  são ocupadas por esferas laranjas (indicadas com a seta). As esferas de solvente Zr de cor rosa formam uma estrutura icosaédrica relaxada ao redor de cada soluto  $\alpha$ . Não existe ordem orientacional no meio de agrupamentos icosaédricos [Miracle, 2004a].

No modelo de Miracle não foi incluído o ordenamento de longo alcance do soluto, contudo ele propôs ser útil considerar uma célula unitária de agrupamentos posicionados regularmente como elemento estrutural representativo, que se estenda acima de uma escala de comprimento limitada. Isto possibilita o uso de terminologia cristalográfica para descrever a estrutura atômica e o empacotamento, acima de uma escala de médio alcance. Então, as distâncias podem ser calculadas ao longo de direções unitárias  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  de uma célula unitária do aglomerado CFC idealizada e um aglomerado de célula unitária de comprimento  $\Lambda_0$ .

O empacotamento atômico ao longo de  $\langle 100 \rangle$ , de uma célula unitária do aglomerado é representado como  $\alpha\text{-}\Omega\text{-}\beta\text{-}\Omega\text{-}\alpha$ , ao longo  $\langle 110 \rangle$  como  $\alpha\text{-}\Omega\text{-}\alpha\text{-}\Omega$  e ao longo de  $\langle 111 \rangle$  como  $\alpha\text{-}\Omega\text{-}$

$\gamma$ - $\Omega$ - $\beta$ - $\Omega$ - $\gamma$ - $\Omega$ - $\alpha$ . O empacotamento mais denso ocorre quando se tem faces compartilhadas em aglomerados adjacentes, devido aos arranjos de triângulos equiláteros dos átomos do solvente o que produz o mais eficiente empacotamento na primeira camada de coordenação. Os solutos mais próximos a aglomerados adjacentes de faces compartilhadas ocupam as extremidades opostas de uma bipirâmide trigonal. A separação do soluto pode ser então obtida a partir da geometria e os comprimentos ao longo das direções  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$  são dados por [Miracle, 2004a]:

$$d_{\langle 100 \rangle} = 2r_{\Omega} [ \sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2 - 4/3} ] \quad (4)$$

$$d_{\langle 110 \rangle} = 4r_{\Omega} [ \sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} ] \quad (5)$$

$$d_{\langle 111 \rangle} = 2r_{\Omega} [ \sqrt{(R_{\alpha} + 1)^2 - 4/3} + \sqrt{(R_{\beta} + 1)^2 - 4/3} + 2 \sqrt{(R_{\gamma} + 1)^2 - 4/3} ] \quad (6)$$

O aglomerado de célula unitária de comprimento  $\Lambda_0$ , para empacotamento CFC de aglomerados primários, é obtido a partir do comprimento  $d_{\langle 100 \rangle}$ ,  $d_{\langle 110 \rangle}/\sqrt{2}$  e  $d_{\langle 111 \rangle}/\sqrt{3}$ . Três diferentes valores de  $\Lambda_0$  são geralmente obtidos, e o maior valor é usado para comparação com o experimento, devido a diferentes solutos e agrupamentos existirem ao longo destas direções, diferentes valores de  $\Lambda_0$  são geralmente obtidos, por que a estrutura é internamente deformada.  $\Lambda_0$  é controlado pela direção que apresenta o maior valor na configuração de empacotamento mais densa, que é a face compartilhada. A direção  $\langle 111 \rangle$  é a direção de controle, na maioria das vezes, devido à deformação de tração que existe ao longo das direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ . Como os agrupamentos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  ocorrem ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$ , a face compartilhada é tipicamente obtida por agrupamentos diferentes adjacentes ao longo desta direção. A direção  $\langle 110 \rangle$  compreende agrupamentos adjacentes  $\alpha$  enquanto agrupamentos de  $\alpha$  e  $\beta$  alternam-se ao longo da direção  $\langle 100 \rangle$ , e o vértice ou a borda compartilhada é favorecida ao longo destas direções para reduzir a deformação de tração [Miracle, 2004a]. Os valores de  $\Lambda_0$  dependem do tamanho atômico relativo  $R$  (raio do soluto/raio do solvente) e a posição ocupada, tipicamente, a distância varia entre 0,6 e 1,1 nm, para os sistemas aqui considerados [Miracle, 2004a].

A estrutura química provê informações específicas a respeito do número relativo de posições (estequiometria ou concentração) e os tamanhos relativos dos átomos constituintes nas estruturas cristalinas inorgânicas. De jeito similar, o presente modelo dá informações específicas dos tamanhos relativos e do número relativo de posições, possibilitando comparação com a topologia (tamanho e concentração dos átomos constituintes) de conhecidos vidros metálicos. A previsão das concentrações e dos tamanhos relativos dos elementos constituintes pode ser obtida de acordo com as equações a seguir [Miracle, 2004b; Miracle, 2004c; Miracle, 2003a; Miracle, 2003b; Egami, 1984; Senkov, 2001].

$$N = \frac{4\pi}{\pi(2-q) + 2q \arccos\left\{\sin(\pi/q) \left[1 - 1/(R+1)^2\right]^{1/2}\right\}} \quad (7)$$

$$R = \frac{r_{\text{solute}}}{r_{\text{solvente}}} \quad (8)$$

$$C_i \cong \frac{0,1R_A^3}{R_B^3 - K^3 R_A^3} \quad (9)$$

$$L_{ij} = \frac{(\delta_{ij} + N_{ij}) * (100\%)}{\sum_j (N_{ij}) + 1} \quad (10)$$

Portanto,  $N$  é descrito como o número de esferas de tamanhos iguais (solvente) que estão em contato com uma esfera central (soluto) [Miracle, 2003a] e representa agrupamentos atômicos de soluto centrado. O valor de  $N$  pode ser determinado experimentalmente a partir de dados de difração ou pode ser calculado com a equação acima [Miracle, 2004b]. Sendo  $q$  o número máximo de átomos de solvente que estão na primeira camada de coordenação. O valor de  $q$  depende explicitamente de  $R$  e pode ser 3, 4 ou 5 [Miracle, 2004b; Miracle, 2003a].  $R$  é o valor da razão dos raios do soluto pelo solvente [Egami, 1984].  $C_i$  é a estimativa da concentração de elementos intersticiais necessário para desestabilizar a estrutura cristalina devido ao aumento do nível da tensão interna até alcançar um valor crítico que provoque uma mudança do número de coordenação obtendo, deste modo, uma fase amorfa estável. A estimativa utiliza os átomos de

soluto,  $R_B$ , numa matriz de átomos,  $R_A$ , que apresenta um coeficiente de proporcionalidade,  $K$ , dependente do tipo da posição dos interstícios na estrutura da matriz. Por exemplo, para a posição octaédrica numa estrutura empacotamento fechado (closed-packed),  $K = 0,4142$  [Senkov, 2001].

A concentração média de um elemento  $j$  ao redor de qualquer átomo central  $i$  pode ser determinada a partir de valores experimentais de  $N_{ij}$  sendo considerado um átomo  $i$  e seus primeiros vizinhos como um agrupamento. A partir dos valores obtidos de  $N_{ij}$ , através de técnicas de difração, têm-se a média global em volume. As concentrações locais então determinadas são uma média proporcional global (globally averaged mean) da concentração local de todos os átomos  $i$ . Portanto,  $L_{ij}$  é a concentração local média proporcional global; onde  $\delta_{ij} = 1$  quando  $i = j$ , e  $\delta_{ij} = 0$  quando  $i \neq j$  [Miracle, 2003b]. A partir dos valores de  $L_{ij}$  é possível realizar um balanço de massa para checar a consistência dos valores de  $N_{ij}$ . A concentração total de cada elemento,  $C_{j,tot}$ , pode ser obtida através da Equação 11, sendo  $C_i$  a concentração em volume de cada elemento [Miracle, 2003b].

$$C_{j,tot} = \sum_i (C_i)(L_{ij}) \quad (11)$$

Os sistemas vítreos são representados por qualquer combinação de 1, 2 ou 3 solutos com  $0,6 \leq R \leq 1,4$  ( esta é a faixa de  $R$  fenomenologicamente observada em vidros metálicos, apresentando número de coordenação  $N$  entre  $8 \leq N \leq 19$  [Miracle, 2004(b); Miracle, 2003(c)].

A convenção utilizada, no modelo de Miracle, é que o soluto maior é de átomos  $\alpha$  e os solutos  $\beta$  e  $\gamma$  são progressivamente menores. A capacidade de previsão deste modelo em prever composições de uma grande faixa de vidros metálicos simples e complexos apresentou grande êxito. Os defeitos podem existir dentro do modelo de empacotamento denso de agrupamentos, e como resultado, o presente modelo provê específicas direções para a exploração e descobrimento de novos vidros metálicos em volume e pretende substituir as normas empíricas gerais estabelecidas a mais de 40 anos.

As melhores ligas para formação vítrea são reportadas contendo 25% de metal de transição [Inoue, 1991a] e são consistentes com a observação geral que a melhor estabilidade é obtida em

estruturas com as posições  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  preenchidas. Além disso, o modelo de Miracle apresenta uma boa concordância para uma faixa de vidros distintos topologicamente e representa uma importante melhoria sobre modelos de previsão estrutural.

Funções de distribuição radial parcial (ou diferencial ou ambiental) são obtidas por difração representando dados experimentais que contém as maiores informações para as estruturas vítreas atuais, e dão credibilidade para este modelo estrutural, pois mostra consistência entre os dados experimental e o previsto. A previsão da função de distribuição radial parcial de soluto-soluto para um empacotamento do agrupamento CFC, de alguns vidros binários, são comparáveis com dados experimentais.

No modelo estrutural proposto por Miracle foram utilizados como razões de contorno: (i) elementos possuindo variação do valor do raio  $R \pm 2\%$ , foram considerados como topologicamente semelhantes, ou seja, Zr-Al-(Cu,Ni) é topologicamente uma liga ternária devido a  $R_{Ni} \approx R_{Cu}$ ; (ii) não foi calculada a interação química dos elementos na estrutura.

O modelo de Miracle serve como uma orientação na seleção de estruturas iniciais, deste modo, estudos sobre o modelo estrutural dos amorfos estão agora encaminhados, mas ainda existe a necessidade de introduzir a entalpia de mistura dos componentes, por exemplo, no presente modelo.

#### **2.2.4 – Critérios para determinação da capacidade de formação vítrea (CFV)**

Turnbull et al. observaram que os vidros metálicos apresentam a temperatura de transição vítrea  $T_g$ , menor que a temperatura de fusão da liga  $T_m$ , similar aos vidros não-metálicos como silicatos, vidros cerâmicos e polímeros [Turnbull, 1961; Chen, 1968; Chen, 1969; Johnson, 1999; Wang, 2004;]. A partir dos seus trabalhos, Turnbull desenvolveu um critério para determinação da capacidade de formação vítrea (CFV) em uma liga,  $T_{rg} = T_g/T_m$ , sendo que se  $T_g/T_m = 2/3$  a cristalização da liga será muito lenta e pode ser suplantada [Turnbull, 1969; Cohen, 1961; Turnbull, 1949]. Deste modo, a regra básica para determinação da CFV de qualquer líquido

tornou-se a chave para o desenvolvimento de vários vidros metálicos incluindo os vidros metálicos em volume [Johnson, 1999].

Inoue observou que a regra básica de Turnbull não estava relacionada com a composição da liga, mas tão somente com a capacidade da liga de amorfizar. A partir deste conceito, Inoue desenvolveu uma fórmula, expressa pela diferença entre a temperatura de cristalização e a vítrea,  $\Delta T_x = T_x - T_g$ , onde a capacidade de amorfização da liga está relacionada com a composição da liga.  $\Delta T_x$  é a região do líquido super-resfriado,  $T_x$  é a temperatura de início da cristalização e  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea. Em seus trabalhos Inoue observou que a multiplicação dos componentes numa liga, por exemplo, de um sistema ternário para um quaternário através de um quaternário, causa um significativo aumento em  $\Delta T_x$  e, conseqüentemente um aumento do  $d_c$ , diâmetro crítico [Inoue, 1993a]. Portanto, a uma relação de dependência do diâmetro crítico,  $d_c$ , com a composição, para a formação da fase amorfa. O  $d_c$  é o diâmetro máximo para obtenção de uma fase amorfa.

A teoria apresentada por Inoue indica o aumento da CFV quando  $\Delta T_x$  aumenta, provavelmente devido ao maior número de componentes presentes na liga que, deste modo, dificultam a nucleação e o crescimento da fase cristalina. O aumento de  $\Delta T_x$  indica uma maior estabilidade do líquido super-resfriado provocado pela necessidade de uma grande difusividade atômica dos elementos constituintes [Inoue, 1993a; Inoue, 1992a; Inoue, 1991a; Inoue, 1990b; Inoue, 1988a]. No caso da cristalização da liga Pd-Ni-Cu-P ocorre um outro fator que leva ao aumento da estabilidade térmica, a precipitação simultânea de quatro fases cristalinas distintas Pd<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>P, Pd<sub>15</sub>P<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>P e uma fase desconhecida. A necessidade de uma redistribuição atômica de longo alcance para a precipitação de quatro tipos de fases cristalinas também influencia no aumento da estabilidade térmica do líquido super-resfriado [Inoue, 1997a].

Lu et al. observou discrepâncias na utilização de ambas as equações (Turnbull e Inoue), e propôs um novo critério para CFV [Lu, 2002]. Este novo parâmetro, denominado  $\gamma$ , será útil para determinar a taxa de resfriamento crítica,  $R_c$ , e a espessura crítica, na menor dimensão da amostra,  $Z_c$ , para a formação vítrea em vidros metálicos. Lu afirma que a medida mais efetiva para determinar CFV é a  $R_c$ , mas é muito difícil de ser medida experimentalmente [Lu, 2002].

Entretanto,  $R_c$  pode ser determinada através da composição da liga amorfa. A partir deste conceito, Lu et al estabeleceu um parâmetro confiável e simples para determinar CFV e que pudesse ser calculado utilizando medidas experimentais simples como  $T_g$  e  $T_x$ .

O critério de Lu pode ser utilizado como um guia na exploração de novas composições de ligas amorfas em volume. O  $R_c$  diminui com o aumento da viscosidade do líquido super-resfriado, da energia de ativação do fluxo viscoso, da entropia de fusão e com a diminuição da temperatura liquidus. O parâmetro  $\gamma$ , criado por Lu et al., é adimensional e significa a CFV associada com os vidros metálicos amorfos, e pode ser calculado conforme a Equação 12, onde  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea,  $T_x$  é a temperatura de início da cristalização e  $T_l$  é a temperatura de início da fusão [Lu, 2002].

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g - T_l} \quad (12)$$

Nota-se que as três temperaturas podem ser determinadas através do equipamento DSC ou análise térmica diferencial (DTA). Os valores típicos dos vidros metálicos em volume para  $\gamma$  varia entre 0,350 e 0,50, enquanto  $\Delta T_x$  varia entre 16,3 a 117 K e  $T_{rg}$  varia entre 0,503 e 0,69 [Lu, 2002]. O valor de  $\gamma$  então pode ser utilizado para determinar a taxa crítica de resfriamento,  $R_c$ , expresso em K/s, e a espessura crítica,  $Z_c$ , expresso em mm, conforme pode ser observado nas Equações 13 e 14. Ambas as equações apresentam incertezas de 5% [Lu, 2002].

$$R_c = 5,1 \cdot 10^{21} \exp(-117,19\gamma) \quad (13)$$

$$Z_c = 2,80 \cdot 10^{-7} \exp(41,70\gamma) \quad (14)$$

Analisando  $\Delta T_x$  e  $T_{rg}$  temos que aparentemente,  $\Delta T_x$  está relacionado com a estabilidade dos amorfos, ou seja, a resistência dos amorfos em devitrificar a temperatura superior a  $T_g$  [Lu, 2002]. A CFV é especificada como a facilidade que líquidos, quando resfriados, podem formar ligas amorfas, sem qualquer formação cristalina. Sabe-se muito bem que CFV e estabilidade térmica dos amorfos estão relacionadas, mas são propriedades diferentes [Lu, 2002]. O aumento

da CFV não é sempre acompanhado do aumento de  $\Delta T_x$  na mesma magnitude. Portanto, utilizar  $\Delta T_x$  sozinho como medida da CFV é inapropriado [Lu, 2002].

A  $T_{rg}$  não dá um suporte para uma correta interpretação, em muitos casos, da amorfização de ligas metálicas, sendo mais confiável para ligas binárias. No caso em que se tem um alto valor de  $T_{rg}$  o líquido se torna mais viscoso e com isso mais difícil de cristalizar, conseqüentemente, aumenta CFV, mas existe a influência da temperatura sobre a variação da viscosidade, que é diferente de sistema para sistema e que não foi relacionada [Angell, 1995]. Portanto, a  $T_g$  sozinha não apresenta qualquer informação sobre a relação entre viscosidade e temperatura, com isto, não há nenhuma relação direta com a tendência de cristalização [Lu, 2002]. A CFV de algum modo depende de  $T_{rg}$ , mas não se sabe o motivo. Assim, a CFV está mais correlacionada com o parâmetro  $\gamma$  tanto para os processos de devitrificação como de amorfização e apresentam melhores valores no cálculo de  $R_c$  e  $Z_c$  [Lu, 2002].

### **2.2.5 – Regras empíricas para formação de amorfos em volume**

A formação dos primeiros amorfos em volume foi obtida a partir de regras empíricas baseadas principalmente na taxa de resfriamento. Gradualmente, os pesquisadores começaram a entender que escolhas corretas dos elementos constituintes levariam a ligas amorfas com baixas taxas críticas de resfriamento, entre 1 e 100 K/s. Estas baixas taxas de resfriamento possibilitaram a fabricação de peças grandes de vidros metálicos. Os novos tipos de ligas metálicas amorfizáveis utilizavam conceitos baseados em fatores intrínsecos das ligas como número, pureza e tamanho atômico dos elementos constituintes, além da composição, coesão entre os metais et cetera, ao invés de fatores externos como a taxa de resfriamento [Wang, 2004]. As regras empíricas que ainda são aceitas, por muitos pesquisadores, são colocadas a seguir com os seus respectivos autores.

Turnbull et al. apresentou a regra empírica que as composições das ligas eutéticas, ou próximas, aumentam a capacidade de amorfização da liga [Turnbull, 1961; Cohen, 1961], devido, principalmente, ao retardamento da cristalização em ligas líquidas que apresentam eutético

profundo [Duwez, 1967]. Utilizando este princípio de eutéticos profundos Johnson e Peter obtiveram as ligas Zr-Ti-Ni-Cu-Be, conhecidas comercialmente como Vitreloy 1, com espessuras entre 5 e 10 mm e taxas de resfriamento menores que 10 K/s [Peker, 1983; Johnson, 1999].

O “princípio da confusão” está sendo utilizado para a formação de ligas metálicas amorfas e se baseia na utilização de uma maior quantidade de elementos, com grande variação de tamanho, aumentando a possibilidade da liga não conseguir viabilizar uma estrutura cristalina durante o resfriamento, tendo-se, deste modo, uma grande chance para a formação vítrea [Greer, 1993]. Este efeito frustra a tendência da liga de se cristalizar e torna o líquido mais estável em relação às fases cristalinas [Wang, 2004].

Inoue propôs que a formação de ligas amorfas em volume segue três regras empíricas, com exceção das ligas à base de Pd: (1) sistemas multi-componentes com três ou mais elementos; (2) significativa diferença de raio atômico entre os três principais elementos de liga, preferencialmente acima de 12%; (3) entalpia de mistura negativa entre os principais elementos [Inoue, 2004; Inoue, 2000]. Inoue afirma ainda que amorfos com alta CFV obedecem a estas três regras e isto ocorre devido à formação de uma nova estrutura vítrea caracterizada pelo empacotamento altamente denso (highly dense packing), por uma nova configuração atômica local e uma homogeneidade de longo alcance com interação atrativa [Inoue, 2004a].

Durante muito tempo as “Regras de Inoue” vêm sendo obedecidas a ponto de se tornarem paradigmas. O estudo em diversos centros de pesquisas possibilitou a obtenção de novas ligas metálicas amorfas em volume fossem conseguidas, mesmo não seguindo as regras, o que nos leva a concluir que existe a necessidade de um melhor entendimento dos mecanismos de formação das ligas amorfas.

Afim de melhor esclarecer sobre as discrepâncias, em relação às Regras de Inoue, cito Johnson que afirmou que mesmo havendo um calor de mistura muito negativo entre os constituintes do líquido, necessariamente não se produzirá um amorfo [Johnson, 1999]. No caso da necessidade de se ter pelo menos três constituintes para a obtenção de ligas amorfas em volume cito Xu que obteve ligas amorfas em volume numa liga binária do sistema Cu-Zr através

do método de fundição em molde metálico [Xu, 2004], contradizendo o que havia sido afirmado por Inoue “*It is well known that no bulk glassy alloy is formed in Cu-Zr binary alloys by the copper mold casting method*” [Inoue, 2002a]. Portanto, observa-se que as “Regras de Inoue” servem como um bom ponto de partida, mas não devem ser transformadas em paradigmas.

## 2.2.6 – Classificação

Inoue classificou as ligas amorfas metálicas em volume em três tipos: (i) ligas do tipo metal-metal; (ii) ligas do tipo Pd-metalóide e (iii) ligas do tipo metal-metalóide. As configurações são diferentes entre os três tipos, conforme pode ser observado na Figura 3 [Inoue, 2002b].

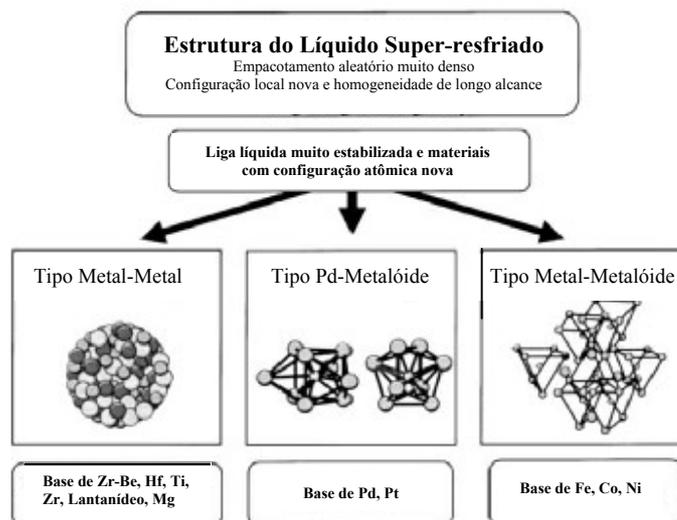


Figura 3 – Os três tipos de configuração atômica das Ligas amorfas em volume proposto por Inoue [Inoue, 2002b].

As ligas amorfas do tipo metal-metal apresentam a estrutura formada por agrupamentos icosaédricos. As ligas amorfas do tipo Pd-metalóide não satisfazem as três regras empíricas de Inoue e as investigações mostram que as ligas amorfas em volume de Pd-Cu-Ni-P consistem de duas grandes unidades de agrupamentos, ou seja, de um prisma trigonal recoberto com três metades de octaedros para o Pd-Ni-P e um dodecaedro tetragonal para a região de Pd-Cu-P. As

ligas amorfas do tipo metal-metalóide apresentam a configuração atômica de rede consistindo de prismas trigonais que são conectados entre si através de átomos de ligação, por exemplo, Zr, Nb, Ta ou da família dos lantanídeos [Wang, 2004; Inoue, 2002b].

### **2.2.7 – Propriedades das ligas metálicas amorfas em volume (LMAV)**

As ligas metálicas amorfas em volume são, coletivamente, consideradas como materiais estruturais emergentes devido à resistência elevada e ao deslocamento elástico extenso (large elastic deflection) antes do início da deformação plástica [Schuh, 2003]. Destacam-se ainda as propriedades magnéticas das ligas metálicas amorfas que estão possibilitando o seu uso em áreas totalmente novas, como a refrigeração magnética. Além destas propriedades, dependendo da composição química, apresentam resistência à corrosão e resistência ao desgaste [Park, 2005].

As propriedades mecânicas das LMAV destacam-se devido a elevada resistência à tração e pequeno módulo de Young. A diferença nestes valores entre ligas metálicas amorfas em volume e cristalinas é da ordem de 60% [Wang, 2004]. A significativa diferença nas propriedades mecânicas, entre as LMAV e cristalinas, mostra-se também nos diferentes mecanismos de fratura e deformação [Inoue, 2002b]. A deformação plástica nos LMAV está, geralmente, associada com fluxo não-homogêneo em bandas de cisalhamento muito localizadas (highly localized shear bands). Deste modo, a localização do cisalhamento pode estar associada à possibilidade de mecanismos de deformação-amolecimento (strain-softening) e amolecimento térmico, bem como da ausência de mecanismos de encruamento [Park, 2005; Shuh, 2003].

A natureza do fluxo, muito localizado, e a falta de características microestruturais dos amorfos provocam a formação das bandas de cisalhamento que, tipicamente, conduzem à falha catastrófica [Wang, 2004]. Portanto, as peculiaridades do mecanismo de deformação podem limitar a formação ou aplicação dos LMAV, por isso muitas investigações vem sendo feitas nos processos de deformação, fratura e bandas de cisalhamento em várias LMAV [Park, 2005; Shuh, 2003]. A Figura 4 apresenta alguns valores de propriedades mecânicas típicas de ligas amorfas

em volume típicas: (a) resistência à tração ( $\sigma_{t,f}$ ) versus módulo de Young ( $E/GPa$ ); (b) dureza Vickers ( $H_v$ ) versus módulo de Young ( $E/GPa$ ) [Inoue, 2002b].

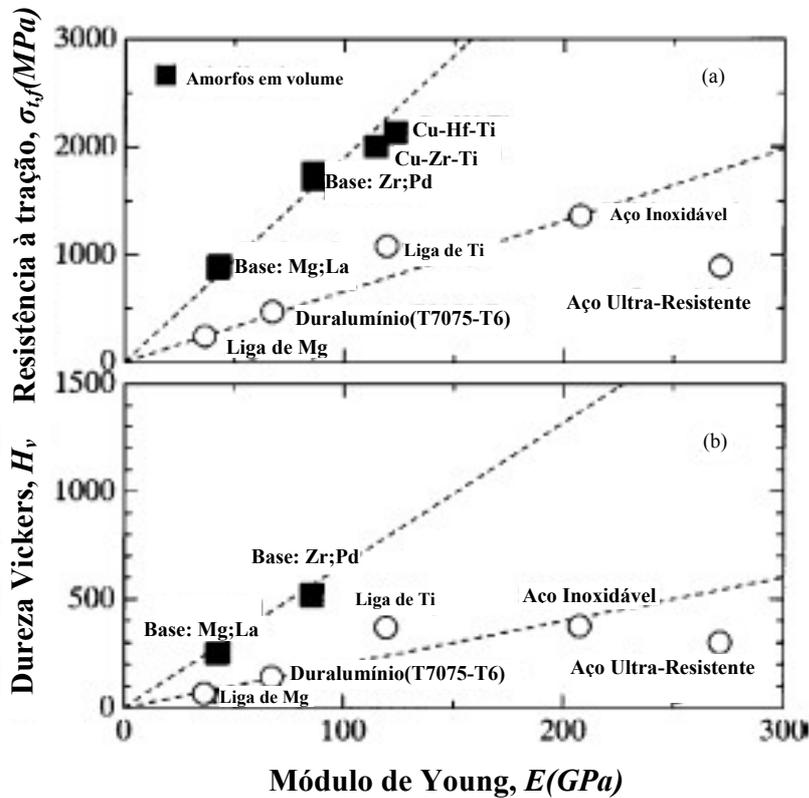


Figura 4 – Propriedades mecânicas típicas dos LAVs: (a) resistência à tração ( $\sigma_{t,f}$ ) versus módulo de Young,  $E(GPa)$ ; (b) dureza Vickers ( $H_v$ ) versus módulo de Young,  $E(GPa)$  [Inoue, 2002b].

As ligas metálicas amorfas em volume apresentam alta resistência e são consideradas promissoras na criação de uma nova geração de materiais estruturais para aplicações em diversas áreas como de fuselagem de aeronaves, equipamentos rotativos, automóveis e implantes médicos [Johnson, 2002]. A Tabela 1 compara as propriedades dos metais convencionais de engenharia com as dos metais amorfas em volume.

As ligas amorfas em volume à base de Cu apresentam as maiores resistências à tração e resistência a fratura por compressão, excedendo a 2000 MPa, sendo superior aos valores

apresentados pelas ligas amorfas em volume à base de Zr [Inoue, 2002b]. A liga vit1 apresenta  $E = 90$  GPa e  $\sigma_{t,f} = 1,9$  GPa [Johnson, 1999]. Finalmente, um ponto importante é que as ligas amorfas em volume à base de Cu apresentam as maiores resistências à tração dentre todas as ligas amorfas em volume e o nível de resistência é quase duas vezes superior aos maiores valores de resistência à tração das ligas cristalinas à base de Cu [Inoue, 2002b].

Tabela 1 – Comparação dos metais amorfos em volume estrutural com os metais de engenharia convencionais [Johnson, 2002].

<b>Propriedades</b>	<b>Metal Convencional</b> <b>Ferrosos, ligas à base Al ou Ti</b>	<b>Ligas Amorfas em Volume</b>
Resistência (MPa)	Base-Al: 200-300 Base-Ti: 300-1000 Base-Fe: 2000-3500	Base-Al: 800-1500 Base-Ti: 1680-2170* Base-Zr: 1600-2000 Base-Fe: $\approx 3000^{**}$
Módulo de Young (GPa)	Base-Al: 60-80 Base-Ti: 100-120 Base-Fe: 150-200	Base-Al: 60-80 Base-Zr: 80-105 Base-Fe: 140-160
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Base-Al: 3-4 Base-Ti: 4-5 Base-Fe: 7-8	Base-Al: $\approx 3-4$ Base-Zr: $\approx 6$ Base-Fe: 7-8
Tenacidade (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Altos valores: $\approx 20-120$	Altos valores: $\approx 20-60$ (pode ser aumentado se tiver uma segunda fase)
Deformação Plástica até Falhar (%)	Tipicamente grande em todas as geometrias: 2-50	Grande em geometria (Confined) Limitada ( $\leq 1\%$ ) em geometria (unconfined). No caso de se ter uma segunda fase pode ser estendida $\geq 5\%$
Custo do lingote do material (\$/kg)	Base-Al: 2-5 Base-Ti: 15-30 Base-Fe: 0,60-10	Base-Al: 2-5 Base-Zr: 25-40 Base-Fe: 1-10
Tecnologia: processo/produção	Fundição convencional, forjamento, etc. Tratamento térmico, extrusão, etc. Requer substancial maquinário para alcançar net shape. Alto custo	Fundição em molde metálico Moldagem-termoplástica (estado líquido super-resfriado) Não necessita de tratamento térmico – propriedade final como fundido. Requer pouco maquinário Baixo custo

\* [Park, 2005]; \*\* [Lu, 2004]

Os metais amorfos apresentam excelente resistência à corrosão, em alguns sistemas, e isto se deve, provavelmente, a homogeneidade estrutural e química e por não apresentar qualquer microestrutura, como os contornos de grãos que podem funcionar como locais de ações eletroquímicas [Zander, 2004; Schroeder, 1998].

A tendência de um metal passivar depende da composição química e da solução química. Conseqüentemente, a resistência à corrosão também depende destes dois fatores. As ligas à base de ferro podem ser passivadas com substancial adição de cromo e molibdênio, exibindo, deste modo, resistência à corrosão superior no estado amorfo em comparação ao estado cristalino, numa variedade de soluções aquosas [Schroeder, 1998]. Entretanto, ligas amorfas à base de Fe-W exibem resistência à corrosão superior em soluções ácidas, mas não em soluções neutras ou básicas. Portanto, a presença de um filme passivo é necessária para uma excelente resistência à corrosão num metal amorfo, mas isto não é o único critério. A liga de cobre/zircônio, por exemplo, apresenta propriedade de corrosão aproximadamente idêntica tanto na forma amorfa como na cristalina [Schroeder, 1998].

As ligas amorfas em volume à base de Cu apresentam boa resistência a corrosão em vários tipos de ataque aquosos químicos, como HCl, NaCl e NaOH. O aumento da resistência à corrosão nestas ligas é determinado pela adição de elementos químicos como Nb, Zr e Ti [Inoue, 2004b]. As ligas amorfas em volume à base de Zr em que se adiciona 5% de Nb apresentam resistência à corrosão, em solução 3% molar de NaCl a 298 K, superior ao metal Zr puro [Inoue, 2000]. As amorfas à base de Fe do sistema Fe-Cr-P-C apresentam altíssima resistência à corrosão. No caso das ligas amorfas com excelente resistência à corrosão, supõe-se, que isto se deva à alta estabilidade filmes passivos que se formam serem muito estáveis e que quando danificados, são rapidamente recompostos [Schroeder, 1998].

A composição química da liga tem grande influência na resistência à corrosão, além da microestrutura. O elemento de liga que mais influencia o aumento da resistência à corrosão nestas ligas é o Cr, devido ao enriquecimento de íons de Cr no filme passivo formado [Zander, 2004]. O que pode ser observado, com os dados apresentados, é que deve ser feita a caracterização experimental da liga quanto a resistência à corrosão nas diversas soluções e, deste modo, poder

identificar o comportamento de cada liga amorfa quanto a esta propriedade. Portanto, não é somente por uma liga apresentar o estado amorfo que esta necessariamente apresenta resistência à corrosão superior à liga cristalina, conforme pode ser visto no sistema Zr-Ti-Cu-Ni-Be [Mondal, 2004; Schroeder, 1998].

A densidade das ligas amorfas em volume é superior à densidade das ligas amorfas produzidas em fitas, mais conhecidas como ligas amorfas ordinárias. A LMAV apresentam menor densidade em relação ao estado cristalino, de 0,3 a 0,54%, enquanto as ligas amorfas ordinárias apresentam densidade muito inferior, cerca de 2% [Inoue, 2002b]. A diferença de densidade está relacionada com o alto grau de empacotamento das ligas amorfas em volume [Inoue, 2002b].

As ligas amorfas em volume que sofreram o processo de relaxação, através de tratamento térmico de recozimento, diminuem a diferença de densidade em relação à fase cristalina. Para exemplificar, temos a liga amorfa  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  em volume apresentando densidade como fundida de  $6,82 \text{ g/cm}^3$  e após o recozimento apresenta  $6,83 \text{ g/cm}^3$ , enquanto a fase cristalina apresenta valor de  $6,85 \text{ g/cm}^3$ . Portanto, a diferença entre a fase cristalina e a amostra recozida é de 0,3%, enquanto na amostra como fundida é de 0,44% [Inoue, 2002b]. As ligas amorfas em volume apresentam maior volume livre e, deste modo, apresentam menor densidade que as ligas relaxadas e as cristalizadas. Assim, ao serem tratadas termicamente sofrem o processo de relaxação que remove parcialmente o volume livre aumentando a sua densidade até a completa cristalização [Bai, 2002]. A liga amorfa em volume  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$  apresenta  $\rho = 6,125 \text{ g/cm}^3$ , enquanto na amostra relaxada  $\rho = 6,170 \text{ g/cm}^3$  e na amostra cristalina  $\rho = 6,192 \text{ g/cm}^3$  [Bai, 2002]. A densidade aumenta com o ordenamento estrutural da liga [Bai, 2002].

Os vidros metálicos são realmente metais em sua condução elétrica, mas eles têm altíssima resistividade [Greer, 1995]. A resistividade ( $\rho$ ) das ligas amorfas está relacionada à estrutura eletrônica das ligas [Okai, 2004]. As ligas amorfas exibem uma variada dependência de  $\rho$  com a temperatura na faixa de temperatura abaixo de 300 K, devido à ausência de ordem de longo alcance característica das ligas amorfas [Okai, 2004]. Haruyama observou que a resistência elétrica não é afetada abaixo de  $T_g$  pelo histórico térmico da amostra, exceto no efeito do volume

livre, por exemplo, quando se comparam amostras obtidas com taxas diferentes de resfriamento [Haruyama, 1996]. A elevada resistividade das ligas amorfas ferromagnéticas provoca uma diminuição das perdas por corrente parasita, e conseqüentemente, apresentam excelente permeabilidade a alta frequência [Inoue, 1998b].

As ligas do sistema Zr-Al-Cu-Ni apresentam valores de resistividade a 300 K entre 253 e 260  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , os quais são duas ordens de grandeza superior ao cobre [Okai, 2004]. A resistividade elétrica da liga  $\text{Co}_{56}\text{Fe}_{16}\text{Zr}_8\text{B}_{20}$  é 170  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , a qual é maior que das ligas  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  (METGLAS 2605S-2) de 137  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ,  $\text{Co}_{70,3}\text{Fe}_{4,7}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$  de 134  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  e da liga Co-Fe-Ni-Si-B (METGLAS 2714A) de 1,42  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ . A liga amorfa do sistema Fe-Cu-Si-B apresenta valor de resistividade elétrica, à temperatura ambiente, de 102,0  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  e em ligas nanocristalinas com tamanho de grão de 30 nm a resistividade elétrica é de 126,0  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  [Liu, 1993].

A dilatação térmica  $\Delta l/l_0$  da liga  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  na forma de fita amorfa, nanocristalina e cristalina foi medida entre 300 e 500 K, utilizando um sistema termomecânico TMS-2. As medidas obtidas foram de  $14,1 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para tamanho de grão médio de 25 nm, de  $7,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para a fase amorfa e  $6,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  para a fase cristalina [Tong, 1992]. Portanto, comparando-se os valores obtidos da dilatação térmica nas diferentes fases com a fase cristalina temos uma variação de 7,4% para a fase amorfa e de 106,2% para a fase nanocristalina [Tong, 1992].

As ligas metálicas amorfas apresentam calor específico superior às ligas cristalinas, para uma mesma composição química. A obtenção de ligas metálicas amorfas em volume com elevada estabilidade térmica e CFV é importante para a investigação do calor específico a pressão constante  $C_p$ . As ligas amorfas do sistema Zr-Al-Ni tratadas em temperaturas muito abaixo da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , mostraram que ocorre uma diminuição dos valores de  $C_p$  causada por uma relaxação estrutural [Inoue, 1992b]. A liga amorfa  $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{35}$  apresenta valor de  $C_p = 20 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  na temperatura de 150 K e valor de  $C_p = 23 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  na temperatura de 300 K [Okai, 2004].

As ligas amorfas em volume  $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$  apresentam uma diminuição no valor de  $C_p$  a partir da liga amorfa em volume como fundida até a cristalizada, passando pela liga tratada termicamente, que sofre, deste modo, um processo de relaxação. Portanto,  $C_p$  diminui com o aumento do grau de ordenamento estrutural ou com a extensão da cristalização, em baixas temperaturas [Bai, 2002]. Os valores experimentais de  $C_p$  na temperatura de 20 K para a liga amorfa  $\approx 14,5$  (mJ/gK), na liga parcialmente cristalina  $\approx 12,0$  (mJ/gK), na liga cristalina  $\approx 9,0$  (mJ/gK) [Bai, 2002]. Okai et al. relacionam o valor de  $C_p$  com a estrutura eletrônica da liga [Okai, 2004]. A literatura apresenta poucos dados referentes a  $C_p$  das ligas amorfas.

A dureza das ligas amorfas é superior a das ligas cristalinas e inferior à das ligas nanocristalinas. A microdureza Vickers  $H_v$  das ligas amorfas do sistema Fe-Cu-Si-B é de 7,5 GPa, enquanto nas fases nanocristalinas com tamanho de grão entre 30 e 40 nm são de 9,8 e 9,0 GPa, respectivamente [Liu, 1993a]. As ligas amorfas do sistema Fe-B-Si apresentam microdureza Vickers  $H_v = 7,7 \pm 0,3$  GPa, superior às ligas cristalinas,  $H_v = 6,2 \pm 0,3$  GPa [Tong, 1992]. São necessárias mais pesquisas para poder determinar, claramente, qual o mecanismo relacionado com a dureza dos amorfos.

### **2.2.7.1 – Propriedades magnéticas dos amorfos**

O ferromagnetismo foi previsto ser, teoricamente, possível em amorfos por Gubanov, em 1959, portanto, não necessita de uma estrutura cristalina para ocorrer [Gubanov, 1960]. Algum tempo depois, Duwez e Lin obtiveram a primeira fase amorfa ferromagnética, no sistema Fe-C-P, comprovando a teoria e iniciando, assim, mais um importante campo de pesquisas [Duwez, 1960]. Os fenômenos magnéticos são rigorosamente descritos pela mecânica quântica e mecânica estatística, mas na presente tese, foi utilizada a abordagem macroscópica dos conceitos da física clássica.

O comportamento dos materiais ferromagnéticos está macroscopicamente relacionado com sua estrutura. Os átomos de metais, como o ferro, cobalto, níquel, gadolínio, neodímio, e outros, e suas ligas, tendem a se agrupar alinhando seus momentos magnéticos uns com os outros.

Assim, no interior da amostra, existem várias regiões pequenas denominadas domínios magnéticos [Novak, 1999]. Em cada domínio, todos os átomos estão alinhados com seus momentos magnéticos apontando na mesma direção, de modo que cada domínio dentro do material age como um pequeno ímã permanente.

Os domínios estão separados por uma interface que é chamada de parede de domínio magnético [Lancarotte, 1999]. A razão para que a amostra não apresente fluxo é que estes numerosos domínios estão orientados de forma aleatória dentro do material, minimizando a energia magnetoestática do material, e fazendo-se a soma dos momentos magnéticos sobre todos os domínios, a resultante fica muito próxima à zero [Novak, 1999]. Diz-se, então, que a amostra se encontra desmagnetizada [Novak, 1999]. Ao se aplicar um campo magnético externo ocorre o processo de magnetização da amostra, que envolve mudanças na estrutura dos domínios, com movimento das suas paredes, e mudança na direção de magnetização de cada domínio, com rotação dos domínios que apontam em direção diferente à do campo aplicado, deste modo, ocorre um aumento da intensidade da magnetização do material. Quando se atinge o alinhamento de todos os átomos e domínios magnéticos na mesma direção do campo externo, temos a magnetização de saturação. A partir deste momento, mesmo que se aumente o campo magnético externo não ocorrerá um aumento na magnetização da amostra.

A remoção do campo magnético externo provoca um retorno de parte dos domínios à situação de aleatoriedade inicial, mas uma outra parte poderá ainda continuar alinhada na direção original do campo aplicado. Isto porque para o retorno dos átomos e domínios a posição inicial necessita-se de energia. Como a energia para alcançar o alinhamento foi fornecida pelo campo magnético externo, este, ao ser removido, não fornece mais a energia necessária para que todos os domínios voltem à posição original. A amostra pode tornar-se um ímã permanente, ou seja, provoca um campo magnético à sua volta. O processo de alinhamento dos domínios requer energia e isto gera um gasto de energia para que ocorra este alinhamento.

As propriedades ferromagnéticas de um material podem ser determinadas através da curva de histerese, que apresenta a densidade de fluxo magnético, ou a magnetização  $M$  (T), em função do campo magnético aplicado  $H$  (A/m), Figura 5.

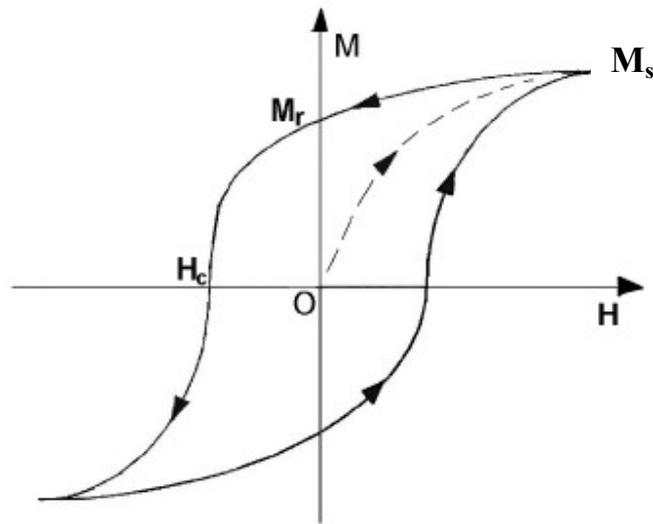


Figura 5 – Ciclo de histerese [Ribeiro, 2000].

A Figura 5 apresenta o comportamento característico da magnetização  $M$  em função do campo externo aplicado  $H$  de um material magnético duro. Aplicando-se um campo no material inicialmente desmagnetizado, este seguirá a curva tracejada até atingir um patamar constante, chamado de magnetização de saturação  $M_s$ . A curva tracejada é chamada de curva de magnetização inicial [Jakubovics, 1987]. Diminuindo o campo a partir desse valor máximo,  $M$  decresce mais lentamente que a curva inicial, seguindo o sentido dado pela seta até um valor residual da magnetização para um campo nulo, chamado de magnetização remanente ou remanência  $M_r$ , onde o material permanece magnetizado sem aplicação de campo, por exemplo, como ocorre nos ímãs permanentes de geladeira. Invertendo o sentido do campo segue-se no mesmo sentido da curva para valores de  $M$  menores que  $M_r$  até que a magnetização se anule para um determinado valor de campo, chamado de campo coercivo intrínseco ou coercividade intrínseca  $H_c$ . Portanto, continuando a variar o módulo do campo chegaremos novamente a uma região de saturação e repetindo o ciclo no sentido inverso obtém-se uma curva fechada, que é chamada de ciclo de histerese [Ribeiro, 2000]. A área interna do ciclo de histerese equivale à quantidade de energia gasta, para a reorientação dos domínios, em cada ciclo de magnetização [Jakubovics, 1987].

O material ferromagnético ao ser magnetizado por um campo externo  $H$  apresenta como resposta uma magnetização  $M$  no material. O aumento do campo magnético aplicado gera um aumento na magnetização  $M$  até que se atinja um valor máximo, chamado de magnetização de saturação  $M_s$ . A intensidade da magnetização em um material está correlacionada com a densidade de átomos por volume, tipo de acoplamento magnético entre eles e o valor de momento magnético de cada átomo. Portanto, existe um limite físico para a intensidade de magnetização de saturação  $M_s$  para uma determinada composição química do material [Lancarotte, 1999].

A composição química da liga é responsável pelo nível da magnetização de saturação magnética  $M_s$  [Afonso, 2004; Lancarotte, 1999]. Os valores da  $M_s$  e da temperatura de Curie  $T_c$  são parâmetros muito importantes para caracterizar o ferromagnetismo de um material. Na aplicação em transformadores, por exemplo, os materiais devem apresentar os maiores valores de  $M_s$  e  $T_c$ , já que ao ultrapassar a  $T_c$  estes materiais perdem as suas propriedades magnéticas [Afonso, 2004]. Além da temperatura acima de  $T_c$ , outras formas de perda do magnetismo são: força magnetomotriz aplicada em outra direção e um choque intenso. A magnetização de saturação ocorre quando um campo alto é aplicado, enquanto a magnetização espontânea é a que aparece em campo nulo [Novak, 1999].

O campo magnético necessário para alterar o sentido de magnetização de uma amostra ou dispositivo ferromagnético, ou seja, o campo necessário para levar a magnetização a zero, é chamado de campo coercivo ou coercividade  $H_c$  [Sinnecker, 1999]. Os magnetos moles possuem baixos campos coercivos, entre 0,5 a 100 A/m, portanto facilitam a alteração do sentido de magnetização. Os magnetos duros possuem altos campos coercivos, entre 10 e 600 kA/m, que impedem a alteração do sentido de magnetização quando o material é submetido a campos usualmente encontrados na vida diária, funcionando como ímãs permanentes [Afonso, 2004; Lancarotte, 1999].

O interesse em materiais magnéticos amorfos origina-se da previsão de que na ausência de uma estrutura cristalina não ocorra anisotropia magnética, então, os amorfos irão apresentar alta permeabilidade, baixa coercividade e baixa perda de energia [Jakubovics, 1987]. Do ponto de

vista moderno, a única propriedade magnética igualmente desejável para ambos os materiais magnéticos, moles e duros, é uma grande magnetização de saturação [Jakubovics, 1987]. Claro que, baixo custo, razoável propriedade mecânica e baixa densidade são, obviamente, também desejáveis [Jakubovics, 1987].

A temperatura de Curie  $T_c$  marca o limite entre as fases magnética ordenadas (ferromagnetismo) e desordenada (paramagnética). Caso o material apresente temperatura superior a  $T_c$ , ele permanece na fase desordenada paramagnética, mas ao ser colocado em temperatura inferior a  $T_c$ , o material passa para a fase ordenada ferromagnética. Portanto, a magnetização anula-se em temperatura acima de  $T_c$ , ocorrendo à supressão da interação entre os spins devido à agitação térmica e assim não se comportando cooperativamente, aparentando que não existe interação entre os spins, dando origem ao paramagnetismo de Curie-Weiss [Ribeiro, 2000]. No caso da temperatura ser inferior a  $T_c$  os efeitos da agitação térmica são pequenos em relação às forças de interação entre os momentos magnéticos, e os spins devem se alinhar.

As investigações de outras propriedades físicas das LMAV não são tantas quanto das propriedades mecânicas. A temperatura de Curie é uma das propriedades físicas pouco investigadas. A liga  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$  amorfa obtida na forma de fita apresenta  $T_c$  de 567 K [Inoue, 1997b]. A temperatura de Curie é diferente para cada material [Jakubovics, 1987]. Os efeitos magnetocalóricos nos campos ferromagnéticos são maiores em torno da  $T_c$  [Perlingeiro, 1999].

O efeito magnetocalórico - EM foi descoberto em 1881 pelo físico alemão Emil Warburg, quando este percebeu que um metal magnético, o ferro, pode se aquecer ao ser aproximado de um forte imã [Reis, 2005; Min, 2005; Shen, 2002]. O EM é intrínseco de materiais magnéticos e é induzido via o acoplamento da subrede magnética com o campo magnético, o qual altera a parte magnética da entropia total devido à mudança correspondente no campo magnético [Min, 2005].

O EM apresenta um grande potencial tecnológico, pois pode ser utilizado na refrigeração comercial, industrial e residencial, com vantagens sobre a refrigeração convencional. A partir dos

protótipos de regeneradores magnéticos construídos foram feitas simulações computacionais que sugerem uma eficiência de até 25% superior à refrigeração convencional [Reis, 2005].

Atualmente, os sistemas de refrigeração, bem como as geladeiras, funcionam por meio da expansão e da compressão de um gás [Fioravanti, 2005]. Ao ser comprimido, o gás se aquece e é feita a perda de calor utilizando-se um trocador de calor. Em seguida, é descomprimido e passa por uma tubulação nas paredes internas do refrigerador (trocador de calor da fonte fria), absorvendo o calor do ambiente ali presente. A repetição do processo reduz a temperatura interna até o nível desejado [Perlingeiro, 1999].

O gás usado geralmente é um freon, nome dado a compostos de cloro, flúor e carbono, chamados de CFCs, ou de hidrogênio, cloro, flúor e carbono, chamados de HCFCs [Perlingeiro, 1999]. A grande desvantagem deste processo é que os gases CFCs são responsáveis pela destruição da camada de ozônio existente na atmosfera, que protege todos os seres vivos da radiação ultravioleta produzida pelo Sol [Perlingeiro, 1999], enquanto os gases HCFCs contribuem para o efeito estufa. Portanto, a necessidade da sociedade em proteger o meio ambiente e, conseqüentemente, a vida, fez com que fossem procuradas novas alternativas para a refrigeração. Uma alternativa óbvia seria o emprego de outros tipos de gases ou líquidos, menos poluentes, mas os compostos testados não apresentavam a mesma eficiência de refrigeração ou envolvem altos custos [Perlingeiro, 1999].

A solução, portanto, pode estar na refrigeração magnética, que utiliza um composto magnético que ao ser submetido à aplicação de um campo magnético, emite calor, e quando o campo é retirado, absorve calor. Os materiais que apresentam EM grande serão os utilizados, nos refrigeradores, pois aumentam a eficiência energética [Pecharsky, 1997a].

O EM, atualmente, é proposto estar associado, essencialmente, ao alinhamento e desalinhamento dos spins, o que altera a entropia magnética do material. Se a transição magnética for acompanhada de uma transição estrutural, a variação da entropia associada à mudança de estrutura cristalina soma-se à magnética, dando uma notável contribuição a esta, e gerando o que na literatura se denomina de efeito magnetocalórico gigante – EMG.

Os spins dos elétrons se alinham em um só sentido ao serem submetidos a um campo magnético, abdicando assim da habitual desorganização em que vivem [Fioravanti, 2005]. Esse ordenamento significa uma diminuição na entropia, ou desordem, de um sistema físico. Como não há troca de calor com o ambiente, a entropia total deve ser constante: em consequência, os átomos e moléculas do material, submetidos ao campo, se organizam de modo a compensar o alinhamento dos spins. Assim, maior desordem significa maior agitação e, conseqüentemente, a temperatura do material aumenta [Fioravanti, 2005]. Esta é a descrição do processo que ocorre nos materiais que apresentam o efeito magnetocalórico, clássico EM e gigante (EMG). Entretanto, existe ainda um EM superior ao clássico e ao gigante recentemente descoberto [Gama, 2004].

O novo EM, encontrado na liga MnAs, supera em até 20 vezes a capacidade do gadolínio de retirar calor do ambiente, é chamado de efeito magnetocalórico colossal EMC. A explicação para este surpreendente valor do EMC está relacionada a três fatores associados: (i) alinhamento e desalinhamento dos spins; (ii) transformação na estrutura cristalina (hexagonal para ortorrômbica) e (iii) deformação do material, resultando na interação da rede cristalina com o campo magnético, fato que não é observado nos materiais tradicionais [Gama, 2004].

O processo de refrigeração magnética está relacionado a ciclos termomagnéticos, baseados na absorção e dispersão de calor. Tipicamente, com um campo magnético de 2 Teslas consegue-se variar a temperatura de um material magnético como o Gd em 5°C. No entanto, o valor é insuficiente para refrigerar e manter refrigerado, por exemplo, o interior de uma geladeira [Reis, 2005]. Por este motivo, tornam-se necessários os ciclos térmicos que utilizam regeneradores para estender o intervalo de trabalho de um material de modo a adequá-lo às necessidades técnicas de um refrigerador viável. Os regeneradores são dispositivos térmicos cíclicos que servem para receber e fornecer calor durante o processo. Existem dois tipos de regeneradores: o regenerador magnético passivo – RMP e o regenerador magnético ativo - RMA.

O regenerador magnético passivo - RMP, baseado no ciclo de Ericsson, usa em cada ciclo dois processos isotérmicos. O RMP não utiliza campo magnético no processo de resfriamento e sim uma substância magnética sólida que entra em contato com o fluido de troca de calor, e

contribue para o calor específico da matriz com o calor específico magnético, elevando o calor específico total disponível para armazenamento de calor. Esse uso é muito comum em baixas temperaturas, em refrigeradores tipo Gifford-MacMahon ou Stirling, quando o calor específico da rede fica muito pequeno, enquanto o calor específico dos gases fica alto, e o calor específico magnético consome o alto valor do calor específico do gás de troca.

No caso do regenerador magnético ativo – RMA pode ser baseado no ciclo de Brayton ou ciclo de Ericsson, dependendo do projeto do refrigerador, utilizam em cada ciclo dois processos adiabáticos. Este processo utiliza o próprio material magnético como regenerador, além de ser a substância refrigerante. Entre dois radiadores, interno e externo, existe uma câmara com pedaços de material magnético, em uma de cujas extremidades está a temperatura baixa, aproximadamente igual à do volume que se quer resfriar, e outra a temperatura ambiente [Reis, 2005]. A aplicação e retirada do campo magnético provoca uma variação na temperatura estabelecendo ao longo do comprimento do regenerador um gradiente. Deste modo, ao se passar o fluido refrigerante que está em contato com o material magnético sólido ocorre um aumento na diferença entre a parte quente e fria superior à variação da temperatura obtida em cada ponto do regenerador pela retirada ou aplicação do campo magnético.

O refrigerador magnético, do tipo geladeira, já pode ser obtido, portanto, não é mais um problema de Física, mas de Engenharia Térmica e de Materiais. As limitações tecnológicas estão principalmente baseadas na ciência dos materiais, ou seja, ainda não se descobriu um composto magnético de baixo custo, bom condutor térmico e que seja eficiente em uma grande faixa de temperatura ao redor da ambiente. As pesquisas vêm sendo feitas no intuito de se encontrar materiais que atendam a estas necessidades e ainda apresentem resistência à oxidação, elevado poder de resfriamento relativo, não sejam tóxicos e nem frágeis. Além disso, apresentar uma grande variação de entropia magnética é muito importante [Si, 2002].

O EM está relacionado a diversos parâmetros, como temperatura, pressão e campo magnético, e variam de acordo com o material. Entretanto, todos os materiais apresentam um valor máximo do EM numa determinada faixa de temperatura centrada na temperatura de Curie. O valor máximo do EM numa faixa de temperatura é que determina a eficiência do material.

Portanto, quanto maior for a faixa de temperatura em torno do valor máximo do EM, melhor será o material. Assim, um protótipo construído com tal material poderá funcionar numa ampla faixa de temperatura [Reis, 2005].

A eficiência de diferentes materiais magnéticos pode ser calculada através do valor do poder de resfriamento relativo – PRR. A medida é feita utilizando o valor máximo do EM multiplicado pela largura da curva que caracteriza este efeito em um gráfico [Reis, 2005]. Outra forma de comparar a eficiência dos materiais é através da capacidade de resfriamento,  $q$ , obtida na equação 15 [Carvalho, 2005].

$$q(\Delta H, \Delta T) = - \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_T(T)_{\Delta H} dT \quad (15)$$

onde  $\Delta T = T_2 - T_1$ , é o intervalo de temperatura comparável apropriado, ao redor da faixa de temperatura do EM máximo.  $\Delta S_T(T)_{\Delta H}$  é a variação isotérmica da entropia em função da temperatura para um  $\Delta H$  fixo. A liga  $Gd_{55}Si_2Ge_2$ , apresenta o EMG, obteve o valor de  $q = 550,6$  J/kg no intervalo de temperatura entre 240 K e 390 K [Pecharsky, 2003].

O gadolínio destaca-se entre os materiais pesquisados até o momento, sendo um elemento lantanídeo, que apresenta EM máximo em torno de 21°C, já tendo sido usado em alguns protótipos de refrigerador. O valor de resfriamento obtidos ao se aplicar 2 Teslas de campo magnético ao Gd é de 5,6°C, em um processo adiabático [Reis, 2005]. No processo isotérmico, pode-se fazer com que ele troque com o reservatório térmico cerca de 360 calorias/(kg de Gd) [Reis, 2005]. O gadolínio e suas ligas, contendo outros metais de transição ou semimetais, seriam excelentes materiais para refrigeradores domésticos, se não fossem relativamente caros: 1 kg de gadolínio com 99,9% de pureza custa US\$ 55,00 de fornecedores chineses. O preço, porém, não é o único obstáculo. Os metais lantanídeos oxidam com facilidade, alterando seu potencial magnetocalórico [Reis, 2005]. Uma das ligas à base de Gd que se destaca, entre os materiais magnetocalóricos, por apresentar o EMG é a liga do sistema Gd-Si-Ge, descoberta por Pecharsky e Gschneidner em 1996, porém seu elevado custo está em conter Ge, cujo preço é muito alto [Pecharsky, 1997a].

O estudo de outras classes de materiais, que eventualmente não contenham os elementos lantanídeos, contempla os compostos intermetálicos contendo semimetais e metais de transição. Nota-se a complexidade e os desafios que ainda devem ser superados para se ter a aplicação prática da refrigeração magnética. Ao redor do mundo, diversos centros de pesquisa vêm desenvolvendo incansáveis pesquisas para descobrir materiais que atendam a todos os requisitos citados. Portanto, pode-se ter, a qualquer momento, uma notícia espetacular de um composto magnetocalórico que superou todas essas barreiras.

O EM vem sendo estudado nas ligas amorfas, nanocristalinas e nanocompósitas mas ainda não se encontrou nestas ligas valores de EMG iguais aos apresentados na liga Gd-Ge-Si. A vantagem do EM nas ligas amorfas está na possibilidade de alcançar valores máximos largos ao redor da temperatura de Curie, o que pode ser vantajoso do ponto de vista de aplicações. Este caráter largo é atribuído à existência de flutuações da integral de troca que define as interações magnéticas [Liu, 1996]. A temperatura de Curie nos materiais amorfos apresenta a característica de ser larga, ou seja, uma ampla transição magnética do estado ordenado magneticamente para o paramagnetismo [Tishin, 2003]. Alguns materiais nanocompósitos apresentam a diminuição da  $T_c$  e isto, supõe-se, ocorre devido a grande quantidade de átomos na interface com arranjo desordenado, que muda a distância interatômica e diminui o número de vizinhos [Tishin, 2003].

O EM pode ser medido a partir dos dados de magnetização isotérmica, através da variação da entropia magnética de um sistema que pode ser calculada aplicando a relação de Maxwell para sistemas magnéticos, Equação 16. Os símbolos S, M, H e T representam a entropia magnética, a magnetização do material, o campo magnético aplicado e a temperatura, respectivamente [Si, 2002]

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (16)$$

O EM pode ser medido e/ou calculado como a variação da temperatura adiabática  $\Delta T_{ad}(T, \Delta H)$ , ou como a variação da entropia magnética isotérmica  $\Delta S_M(T, \Delta H)$  [Min, 2005]. Portanto, o efeito magnetocalórico é função da temperatura T e da mudança do campo aplicado

$\Delta H$  [Min, 2005]. De acordo com a teoria termodinâmica, a variação da entropia magnética causada pela variação do campo magnético externo, a partir de 0 a  $H_{\max}$ , é dada na Equação 17 [Min, 2005; Si, 2002]:

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, 0) \quad (17)$$

Portanto, no processo de desmagnetização isotérmico, a variação de entropia magnética  $\Delta S$  de um material pode ser derivada a partir da equação 16 por integração em relação ao campo magnético  $H$ , de acordo com a Equação 18 [Si, 2002]:

$$\Delta S_M = \int_0^{H_{\max}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (18)$$

A evolução numérica da mudança de entropia magnética foi obtida a partir da Equação 18, usando as medidas de magnetização isotérmica para intervalos finitos de campo e temperatura.  $\Delta S_M$  pode ser então calculado, numericamente, a partir da Equação 19 [Min, 2005]:

$$|\Delta S_M| = \sum_i \frac{M_i - M_{i+1}}{T_{i+1} - T_i} \Delta H \quad (19)$$

### 2.2.8 – Processos de obtenção de ligas amorfas

As técnicas para obtenção dos amorfos podem ser agrupadas em três categorias [Oliveira, 2001]:

1 – Resfriamento a partir do estado líquido. As principais técnicas dessa categoria são: *splat cooling*, *melt spinning*, vazamento em molde metálico, atomização a gás, fusão em fluxo, levitação, centrifugação.

2 – Condensação a partir da fase vapor. As principais técnicas são a evaporação catódica (*sputtering*), evaporação térmica e implantação iônica.

3 – Reação no estado sólido. As principais técnicas estão no processo de moagem de alta energia, que é um termo genérico e pode ser usado para designar vários processos como, por exemplo, processo de elaboração mecânica de ligas (mechanical alloying) quando envolve mistura de pós elementares [Cardoso, 1999].

As técnicas de obtenção de amostras utilizadas no presente trabalho estão situadas na categoria de resfriamento a partir do líquido utilizando as técnicas de vazamento em molde metálico, *splat cooling* e centrifugação.

### **2.2.8.1 – Processo de vazamento em molde metálico**

A partir da obtenção de ligas amorfas em volume do sistema La-Al-Ni através do método de fundição em molde metálico por injeção de baixa pressão [Inoue, 1990c], foi possível vislumbrar a sua utilização em outras ligas, que não utilizassem elementos tão caros.

As primeiras ligas amorfas em volume de ligas leves, obtidas através do processo de vazamento em molde metálico, foram aquelas à base de Mg, liga  $Mg_{80}Cu_{10}Y_{10}$  [Inoue, 1991a]. Inoue et al. escolheu as ligas leves contendo Al [Inoue, 1988a] ou Mg [Inoue, 1988b], como componentes principais, devido à capacidade de amorfização destas ligas, obtidas anteriormente através do processo melt spinning, numa grande faixa de composição. Além destes fatores, as ligas à base de Mg, do sistema Mg-Cu-Y, e à base de Al, do sistema Al-La-Cu, apresentavam uma grande região de líquido super-resfriado, aproximadamente 70 K e 60 K, respectivamente, conforme os resultados obtidos em fitas amorfas, o que, segundo Inoue, é importante para a obtenção de amorfos em volume. Estas ligas, ainda, apresentaram resistência mecânica elevada e boa ductilidade nas fitas obtidas [Inoue, 1991a; Inoue, 1990b].

O desenho esquemático do processo de vazamento em molde metálico utilizado por Inoue et al. pode ser visto na Figura 6 [Inoue, 1998a]. Neste processo utiliza-se um molde de cobre no formato que se deseja a peça, a liga é fundida por rádio frequência (RF), em um tubo de quartzo com um bocal e injetada por gás sob baixa pressão, no caso 0,3 MPa, dentro do molde de cobre [Inoue, 1991a].

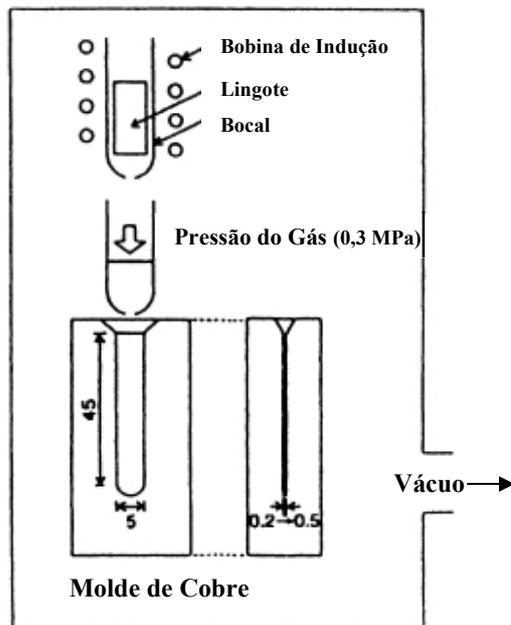


Figura 6 – Esquema do processo de vazamento em molde metálico [Inoue, 1998a].

A taxa de resfriamento em função do diâmetro, envolvida neste processo, foi calculada utilizando equações de diferenças finitas [Ono, 1990]. Os valores encontrados nas ligas de Mg variam de 390 K/s, para o diâmetro de 1 mm, 120 K/s, para diâmetro de 3 mm, e de 92 K/s, para o diâmetro de 4 mm. Portanto, a taxa crítica necessária para formação das ligas amorfas à base de Mg é bem pequena, entre 100 e 400 K/s, se comparada às taxas do processo melt spinning, superiores a  $10^5$  K/s [Inoue, 1993a, Inoue, 1988a].

Na tentativa de aumentar a taxa de resfriamento do processo de vazamento em molde metálico para obtenção de ligas amorfas em volume, Inoue et al. desenvolveu o processo de vazamento com alta pressão em molde metálico refrigerado, Figura 9, tendo como parâmetros do processo: alta pressão de injeção, 63 MPa, velocidade do pistão, 1,7 m/s e tempo de compressão da liga, 5s [Inoue, 1993a, Inoue, 1992a].

O aparato mostrado na Figura 7, consiste de um molde usual de injeção sob pressão, de aço inox, contendo um núcleo de cobre para obter alta taxa de resfriamento e no formato da peça desejada, um sistema de RF para a fusão de pequenas quantidades de liga, acoplado a um pistão

que, ao se mover, força a liga fundida para dentro do molde refrigerado, com água, em alta velocidade e o mantém sob alta pressão até a completa solidificação. Acoplado ao molde existe uma saída de vácuo que retira o gás do conjunto imediatamente antes da fusão da liga [Inoue, 1992a].

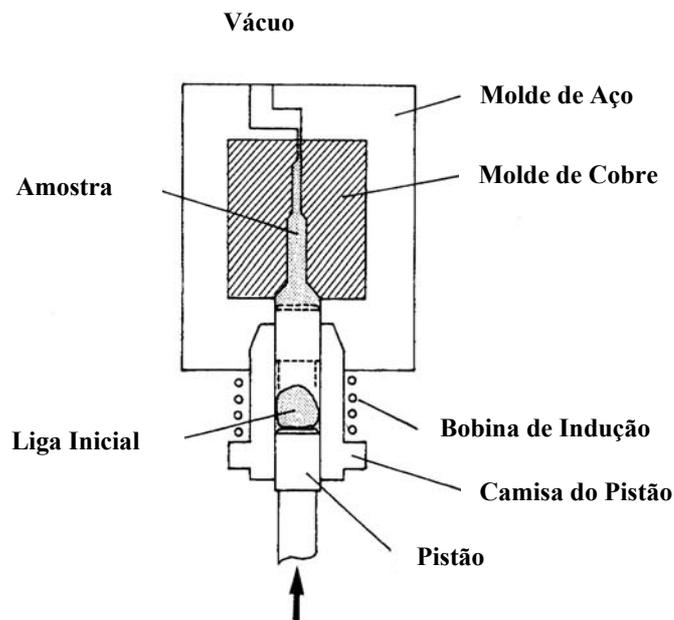


Figura 7 – Desenho esquemático do equipamento de vazamento sob alta pressão em molde metálico [Inoue, 1993a].

Os resultados obtidos através do processo de vazamento sob alta pressão em molde metálico foram superiores aos apresentados em baixa pressão como, por exemplo, o diâmetro do cilindro obtido totalmente amorfo do sistema Mg-Cu-Y passou de 4,0 mm, baixa pressão, para 7,0 mm, alta pressão [Inoue, 1991a; Inoue, 1992a]. Quando o processo de vazamento sob alta pressão é considerado como um tipo de processo de solidificação rápida conduzindo a formação da fase amorfa, o processo apresenta as seguintes características interessantes: (i) o vazamento da liga líquida dentro do molde metálico ocorre em alguns milissegundos, conseguindo obter taxas elevadas de resfriamento; (ii) a aplicação de altas pressões causa um bom contato entre a liga líquida e o molde, aumentando a condução de calor e o coeficiente de transferência de calor na interface líquido/molde levando ao formato final da peça; (iii) defeitos inerentes ao processo de fundição como buracos, bolhas de rechupe durante a solidificação são reduzidos; (iv) peças com

formato final complicadas são produzidas diretamente a partir do líquido, mesmo em ligas líquidas com alta viscosidade [Inoue, 1993a; Inoue, 1992a]. O último modelo apresentado, por Inoue, para o processo de vazamento sob alta pressão em molde metálico, pode ser visto na Figura 8 [Inoue, 1998a].

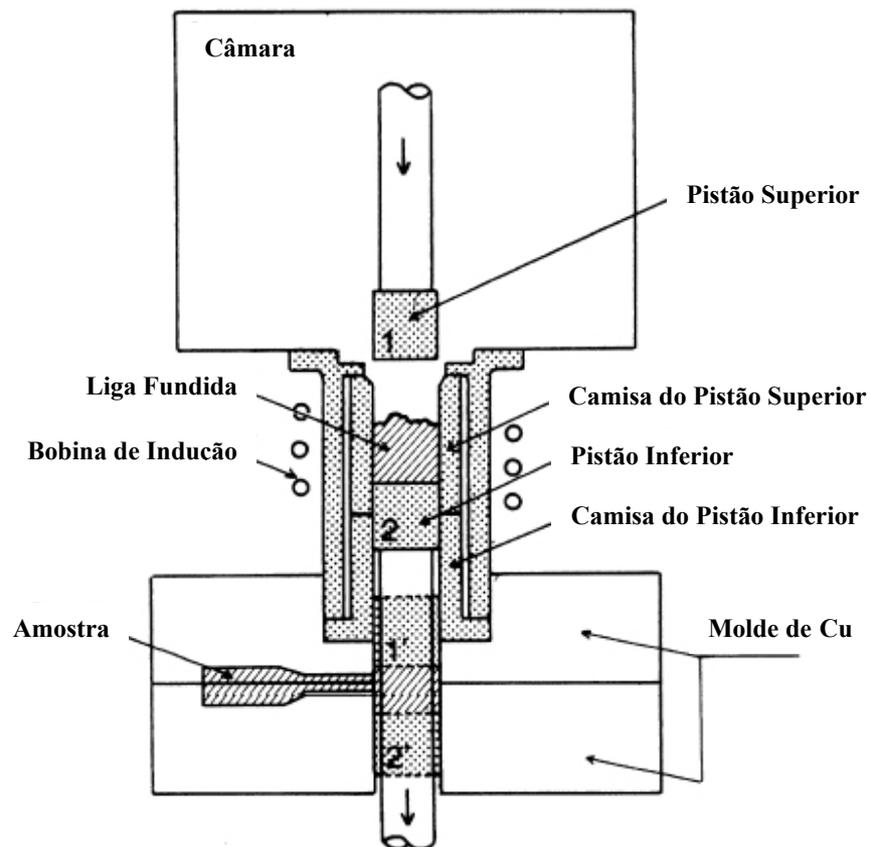


Figura 8 – Desenho esquemático do equipamento de vazamento sob alta pressão em molde metálico de Cu refrigerado [Inoue, 1998a].

O equipamento mostrado na Figura 8, consiste, basicamente, de um pistão, uma câmara para a fundição da liga e um molde metálico, no formato desejado da peça final, de Cu refrigerado com fluxo de água, mantendo a temperatura entre 293 e 298 K. A liga é fundida em atmosfera de argônio através do processo de RF. No conjunto é feito vácuo, imediatamente, antes da injeção da liga. Os parâmetros de controle do processo são a pressão de injeção, 75 MPa, a velocidade do pistão, 1-7 m/s, a distância percorrida pelo pistão, 100 mm, e o tempo de compressão da liga, 2 s [Inoue, 1998a].

A partir dos desenhos esquemáticos apresentados por Inoue et al. foi desenvolvida, no presente trabalho, uma injetora de ligas líquidas sob alta pressão em molde metálico de cobre refrigerado. O desenho esquemático da injetora será mostrado no capítulo seguinte.

### 2.2.8.2 – Processo splat cooling

O processo splat cooling foi utilizado durante o desenvolvimento do presente trabalho no intuito de caracterizar novas composições e, assim, desenvolver novas ligas. Além disso, foi utilizado para comparar espectros de raios-X entre composições obtidas no processo de solidificação a partir do líquido, das ligas injetadas e centrifugadas, em molde metálico de cobre. O equipamento splat cooling, utilizado no presente trabalho, consiste de dois pistões no qual uma gotinha da liga é resfriada entre eles com o movimento rápido dos pistões, conforme Figura 9. A chapinha obtida tem entre 15 e 30 mm de diâmetro com 20 a 80  $\mu\text{m}$  de espessura. Este equipamento é utilizado em pesquisa básica e a taxa de resfriamento,  $\approx 10^6$  K/s, é superior a do processo *melt-spinning*,  $\approx 10^5$  K/s.

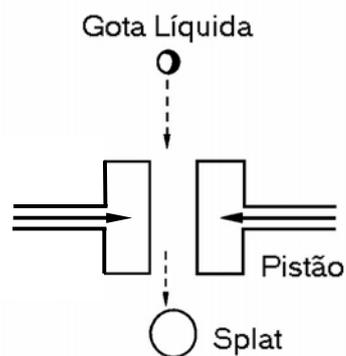


Figura 9 – Desenho esquemático do processo *Splat-cooler*.

### 2.2.8.3 – Processo de centrifugação

O processo de centrifugação consiste na fusão a arco de uma liga utilizando eletrodo de tungstênio em um cadinho de cobre não refrigerado, que apresenta na extremidade um molde

metálico de cobre, Figura 10. Imediatamente após a fusão da liga a centrífuga gira, com rotação inicial de 1200 rpm, e através da força centrípeta ocorre o preenchimento do molde, que no presente trabalho apresentou a forma de cunha.

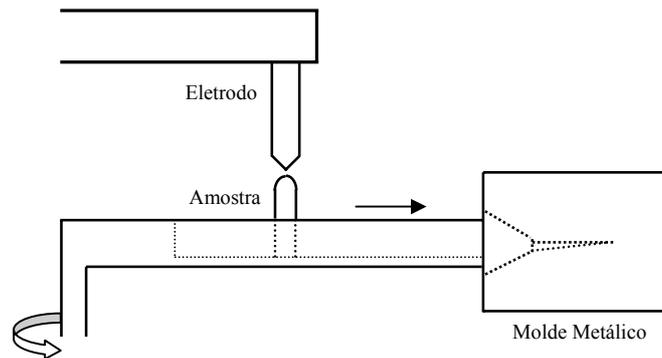


Figura 10 – Desenho esquemático do processo de Centrifugação.

### 2.3 - Materiais Nanocristalinos

Os materiais nanocristalinos (MNs) são materiais policristalinos e apresentam fase única ou multifases com tamanho de grão tipicamente entre 1 e 100 nm [Lu, 1996]. Devido às dimensões extremamente pequenas dos grãos, os MN são caracterizados por apresentarem grande volume de contornos de grão, ou interfaces, o que influencia significativamente as propriedades físicas, químicas e mecânicas destes materiais, em relação aos materiais policristalinos convencionais [Lu, 1996]. A Figura 11 mostra um desenho esquemático de um MN hipotético com modelo dimensional de esferas rígidas [Birringier, 1989].

Os MNs apresentam dois tipos de átomos: átomos do cristal, com configuração de rede ordenada, e átomos dos contornos de grãos, que apresentam diferentes configurações de rede. Assumindo que as esferas rígidas são idênticas quimicamente, o MN consiste de um componente cristalino, formado por todos os átomos ordenados cristalinamente, e um componente do contorno, formado por todos os átomos dos contornos de grãos.

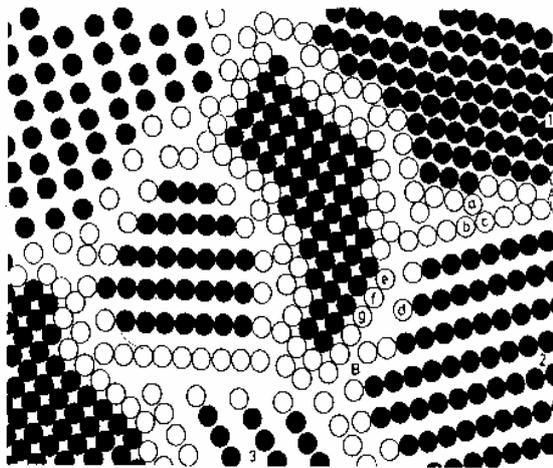


Figura 11 – Representação esquemática de um MN com átomos do cristal (preto) e átomos dos contornos (branco) [Birring, 1989].

A estrutura cristalográfica de todos os átomos do cristal é idêntica, ou seja, se o MN for ferro todos os átomos do cristal apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) [Birring, 1989]. Entretanto, a estrutura atômica dos contornos é diferente devido à dependência do arranjo atômico associado a outros parâmetros, como a orientação entre os cristais, grande variedade de espaçamento interatômico, etc. Na Figura 11 as orientações entre os cristais 1 e 2 são diferentes das orientações entre os cristais 2 e 3, o arranjo atômico no contorno A é diferente do arranjo do contorno B. Em outras palavras, o espaçamento interatômico entre os átomos que formam o contorno A, espaçamento entre átomos ab e bc, difere dos átomos que formam o contorno B, espaçamento entre átomos de, df e dg [Birring, 1989]. Se os cristalitos que formam o material nanocristalino são orientados ao acaso, o mesmo se aplica para todos os contornos. Os materiais nanocristalinos, com tamanho de cristalito de 5 nm, contém tipicamente  $10^{19}$  contornos por centímetro cúbico, a componente interfacial representa a soma de cerca de  $10^{19}$  arranjos atômicos, os quais são todos diferentes [Birring, 1989; Zhu, 1987].

Os MNs apresentam uma alta densidade de interfaces, logo uma substancial quantidade de átomos se localiza nestas interfaces [Lu, 1996]. Assumindo que os grãos têm a forma de esferas, a fração volumétrica das interfaces, ou contornos de grãos, pode ser estimada utilizando a Equação 20, sendo  $C_i$  a fração volumétrica das interfaces,  $\Delta$  a média da espessura da interface e  $d$

a média do diâmetro do grão [Mütschele, 1987]. Assim, a fração volumétrica das interfaces poderá ser de 50% para grãos de 5 nm, 30% para grãos de 10 nm e quase 3% para grãos de 100 nm [Lu, 1996].

$$C_i = 3 \Delta / d \quad (20)$$

A região dos contornos dos grãos localizada entre os cristalitos apresenta densidade reduzida, ou seja, volume livre maior em relação aos cristais que os cercam devido à estrutura atômica modificada localmente [Gleiter, 2000].

### 2.3.1 – Processos para obtenção de materiais nanocristalinos

Os MNs são produzidos através de diversos métodos como: (a) consolidação de partículas ultra-finas sintetizadas por redução química; (b) cristalização de uma fase amorfa, nanocristalização; (c) compactação de pós ultra-finos obtidos por reação/condensação da fase gasosa; (d) consolidação de partículas ultra-finas produzidas por evaporação; (e) condensação a partir de vapor obtido por evaporação catódica (*sputtering*); (f) consolidação de partículas por reação de estado sólido em moagem de reação; (g) consolidação de partículas ultra-finas produzidas por diferentes métodos de precipitação química (incluindo os métodos de sol-gel); (h) compactação de pós ultra-finos obtidos através de síntese por combustão [Rodríguez, 1998].

Os nanocompósitos metálicos podem ser obtidos através de processo de compactação e sinterização de pós ultra-finos ou amorfos preparados pelo processo de moagem de alta energia [Rodríguez, 1998]. Além dos processos supracitados, inclui-se o processo de solidificação rápida da liga [Lu, 1996]. O presente trabalho utilizou os processos de solidificação rápida e nanocristalização para a obtenção de ligas nanocristalinas e nanocompósitas.

A nanocristalização é o processo de cristalização de sólidos amorfos, que resulta em fases policristalinas de dimensões nanométricas, normalmente de 1 a 100 nm [Lu, 1996; Rodríguez, 1998]. A nanocristalização pode ser realizada através de tratamentos isotérmicos ou anisotérmicos, em vários sólidos amorfos de ligas metálicas e semicondutores.

Os princípios básicos para o método de cristalização a partir de um sólido amorfo é o controle da cinética de cristalização através da otimização das condições do tratamento térmico, por exemplo, temperatura do tratamento térmico e tempo, taxa de aquecimento, etc. A fase amorfa pode ser cristalizada completamente em um material policristalino de cristalitos ultrafinos. A força motriz para a cristalização é dada pela diferença da energia livre de Gibbs entre os estados amorfo e cristalino [Lu, 1996]. Geralmente, os amorfos sólidos podem ser cristalizados em fases policristalinas quando são submetidos a tratamentos térmicos, irradiações ou mecanismo de atritos ao se aplicar pressão. Destas técnicas a mais utilizada é o tratamento térmico de recozimento.

## **2.4 – Ligas Metálicas e Compostos Intermetálicos**

O presente trabalho utilizou diversos tipos de ligas para a obtenção de estruturas amorfas em volume, nanocristalinas e nanocompósitas. O critério na escolha das ligas foi baseado na viabilidade econômica, ou seja, ligas que podem ser utilizadas comercialmente em produtos. Atualmente, as ligas amorfas em volume formadas a partir de processos de fundição superam a 1000 sistemas, sendo mais de 50% das ligas descobertas nos últimos 5 anos, indicando que este campo de pesquisa está crescendo rapidamente [Inoue, 2004a].

A partir deste objetivo inicial foram feitos diversos experimentos para se obter a maior variedade de ligas possível utilizando, para isto, o processo de injeção em molde metálico, o processo de centrifugação e o processo de *splat-cooling*. Além destes processos, se tentou obter liga nanocristalina através do processo de nanocristalização.

### **2.4.1 – Ligas metálicas à base de Zr e suas aplicações**

A existência de uma grande região de líquido super-resfriado possibilitou a produção de ligas amorfas em volume à base de Zr, no sistema Zr-Al-Ni-Cu, através do processo de vazamento em molde metálico [Zhang, 1991]. A partir destes dados, as ligas do sistema Zr-Ti-

Cu-Ni receberam adição de Be ou Al e, deste modo, obtiveram-se as ligas com a melhor CFV e que apresentam taxa crítica de resfriamento da ordem de 1-15 K/s [Peker, 1993; Pekarskaya, 2003; Kündio, 2005]. Estas ligas, com baixa taxa crítica de resfriamento e excelente estabilidade térmica, possibilitaram o estudo dos mecanismos de cristalização em vários estágios do líquido super-resfriado [Pekarskaya, 2003; Kündio, 2005]. O entendimento do fenômeno de cristalização, destes amorfos viabilizou a síntese de novos materiais com propriedades mecânicas e magnéticas únicas através do controle microestrutural, por exemplo, controlando a fração volumétrica (volume fraction) e os tipos de fases que cristalizavam. Deste modo, muitos amorfos metálicos à base de Zr vêm sendo cristalizados formando nanocristais [Pekarskaya, 2003; Kündio, 2005].

A primeira liga metálica amorfa em volume comercial ficou conhecida como Vitreloy 1 (Vit1) apresentando a composição  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10,0}Be_{22,5}$ . Variantes desta liga foram produzidas, como a Vit2 de composição  $Zr_{46,75}Ti_{8,25}Cu_{7,5}Ni_{10,0}Be_{27,5}$ . Mais recentemente, a liga desenvolvida foi a Vit105 de composição  $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$ , que apresenta uma das melhores CFV [Telford, 2004].

A liga Vit 105 foi obtida através do processo de injeção em molde metálico no presente trabalho. A escolha desta liga, em especial, ocorreu devido a sua utilização em diversos produtos, bem como, a não utilização do Be em sua composição, que é considerado um elemento cancerígeno.

As ligas Vitreloy apresentam melhor resistência mecânica quando comparadas aos aços e as ligas de Ti com alta resistência ao desgaste e a corrosão. Estas ligas amorfas possuem elevada resistência à tração, com elevada razão resistência/peso. Isto ocorre devido à possibilidade de uma maior utilização de Al em sua composição e, assim, aumentar a resistência à deformação plástica. Além disso, apresentam uma menor taxa de absorção e grande taxa de liberação de energia, ou seja, têm um baixo amortecimento. O baixo amortecimento significa que sempre após uma grande carga e tensão de deformação o material retorna elasticamente ao seu formato original. Esta habilidade de restituição elástica possibilita o uso do material em aplicações como equipamentos esportivos [Telford, 2004].

A propriedade das ligas à base de Zr em temperaturas acima de  $T_g$ , na região do regime de líquido super-resfriado, de permanecerem estáveis contra a cristalização e viscosas, permite a conformação através do mesmo processo que os termoplásticos, assim, apresentam um baixo custo na produção. Este processo viabiliza a moldagem de peças intrincadas e com precisão de microescala que não necessitam de acabamento final, eliminando mais este custo secundário [Telford, 2004].

As principais áreas, atualmente, de utilização das ligas Vitreloy, também conhecidas como Liquidmetal, são: materiais esportivos, materiais de luxo, eletrônicos, médicos e armamento. Entre os produtos fabricados com estas ligas destacam-se: taco de golfe (Liquidmetal), armação da máquina fotográfica digital (Sony), armação de laptop (OQO, Inc.), taco de beisebol e a raquete de tênis (Rawlings Sporting Goods Company, Inc.), relógio (TAG Heuer), marcapasso e articulação de joelho (DePuy Orthopaedics, Inc.), lâminas de bisturi (Surgical Specialties, Inc), munição para perfurar blindagem de canhão em substituição às de urânio (Departamento de Defesa dos EUA), bombas de fragmentação de baixo peso e blindagens (Marinha dos EUA) [Telford, 2004].

#### **2.4.2 – Ligas metálicas à base de Fe e suas aplicações**

O interesse nas ligas amorfas magnéticas à base de ferro se deve ao grande potencial de aplicação na redução do consumo de energia elétrica em transformadores, quando os sistemas de transmissão contêm harmônicos elevados [Hasegawa, 2004]. As ligas amorfas e nanocristalinas à base de ferro são utilizadas, devido às suas propriedades magnéticas moles, em núcleos de transformadores de corrente, transformadores de distribuição 50/60, escudos magnéticos, mais especificamente, os transformadores de distribuição de 25 kVA são feitos com núcleo de metal amorfo gerando economia de energia.

O aumento mundial do consumo de energia elétrica causa sérios problemas ambientais. Entretanto, as ligas amorfas estão contribuindo para a diminuição da geração de gases nocivos. O combustível fóssil necessário para gerar eletricidade emite gases nocivos para o meio-ambiente,

como CO<sub>2</sub>. Assim, ao se comparar a energia necessária para funcionar um transformador de 2000 kVA, que utiliza uma liga à base de Fe-Si em relação ao que utiliza uma liga de metal base amorfo, durante 30 anos, temos que a liga à base de Fe-Si gera  $\approx 1000$  ton a mais de CO<sub>2</sub> [Hasegawa, 2004]. Isto gera um impacto ambiental muito maior quando se pensar nos milhares de transformadores que existem no mundo e mostra a importância destes materiais.

As ligas amorfas também podem ser utilizadas como etiquetas de segurança de produtos nas lojas por serem sensíveis à excitação em campos magnéticos fracos e emitir um sinal muito específico quando excitado e, assim, detectar uma tentativa de furto. As ligas amorfas à base de ferro apresentam boa resistência à corrosão quando a composição química da liga contém elementos adequados em devidas proporções, como Nb, Cr e Mo [Afonso, 2004].

Existem duas famílias de ligas, FINEMET contendo Fe-Cu-Nb-B-Si e NANOPERM contendo Fe-Zr-Cu-B-Si, que apresentam de 70 a 80% da fase nanocristalina dispersa numa fase amorfa que apresentam os melhores resultados. As ligas FINEMET apresentam uma indução de saturação de aproximadamente 1,2 T e suas propriedades a altas frequências são comparáveis às melhores ligas amorfas à base de Co. As ligas NANOPERM apresentam baixíssimas perdas à baixa frequência ( $< 100$  Hz) oferecendo potencial para aplicações em transformadores de distribuição de energia elétrica [Gleiter, 2000].

A liga Fe<sub>56</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Zr<sub>10</sub>B<sub>20</sub> foi obtida através do processo de injeção em molde metálico, na presente tese. A escolha desta liga se deve a grande região de líquido super-resfriado, alcançando espessura de 2 mm, e apresentar boas propriedades magnéticas moles [McHenry, 1999; Inoue, 1998b; Inoue, 1997b]. As ligas à base de Fe contendo Ni e Co melhoram as propriedades magnéticas.

A liga Fe<sub>56</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Zr<sub>10</sub>B<sub>20</sub> apresenta  $M_s = 0,96$ T,  $H_c = 2,41$  A/m, permeabilidade a 1 kHz de 17700 e  $T_c = 567$  K, para fitas [Inoue, 1997b]. Esta mesma liga na forma em volume apresenta  $M_s = 0,96$ T,  $H_c = 2,0$  A/m, permeabilidade a 1 kHz de 19100 e  $T_c = 594$  K [Inoue, 1998b].

### 2.4.3 – Ligas metálicas à base de Cu e suas aplicações

As ligas à base de Cu apresentam excelentes propriedades mecânicas, com resistência à fratura acima de 2000 MPa [Louzguine, 2003, Inoue, 2002a]. O custo das ligas à base de Cu é muito mais baixo, quando comparado a outros sistemas de LMAV, como à base de Zr ou à base de Pd [Wang, 2003]. Além disso, o sistema de ligas à base de Cu possibilita a obtenção de ligas binárias em volume através do método de fundição em molde metálico, no caso, o sistema Cu-Zr obtendo espessuras de até 2 mm, com elevada estabilidade térmica e temperatura de início de cristalização,  $T_x$  de aproximadamente 750 K [Xu, 2004; Wang, 2003]. Do ponto de vista de engenharia, as ligas metálicas binárias amorfas em volume podem ser um importante guia para a pesquisa de excelentes CFV's e, assim, melhorar o desempenho em novas ligas.

As ligas ternárias e quaternárias à base de Cu apresentam os maiores valores de resistência mecânica e dois fatores interessantes são: (i) baixa taxa crítica de resfriamento destas ligas, por exemplo, no caso da liga  $(Cu_{50}Zr_{50})_{96}Al_4$  de 40 K/s enquanto a liga binária  $Cu_{50}Zr_{50}$  apresenta taxa de 250 K/s; (ii) maior valor da espessura crítica, aproximadamente 5 mm, enquanto nas ligas binárias a espessura crítica é de 3 mm, no máximo [Yu, 2005; Inoue, 2002a]. A liga  $Cu_{55}Zr_{30}Ti_{10}Ni_5$  foi obtida através do processo de injeção em molde metálico, na presente tese, destacando-se como a que apresenta um dos maiores valores de resistência à compressão - 2100 MPa [Louzguine, 2003].

As ligas amorfas em volume à base de Cu apresentam resistência à tração duas vezes superior aos maiores valores apresentados para ligas à base de Cu cristalinas convencionais [Inoue, 2002b]. Devido às propriedades elevadas de resistência mecânica e baixo custo das ligas amorfas em volume à base de Cu, estas ligas podem ser utilizadas como materiais estruturais. Recentemente, tem havido considerável interesse científico e industrial na utilização de compósitos à base de Cu, onde se tem uma matriz amorfa e uma fase dendrítica dispersa, por exemplo, o sistema Cu-Hf-Ti-Ag-Ta apresenta valores de resistência à compressão de 2770 MPa [Bian, 2005].

#### **2.4.4 – Ligas metálicas à base de Gd e suas aplicações**

A descoberta do efeito magnetocalórico gigante EMG no composto ternário GdGeSi possibilitou a viabilidade da construção de regeneradores magnéticos ativos com muito maior eficiência para serem utilizados na refrigeração magnética [Pecharsky, 1997a]. O desenvolvimento dos materiais amorfos e nanocristalinos possibilitaram a tentativa de utilização em novas áreas de atuação, entre elas, destaca-se a possibilidade de produção de ligas magnetocalóricas a serem utilizadas na construção de refrigeradores magnéticos.

As ligas magnetocalóricas do sistema Gd-Ge-Si destacam-se por apresentarem temperatura magnética crítica próxima à temperatura ambiente e transição de primeira ordem. Foram feitas algumas tentativas, na presente tese, para a obtenção da liga do sistema Gd-Ge-Si no estado amorfo ou nanocristalino, mas sem sucesso. A partir destas tentativas partiu-se para a obtenção de uma liga que apresentasse valores aproximados de porcentagem atômica do elemento Gd, encontradas no sistema Gd-Ge-Si, por este elemento ser o responsável pelo efeito magnetocalórico neste sistema.

O elemento Gd apresenta  $T_c$  próxima à temperatura ambiente, 293 K [Chen, 1986]. Pecharsky et al. Descreveu que a adição de uma pequena quantidade de Ga na liga GdGeSi provoca o aumento da  $T_c$  [Pecharsky, 1997b]. O aumento da  $T_c$  é desejável, pois se têm uma transição mais próxima ao valor da temperatura de trabalho do refrigerador magnético. O presente trabalho obteve uma liga amorfa em volume à base de Gd seguindo as regras empíricas do eutético profundo e princípio da confusão, basicamente. Além disso, os materiais utilizados deveriam obedecer aos critérios de não serem tóxicos e que não viessem a degenerar as propriedades magnetocalóricas da liga.

#### **2.4.5 – Composto Mn<sub>50</sub>As<sub>50</sub> e suas aplicações**

O efeito magnetocalórico (EM) é à base da refrigeração magnética e estudos vêm sendo realizados para desenvolver materiais que alcancem valores superiores aos encontrados nas ligas magnetocalóricas convencionais, por exemplo, os sistemas GdGeSi, MnAs, FeMnAsP. A

aplicação destas novas ligas nos equipamentos de refrigeração aumentará a sua eficiência e possibilitará sua utilização, por exemplo, em geladeira e ar-condicionado.

O grupo de pesquisa liderado pelo Dr. Sergio Gama vem desenvolvendo pesquisa neste campo e obteve um resultado surpreendente nos valores do efeito magnetocalórico da liga  $Mn_{50}As_{50}$ , batizado por ele como Efeito Magnetocalórico Colossal (EMC), que alcança valores 7 vezes superior ao efeito magnetocalórico gigante (EMG) da liga  $GdGeSi$  [Gama, 2004].

A tentativa de se obter a liga  $Mn_{50}As_{50}$  na forma amorfa, na presente tese, foi feita através do processo de injeção em molde metálico. O objetivo foi verificar o comportamento do EMC, desta liga, na ausência de uma estrutura cristalina.

#### **2.4.6 – Liga metálica à base de Nd e suas aplicações**

Os materiais amorfos magnéticos baseados em terras raras e metais de transição têm sido muito estudados, devido ao grande potencial de aplicação como gravador magnético de mídia, dispositivo magneto-óptico, ímãs permanentes e materiais magneto-strictivos [Si, 2001].

A primeira liga amorfa em volume à base de Nd foi obtida no sistema Nd-Fe-Al e apresentou ferromagnetismo em temperatura acima da ambiente [Inoue, 1996]. As ligas amorfas de sistemas multicomponentes, tipo (Nd, Pr)-Fe-(Al, Si), têm atraído grande atenção devido às propriedades magnéticas duras. Nestas ligas amorfas, ocorre um interessante fenômeno, de exibir propriedades magnéticas duras na forma de volume enquanto na forma de chapas exibem propriedades magnéticas moles [Chirac, 1999]. A propriedade magnética característica das ligas amorfas em volume à base de Nd é a elevada coercividade, enquanto nas fitas obtidas através do processo melt-spinning, na mesma composição, a coercividade é baixa, mas ambas apresentam comportamento similar de cristalização [Xia, 2003a].

A liga  $Nd_{60}Al_{10}Fe_{20}Co_{10}$  foi escolhida, no presente trabalho, por apresentar, além das propriedades magnéticas duras, coercividade entre 320 a 360 kA/m [Xia, 2003b], também

apresenta elevado módulo de Young, 54,1 GPa, deformação à compressão de 3,4% e módulo de cisalhamento de 20,7 GPa [Zhang, 2003]. As ligas amorfas em volume à base de Nd-Fe têm como características não apresentarem a temperatura de transição vítrea antes da cristalização [Inoue, 1996; Xia, 2003(a)]. A liga amorfa do sistema Nd-Fe-Al também vem sendo estudada, como um potencial candidato para aplicação em refrigeração magnética, apresentando valores de  $T_c = 110$  K,  $\Delta S_M = 2,98$  J/(kg.K) a 2 T e 5,65 J/(kg.K) a 5 T [Si, 2001].

#### **2.4.7 – Ligas amorfas à base de Al e suas aplicações**

As ligas de alumínio são utilizadas numa grande variedade de aplicações, mas os primeiros estudos de solidificação rápida das ligas de alumínio tinham como objetivo melhorar as propriedades das ligas usadas nos veículos aeroespaciais. O critério para a seleção dos materiais continua sendo o desempenho, que está relacionado à carga útil, ou seja, carga que pode ser transportada pela aeronave, aumentar a velocidade, aumentar a distância percorrida com a redução no consumo de combustível e diminuir os custos do ciclo de vida total [Lavernia, 1992].

As primeiras ligas amorfas contendo alumínio foram obtidas a partir das ligas Al-Ge e Al-Cu em 1972, mas somente quando Suzuki et al., em 1983, conseguiram obter a fase amorfa do sistema Al-Fe-Si [Suzuki, 1983], com taxas de resfriamento menores, entre  $10^4$  e  $10^5$  K/s é que as ligas à base de Al voltaram a ser pesquisadas mais intensamente [Lavernia, 1992]. O desinteresse nas ligas à base de Al ocorreu devido à fragilidade apresentada no estado amorfo, que impossibilitava qualquer aplicação estrutural, sendo que acreditava-se ser isso propriedade inerente das ligas amorfas ricas em Al [Inoue, 1998a]. A partir da descoberta por Inoue et al., em 1982, de ligas amorfas à base de Al com ductilidade em flexão foi que ocorreram novas tentativas de produção destas ligas [Inoue, 1998a].

As ligas amorfas e nanocristalinas à base de Al são de grande interesse tecnológico devido às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão aliadas à baixa densidade [Inoue, 1998a], conseqüentemente, obtendo altos níveis de relação resistência/peso, podendo chegar a resistências específicas de 3 a 4 vezes superiores às ligas policristalinas convencionais [Mesquita,

2002]. As ligas à base de Al convencionais alcançam valores de limite de resistência  $\sigma_r \approx 600$  MPa, enquanto as ligas amorfas à base de Al, do sistema Al-Ni-Ce-Fe, apresentam valores de  $\sigma_r \approx 1100$  MPa e as nanocompósitas (amorfo e nanocristais)  $\sigma_r \approx 1560$  MPa [Kiminami, 2004].

A liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$  foi escolhida, no presente trabalho, por apresentar uma grande dificuldade em ser obtida na forma amorfa e apresentar elevada resistência mecânica,  $\sigma_f = 810$  MPa,  $E = 54,6$  GPa,  $H_v = 300$  [Inoue, 1998a].

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

#### 3.1 – Considerações Iniciais

O procedimento experimental desenvolvido no presente trabalho consistiu primeiramente, na produção das ligas à base de Al, Zr, Cu, Fe, Nd e Gd. As ligas foram fundidas em forno a arco, a partir de elementos puros, e posteriormente submetidas às técnicas de injeção em molde metálico refrigerado, centrifugação em molde metálico e splat cooling. A obtenção das ligas amorfas utilizou três equipamentos a fim, principalmente, de verificar a possibilidade de obtenção da liga na forma de fitas ou em volume.

As ligas com temperatura de fusão inferior a 1200°C foram injetadas enquanto que as ligas com temperatura de fusão superior a 1200°C foram centrifugadas. Ambos os equipamentos foram desenvolvidos na UNICAMP, a injetora no GPCM-IFGW e a centrífuga no grupo LMFS-FEM, para a obtenção de ligas amorfas em volume. O terceiro equipamento utilizado foi o splat-cooler do Grupo de Diagrama de Fases da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, que produziu discos com espessuras de  $\approx 30 \mu\text{m}$ .

O processo de fusão das ligas utilizou uma menor quantidade de lavagens do forno, com argônio ultra-puro, visto que a diferença seria muito pequena entre duas lavagens e cinco lavagens e o custo aumentaria o valor final da produção das ligas. As ligas utilizadas, neste trabalho, foram escolhidas devido ao potencial de aplicação industrial. O procedimento utilizado foi sempre o mais simplificado para que possibilite uma produção em escala industrial. Deste

modo, o produto final deveria apresentar o menor custo, caso venha a ser produzido industrialmente.

As ligas foram caracterizadas por difração de raios-x, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura (DSC), e as medidas magnéticas através do sistema de medidas das propriedades físicas (PPMS) e o magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

### 3.2 – Materiais

As características dos materiais utilizados na preparação das ligas estão, brevemente, descritas na Tabela 2, pureza e morfologia, e na Tabela 3, tratamentos de limpeza superficial.

Tabela 2 – Pureza nominal e morfologia dos elementos utilizados.

<b>Elemento</b>	<b>Pureza Nominal (%)</b>	<b>Morfologia</b>
Al	99,0	Tarugo, gotas
As	99,9999	Pedaços
B	99,7	Pedaços
C	99,99	Tarugo
Ce	99,9	Lingote
Co	99,8	Lingote
Cu	99,9	Chapa
Fe	99,98	Aparas
Ga	99,99	Pedaços
Gd	99,9	Lingote
Ge	99,99	Pedaços
Mn	99,99	Pedaços
Mo	99,95	Pó
Nd	99,9	Lingote
Ni	99,9	Chapas
Si	99,9999	Pedaços
Sn	99,9	Esferas
Ti	99,9	Esponja
V	99,7	Aparas
Y	99,9	Lingote
Zr	99,6	Esponja

A grande quantidade de elementos utilizados neste trabalho impossibilitou a utilização de uma forma única para os elementos foram utilizadas formas variadas como: pó, pedaços, tarugo, chapas, tarugos, esferas, etc. Os materiais foram manuseados com o devido cuidado, a fim de preservar suas purezas. O processo de limpeza dos materiais, antes da pesagem, foi feito com um equipamento de ultra-som utilizando acetona ou éter de petróleo seguido de secagem com ar quente. Alguns metais necessitaram da utilização de processos de decapagem química ou de lixamento, para eliminar ao máximo os óxidos superficiais, antes da limpeza por ultra-som. A Tabela 3 apresenta os metais que necessitaram decapagem química ou de lixamento.

Tabela 3 – Processos utilizados na limpeza superficial dos elementos

<b>Elemento</b>	<b>Processo de Decapagem Química</b>	<b>Processo de Lixamento</b>
Al	100 ml H <sub>2</sub> O + 5,5 ml Ac. Sulfúrico	Não
Ce	Não	Sim
Cu	90 ml H <sub>2</sub> O + 10 ml Ac. Nítrico	Não
Mn	98 ml Etanol + 2 ml Ac. Acético	Não
Mg	100 ml H <sub>2</sub> O + 10 ml Ac. Acético	Não
Ni	50 ml Ac. Acético Glacial + 10 ml H <sub>2</sub> O + 50 ml Ac. Nítrico	Não
Nd	Não	Sim
V	90 ml H <sub>2</sub> O + 10 ml Ac. Nítrico	Não

### 3.3 – Métodos

#### 3.3.1 – Preparação das amostras

As amostras foram produzidas utilizando um forno a arco em atmosfera de argônio do fabricante Air Liquide com pureza de 99,999%. O controle da qualidade das amostras obtidas é de grande importância devido à variação da composição influenciar na capacidade de amorfização das ligas. A pesagem dos elementos puros para a fusão foi feita utilizando a balança digital com precisão de 1 mg modelo A 200 do fabricante Marte Balanças e Aparelhos de Precisão Ltda, Figura 12, e uma balança digital com precisão de 0,1 mg modelo LAC 214 do

fabricante Quimis Aparelhos Científicos Ltda, Figura 13. As balanças foram utilizadas na pesagem posterior à fusão para conferir a massa e verificar possíveis perdas.



Figura 12 - Balança digital Modelo A 200 com precisão de 1 mg.



Figura 13 - Balança digital Modelo LAC 214 com precisão de 0,1 mg.

Após a limpeza e pesagem dos elementos puros, na composição desejada da liga, esses materiais foram acondicionados no cadinho de cobre refrigerado do forno a arco para fusão. Os materiais com menor ponto de fusão e que evaporam mais facilmente foram colocados por baixo dos outros elementos da liga, para evitar que durante a fusão ocorressem perdas por evaporação.

O forno a arco utilizado para a fusão das ligas foi desenvolvido no laboratório GPCM, Figura 14. Consiste de uma bomba mecânica de vácuo modelo RV8 fabricada pela BOC EDWARDS, câmara de fusão, em formato cilíndrico, de aço inoxidável, com rolamentos fixos a base para permitir o movimento de rotação da câmara durante a fusão e duas janelas para facilitar a visualização e colocação do material. O eletrodo é de tungstênio, não consumível, com movimentação transversal e longitudinal para facilitar o processo de fusão e homogeneização da liga, o cadinho é de cobre refrigerado a água. A fonte varia de 50 a 500 A modelo DALEX-WERKE do fabricante Niepenberg & Co. Antes de cada fusão a câmara do forno foi limpa e o cadinho de cobre foi lixado para a retirada de possíveis resíduos.



Figura 14 - Câmara do forno de fusão a arco construído no GPCM.

As composições das ligas preparadas no presente trabalho são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição das ligas produzidas em porcentagem atômica

Composição da Liga (% at)								Perda (%p)
Al <sub>84</sub>	Ni <sub>10</sub>	Ce <sub>6</sub>						0,1
Al <sub>80</sub>	Ni <sub>10</sub>	Ga <sub>10</sub>						0,1
Cu <sub>55</sub>	Zr <sub>30</sub>	Ti <sub>10</sub>	Ni <sub>5</sub>					0,2
Fe <sub>43,6355</sub>	Cr <sub>4,925</sub>	Co <sub>4,925</sub>	Mo <sub>12,608</sub>	Mn <sub>11,032</sub>	C <sub>15,563</sub>	B <sub>5,8115</sub>	Y <sub>1,5</sub>	4,1
Fe <sub>43,6355</sub>	Cr <sub>4,925</sub>	Co <sub>4,925</sub>	Ni <sub>11,108</sub>	Mn <sub>11,032</sub>	C <sub>15,563</sub>	B <sub>5,8115</sub>	Y <sub>3,0</sub>	1,5
Fe <sub>56</sub>	Co <sub>7</sub>	Ni <sub>7</sub>	Zr <sub>10</sub>	B <sub>20</sub>				2,0
Gd <sub>61,33</sub>	Ge <sub>24,46</sub>	Si <sub>14,21</sub>						0,4
Gd <sub>55</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	B <sub>5</sub>					1,5
Gd <sub>58</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	Ga <sub>2</sub>					1,2
Gd <sub>55</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	Ga <sub>5</sub>					1,2
Gd <sub>50</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	Ga <sub>10</sub>					0
Gd <sub>50</sub>	Ge <sub>15</sub>	Si <sub>30</sub>	Ga <sub>5</sub>					0,6
Gd <sub>50</sub>	Ge <sub>15</sub>	Si <sub>20</sub>	Ga <sub>15</sub>					0,9
Gd <sub>55</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	Ga <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>				1,1
Gd <sub>50</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>10</sub>	Ga <sub>8</sub>	Ni <sub>10</sub>	B <sub>2</sub>			1,5
Gd <sub>55</sub>	Ge <sub>10</sub>	Si <sub>10</sub>	Ga <sub>10</sub>	Mn <sub>10</sub>	B <sub>5</sub>			3,0
Gd <sub>50</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	Sn <sub>10</sub>					0,4
Gd <sub>45</sub>	Ge <sub>10</sub>	Si <sub>20</sub>	Sn <sub>15</sub>	Ga <sub>10</sub>				1,5
Gd <sub>38</sub>	Ge <sub>10</sub>	Si <sub>20</sub>	Sn <sub>10</sub>	Ga <sub>10</sub>	Y <sub>12</sub>			0
Gd <sub>50</sub>	Al <sub>25</sub>	Mn <sub>25</sub>						0,3
Gd <sub>50</sub>	Al <sub>20</sub>	Mn <sub>20</sub>	B <sub>10</sub>					0,5
Gd <sub>50</sub>	Al <sub>23</sub>	Mn <sub>23</sub>	B <sub>2</sub>	Ga <sub>2</sub>				0,5
Gd <sub>42</sub>	Al <sub>43</sub>	Mn <sub>10</sub>	B <sub>5</sub>					1,4
Gd <sub>55</sub>	Al <sub>30</sub>	Ga <sub>10</sub>	Sn <sub>5</sub>					--
Gd <sub>55</sub>	Ga <sub>23</sub>	Si <sub>22</sub>						1,3
Gd <sub>55</sub>	Ga <sub>22</sub>	Si <sub>21</sub>	B <sub>2</sub>					0,5
Gd <sub>55</sub>	Ga <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	B <sub>5</sub>					0,4
Gd <sub>50</sub>	Ga <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	B <sub>10</sub>					0,7
Gd <sub>55</sub>	Ga <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	B <sub>2</sub>	Ge <sub>3</sub>				0,6
Nd <sub>60</sub>	Fe <sub>20</sub>	Al <sub>10</sub>	Co <sub>10</sub>					--
Zr <sub>52,5</sub>	Ti <sub>5</sub>	Al <sub>10</sub>	Cu <sub>17,9</sub>	Ni <sub>14,6</sub>				0

O processo de fusão dos materiais inicia-se, primeiramente, com uma bomba mecânica fazendo vácuo dentro da câmara de fusão até a pressão de  $10^{-2}$  mbar por um período de aproximadamente 25 minutos e posterior enchimento da câmara com argônio ultra-puro até a pressão de 30 mbar. Este procedimento é conhecido como lavagem com argônio. Após lavar com

argônio duas vezes a câmara foi novamente preenchida com argônio até a pressão atmosférica para que ocorresse o processo de fusão dos elementos da liga, em ambiente inerte.

Na fusão dos elementos foi utilizada uma corrente que variou entre 50 e 190 A. O lingote obtido foi movimentado de um lado para o outro do cadinho, virado e refundido várias vezes para garantir a homogeneidade química da liga. A perda de massa na maioria das ligas foi desprezível, ou seja, inferior a 1,0% em peso. Uma variação maior na porcentagem em peso perdida foi observada nas ligas à base de Gd, sendo esta perda relacionada à necessidade da utilização de temperatura elevada para a fusão da liga, deste modo, utilizando-se uma amperagem relativamente alta no processo de fusão o que provocou, em alguns casos, a aspersão de gotículas.

As ligas à base de Gd apresentam viscosidade elevada e o processo de homogeneização da liga, com a movimentação do material fundido dentro do cadinho, é muito difícil. Durante este procedimento de movimentação ocorria a saída de pequenas gotículas. A perda através destas gotículas é que provocou uma variação de massa maior destas ligas. A liga MnAs foi gentilmente cedida pela doutoranda Ariana de Campos orientada do prof. Dr. Sergio Gama e apresenta perda de 10 % p.

### **3.3.2 – Produção de ligas amorfas em volume por injeção**

Na tentativa de se alcançar o objetivo proposto, a obtenção das ligas amorfas em volume, foi necessário desenvolver, primeiramente, uma injetora de ligas líquidas amorfizáveis com baixo ponto de fusão, por exemplo, ligas à base de Al, Zr, Cu, Nd, Fe. A partir dos desenhos apresentados por Inoue [Inoue, 1993a; Inoue, 1998] foi projetada uma injetora. Mas, no primeiro momento, o cadinho era de grafite de baixa densidade. Foram feitos testes com ligas de Al-Si para verificar o funcionamento da injetora e após algumas modificações no projeto inicial foi possível injetar as ligas. O cadinho de grafite de baixa densidade foi, então, substituído por grafite de alta densidade e, deste modo, conseguiu-se obter ligas amorfas em volume à base de Zr, com alguma reação com o cadinho. Mas, ao se tentar obter a liga  $Al_{84}Ni_{10}Ce_6$  amorfa em volume ocorria uma reação catastrófica na região do cadinho que impossibilitava a injeção da liga, mesmo a curtíssimos tempos, Figura 15.



Figura 15 – Resultado nas reações entre a liga e o grafite

Na Figura 15, os números 1, 2 e 3 são os cadinhos em que a reação com a liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$  impossibilitou a movimentação do pistão, travando-o. Na parte inferior da Figura 15, os números 4, 5 e 6, pode-se ver os cadinhos que foram utilizados para obtenção de ligas amorfas em volume à base de Zr, onde ocorreu uma pequena reação.

A reação entre o cadinho e a liga fez com que fosse necessário um estudo detalhado dos diagramas de fases existentes. Neste estudo descobriu-se uma região eutética no diagrama Ce-C a baixas concentrações com temperaturas da ordem de  $700^\circ\text{C}$  [Moffatt, 1978]. O que foi notado no presente trabalho é que a reação entre o cério e o carbono é extremamente rápida. A partir deste dado, tentou-se recobrir o cadinho com BN para evitar que a reação ocorresse e a liga fosse injetada. A tentativa novamente foi frustrada.

Novas pesquisas foram feitas desta vez, para se achar um material que apresentasse as seguintes características: (i) material inerte às terras raras; (ii) resistente a altas temperaturas; (iii) condutor; (iv) que apresentasse uma resistência mecânica suficiente para suportar a parte superior da injetora e o processo de injeção e, (v) que pudesse sofrer processo de usinagem e acabamento final, para deixá-lo no formato desejado. Dentre as possibilidades que foram vislumbradas o material que poderia atender a todos esses requisitos era o carbono vítreo monolítico (CVM).

Surgiu então um outro problema, que não estava dentro dos requisitos citados acima, mas que também é muito importante: o custo do material.

O CVM é um material extremamente caro e não estava sendo produzido no Brasil para aplicação industrial, somente na produção de válvulas cardíacas. A partir desse momento, até a produção do primeiro tubo de CVM no formato ideal para utilizar na injetora, passaram-se 10 meses. No decorrer deste período, a partir de sugestão do Dr. Gama, o processo de carbonização utilizado foi mudado, de atmosfera de nitrogênio para vácuo, possibilitando o depósito de uma patente [Gama, 2003]. Deste modo, pode-se finalmente injetar a liga  $Al_{84}Ni_{10}Ce_6$ . O tempo de carbonização para a obtenção do CVM era muito longo, no primeiro tubo foi de aproximadamente 12 dias, e as tentativas de novas composições de ligas e os acertos no processo de injeção estavam inviabilizando a utilização da injetora. Otimizou-se o tempo de carbonização, até alcançar um período de 75 horas na produção do tubo de CVM. Assim, a injetora pode ser utilizada com uma maior intensidade. A Figura 16 mostra o desenho esquemático da injetora projetada e construída no laboratório GPCM-IFGW [Peçanha, 2003].

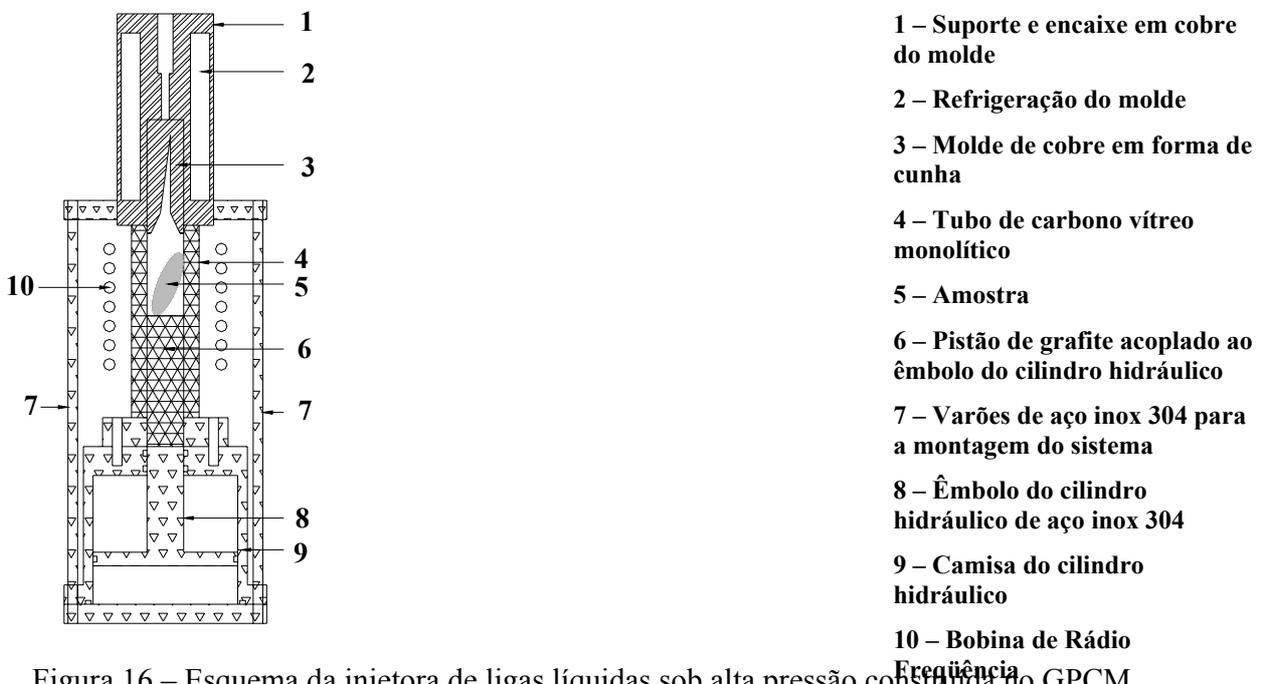


Figura 16 – Esquema da injetora de ligas líquidas sob alta pressão construída no GPCM.

O projeto apresenta características originais o que vai possibilitar a tentativa de patentear, por isso não é mostrado o projeto da injetora em detalhes, bem como não será detalhado os parâmetros de controle do processo utilizado na fusão da ligas, como o tempo, número de espiras, distância das espiras, voltagem, etc.

O processo de injeção inicia-se, primeiramente, com uma bomba mecânica, modelo RV8 fabricada pela BOC EDWARDS, fazendo vácuo na câmara do forno de rádio frequência, fabricado por Arthur D. Little Inc, com fonte de 25 kW e 250 kHz, modelo Ther-Monic Induction Heating fabricado por The Taylor-Winfield Corporation, sendo então feita a lavagem da câmara com argônio apresentando pureza de 99,999%, do fabricante Air Liquide, até a pressão de  $10^{-2}$  mbar por um período de aproximadamente 20 minutos e posterior enchimento da câmara com argônio ultra-puro até a pressão de 30 mbar, Figura 17. Após duas lavagens, ao se atingir novamente a pressão de  $10^{-2}$  mbar a bomba turbomolecular de 6 polegadas, fabricada pela BOC EDWARDS, é acionada até atingir a pressão de  $4.10^{-4}$  mbar, sendo então ligado o sistema de rádio frequência para a fusão da liga.



Figura 17 - Forno de radio frequência fabricado por Arthur D. Little Inc.

O processo de injeção consiste na fusão das ligas através da indução eletromagnética realizada pela bobina. Uma corrente alternada flui através da bobina de trabalho estabelecendo um campo magnético altamente concentrado o qual induz uma corrente elétrica na peça a ser aquecida, que está envolvida pela bobina. A resistência da peça ao fluxo da corrente induzida causa o aquecimento da amostra por efeito Joule.

O sistema da injetora, Figura 16, é montado no interior da câmara do forno de rádio frequência para que seja utilizada a bobina do forno. Os parâmetros de controle utilizados no processo de injeção foram, basicamente, a temperatura de fusão das ligas e a pressão de injeção. O controle da temperatura do processo de injeção é feito através do pirômetro ótico, modelo QuickSet do fabricante Leeds & Northrup Company, Figura 18. A injetora possui um sistema de refrigeração por água para manter a temperatura na faixa máxima dos 20°C, evitando que os O-rings sejam danificados, e ocorra o resfriamento da liga. Ao atingir a temperatura desejada de fusão da liga a válvula de pressão, do cilindro de nitrogênio, é aberta com a pressão escolhida e ocorre a movimentação do pistão da injetora. O presente equipamento não foi capaz de alcançar a temperatura de fusão das ligas à base de Gd que são da ordem de 1700°C, mas possibilitou o estudo das demais ligas amorfizáveis.



Figura 18 – Pirômetro ótico modelo QuickSet fabricante Leeds & Northrup Company

### 3.3.3 – Produção de ligas amorfas em volume por centrifugação

A temperatura de fusão das ligas intermetálicas magnetocalóricas à base de Gd está acima da temperatura de trabalho da injetora. Portanto, estava inviabilizada a tentativa de amorfização destas ligas utilizando-a. Este problema somente foi resolvido com a utilização de uma centrífuga para fusão de ligas com alto ponto de fusão, Figura 19. A utilização do equipamento viabilizou a tentativa de obtenção de novas composições de ligas amorfizáveis em volume, tanto à base de Al como à base de Gd.



Figura 19 – Centrífuga para fusão de ligas desenvolvida no LMFS-FEM

A centrífuga é composta de uma bomba mecânica, modelo E2M18 do fabricante EDWARDS BOC, e fonte de 0 a 300 A, modelo DC 300R do fabricante Auto Weld, Figura 19. O processo de centrifugação inicia-se, primeiramente, com uma bomba mecânica fazendo vácuo na câmara de fusão até a pressão de  $10^{-2}$  mbar, por um período de aproximadamente 25 minutos. Então a câmara de fusão é lavada com argônio apresentando pureza de 99,999%, do fabricante Air Liquide, até a pressão de 30 mbar. Após lavar com argônio é feito novamente vácuo na câmara até a pressão de  $10^{-2}$  mbar, por um período de aproximadamente 25 minutos, sendo preenchida com argônio até a pressão atmosférica, para que o processo de fusão da liga ocorra em ambiente inerte. Na fusão da liga foi utilizada uma corrente que variou de 50 a 180 A. A centrífuga trabalha com rotação inicial de 1200 rpm e através da aceleração centrípeta ocorre o preenchimento do molde que, no presente trabalho, apresentou a forma de cunha, Figura 20.



Figura 20 – Molde em forma de cunha de cobre utilizado na centrífuga.

### 3.3.4 – Produção de ligas amorfas utilizando o *splat-cooler*

O equipamento *splat-cooler*, Figura 21, modelo MSS do fabricante Edmund Bühler, pertencente ao Laboratório do Grupo de Diagrama de Fases do DEMAR/FAENQUIL. Este equipamento foi utilizado para a produção de discos muito finos,  $\approx 30$  micra, com elevada taxa de resfriamento. O objetivo foi confirmar a capacidade de amorfização das novas ligas

desenvolvidas, no presente trabalho, à base de Al e Gd e poder comparar os espectros de raios X das ligas em discos com os espectros de raios X das ligas amorfas em volume.

O equipamento *splat-cooler* consiste de uma fonte de rádio frequência, de 8,5 A modelo Himmel KTS-01, fabricado por Himmelwerk, com bomba mecânica para o vácuo primário, modelo DS 302 do fabricante Varian, e bomba turbomolecular, modelo HS-2 do fabricante Varian, para obtenção de alto vácuo. O argônio utilizado no equipamento para fazer as lavagens da câmara de levitação e fusão das amostras apresenta pureza de 99,999%, do fabricante Air Liquide. O equipamento possui um sistema de detecção a laser que controla a movimentação dos pistões a partir da queda da amostra fundida, que estava sendo levitada, provocando a movimentação de encontro dos pistões e conseqüente produção de discos, através do processo de super-resfriamento.



Figura 21 – *Splat-Cooler* modelo MSS fabricante Edmund Bühler

O processo de produção dos discos consiste primeiramente na fusão de amostras em formato esférico, com aproximadamente 100 mg, preparadas a partir das ligas citadas na Tabela 4, utilizando o forno a arco, Figura 14, e de acordo com o procedimento descrito na síntese original da liga, item 3.3.1. As amostras no formato de esferas foram colocadas na parte central das bobinas e após duas lavagens da câmara de fusão com argônio com pureza de 99,999%, do

fabricante Air Liquide, até a pressão de  $10^{-2}$  bar, em seguida sendo feito o alto vácuo até a pressão de  $3.10^{-4}$  bar utilizando a bomba turbomolecular. A partir deste momento a câmara de fusão foi novamente preenchida com argônio, até a pressão de 400 mbar, e a fonte de rádio frequência ligada para que ocorresse o processo de levitação e fusão da amostra.

O processo de levitação ocorre devido aos campos magnéticos gerados e de acordo com a geometria cônica da espira, sendo que a resultante da força destes campos magnéticos é que mantém a amostra na zona de indução para a sua fusão. Após alguns segundos a amostra que estava levitando é fundida, sendo então desligada a fonte e ocorrendo a queda por gravidade da amostra. Ao passar pelo sensor a laser a amostra dispara os pistões produzindo o disco com espessura de aproximadamente 30 micra. O procedimento experimental de produção dos discos, através do processo de levitação das amostras, não pode ser realizado em todas as composições devido a grande maioria das ligas não levitar. A Tabela 5 apresenta as ligas que foram levitadas e, conseqüentemente, obtiveram-se as discos finos. Não se tentou através deste processo a amorfização da liga MnAs.

Tabela 5 – Composição das ligas que levitaram

Composição da Liga (%at)	Massa ( mg)
$Al_{84}Ni_{10}Ce_6$	75,4
$Al_{80}Ni_{10}Ga_{10}$	84,8
$Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$	116,7
$Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$	106,3
$Gd_{50}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$	85,1
$Gd_{50}Al_{23}Mn_{23}B_2Ga_2$	86,2

### 3.3.5 – Caracterização das amostras

No presente trabalho não estava somente se tentando construir um equipamento para se obter uma liga amorfa, mas entender a filosofia de como se produzir uma liga. Portanto, a intenção não era somente reproduzir ligas em equipamentos conhecidos, mas sim gerar

conhecimento novo. A partir desta concepção foram percorridos novos caminhos para se chegar a este objetivo.

As amostras produzidas nos três equipamentos apresentam taxas de resfriamento diferentes e são listadas a seguir da maior taxa para a menor: splat cooler, injetora e centrífuga. As amostras podem apresentar, assim, uma estrutura diferente para cada tipo de equipamento o que vem a influenciar as suas propriedades. A caracterização das amostras para determinação de suas propriedades foram feitas através de difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia ótica e eletrônica e medidas magnéticas utilizando o PPMS e o SQUID.

### 3.3.5.1 – Metalografia

As amostras submetidas à análise por microscopia ótica foram seccionadas utilizando a máquina de corte automática, modelo ISOMET, fabricante Buehler, com disco diamantado, Figura 22, seguido do embutimento com resina polimérica. O embutimento por resina, a frio, foi utilizado para não aquecer a amostra, mantendo, deste modo, as características metaestáveis das ligas, o que não ocorreria se fosse feito o embutimento a quente com baquelite.



Figura 22 – Cortadeira modelo ISOMET fabricante Buehler.

O procedimento metalográfico de preparação das amostras consistiu no lixamento com abrasivos em granulometrias de 220, 320, 400, 600, 800, 1200 e 2400 mesh, sucessivamente,

tendo como lubrificante a água, e utilizando as politrizes modelo DP-9V2, fabricada pela Panambra Ind. e Técnica SA, Figura 23, e modelo ECOMET 3, fabricante Buehler, Figura 24.



Figura 23 – Politriz modelo DP-8V2 fabricante Panambra Ind. e Tec. SA.



Figura 24 – Politriz modelo ECOMET 3 fabricante Buehler.

Na sequência ocorreu o processo de polimento com panos de nylon, umedecidos com diamante base aquosa de 9  $\mu\text{m}$ , 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , utilizando as politrizes acima citadas. O polimento final foi à base de sílica coloidal, com granulometria inferior a 1  $\mu\text{m}$ , utilizando a politriz modelo Minimet 1000 do fabricante Buehler, da Figura 25.



Figura 25 – Politriz modelo MINIMET 1000 fabricante Buehler.

### 3.3.6 – Microscopia ótica

A microscopia ótica consiste na observação da superfície plana da amostra. A análise utilizou um microscópio ótico de luz refletida, modelo NEOPHOT 32, fabricante Carl Zeiss Jena, que permite aumento máximo de 2000 vezes, Figura 26. Este microscópio possui uma câmara digital colorida, modelo CC-8703, fabricante GKB, acoplada.



Figura 26 – Microscópio ótico modelo NEOPHOT 32 fabricante Carl Zeiss

### 3.3.7 – Microscópio eletrônico de varredura

Um microscópio eletrônico de varredura, modelo 4XA-840A do fabricante JEOL, foi utilizado para a caracterização microestrutural da liga à base de Fe, tanto na morfologia quanto na composição das fases presentes, Figura 27. O MEV apresenta acoplado um analisador de espectroscopia de energia dispersiva, mais conhecido como EDS ou microanálise por raios-X, modelo Sistem Six Verson 1.5, do fabricante THERMO-NORAN, para análise da composição das fases.



Figura 27 – Microscópio eletrônico de varredura modelo 4XA-840A fabricante JEOL

Na amostra à base de Fe, observada no MEV, foi depositado C na superfície, através da evaporação de carbono, por causa do embutimento acrílico, não condutor. Não foi depositado Au porque este elemento apresenta uma sobreposição de pico com o metal Zr, presente na composição da liga, dificultando a análise. Portanto, o C foi escolhido por ser mais leve e não interferir nos resultados da microanálise por EDS.

### 3.3.8 – Difração de raios-X

A caracterização da estrutura cristalina das amostras, em forma de cunha e disco, foi feita por difração de raios-X (DRX) a temperatura ambiente, utilizando o difratômetro de raios X,

modelo PW 1730-10 fabricante Philips, mostrado na Figura 28. As amostras foram caracterizadas por radiação de Cu ou de Fe com varredura de 0,02 a 0,05° com tempos de contagem de 1 a 5 seg, com ângulo inicial de 10° e final de 100°, e com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.



Figura 28 – Difrator de raios-X modelo PW 1730-10 fabricante Philips.

### 3.3.8.1 – Determinação do tamanho de grão via difração de raios-X

A liga  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$  foi analisada por difração de raios-X. Os picos presentes na amostra nanocristalina foram analisados e os valores de tamanho dos nanogrãos, da fração cristalina, obtidos a partir da largura na meia altura, calculada através da área referente somente ao pico cristalino. A radiação utilizada foi a  $K\alpha$  de Cu ou Fe, com velocidade de varredura de 0,02°/seg nas análises. O cálculo do tamanho de grão médio foi feito através do programa PC-APD do difratômetro de raios-X, a partir da equação de Scherrer [PC-APD, 2002].

### 3.3.9 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises calorimétricas realizadas neste trabalho foram conduzidas em calorímetro por fluxo de calor, modelo STA409/Cell, fabricante NETZSCH, mostrado na Figura 29. As análises foram feitas utilizando taxas de aquecimento variando entre 10° e 20°C/min em cadinhos de

alumina, sob atmosfera de argônio ultra-puro e massas das amostras de aproximadamente 50 mg. Para as medidas DSC foram feitas curvas de calibração com o cadinho vazio e com padrão de safira para se obter termogramas sem interferências, por conta de alguma instabilidade do sistema durante a análise.



Figura 29 – Calorímetro modelo STA409/Cell fabricante NETZSCH

A análise de DSC foi realizada para determinar a presença de fase amorfa nas amostras, pois a presença dessa fase acarreta o aparecimento de reações exotérmicas de cristalização no termograma [Afonso, 2000]. Sempre que um material sofre alterações em seu estado físico, uma quantidade de energia é liberada ou absorvida na forma de calor [May, 2000]. A técnica de DSC permite identificar eventuais transformações, endo- ou exo-térmicas, como fusões e transição de fase, em um determinado material quando submetido a aquecimento térmico [May, 2000]. Nessa técnica, a medida da variação de fluxo de calor devido a uma transformação pode ser avaliada comparando-se a temperatura da amostra em estudo com a temperatura de uma referência inerte, durante o aquecimento ou resfriamento.

### 3.3.10 – Sistema de medidas das propriedades físicas (PPMS)

A caracterização magnética das amostras realizada utilizando um PPMS, modelo 6000 fabricante Quantum Design, mostrado na Figura 30. As amostras à base de Gd foram medidas para determinação da temperatura de Curie. Esta temperatura indica a transformação de fase ferromagnética para a fase paramagnética.



Figura 30 – PPMS modelo 6000 fabricante Quantum Design

As medidas de magnetização de saturação, a 4 K, foram feitas em algumas ligas à base de Gd. As medidas de magnetização para determinação da curva de histerese das ligas à base de Fe e à base de Nd foram realizadas para determinar a característica magnética das amostras, ou seja, se são magneticamente duras ou moles. O estudo da magnetização *versus* temperatura, de algumas ligas à base de Gd, foi feito para determinação do efeito magnocalórico.

### 3.3.11 – Magnetômetro tipo SQUID

A caracterização magnética das amostras intermetálicas magnetocalóricas à base de Gd foi realizada utilizando um magnetômetro tipo SQUID, modelo MPMS XL7, fabricante Quantum Design, Figura 31. As amostras foram caracterizadas quanto à temperatura de Curie e de

magnetização de saturação a 4 K. As amostras para o PPMS e para o SQUID foram pesadas utilizando uma balança, modelo Mettler H20T, fabricante Mettler Instrumente AG, com precisão 0,01 mg, Figura 32.



Figura 31 – SQUID modelo MPMS XL7 fabricante Quantum Desing



Figura 32 – Balança modelo Mettler H20T fabricante Mettler Inst. Ag.

### 3.3.12 – Tratamento isotérmico de cristalização

A amostra amorfa em volume  $\text{Gd}_{55}\text{Ga}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ge}_3\text{B}_2$  foi embrulhada em folha de Ta e encapsulada a vácuo em tubo de quartzo, para tratamento isotérmico de cristalização no forno fabricado no laboratório GPCM/IFGW, mostrado na Figura 33. A temperatura do tratamento térmico foi de  $1100^\circ\text{C}$ , durante 22 horas, para estabilização das fases cristalinas.

O resfriamento da amostra foi feito através de têmpera em água. Após este tratamento a amostra foi novamente analisada para verificar a variação das propriedades magnéticas, sendo feitas medidas de magnetização *versus* temperatura e caracterização da temperatura de Curie, ambos no PPMS.

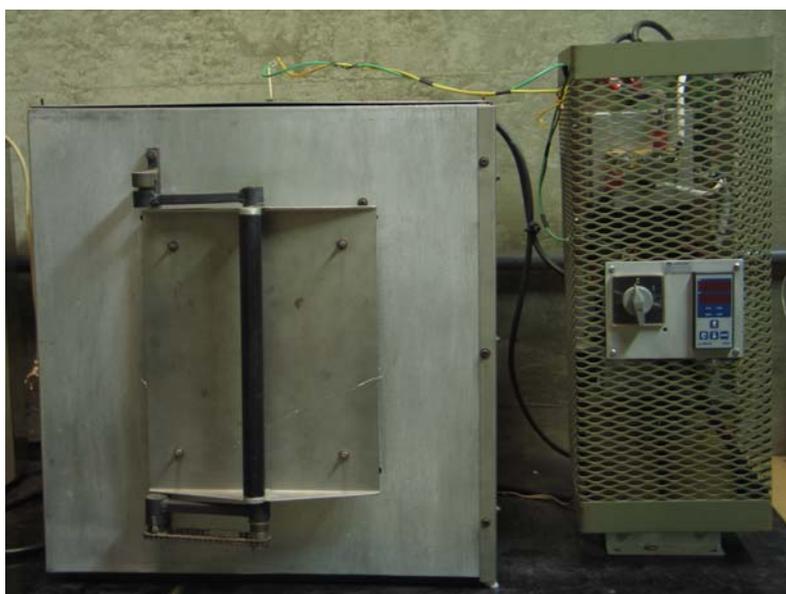


Figura 33 – Forno para tratamento térmico fabricado no laboratório GPCM/IFGW

## Capítulo 4

### Resultados e Discussões

#### 4.1 – Caracterização das amostras

Os resultados, a seguir, foram obtidos a partir de amostras preparadas conforme os procedimentos descritos no item 3.3. Todas as ligas obtidas nos processos de injeção, centrifugação e *splat cooling* foram caracterizadas por difração de raios-X. As taxas de resfriamento envolvidas nos processos de obtenção das ligas amorfas deste trabalho variam de acordo com o equipamento utilizado, sendo de  $10^5$  a  $10^6$  K/s para o *splat coller*,  $10^2$  a  $10^3$  K/s na injetora e de até  $10^2$  K/s na centrífuga. O tipo de liga utilizada e o tempo necessário para fundir a liga influenciam as taxas de resfriamento, principalmente no caso da centrífuga, já que o cadinho de cobre utilizado para a solidificação da liga não possui refrigeração. Deste modo, ocorre uma diminuição no gradiente de temperatura entre a liga e o cadinho de cobre, sem refrigeração, reduzindo a taxa de resfriamento da liga.

Para as ligas  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$  e  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$  foram feitas medidas de magnetização em função do campo aplicado para determinação da curva de histerese. A liga  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$  foi caracterizada metalograficamente utilizando MEV, MO e a identificação das fases com EDS. Nesta liga também foi determinado o tamanho dos cristalitos através da difração de raios-X.

Nas ligas magnetocalóricas à base de Gd foram feitas medidas para determinação de  $T_c$ , sendo as amostras resfriadas a campo zero. Curvas de magnetização *versus* temperatura foram obtidas para todas as ligas magnetocalóricas do presente trabalho a fim de identificar ligas com

uma única fase magnética e que apresentassem  $T_c$  o mais próximo da temperatura ambiente. Nas ligas  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa e cristalina, e na liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$  foi medido o efeito magnetocalórico. A escolha da liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$  para medir o efeito magnetocalórico se deve ao fato desta liga apresentar a  $T_c$  mais próxima da temperatura ambiente.

As ligas metálicas à base de Cu, Zr, Al e as magnetocalóricas obtidas no presente trabalho foram caracterizadas através de medidas DSC para acompanhar as possíveis reações de cristalização da fase amorfa.

A produção de uma nova liga amorfa foi um desafio a ser superado no presente trabalho, pois não existe uma fórmula nem critérios perfeitos que se forem seguidos produzirão uma liga amorfa. Para dificultar ainda mais o trabalho, não era objetivo somente obter ligas amorfas, mas sim, ligas amorfas em volume. Diante deste contexto foram escolhidos os seguintes critérios para se tentar obter uma liga amorfa em volume: (i) o princípio da confusão com a utilização de elementos de diversos tamanhos atômicos; (ii) tentar obter eutéticos nas ligas utilizando alguns materiais com baixo ponto de fusão; (iii) e a formação de ligas com elevada viscosidade. A partir dessa tríade de critérios foi possível alcançar o objetivo de se obter uma liga amorfa em volume, magnetocalórica, à base de Gd.

#### 4.1.1 – Liga $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$

A liga  $Fe_{56}Co_7Ni_7Zr_{10}B_{20}$  foi injetada no molde metálico refrigerado em forma de cunha. A Figura 34 apresenta o difratograma de raios-X (DRX) para espessura entre 2,5 e 1,5 mm e a Figura 35 apresenta o DRX para a espessura inferior a 1,2 mm. As medidas de DRX foram realizadas utilizando tubo de Fe. Observa-se claramente em ambos os difratogramas a presença da fase amorfa e da fase nanocristalina devido à formação de um halo entre  $50^\circ$  e  $60^\circ$ , em torno do pico [Afonso, 2004]. O aumento da quantidade de picos na região de maior espessura ocorreu devido à diminuição da taxa de resfriamento a que a liga foi submetida. As medidas do tamanho dos cristalitos foram feitas, conforme item 3.3.8.1, na fase Fe- $\alpha$  nas duas regiões, obtendo-se valores de  $\approx 78$  nm para a região grossa, e de  $\approx 22$  nm para a região fina.

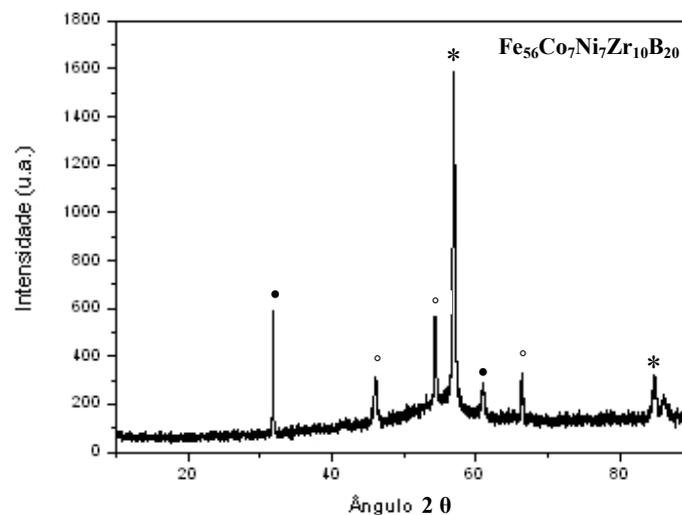


Figura 34 – Difratoograma de raios-X da liga  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$  com espessura entre 2,5 mm e 1,5 mm. As fases são identificadas com (\*)  $\text{Fe-}\alpha$ , (°)  $\text{ZrFe}_2$  e (•) para a fase não identificada.

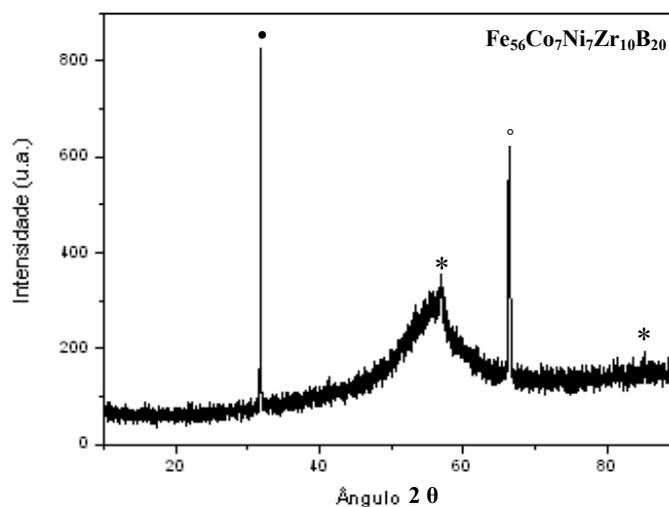


Figura 35 – Difratoograma de raios-X da liga  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$  com espessura inferior a 1,2 mm. As fases são identificadas com (\*)  $\text{Fe-}\alpha$ , (°)  $\text{ZrFe}_2$  e (•) para a fase não identificada.

As Figuras 36 e 37 apresentam micrografias de MEV em sinal de elétrons retroespalhados (BSE) da liga  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$ , com aumentos diferentes. Observa-se o início da formação de estruturas dendríticas e gradientes de cor na matriz, possivelmente devido à ocorrência de gradientes de concentração na liga, devido às elevadas taxas de resfriamento observadas.

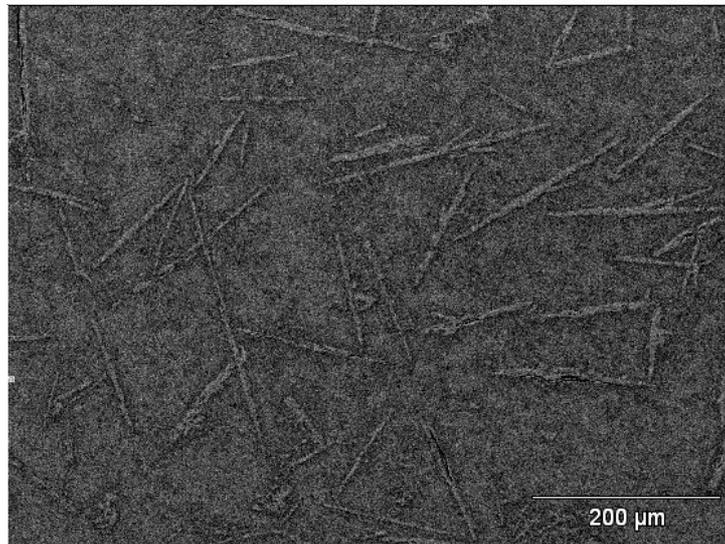


Figura 36 – Micrografia da liga Fe<sub>56</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Zr<sub>10</sub>B<sub>20</sub> na região grossa.



Figura 37 – Micrografia da liga Fe<sub>56</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Zr<sub>10</sub>B<sub>20</sub> na região grossa.

A micrografia de MEV, em BSE, da Figura 38 apresenta cinco pontos onde se tentou identificar a composição através da microanálise de raios-X (EDS). Conforme pode ser observado nas Figuras 36 e 37, existem regiões com pequena diferença de tonalidade na matriz. Os pontos 1, 2, 4 e 5 foram medidos para quantificar os elementos nestas regiões da matriz que

apresentavam tonalidades diferentes. O ponto 3 foi medido para quantificar a região mais clara que é caracterizada por apresentar maior peso atômico. A microanálise de EDS não detecta elementos com baixo peso atômico, como o B, dificultando a análise das fases.

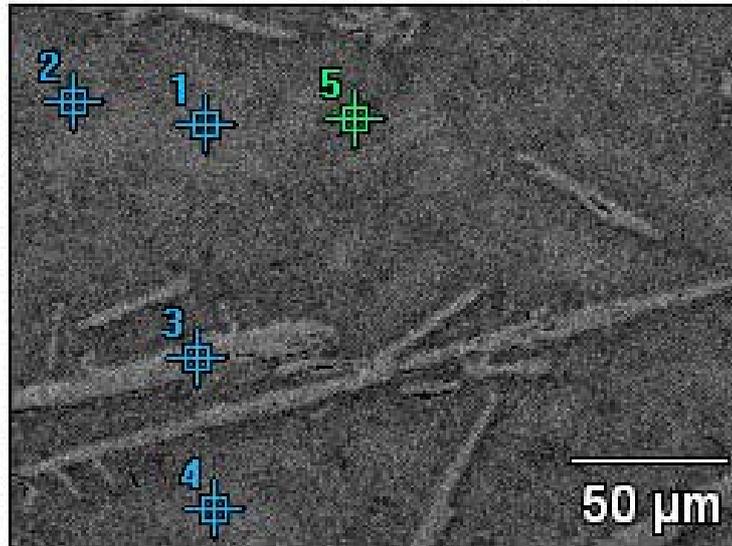


Figura 38 – Micrografia da liga Fe<sub>56</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Zr<sub>10</sub>B<sub>20</sub> com pontos indicativos das regiões que foram determinadas através do EDS, parte grossa.

Os pontos 1 e 4 apresentam-se um pouco mais claro que os pontos 2 e 5, conforme pode ser observado visualmente. As medidas de EDS apresentam uma variação muito pequena na composição química destes pontos. Portanto, acredita-se que esta seja apenas uma fase com variação da composição química. A fase apresenta os elementos Fe, Co, Ni formando uma solução sólida com uma pequena quantidade de Zr e B, conforme análise da porcentagem atômica dos pontos supracitados, Tabela 6. O ponto 3 da Figura 38 indica uma fase de alto peso atômico, muito clara, composta, principalmente de Zr que, provavelmente, está associado ao B. Justifica-se a formação do boreto de zircônio devido ao Zr também poder formar uma solução sólida com o Fe, Co e Ni, não justificando a sua segregação na forma pura, conforme observado nas Figuras 36 a 38, a não ser que seja para a formação de boretos. A análise de EDS do ponto 3 indica a presença majoritariamente de Zr e uma pequena quantidade de Fe, Tabela 6. A quantidade de Fe observada na medida do ponto 3 acredita-se estar relacionada ao fato da fase ser muito estreita e, deste modo, possibilitando que certa quantidade da matriz também seja medida.

Tabela 6 – Porcentagem atômica determinada por EDS

	Fe (% at.)	Co (% at.)	Ni (% at.)	Zr (% at.)
<b>Ponto 1</b>	72	10	9	9
<b>Ponto 2</b>	72	10	8	10
<b>Ponto 3</b>	5	-	-	95
<b>Ponto 4</b>	69	9	10	12
<b>Ponto 5</b>	73	9	8	10

A Figura 39 apresenta a curva de DSC para a liga  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$  nanocompósita em volume da região fina. A curva de DSC evidencia múltiplos picos que são referentes à cristalização de diferentes fases durante o processo de aquecimento da fase amorfa.

A temperatura de transição vítrea de  $541^\circ\text{C}$  da liga  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$  observada no DSC confirma a presença de fase amorfa relatada na literatura [Inoue, 1998b; Inoue, 1998c], para taxa de aquecimento de  $40\text{K}/\text{min}$ , enquanto a liga injetada neste trabalho apresenta  $T_g$  de  $520^\circ\text{C}$ , para taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . A temperatura de início da cristalização  $T_x$  ocorre a  $560^\circ\text{C}$ , enquanto na literatura o valor foi de  $614^\circ\text{C}$  [Inoue, 1998b; Inoue, 1998c].

A diferença entre as temperaturas relatadas nas transformações  $T_g$  e  $T_x$  está associada à taxa de aquecimento das medidas que, no caso das taxas mais elevadas, provoca um deslocamento dos valores para temperaturas superiores [Rodrigues, 2002; Speyer, 1994]. Este deslocamento é provocado pelo atraso da transferência de calor do interior da amostra até a junção do termopar [Speyer, 1994].

O valor do deslocamento na temperatura das transformações não é linear com a taxa de aquecimento [Speyer, 1994]. A curva de DSC da liga apresenta um sinal na temperatura de  $340^\circ\text{C}$  característico do equipamento DSC. O critério utilizado para determinação do início da  $T_g$  e  $T_x$  é a interpolação linear, em que duas retas são utilizadas e a intersecção determina as temperaturas.

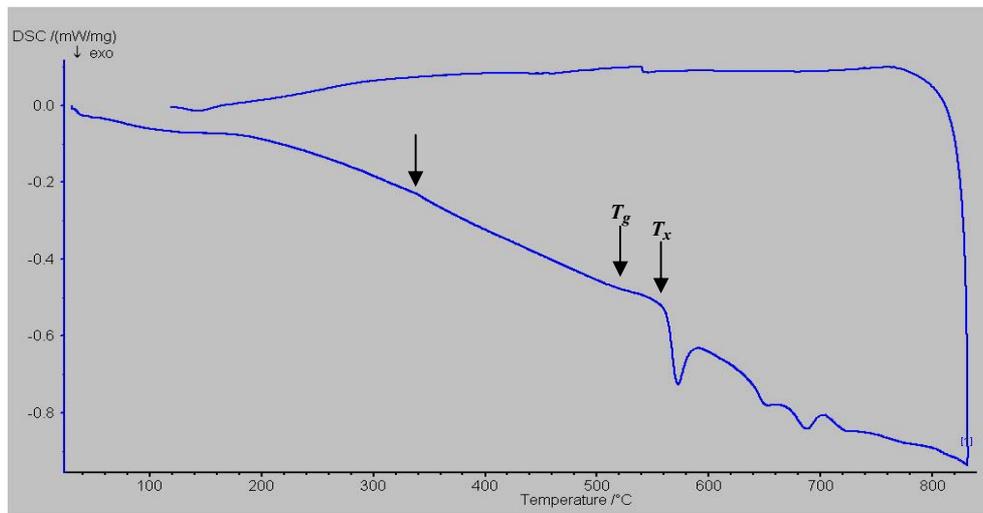


Figura 39 – DSC da liga  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$  nanocompósita (amorfa + nanocristalina).

A caracterização magnética da liga  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$  indica que é uma liga ferromagnética mole. Ela apresentou os valores de magnetização de saturação de  $M_s \approx 104$  emu/g na temperatura de 300 K, coercividade  $H_c \approx 4,5$  kA/m e indução de saturação  $I_s \approx 0,85$  T com campo aplicado de 2 T, Figura 40.

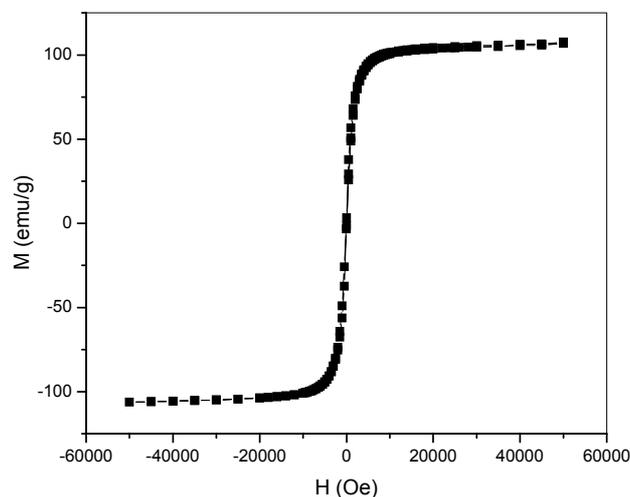


Figura 40 – Curva de histerese da liga  $\text{Fe}_{56}\text{Co}_7\text{Ni}_7\text{Zr}_{10}\text{B}_{20}$  nanocompósita (amorfa + nanocristalina).

Os valores obtidos para a presente amostra ao se comparar com uma liga totalmente amorfa de mesma composição obtida por Inoue,  $H_c = 2,0$  A/m e  $I_s = 0,96$  T, são equivalentes na indução

de saturação e pior em relação à coercividade [Inoue, 1998b]. Os valores obtidos por Inoue são de uma liga totalmente amorfa e, portanto, devem apresentar valor de coercividade menor que a amostra do presente trabalho devido à existência de outras fases além da amorfa. Através dos resultados apresentados fica evidenciado que o processo de injeção para esta liga não alcançou as taxas de resfriamentos necessárias para a total amorfização.

#### 4.1.2 – Liga $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$

A liga  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$  foi injetada em molde metálico refrigerado no formato de cunha. A Figura 41 apresenta o DRX para espessura superior a 1,0 mm, sendo nesta medida utilizado tubo de Fe. O difratograma apresenta picos referentes a fases cristalinas e o halo característico da presença de fase metaestável amorfa ao redor dos picos localizados entre os ângulos  $50^\circ$  e  $60^\circ$ .

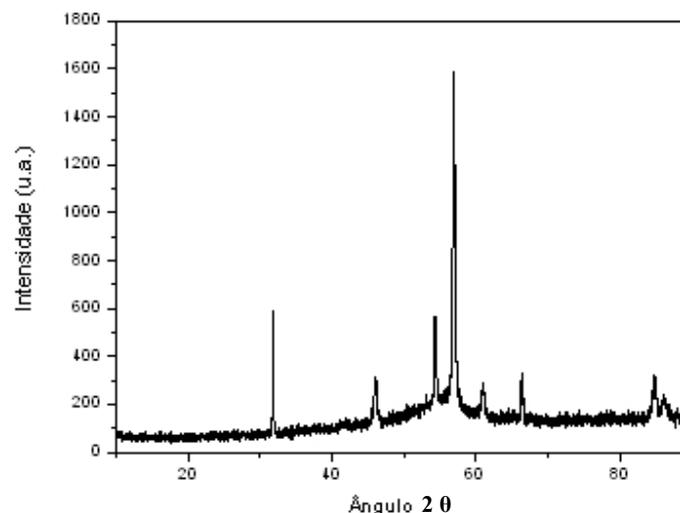


Figura 41 – Difratograma de raios-X da liga  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$

A Figura 42 apresenta a curva DSC da liga  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$ . Nota-se um pico largo, entre  $240^\circ\text{C}$  e  $350^\circ\text{C}$ , que corresponde aos processos de nucleação e crescimento [Xia, 2003b]. A faixa de temperatura está abaixo da reportada por Xia, entre  $323^\circ\text{C}$  e  $477^\circ\text{C}$  [Xia, 2003b], talvez devido à presença de outras fases cristalinas ou menor quantidade de fase amorfa. Na faixa de

temperatura referente ao pico largo existe a precipitação a partir da matriz amorfa de algumas fases magnéticas [Xia, 2003b]. Esta liga não apresenta  $T_g$  antes da cristalização [Xia, 2003a].

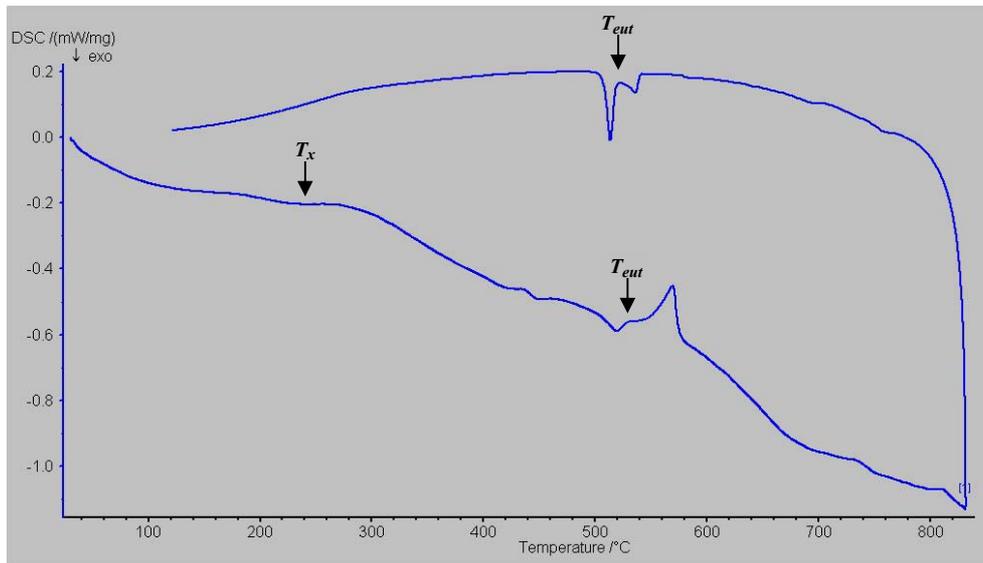


Figura 42 – DSC da liga  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$  compósita (amorfa + cristalina).

A transformação eutética apresentada no DSC da liga  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$  é decorrente dos eutéticos existentes nos diagramas binários que são formados entre o Nd e os demais constituintes da liga. O diagrama binário Nd-Fe, Figura 43, apresenta na temperatura de  $685^{\circ}\text{C}$  uma transformação eutética. A temperatura desta transformação na presente liga é menor devido à adição de Al que apresenta transformação eutética no diagrama binário Nd-Al na temperatura de  $635^{\circ}\text{C}$ , Figura 44, ou devido à temperatura das transformações eutéticas no diagrama binário Co-Nd na temperatura de  $566^{\circ}\text{C}$  e  $625^{\circ}\text{C}$ , Figura 45. Deste modo, ocorre um vale eutético ternário (ou de ordem superior) mais profundo até a temperatura de  $\approx 520^{\circ}\text{C}$ .

A confirmação da transformação eutética é observada através da curva de resfriamento, em que ocorre a transformação na mesma temperatura de  $\approx 520^{\circ}\text{C}$ . A temperatura da transformação eutética relatada na literatura para esta composição é de  $\approx 510^{\circ}\text{C}$  [Xia, 2003a]. Portanto, os valores obtidos no presente trabalho estão compatíveis com a literatura.

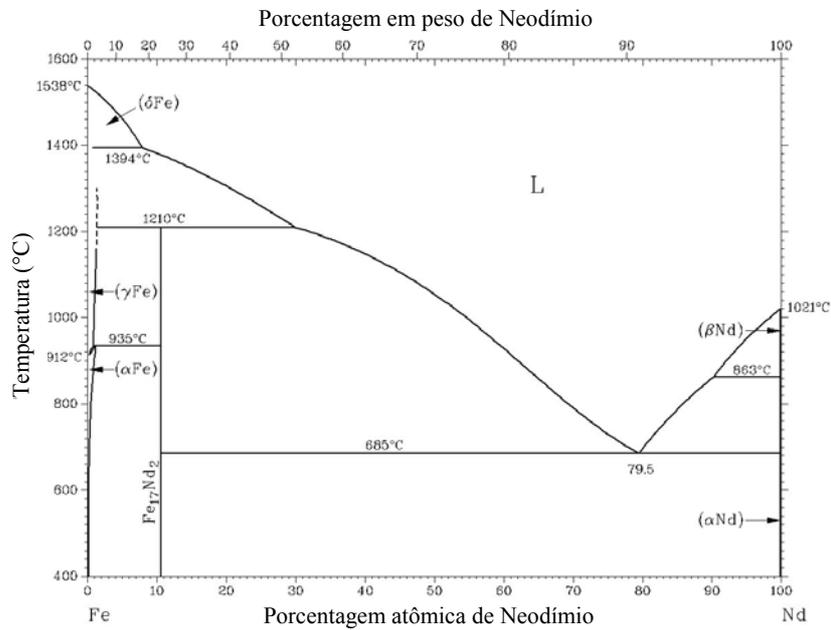


Figura 43 – Diagrama de fases binário Fe-Nd [Massalski,1996].

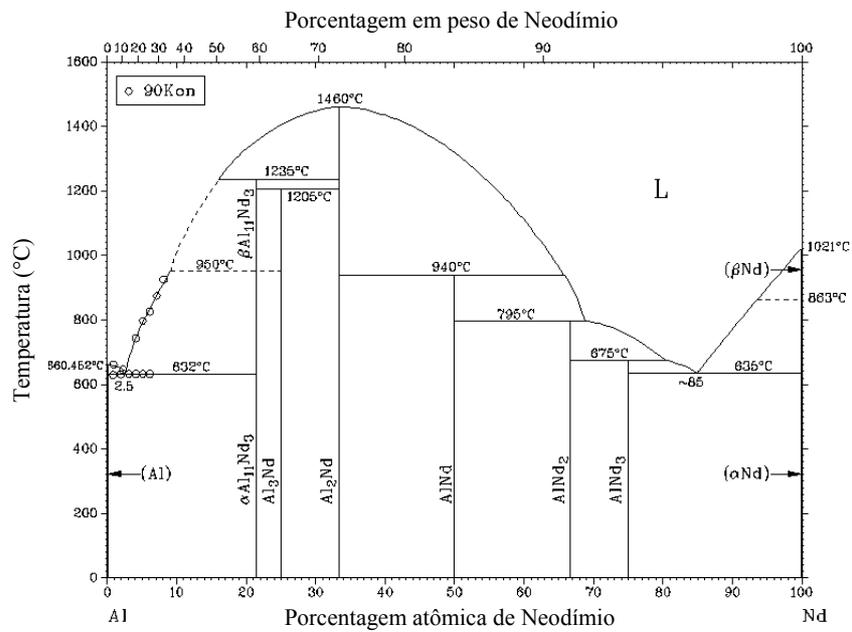


Figura 44 – Diagrama de fases binário Al-Nd [Massalski,1996].

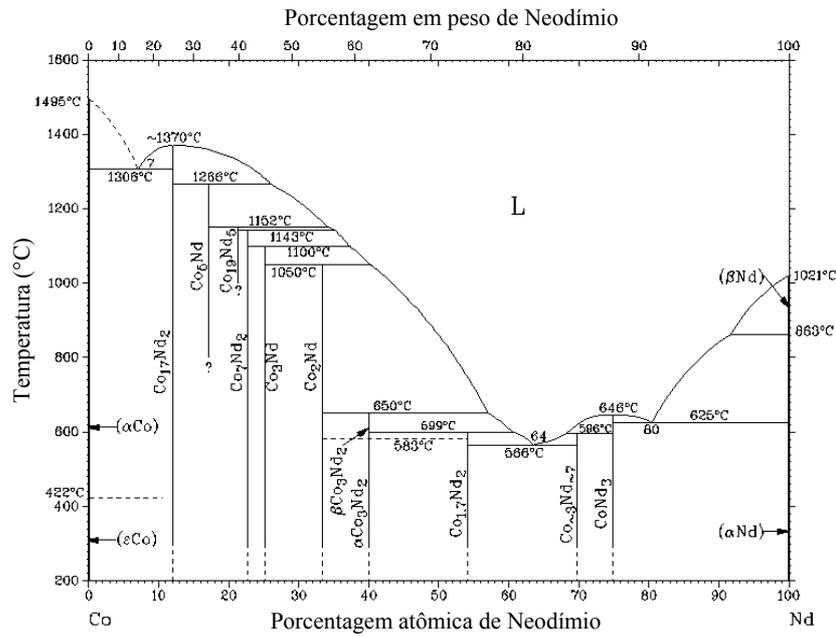


Figura 45 – Diagrama de fases binário Co-Nd [Massalski,1996].

O ciclo de histerese da liga  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$  compósita, obtida em volume, caracteriza uma liga ferromagnética dura, Figura 46. O ciclo de histerese apresenta uma ondulação que é característica de materiais que apresentam mais de uma fase magnética. O valor da coercividade medido foi de  $H_c \approx 220,6 \text{ kA/m}$ .

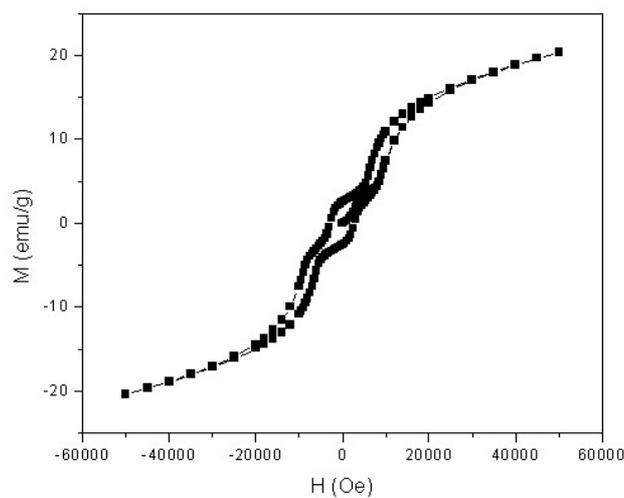


Figura 46 – Curva de histerese da liga  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{10}$  compósita (amorfa + cristalina).

O valor da coercividade da presente liga é inferior ao valor apresentado por Xia para uma liga amorfa em volume de mesma composição,  $H_c = 330$  kA/m [Xia, 2003a]. A maior coercividade apresentada na liga amorfa  $Nd_{60}Fe_{20}Al_{10}Co_{10}$  pode estar relacionada à pré-existência de aglomerados nanocristalinos [Xia, 2003b] ou à existência de pequena quantidade de nanocristais ou aglomerados [Xia, 2003a]. A menor coercividade da liga injetada no presente trabalho está relacionada com a estrutura parcialmente cristalizada que provoca a diminuição das propriedades magnéticas duras [Chirac, 1999; Inoue, 1996].

Os resultados apresentados evidenciam que o processo de injeção, para esta liga, não alcançou as taxas de resfriamentos necessárias para a total amorfização da liga.

#### 4.1.3 – Liga $Gd_{55,6}Ge_{22,2}Si_{22,2}$

A liga  $Gd_{55,6}Ge_{22,2}Si_{22,2}$  foi resfriada por centrifugação em molde metálico, no formato de cunha, sem refrigeração no formato de cunha. Esta composição foi escolhida devido ao EMG obtido na fase  $Gd_5Si_2Ge_2$  sendo de interesse, portanto, obtê-la na forma amorfa para fazer as devidas comparações das propriedades magnéticas [Pecharsky, 1997a]. Não foi possível obter a amostra na forma amorfa conforme pode ser visto no difratograma de raios-X da Figura 47.

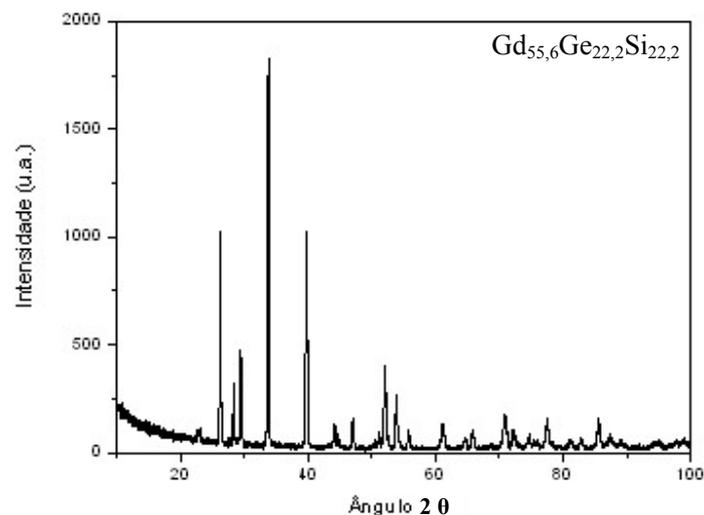


Figura 47 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55,6}Ge_{22,2}Si_{22,2}$

Na curva de magnetização em função da temperatura da liga  $Gd_{55,6}Ge_{22,2}Si_{22,2}$  não se observa uma transição magnética bem definida. Muito possivelmente ocorre algum tipo de ordenamento magnético, mas a heterogeneidade provocada pelo resfriamento rápido da liga deve provocar o aparecimento de uma distribuição de temperaturas de transição, levando ao formato não usual da curva de magnetização *versus* temperatura observada na Figura 48. Este formato da curva pode estar relacionado à presença de fases amorfa e nanocristalina.

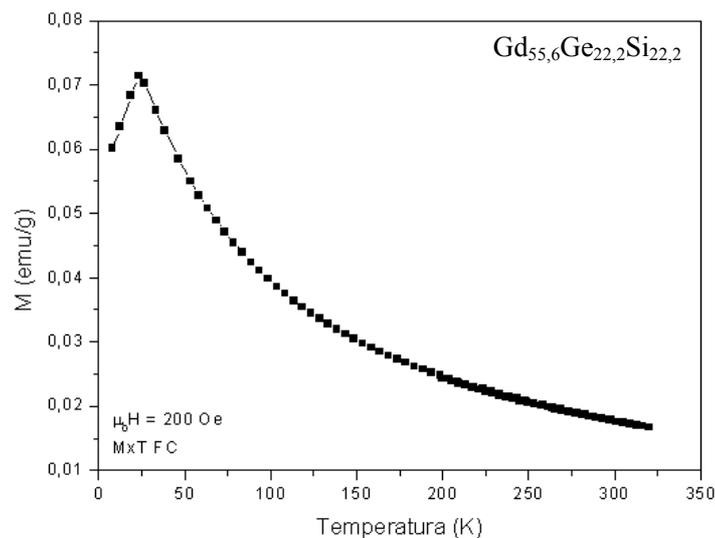


Figura 48 – Curva de magnetização *vs* temperatura na liga  $Gd_{55,6}Ge_{22,2}Si_{22,2}$  com campo aplicado de  $H = 200 \text{ Oe}$ .

A impossibilidade de se obter uma liga amorfa em volume na composição desejada,  $Gd_5Si_2Ge_2$ , utilizando o processo de centrifugação, incitou-nos a variar a composição e os elementos utilizados. As ligas à base de Gd não foram injetadas devido à elevada temperatura de fusão das mesmas impossibilitar sua fusão utilizando a injetora desenvolvida no presente trabalho.

#### 4.1.4 – Liga $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$

A liga  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$  foi escolhida por apresentar a tríade de critérios de amorfização proposta neste trabalho para se tentar obter uma liga amorfa em volume. O Ga foi adicionado em pequenas quantidades para provocar um aumento na  $T_c$  da liga [Pecharsky, 1997b]. Não foi adicionado outro metal de terras raras na liga  $Gd_5Si_2Ge_2$  por provocar uma diminuição na  $T_c$ , já

que o maior valor alcançado é obtido com o Gd [Pecharsky, 1997b]. Os dados apresentados para o Ga estão relacionados à variação do EMG num material cristalino. Assim, escolheu-se o Ga por aumentar a  $T_c$  e provocar eutéticos profundos nos binários gerando um vale eutético. A liga  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$  foi preparada no forno a arco e centrifugada para tentar sua amorfização.

O difratograma de raios-X da liga  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$  apresenta o halo típico da fase amorfa, mas também picos referentes à estrutura cristalina, conforme pode ser observado na Figura 49. A partir do DRX iniciou-se a variação na quantidade do elemento Ga no sistema GdGeSiGa com o objetivo de obter uma amostra totalmente amorfa em volume.

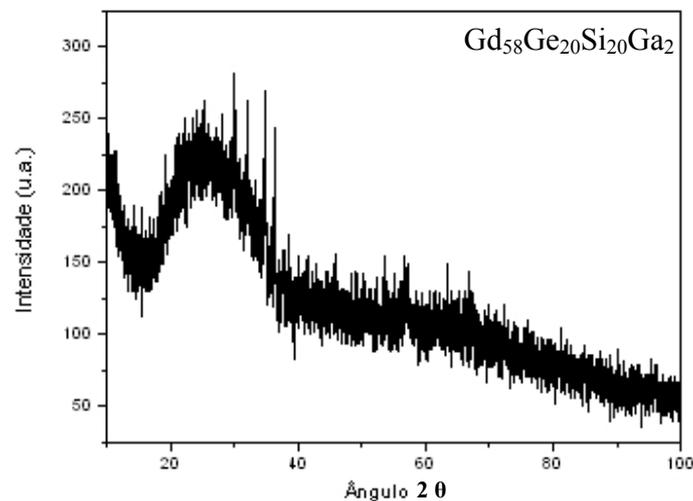


Figura 49 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$

A Figura 50 apresenta o termograma da liga  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$  com dois picos referentes ao processo de cristalização da fase amorfa e deste modo, confirmando o DRX da liga. Não foi observada transformação eutética na liga até a temperatura de  $850^{\circ}C$ . O pico na temperatura de  $321^{\circ}C$  é referente a oscilação do equipamento DSC.

Na curva de magnetização *versus* temperatura da liga  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$  observam-se duas transições magnéticas, caracterizadas por duas inclinações na curva, que são referentes a duas fases magnéticas com  $T_c$  diferentes. A característica das curvas de M-T das ligas amorfas é ter uma transição magnética larga do paramagnetismo para o estado ordenado magneticamente, cuja

largura é, geralmente, relacionada com a flutuação das interações de troca e do campo elétrico cristalino devido à desordem estrutural ou composicional destes materiais [Tishin, 2003].

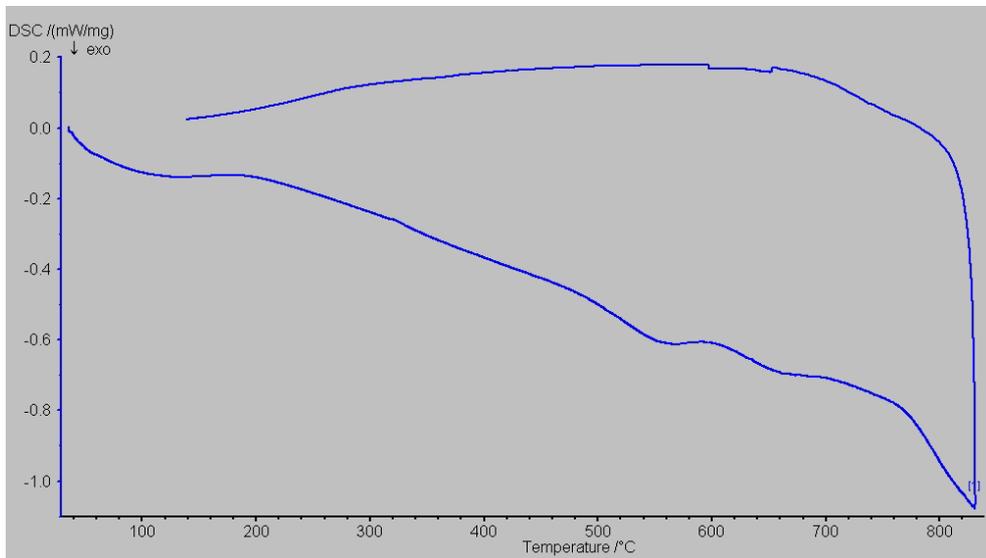


Figura 50 – Termograma da liga compósita  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$

A composição não homogênea e a possibilidade da presença de diferentes fases cristalinas também podem contribuir para o efeito do alargamento do pico de baixa temperatura [Tishin, 2003]. De acordo com o difratograma de raios-X da liga  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$ , apresentado na Figura 49, acredita-se que a presença de grande quantidade de fase amorfa na amostra provoca a transição bem larga, de baixa temperatura, observada na curva de M-T da Figura 51.

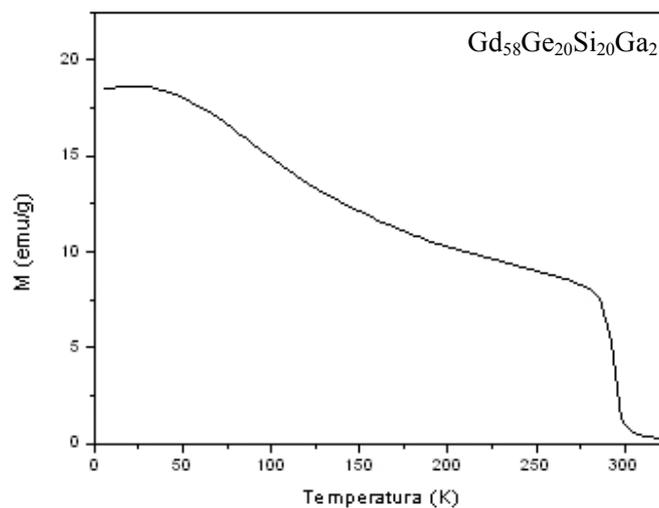


Figura 51 – Curva de magnetização vs temperatura da liga  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$  com  $H = 200$  Oe.

As  $T_c$ 's das fases são determinadas através da derivação da curva M-T, tendo a primeira fase magnética, provavelmente a fase amorfa,  $T_c$  de 80 K e a segunda fase magnética, provavelmente uma cristalina,  $T_c$  de 292 K. A curva M-T apresenta a diminuição da magnetização com o aumento da temperatura.

#### 4.1.5 – Liga $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_5$

A liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_5$  centrifugada não alcançou o estado totalmente amorfo em volume, conforme pode ser observado no DRX da Figura 52. Ao se confrontar os dois difratogramas, Figura 49 e 52, nota-se que ocorreu um aumento na quantidade de picos e na intensidade destes, mas ainda existe o halo característico da fase amorfa.

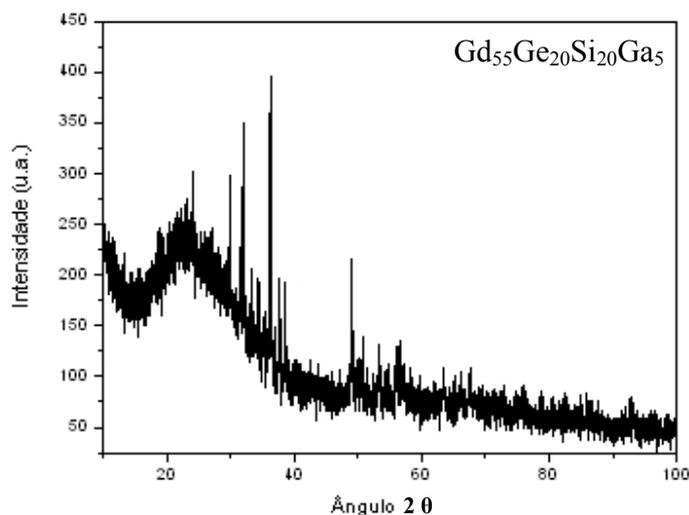


Figura 52 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_5$

A Figura 53 apresenta o termograma da liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_5$  com dois picos referentes ao processo de cristalização da fase amorfa e, deste modo, confirmando o DRX da liga. Não foi observada a transformação eutética na liga até a temperatura de 850°C.

Na curva de magnetização *versus* temperatura da liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_5$  observam-se duas transições magnéticas, caracterizadas por duas inclinações na curva, que são referentes a duas fases magnéticas com  $T_c$ 's diferentes. De acordo com o difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_5$ , apresentado na Figura 52, acredita-se que a presença de grande quantidade de

fase amorfa com gradientes de composição na amostra provoca a transição bem larga na temperatura de transição observada na curva M-T da Figura 54 [Tishin, 2003]. O pico na temperatura de 340°C da Figura 53 é referente à oscilação do equipamento DSC.

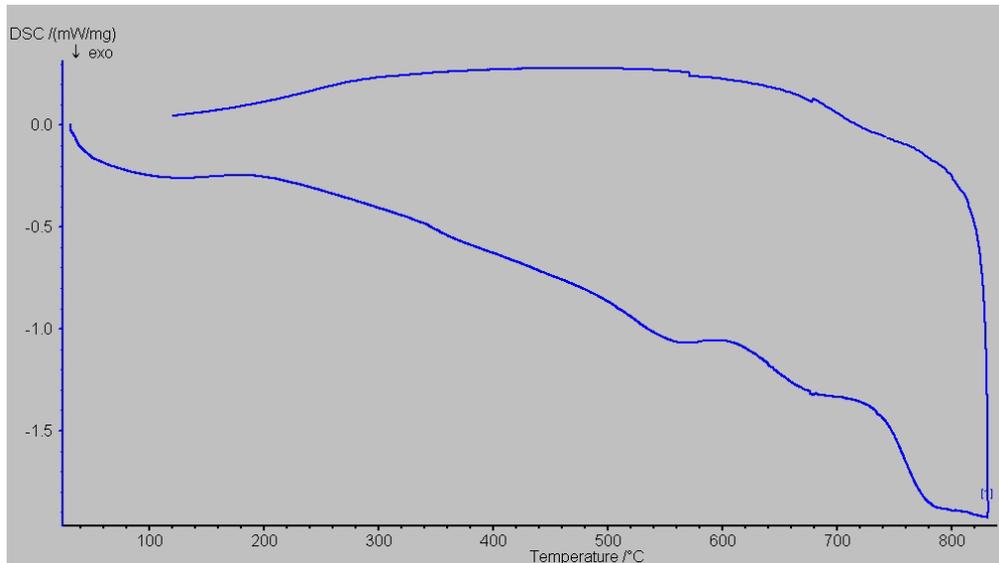


Figura 53 – Termograma da liga compósita  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_5$

As  $T_c$ 's das fases são determinadas através da derivação da curva M-T tendo a primeira fase magnética, provavelmente a fase amorfa,  $T_c$  de 113 K e a segunda fase magnética, provavelmente uma fase cristalina,  $T_c$  de 289 K.

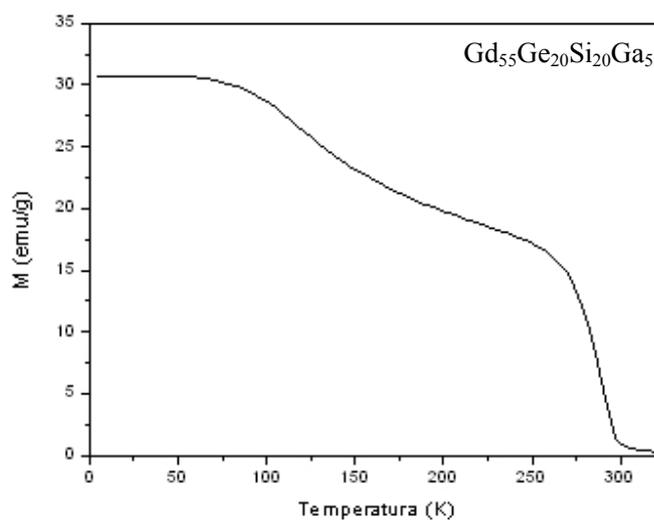


Figura 54 – Curva de magnetização vs temperatura da liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_5$  com  $H = 200$  Oe.

O aumento na quantidade do elemento Ga na liga provocou o aumento na  $T_c$  da fase amorfa, efeito também observado por Pecharsky *et al* em ligas cristalinas à base de Gd [Pecharsky, 1997b].

#### 4.1.6 – Liga $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Ga_{10}$

A liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Ga_{10}$  centrifugada não alcançou o estado totalmente amorfo em volume, conforme pode ser observado no DRX da Figura 55. Nota-se os picos das fases cristalinas comparável aos difratogramas 49 e 52, referentes às ligas com porcentagens atômicas contendo 2% e 5% at Ga, bem como a existência do halo característico da fase amorfa.

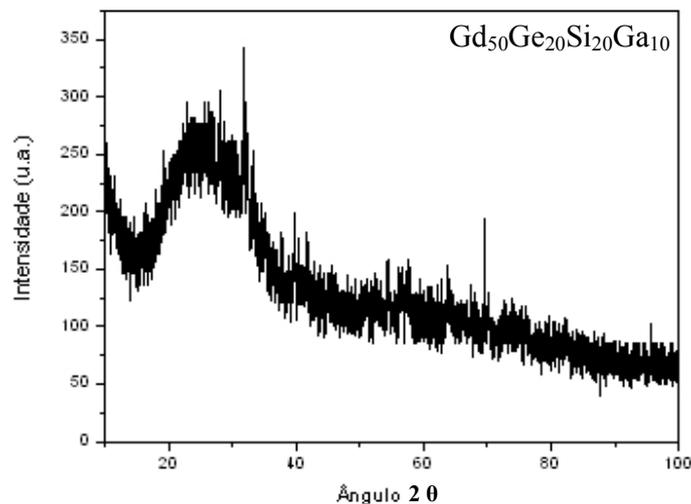


Figura 55 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Ga_{10}$

A Figura 56 apresenta o termograma da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Ga_{10}$  com dois picos referentes ao processo de cristalização da fase amorfa e, deste modo, confirmando o DRX da liga. Não foi observada a transformação eutética na liga até a temperatura de 850°C. O pico na temperatura de 303°C é referente à oscilação do equipamento DSC.

A curva M-T da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Ga_{10}$  apresenta a variação da magnetização com o aumento da temperatura, Figura 57. Na primeira faixa de temperatura de 4 K a 64 K, ocorre um aumento na magnetização com o aumento da temperatura, indicativo de um possível ordenamento antiferromagnético ou ferrimagnético.

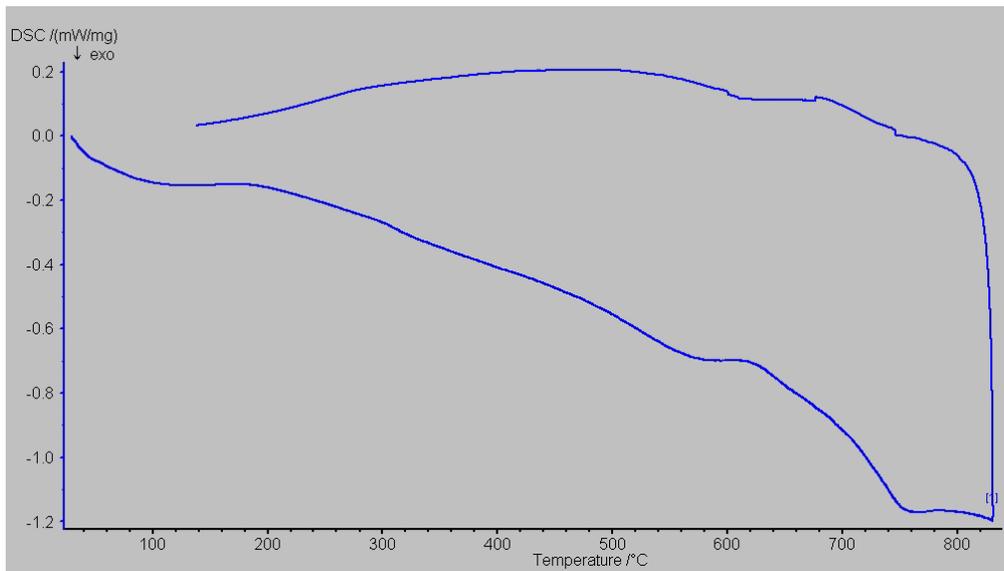


Figura 56 – Termograma da liga compósita  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Ga_{10}$

A partir de 64 K ocorre uma diminuição lenta, entre 64 e 244 K, da magnetização com o aumento da temperatura relativo à fase amorfa, indicativo de uma distribuição de temperaturas críticas da fase amorfa com gradientes de composição. A curva M-T apresenta uma diminuição com pequena variação, entre 244 e 290 K, referente a uma provável fase cristalina que apresenta  $T_c$  de 265 K.

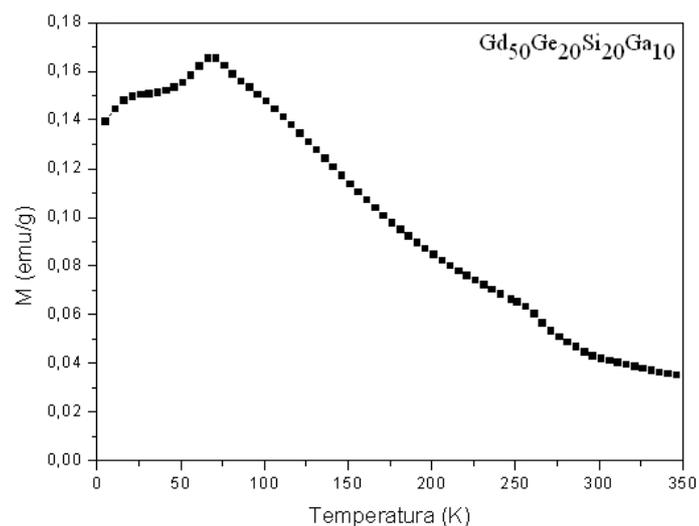


Figura 57 – Curva de magnetização vs temperatura da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Ga_{10}$  com  $H = 200$  Oe.

#### 4.1.7 – Liga $Gd_{50}Ge_{15}Si_{20}Ga_{15}$

A liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{20}Ga_{15}$  centrifugada obteve estrutura quase totalmente cristalina, conforme pode ser observado no DRX da Figura 58. Nota-se que a adição de 15% at Ga eliminou o halo característico da fase amorfa que a liga vinha apresentando para as composições anteriores.

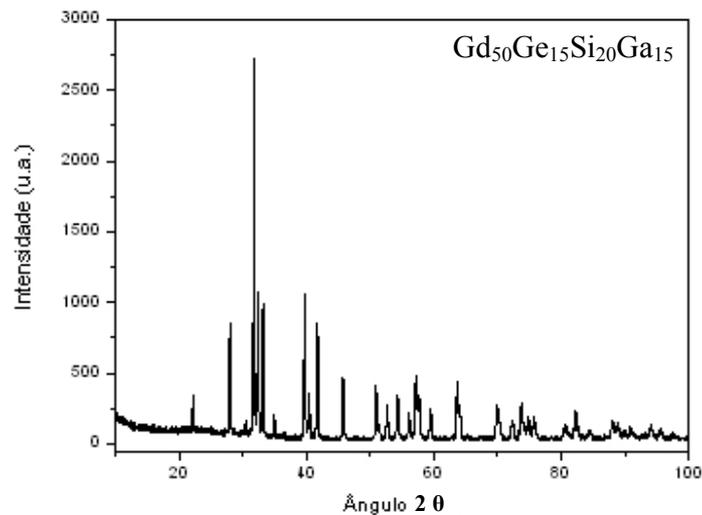


Figura 58 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{20}Ga_{15}$

A Figura 59 apresenta o termograma da liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{20}Ga_{15}$  que não apresentou transformação eutética até a temperatura de 850°C.

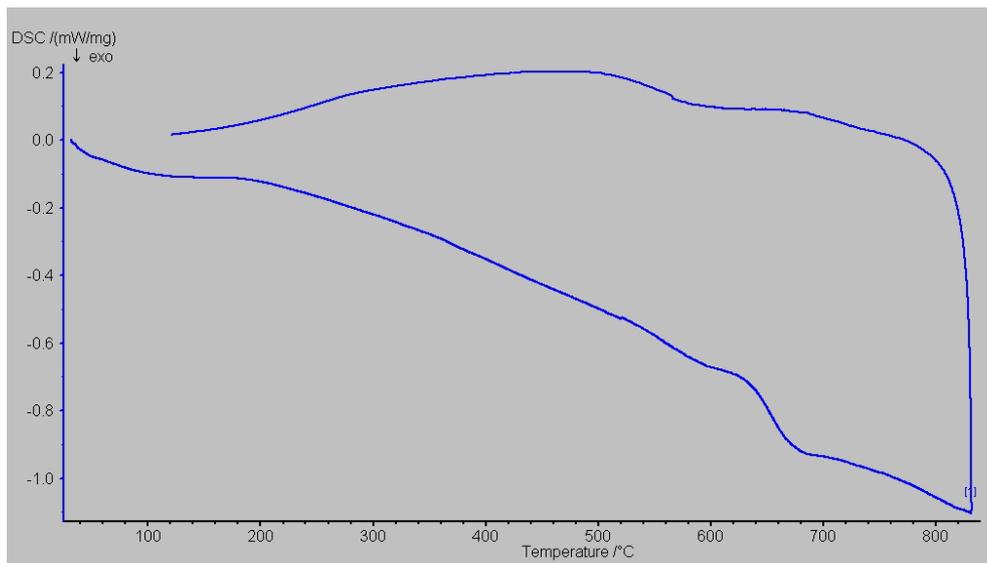


Figura 59 – Termograma da liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{20}Ga_{15}$

O pico na temperatura de 364°C na Figura 59 é referente à oscilação do equipamento DSC. Neste termograma nota-se uma transição na temperatura de 640°C referente um pico referente ao processo de cristalização da fase amorfa presente.

A curva M-T da liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{20}Ga_{15}$  apresenta a variação da magnetização com o aumento da temperatura, Figura 60. Para faixa de temperatura de 8 K e 57 K, ocorre uma diminuição relativamente brusca na magnetização com o aumento da temperatura, caracterizando uma  $T_c$  de 18 K. A partir de 57 K ocorre um aumento da magnetização com o aumento da temperatura, entre 57 K e 138 K. A partir daí a magnetização começa a diminuir lentamente com o aumento da temperatura, entre 138 e 328 K, possivelmente caracterizando uma distribuição de temperaturas críticas originada de heterogeneidade composicional da fase amorfa presente.

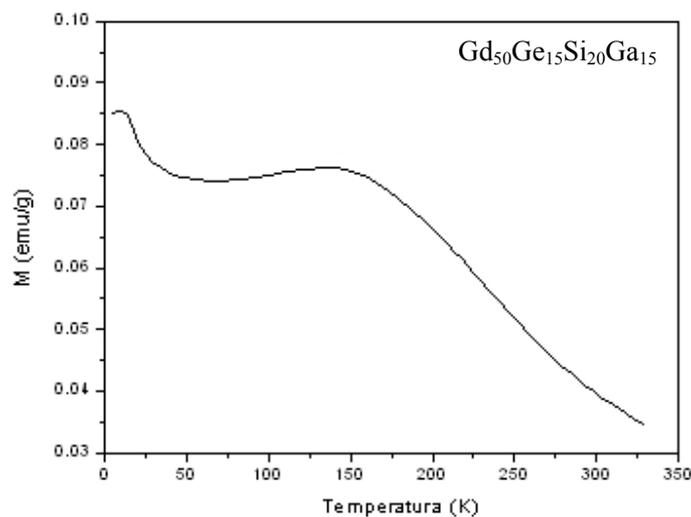


Figura 60 – Curva de magnetização vs temperatura da liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{20}Ga_{15}$  com  $H = 200$  Oe.

#### 4.1.8 – Liga $Gd_{50}Ge_{15}Si_{30}Ga_5$

A liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{30}Ga_5$  centrifugada voltou a apresentar o halo característico da fase amorfa, mas apresentou picos referentes a fases cristalinas, conforme pode ser observado no DRX da Figura 61. O difratograma da liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{30}Ga_5$  apresenta similaridades com os referentes às ligas  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$ ,  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_5$  e  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Ga_{10}$  devido, provavelmente, a fase amorfa presente.

A Figura 62 apresenta o termograma da liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{30}Ga_5$  novamente não se observando transformação eutética até a temperatura de  $850^{\circ}C$ . A transformação que apresenta o termograma na temperatura de  $640^{\circ}C$  é exotérmica e irreversível, conforme pode ser observado na curva de resfriamento, correspondendo à cristalização da fase amorfa presente na liga. O pico na temperatura de  $315^{\circ}C$  é referente à oscilação no equipamento DSC.

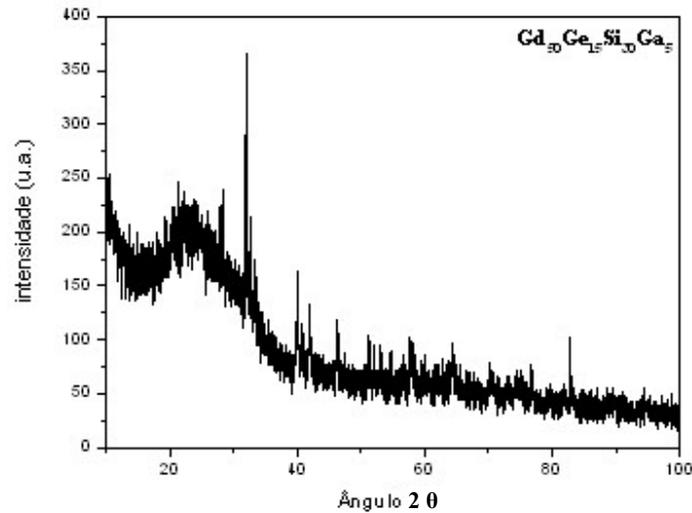


Figura 61 – Difratoograma de raios-X da liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{30}Ga_5$

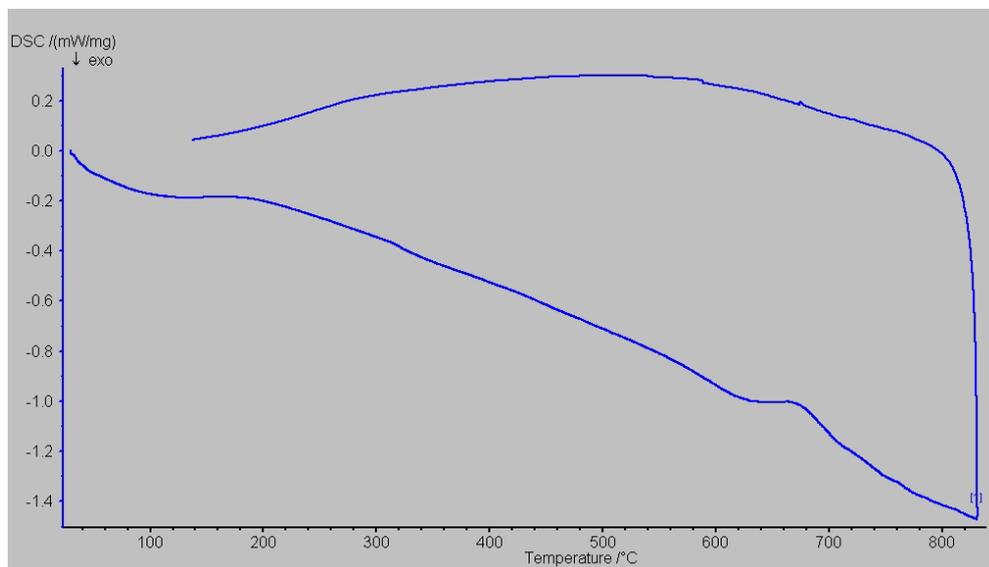


Figura 62 – Termograma da liga compósita  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{30}Ga_5$

Na curva de magnetização versus temperatura da liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{30}Ga_5$  observam-se duas transições magnéticas, ou seja, ocorrem duas inclinações na curva que são referentes a duas fases

magnéticas com  $T_c$ 's diferentes, Figura 63. Em ambos os casos têm-se distribuição de temperaturas críticas, muito possivelmente associadas às heterogeneidades composicionais das correspondentes fases, sejam amorfas ou cristalinas.

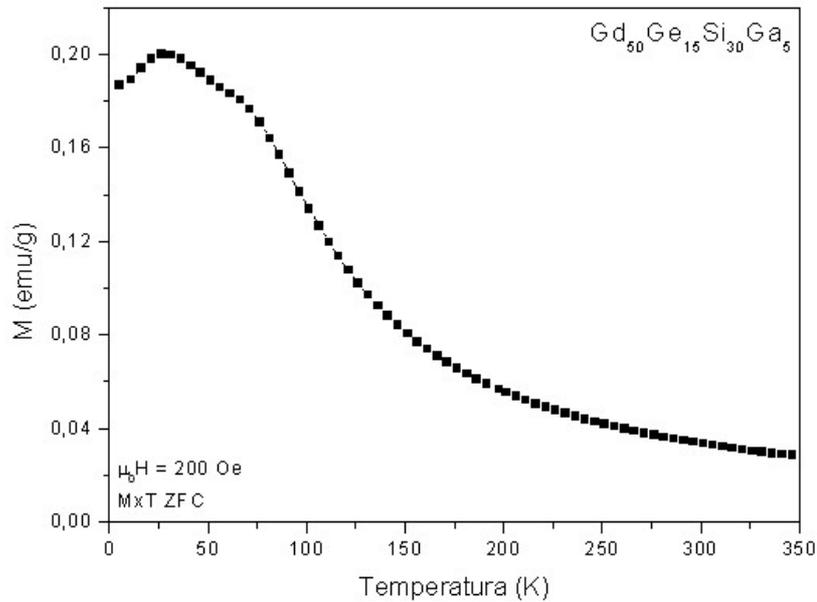


Figura 63 – Curva de magnetização vs temperatura da liga  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{30}Ga_5$  com  $H = 200$  Oe.

#### 4.1.9 – Liga $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$

A liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$  centrifugada apresenta o halo característico da fase amorfa, mas existem picos referentes a fases cristalinas, conforme pode ser observado no DRX da Figura 64.

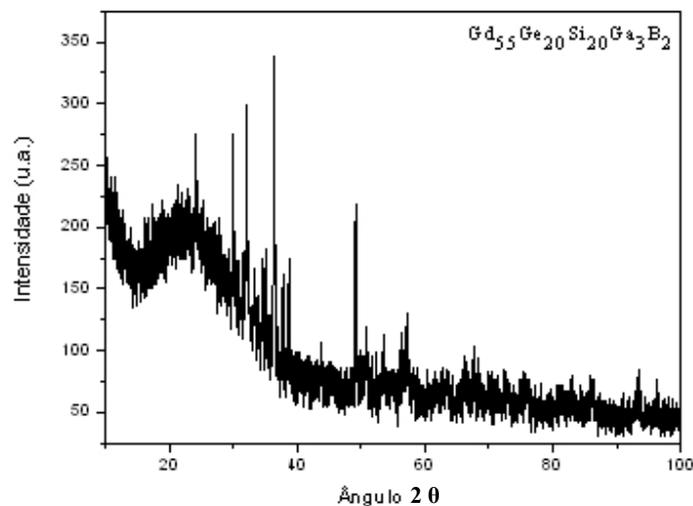


Figura 64 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$

Para a curva M-T da liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$  observam-se duas transições magnéticas referentes a duas fases magnéticas com  $T_c$ 's diferentes, Figura 65. Em baixas temperaturas a magnetização apresenta uma diminuição com o aumento da temperatura, possivelmente correspondendo a uma distribuição de temperaturas críticas, como já observado para as demais ligas à base de Gd e está provavelmente relacionada com a fase amorfa. A fase cristalina apresenta inclinação acentuada na curva de M-T com  $T_c$  de 286 K na transição entre as temperaturas de 252 K e 300 K. Acima da temperatura de 300 K a magnetização tende a zero.

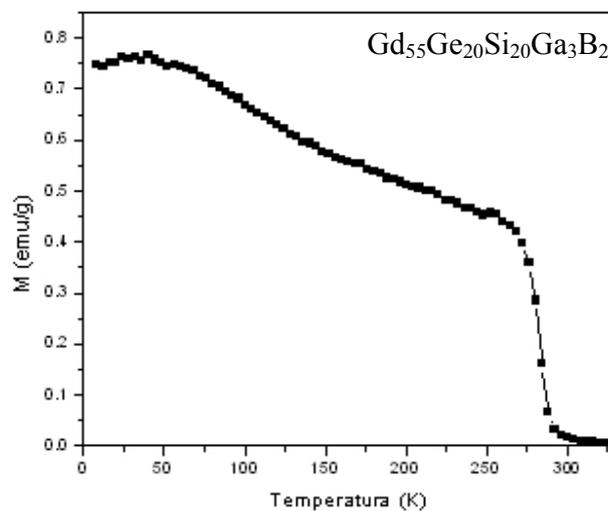


Figura 65 – Curva de magnetização vs temperatura da liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$  com  $H = 200$  Oe.

O efeito magnetocalórico para a liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$  compósita (amorfa + cristalina) foi medido a partir das curvas de magnetização versus campo aplicado para diferentes temperaturas ao redor da transição observada a temperatura de 286 K, Figura 66. As curvas apresentadas na Figura 66 variam na faixa de temperatura entre 250 K e 310 K. Nota-se que não ocorrem mudanças bruscas na magnetização entre as temperaturas, indicando que o EM não irá apresentar valores elevados nesta faixa de temperatura específica.

O EM obtido para a liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$  foi calculado a partir da integração das curvas da Figura 66 utilizando a equação 18 e pode ser visto na Figura 67. Nota-se que o EM apresenta um valor máximo próximo à temperatura de 285 K com campo aplicado entre 1 e 5 T. A

importância de diferentes ligas magnetocalóricas para aplicações em refrigeração magnética pode ser avaliada através da capacidade de refrigeração,  $q$ , utilizando a Equação 15. A liga monofásica de  $Gd_{55}Si_2Ge_2$  apresenta o EMG e possui  $q = 626 \text{ J/kg}$  a 5 T [Pecharsky, 2003], enquanto a liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$  apresenta  $q = 345 \text{ J/kg}$  a 5 T. Portanto, o valor obtido para a presente liga apresenta potencial de utilização como material refrigerante.

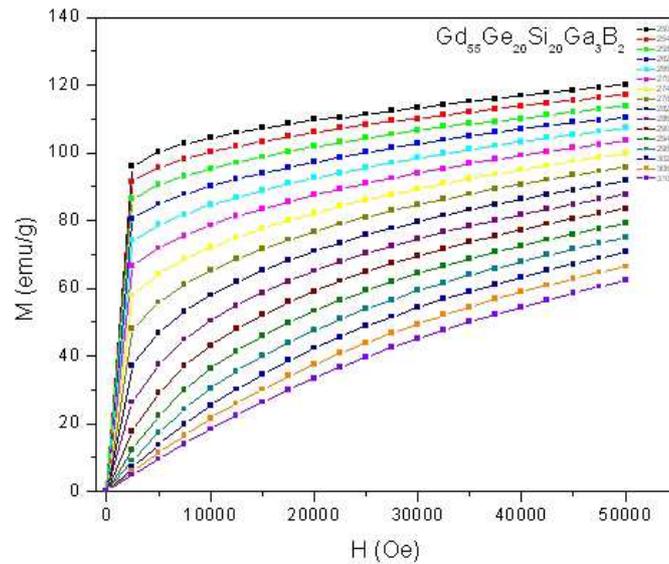


Figura 66 – Curvas de magnetização vs campo aplicado da liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$ .

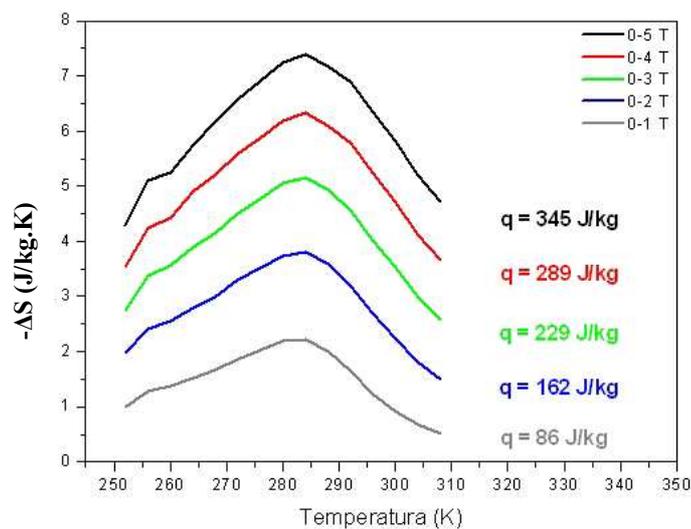


Figura 67 – Efeito magnetocalórico vs temperatura da liga  $Gd_{55}Ge_{20}Si_{20}Ga_3B_2$  e o valor da capacidade de refrigeração para cada campo aplicado.

#### 4.1.10 – Liga $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$

As tentativas de se obter uma liga amorfa mantendo a porcentagem elevada de Ge e aumentando gradativamente a porcentagem de Ga não surtiu o efeito desejado. Apesar da liga apresentar o halo amorfo, não foi alcançada o estado totalmente amorfo em volume como planejado. Estes dados subsidiaram a substituição na liga do Ge pelo Ga na tentativa de se obter uma liga totalmente amorfa.

A liga  $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$  foi escolhida por apresentar a tríade de critérios de amorfização proposta neste trabalho para se tentar obter uma liga amorfa em volume. Assim, escolheu-se o Ga por aumentar a  $T_c$  e provocar eutéticos profundos nos binários, possivelmente gerando um vale eutético ternário na liga. O diagrama binário Ga-Gd apresenta uma transformação eutética na temperatura de  $850^{\circ}C$ , enquanto no binário Si-Ga ocorre uma transformação eutética na temperatura de  $29,7^{\circ}C$  e no caso do diagrama binário Gd-Si a transformação eutética acontece na temperatura de  $1070^{\circ}C$ .

O difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$  centrifugada apresenta o halo típico da fase amorfa e um pequeno pico a  $32^{\circ}$  referente a uma fase cristalina, conforme pode ser observado na Figura 68.

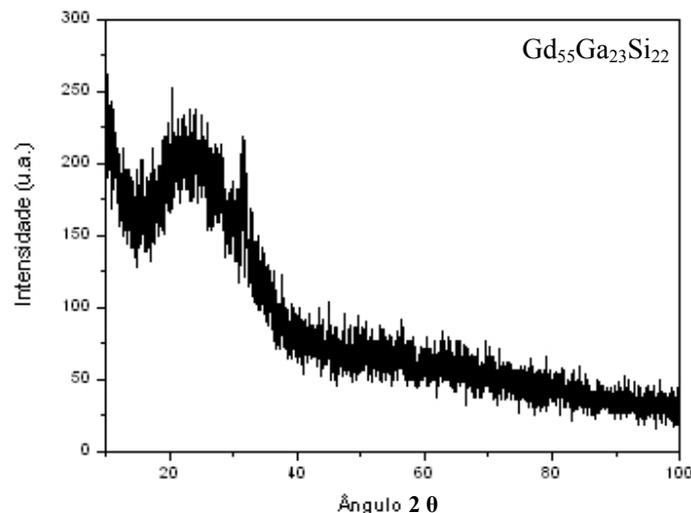


Figura 68 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$

A Figura 69 apresenta o termograma da liga  $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$ , não se observando transformação eutética até a temperatura de  $850^{\circ}C$ . A curva de DSC apresenta dois picos de cristalização confirmando a presença de fase amorfa na liga. O pico na temperatura de  $344^{\circ}C$  é referente à oscilação do equipamento DSC.

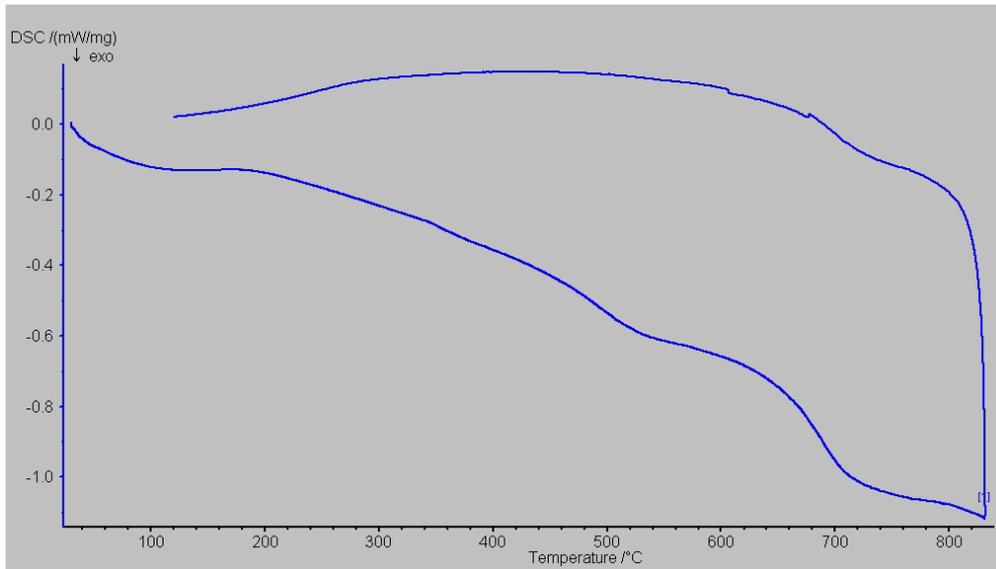


Figura 69 – Termograma da liga  $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$

Na curva M-T da liga  $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$  observam-se duas transições magnéticas referentes a duas fases magnéticas com  $T_c$ 's diferentes, Figura 70.

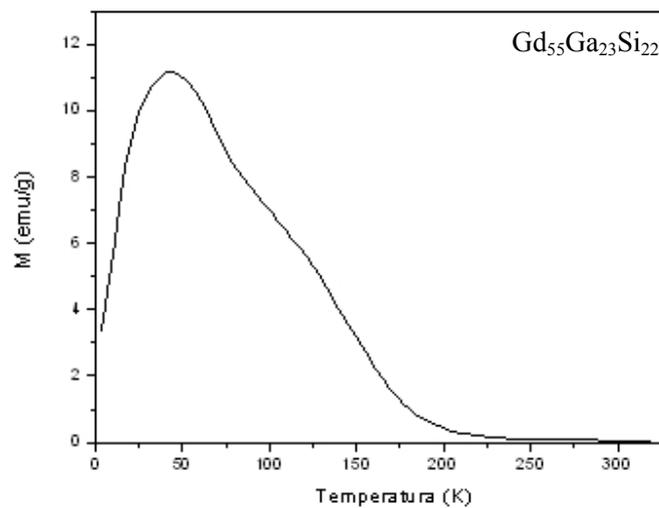


Figura 70 – Curva de magnetização vs temperatura da liga  $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$  com  $H = 200$  Oe.

A primeira fase magnética apresenta faixa de transição entre 45 K e 110 K, ocorrendo a diminuição rápida da magnetização até a temperatura de 110 K, denotando distribuição de temperaturas críticas. A segunda fase magnética apresenta faixa de transição entre 110 K e 215 K, novamente denotando distribuição de temperaturas críticas. A partir da temperatura de 215 K a magnetização tende a zero.

#### 4.1.11 – Liga $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$

A partir do DRX da liga  $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$ , Figura 68, iniciou-se a variação na quantidade do elemento Ga e sua substituição por B no sistema GdGeSiB. O B foi utilizado por ser um elemento intersticial e provocar aumento na viscosidade da liga sem provocar perda das propriedades magnéticas. A primeira liga da série apresenta a composição  $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$  e seu difratograma pode ser visto na Figura 71. Nota-se o aparecimento de outros picos na liga quando comparado com a composição  $Gd_{55}Ga_{23}Si_{22}$ , mas mantém-se o halo característico da presença de fase amorfa.

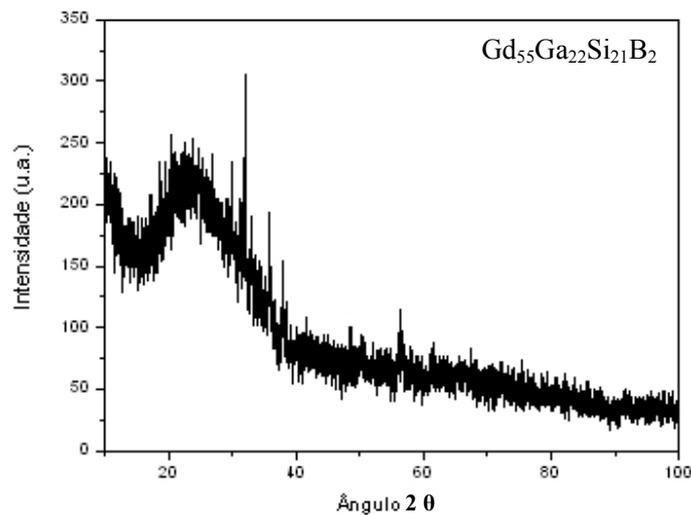


Figura 71 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$

A Figura 72 apresenta o termograma da liga  $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$ , no qual não se observa transformação eutética até a temperatura de 850°C. O DSC apresenta um pico de cristalização

confirmando a presença de fase amorfa. O pico na temperatura de 363°C é referente à oscilação do equipamento DSC.

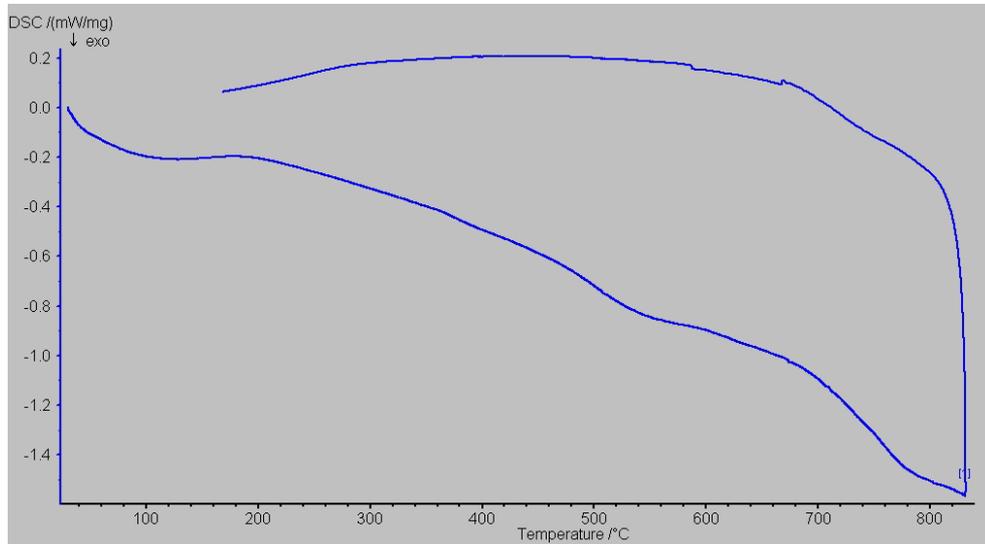


Figura 72 – Termograma da liga  $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$

A curva M-T da liga  $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$  mostra uma transição magnética extensa, novamente caracterizando uma distribuição de temperaturas críticas, referente à fase magnética amorfa, Figura 73.

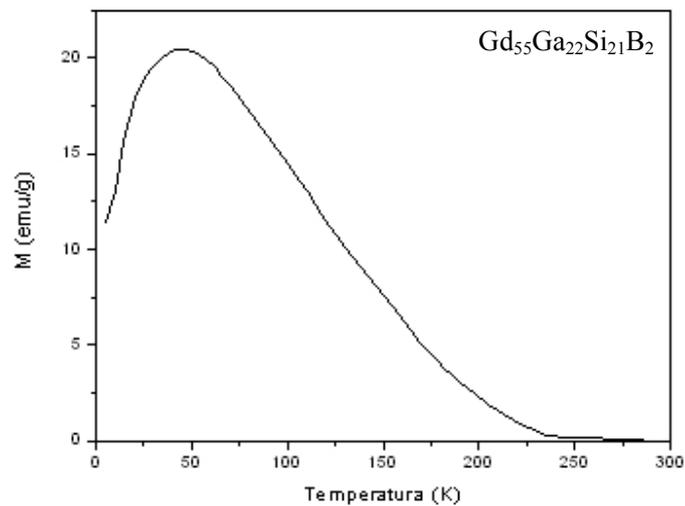


Figura 73 – Curva de magnetização vs temperatura da liga  $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$  com  $H = 200$  Oe.

A magnetização apresenta uma variação com o aumento da temperatura na presente liga, entre 5 K e 42 K ocorre o aumento da magnetização com a temperatura. A partir de 42 K ocorre uma diminuição constante na magnetização com o aumento da temperatura até alcançar o valor de 235 K, sendo a curva característica de uma fase amorfa. A partir de 235 K a magnetização tende a zero.

#### 4.1.12 – Liga $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}B_5$

A liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}B_5$  apresenta o difratograma típico de uma fase amorfa, onde podem ser vistos pequenos picos referentes a fases cristalinas, principalmente, entre  $30^\circ$  e  $40^\circ$ , Figura 74. Nota-se que ocorreu a diminuição na intensidade do pico a  $32^\circ$  quando comparado com a liga  $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$ . Portanto, tem-se o indicativo de que o aumento da porcentagem de B está contribuindo para melhorar a capacidade de amorfização da liga, como esperado.

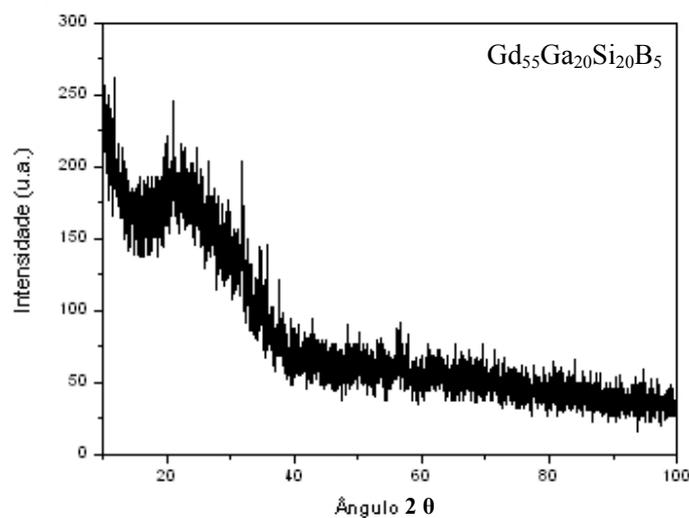


Figura 74 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}B_5$

A Figura 75 apresenta o termograma da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}B_5$  onde não se observa transformação eutética até a temperatura de  $850^\circ C$ . O DSC apresenta um pico de cristalização confirmando a presença de fase amorfa na liga. O pico na temperatura de  $350^\circ C$  é referente à oscilação do equipamento DSC.

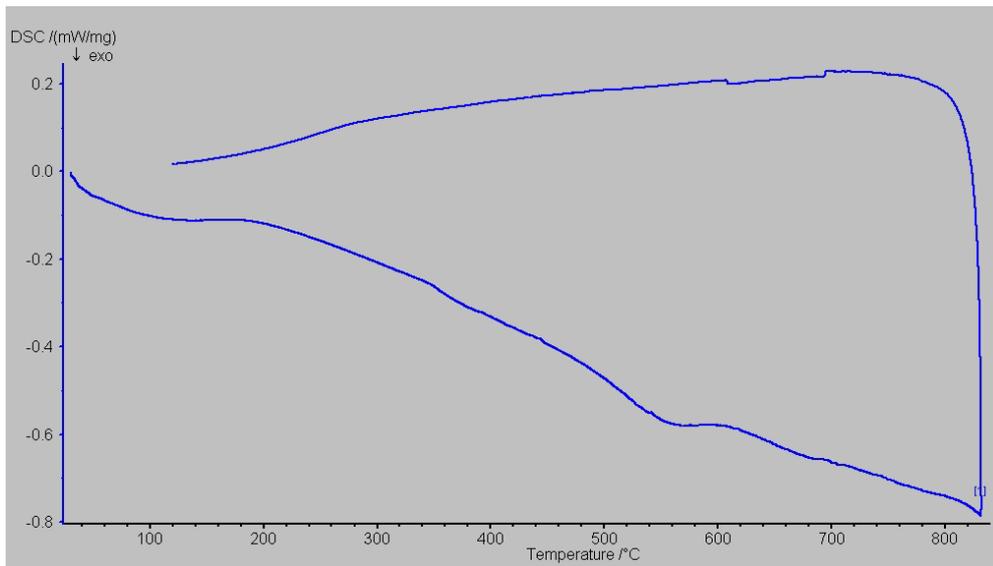


Figura 75 – Termograma da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}B_5$

A curva M-T da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}B_5$  mostra uma transição magnética extensa e com uma inclinação constante característica de uma fase magnética amorfa com distribuição de temperaturas de transição, Figura 76.

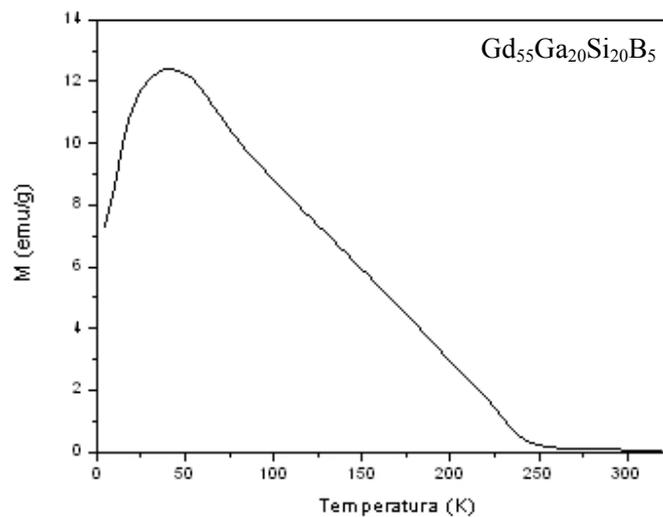


Figura 76 – Curva de magnetização vs temperatura da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}B_5$  com  $H = 200$  Oe.

A curva de magnetização apresenta uma variação com o aumento da temperatura na presente liga sendo que entre 5 K e 42 K ocorre o aumento da magnetização com a temperatura.

A partir de 42 K ocorre uma diminuição constante na magnetização com o aumento da temperatura até alcançar o valor de 220 K, sendo a curva característica de uma fase amorfa. Na temperatura entre 220 K e 250 K ocorre uma diminuição mais acentuada na curva de magnetização e apresentando  $T_c = 230$  K, provavelmente referente a uma fase cristalina.

#### 4.1.13 – Liga $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$

A liga  $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$  apresenta o difratograma típico de uma fase amorfa e onde podem ser visto picos referentes a fases cristalinas, Figura 77. Nota-se que ocorreu a diminuição na intensidade dos picos quando comparados com a liga  $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$ , sendo isto um indicativo de que o aumento da porcentagem de B está contribuindo para melhorar a capacidade de amorfização da liga. Ao se comparar os DRX da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}B_5$ , Figura 74, com a liga  $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$ , nota-se que o pico a  $32^\circ$  não aparece na presente liga e os picos entre  $50^\circ$  e  $60^\circ$  são praticamente inexistentes. A liga  $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$  apresenta um pico a  $36^\circ$  que havia sido observado no DRX da liga  $Gd_{55}Ga_{22}Si_{21}B_2$ , Figura 71.

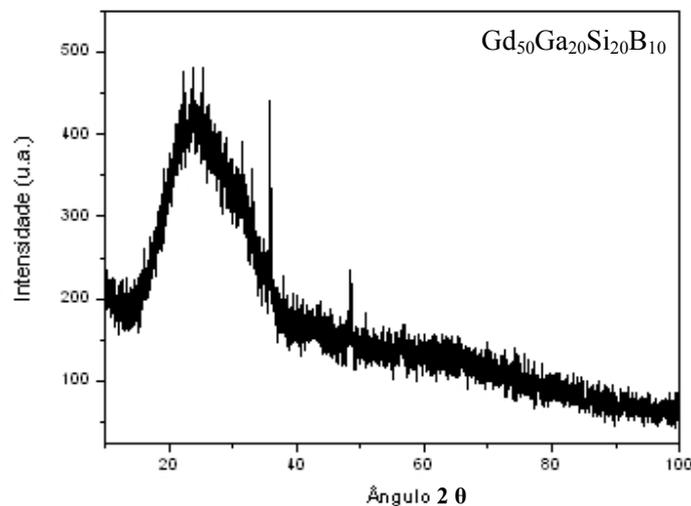


Figura 77 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$

A Figura 78 apresenta o termograma da liga  $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$ , na qual não se observa transformação eutética até a temperatura de  $850^\circ C$ . O DSC apresenta um pico de cristalização

confirmando a presença de fase amorfa na liga. O pico na temperatura de 334°C é referente à oscilação do equipamento DSC.

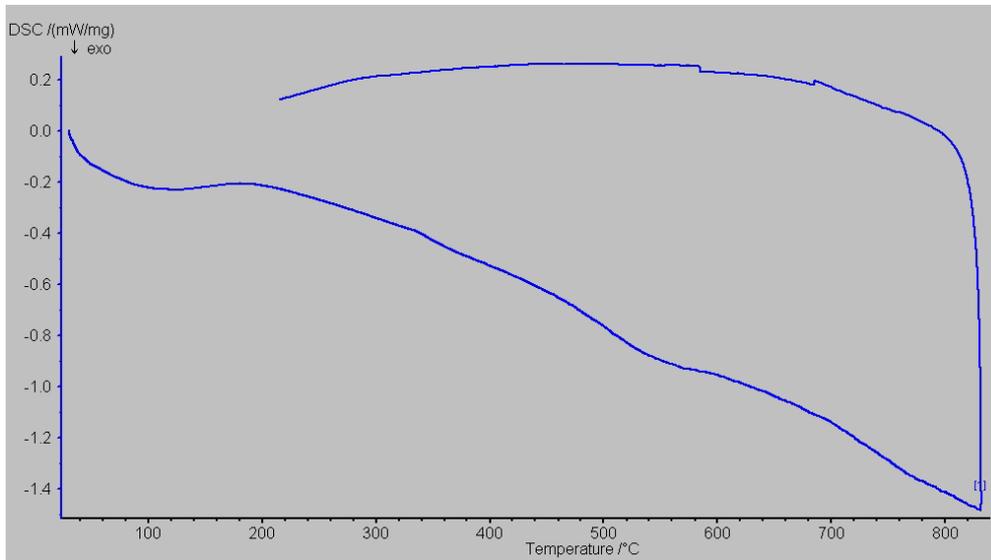


Figura 78 – Termograma da liga  $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$

A curva M-T da liga  $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$  mostra duas transições magnéticas sendo a segunda mais extensa, característica de uma fase magnética amorfa, Figura 79.

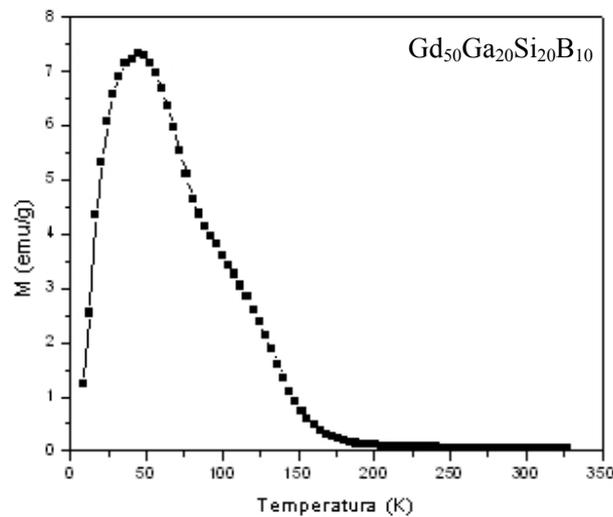


Figura 79 – Curva de magnetização vs temperatura da liga  $Gd_{50}Ga_{20}Si_{20}B_{10}$  com  $H = 200$  Oe.

A curva de magnetização apresenta o aumento na magnetização com o aumento da temperatura na faixa de temperatura entre 5 K e 44 K. Na faixa de temperatura entre 44 K e 100 K ocorre a diminuição da magnetização com o aumento da temperatura, com inclinação relativamente mais acentuada, podendo ser característica de uma fase cristalina com  $T_c = 73$  K. Na faixa de temperatura entre 100 K e 176 K a curva de magnetização apresenta uma inclinação mais suave, podendo caracterizar uma fase amorfa, com  $T_c = 133$  K. Após a temperatura de 176 K a curva de magnetização tende a zero.

#### 4.1.14 – Liga $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$

A composição da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa em volume foi descoberta no presente trabalho e desenvolvida a partir de elementos que não degradassem significativamente o EM. O processo de resfriamento utilizado foi o de centrifugação em molde metálico de cobre sem refrigeração. Diversas outras tentativas de composição de ligas à base de Gd foram testadas, conforme pode ser observado na Tabela 4, mas somente esta composição foi obtida totalmente amorfa em volume. A tríade de critérios utilizada neste trabalho, baseada no princípio da confusão, eutéticos profundos e viscosidade elevada, revelou-se suficiente para alcançar o objetivo proposto.

O princípio da confusão é caracterizado por utilizar diversos materiais com tamanhos atômicos diferentes. Na presente liga os elementos utilizados apresentam o tamanho atômico de 1,24 Å para o Ga, 1,61 Å no Gd, 1,17 Å no Si, 1,22 Å no Ge e de 0,80 Å no B. O Ga foi utilizado para se tentar obter um vale eutético na presente liga com os diferentes elementos devido ao seu baixíssimo ponto de fusão, 30°C. No diagrama binário Ga-Gd ocorre uma transformação eutética, a 850°C, na região rica em Gd, Figura 80 [Massalski, 1996]. Nos diagramas binários Si-Ga e Ge-Ga a transformação eutética ocorre, a 29,8°C, na região rica em Ga, Figura 81 e Figura 82 [Massalski, 1996].

O aumento da viscosidade foi feito utilizando o elemento intersticial B com o objetivo de dificultar a movimentação atômica durante o resfriamento da liga. Conforme observado no sistema GdGaSiB ocorreu uma maior amorfização da liga com a adição de B. A taxa de

resfriamento envolvida na obtenção desta liga é baixa, inferior a  $10^2$  K/s, o que facilita a sua possível utilização industrial.

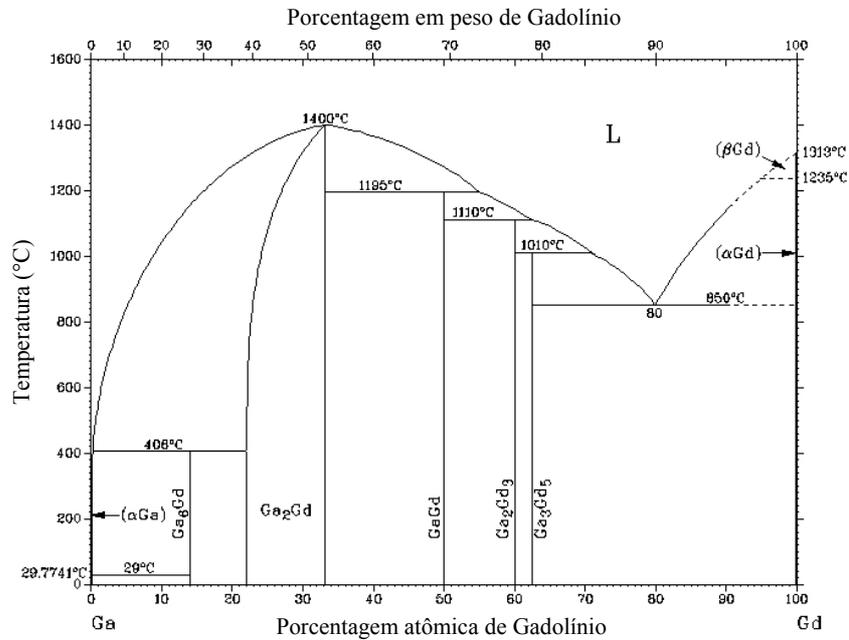


Figura 80 – Diagrama de fases binário Ga-Gd [Massalski,1996]

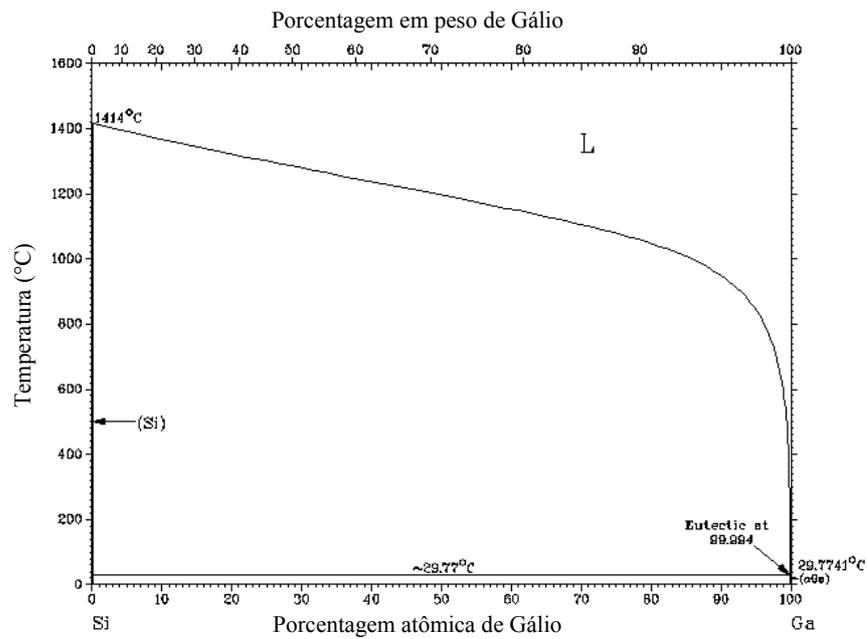


Figura 81 – Diagrama de fases binário Si-Ga [Massalski,1996]

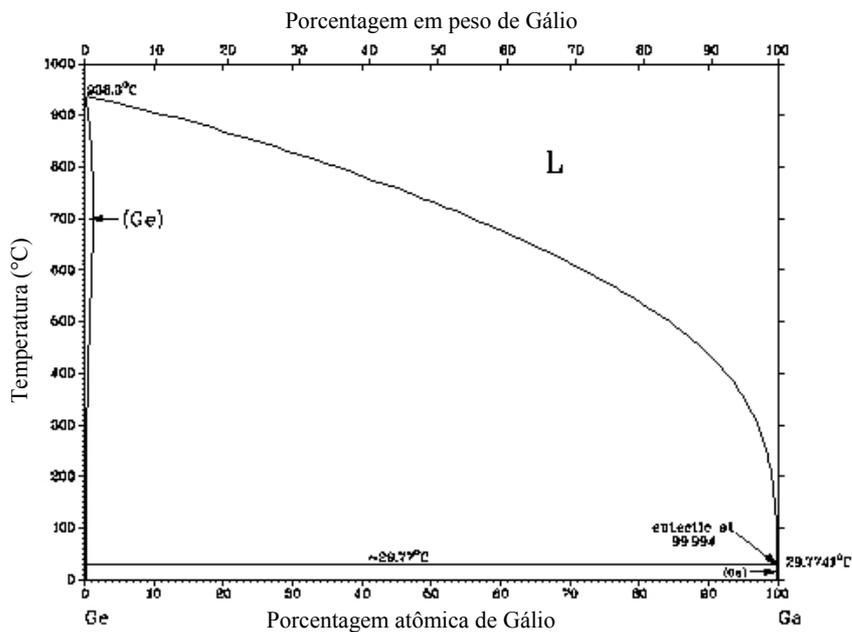


Figura 82 – Diagrama de fases binário Ge-Ga [Massalski,1996]

A liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa em volume obtida no formato de cunha apresenta espessura de até 1,1 mm. A amorfização foi completa, conforme pode ser observado no DRX da Figura 83, aparecendo somente o halo típico de fase amorfa.

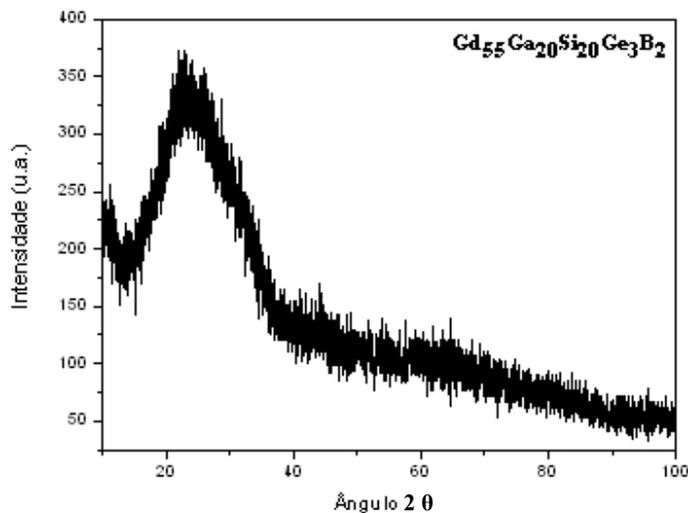


Figura 83 – Difratograma de raios-X da liga amorfa  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$

Na liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa em volume foram feitas medidas de magnetização versus campo magnético a 8 K para determinar a magnetização de saturação, Figura 84, medida

de magnetização versus temperatura a baixos campos, para determinar a temperatura da transição magnética, Figura 85, e medidas isotérmicas de magnetização versus campo para determinar o efeito magnetocalórico, Figura 86.

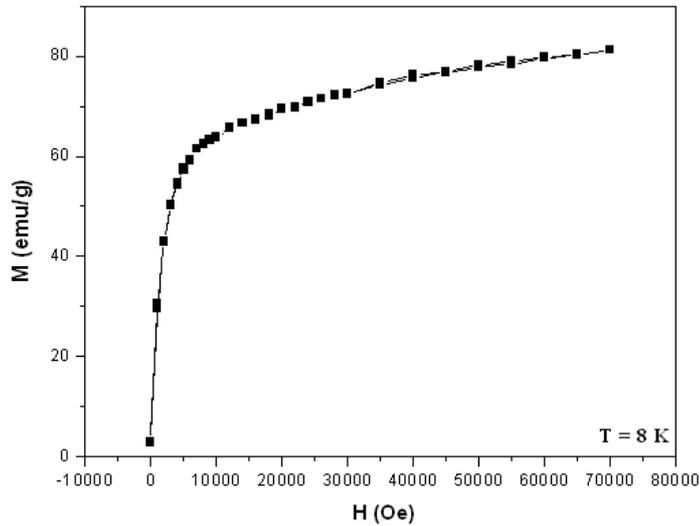


Figura 84 – Curva de magnetização versus campo aplicado para  $T = 8$  K da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$

A curva apresentada na Figura 84 mostra que não ocorreu a magnetização de saturação da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$ , obtendo o valor máximo de 80 emu/g para o campo aplicado de 7 T na temperatura de 8 K. Este fato é indicativo ou de um arranjo antiferromagnético ou ferrimagnético a baixas temperaturas, ou uma distribuição de temperaturas críticas de baixo valor que podem ser alcançadas pelo campo magnético, levando a este comportamento da magnetização em função do campo aplicado.

Na curva de magnetização *versus* temperatura da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  observa-se apenas uma transição magnética muito larga, Figura 85, em contraste com a transição magnética observada na liga  $Gd_5Ge_2Si_2$ . Novamente, isto é indicativo de uma larga distribuição de temperaturas críticas, sugerindo heterogeneidade composicional típica das ligas amorfas em volume. A faixa de distribuição de temperaturas críticas determina a faixa de atuação da liga em termos de eventual aplicação em refrigeração magnética. No caso da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa em volume a distribuição de  $T_c$ 's da liga não está próxima da temperatura ambiente, e

deste modo, ela não poderá ser utilizada na faixa de temperatura da refrigeração magnética que irá substituir os equipamentos convencionais de ar condicionado ou geladeira, sendo mais indicado em refrigeradores magnéticos utilizados em resfriamentos criogênicos.

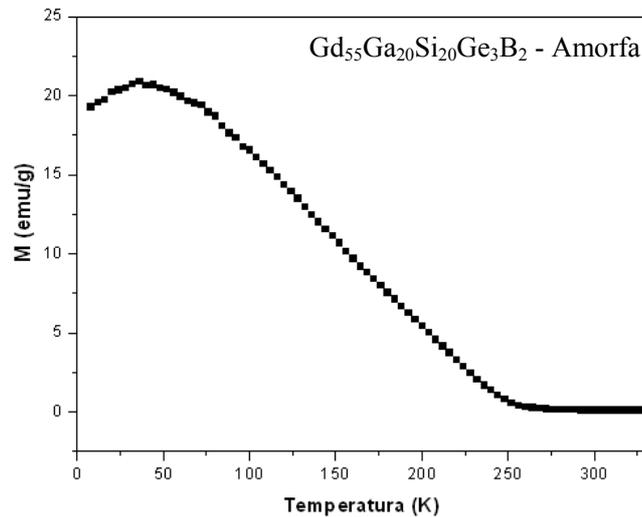


Figura 85 – Curva de magnetização versus temperatura na liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  com  $H = 500$  Oe.

O EM para esta liga foi obtido a partir das curvas de magnetização versus campo aplicado para diferentes temperaturas, na faixa em que se observa a distribuição de temperaturas críticas, Figura 86. As curvas apresentadas na Figura 86 variam na faixa de temperatura de 50 K a 268 K. Nota-se que não ocorrem mudanças bruscas no formato das curvas de magnetização para as diferentes temperaturas, indicando que o EM não irá apresentar valores elevados na faixa de temperatura medida.

Nas ligas onde o EM é colossal ou gigante observam-se variações bruscas nas curvas de magnetização *versus* campo aplicado (transições metamagnéticas) para determinadas temperaturas, indicando, assim, qual a faixa de temperatura que o EM é maior [Gama, 2004; Pecharsky, 1997b]. A liga será utilizada mais eficientemente nesta pequena faixa de temperatura. Deste modo, para se ter um refrigerador magnético que atue da temperatura ambiente até a temperatura criogênica será necessário um conjunto de ligas aonde este efeito ocorra gradativamente em toda a faixa de temperatura.

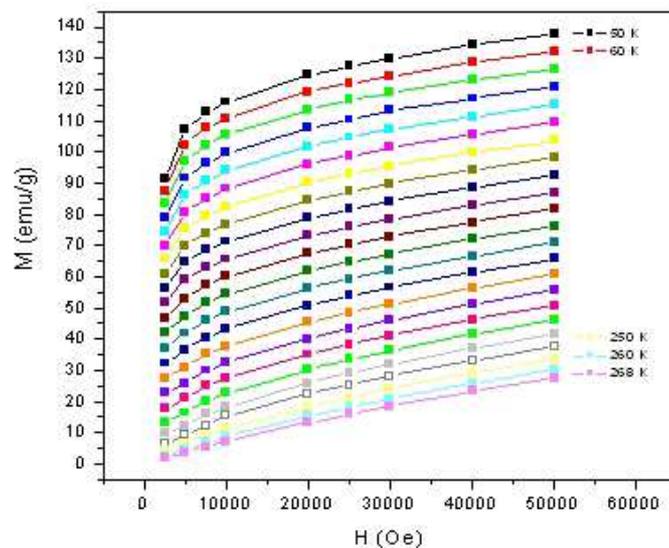


Figura 86 – Curvas de magnetização vs campo aplicado à temperatura constante da liga amorfa  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$

O EM obtido para a liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa em volume foi calculado a partir da integração das curvas da Figura 86 utilizando a Equação 18 e pode ser visto na Figura 87. Nota-se que EM apresenta um *plateau* em uma grande faixa de temperatura entre 64 K e 177 K, com campo aplicado de 4 T, sendo esta propriedade chamada de efeito magnetocalórico tipo mesa (table-like) [Korte, 1998].

A característica do EM tipo mesa está em apresentar um valor significativo do EM numa extensa faixa de temperatura com uma pequena variação. Normalmente, o EM apresenta valor significativo somente na vizinhança da temperatura de transição magnética, ou seja, próximo a  $T_c$  [Zhang, 2001]. Os materiais apresentando EM tipo mesa são tecnologicamente importantes para a construção de regeneradores magnéticos com eficiência maior que a obtida utilizando seqüência de materiais com diferentes temperaturas críticas. Isto ressalta a importância da presente liga amorfa em volume em termos de aplicação em refrigeração magnética. Além disso, na construção de um refrigerador magnético existe a necessidade da combinação de vários materiais para atender uma faixa de temperatura, por exemplo, entre 20 e 300 K, e o EM tipo mesa é muito interessante por diminuir a quantidade de materiais utilizados na construção.

Os compostos à base de Gd são preferidos como materiais para refrigeração magnética devido ao momento magnético efetivo grande e um pequeno efeito do campo cristalino, permitindo, deste modo, alcançar uma variação de entropia magnética máxima perto de  $T_c$  e assim um EM gigante [Nirmala, 2005].

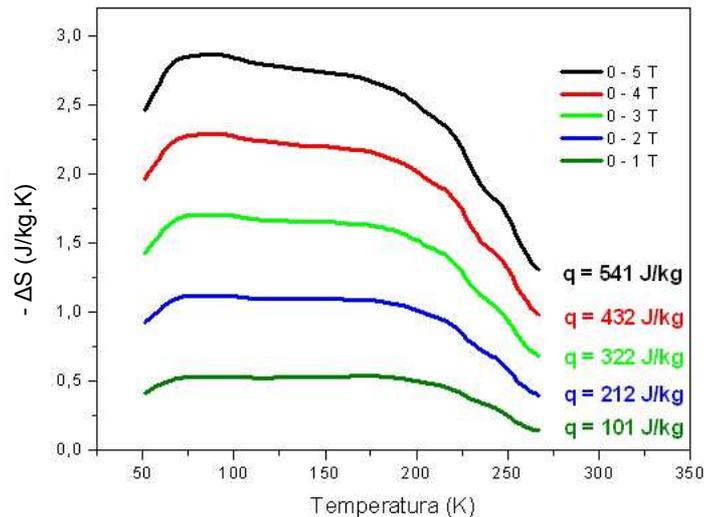


Figura 87 – Efeito magnetocalórico vs temperatura da liga amorfa  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  e o valor da capacidade de refrigeração associado a cada curva.

A liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa em volume, obtida no presente trabalho, é a única com o EM tipo mesa. Esta liga amorfa apresenta ainda o maior EM tipo mesa reportado na literatura. O valor de  $\Delta S$  é apreciável e distribuído uniformemente em toda a faixa de temperatura.

A faixa da temperatura *versus* campo aplicado em que se mantém um valor estável do EM foi calculado para diversos campos, em 1 T e  $\Delta T = 142$  K, 2 T e  $\Delta T = 128$  K, 3 T e  $\Delta T = 115$  K, 4 T e  $\Delta T = 106$  K e com 5 T e  $\Delta T = 87$  K, Figura 87. Os maiores valores relacionados ao EM tipo mesa reportados na literatura alcançaram valores de  $\Delta T \approx 35$  K [Nirmala, 2005; Zhang, 2001; Korte, 1998].

A importância de diferentes ligas magnetocalóricas para aplicações em refrigeração magnética pode ser calculada através da capacidade de refrigeração,  $q$ , utilizando a Equação 15.

A liga monofásica de  $Gd_{55}Si_2Ge_2$  apresenta o EMG e possui  $q = 626 \text{ J/kg}$  a 5 T, Figura 88, [Pecharsky, 2003], enquanto a liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa em volume apresenta  $q = 541 \text{ J/kg}$  a 5 T, Figura 87. Portanto, o valor obtido da presente liga possibilita a utilização da mesma como material refrigerante.

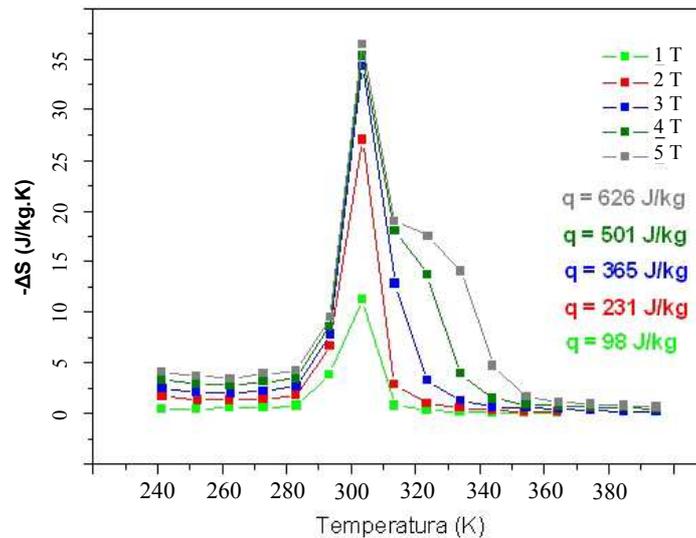


Figura 88 – Efeito magnetocalórico vs temperatura da fase  $Gd_5Si_2Ge_2$  e o valor da capacidade de refrigeração associado a cada curva [Pecharsky, 2003].

A liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa foi tratada isotermicamente a  $1100^\circ\text{C}$  durante 22 horas e resfriada por têmpera em água, para que ocorresse o processo de cristalização. O objetivo deste tratamento térmico foi observar como o processo de cristalização afeta o EM da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$ . A escolha da temperatura do tratamento térmico foi baseada na curva do DSC da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa em volume, Figura 89.

A curva do DSC apresenta um pico de cristalização a  $466^\circ\text{C}$ , confirmando a existência da fase amorfa na liga. A partir destes dados foi escolhida uma temperatura muito acima dos valores apresentados na curva de DSC da cristalização da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  próximo à temperatura de tratamento térmico executado por Pecharsky na fase  $Gd_5Si_2Ge_2$  [Pecharsky, 2003]. O pico apresentado na temperatura de  $310^\circ\text{C}$  é referente à oscilação do equipamento DSC.

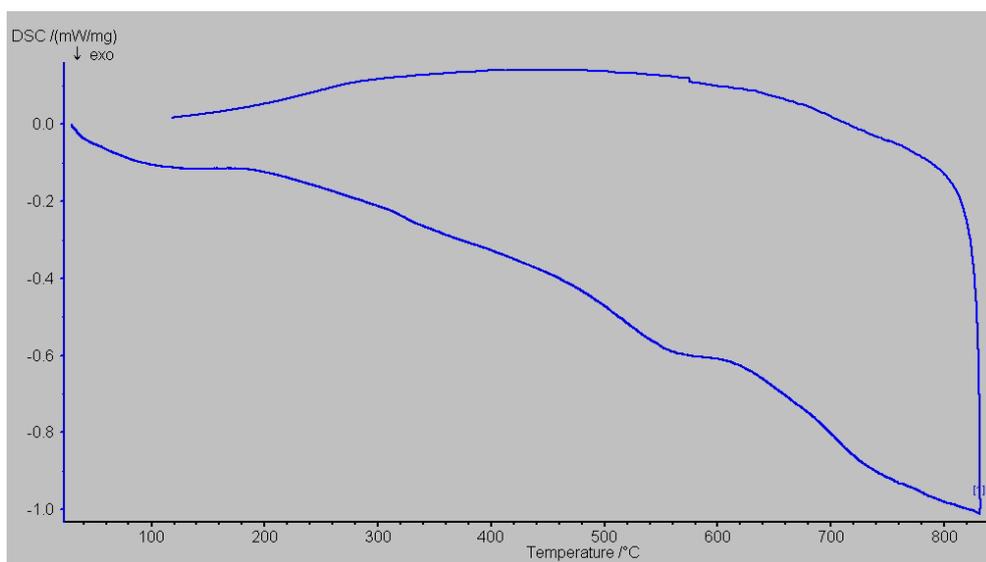


Figura 89 – Termograma da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa em volume

A curva de M-T da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  tratada termicamente apresenta a variação da magnetização com o aumento da temperatura, Figura 90. Na primeira faixa de temperatura, entre 18 K e 32 K, ocorre um aumento da magnetização com o aumento da temperatura, indicativo de um possível ordenamento antiferromagnético ou ferrimagnético.

Na faixa de temperatura entre 32 e 60 K ocorre uma diminuição relativamente brusca da magnetização com o aumento da temperatura caracterizando uma  $T_c = 46$  K de fase cristalina. O cálculo da  $T_c$  da liga cristalizada foi baseado na derivada da curva de magnetização *versus* temperatura. A partir de 60 K a 70 K ocorre um aumento da magnetização com o aumento da temperatura. Novamente, entre 70 K e 110 K ocorre uma diminuição brusca da magnetização com o aumento da temperatura, característico de fase cristalina, com  $T_c$  médio de 78 K.

A curva M-T na faixa de temperatura entre 110 K e 300 K apresenta uma diminuição gradual da magnetização com o aumento da temperatura, possivelmente caracterizando uma distribuição de temperaturas críticas originada de heterogeneidades composicionais. A partir de 300 K a magnetização tende a zero. A liga amorfa  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  apresenta uma larga distribuição de temperaturas críticas, enquanto na liga cristalizada ocorrem duas  $T_c$ 's, 46 K e 78 K.

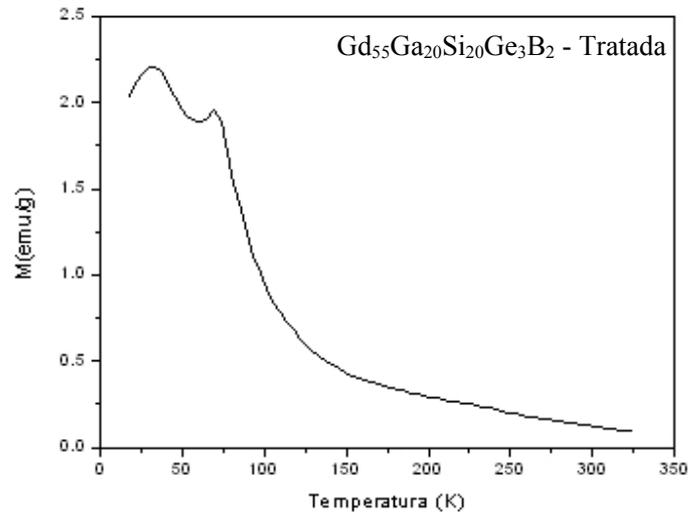


Figura 90 – Curva de magnetização versus temperatura na liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  com  $H = 500$  Oe.

O maior valor do EM alcançado com campo aplicado de 2 T para a liga amorfa foi de 1,13 J/kg.K na temperatura de 77 K ocorrendo uma diminuição deste valor na liga cristalizada para 0,75 J/kg.K na temperatura de 85 K. Portanto, a liga amorfa apresentou melhores propriedades magnetocalóricas que a liga cristalizada, indicando a possibilidade de sua utilização na construção de regeneradores magnéticos.

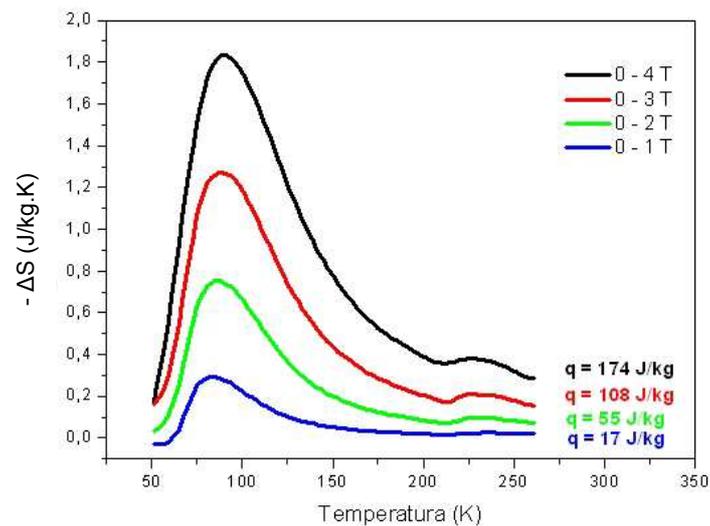


Figura 91 – Efeito magnetocalórico vs temperatura da liga amorfa  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  após tratamento isotérmico a  $1100^{\circ}C$  de cristalização

A cristalização da liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa provocou a degradação das propriedades magnéticas do material, Figura 91. A capacidade de refrigeração da liga diminuiu muito com a cristalização, aproximadamente 60%. Além disso, a liga cristalizada perdeu o EM tipo mesa apresentando o EM no formato normal tipo piramidal (caret-like) [Zhang, 2001].

Cabe ressaltar ainda que a liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  amorfa em volume mantém um aspecto brilhoso típico de metal sem oxidação superficial após vários meses, sendo esta mais uma propriedade interessante que deve ser analisada, pois um grande problema das ligas magnetocalóricas cristalinas é a oxidação elevada.

#### 4.1.15 – Liga $Gd_{50}Ge_{20}Si_{10}Ga_8Ni_{10}B_2$

A liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{10}Ga_8Ni_{10}B_2$  apresenta o difratograma típico de fases cristalinas e a presença de fase amorfa revelada pela formação de um halo em torno dos picos entre  $30^\circ$  e  $60^\circ$ , Figura 92 [Afonso, 2004].

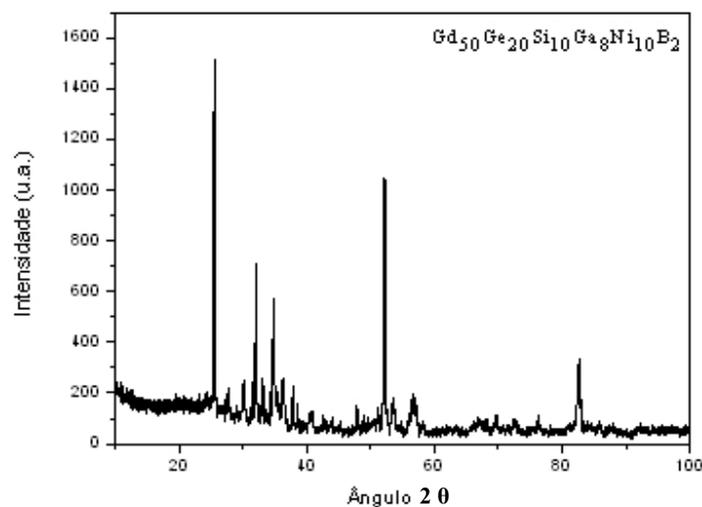


Figura 92 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{10}Ga_8Ni_{10}B_2$

Esta nova composição de liga foi testada substituindo o Ge por Ni com o objetivo de tentar melhorar as propriedades mecânicas das ligas magnetocalóricas. As ligas dos sistemas  $GdGeSiGa$ ,  $GdGaSiB$ , bem como a liga amorfa  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$  não apresentam propriedades

mecânicas elevadas, ou seja, são frágeis. Nota-se a partir do difratograma da Figura 92 que a composição da liga  $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{10}\text{Ga}_8\text{Ni}_{10}\text{B}_2$  não alcançou o grau de amorfização das ligas precedentes. O Ni foi adicionado à liga para melhorar as propriedades mecânicas, elevar a  $T_c$ , melhorar a resistência à oxidação e por não apresentar efeito deletério na magnetização [Chevalier, 2005; Shen, 2002; Si, 2002; Pecharsky, 1997b].

Na curva de magnetização versus temperatura da liga  $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{10}\text{Ga}_8\text{Ni}_{10}\text{B}_2$  observam-se três transições magnéticas, ou seja, ocorrem três inclinações na curva que são referentes a três fases magnéticas com  $T_c$ 's diferentes, Figura 93. A magnetização apresenta um aumento entre 5 K e 10 K ocorrendo uma diminuição na magnetização com o aumento da temperatura até 25 K. Após esta temperatura ocorre novamente um aumento da magnetização com o aumento da temperatura até 53 K. A magnetização volta a diminuir com o aumento da temperatura, entre 53 K e 221 K, e isto indica a presença de fase amorfa por ser larga. No intervalo de temperatura entre 221 K e 258 K ocorre uma inclinação acentuada na curva de magnetização característica de transição magnética de fase cristalina. Acima de 258 K a magnetização tende a zero. As  $T_c$ 's das fases foram determinadas através da derivação da curva M-T e apresenta a primeira fase magnética com  $T_c = 16$  K e formato da curva característico de fase cristalina, a segunda fase magnética apresenta  $T_c = 72$  K e formato da curva característico de fase amorfa, e a terceira fase magnética apresenta  $T_c = 225$  K e formato da curva característico de fase cristalina.

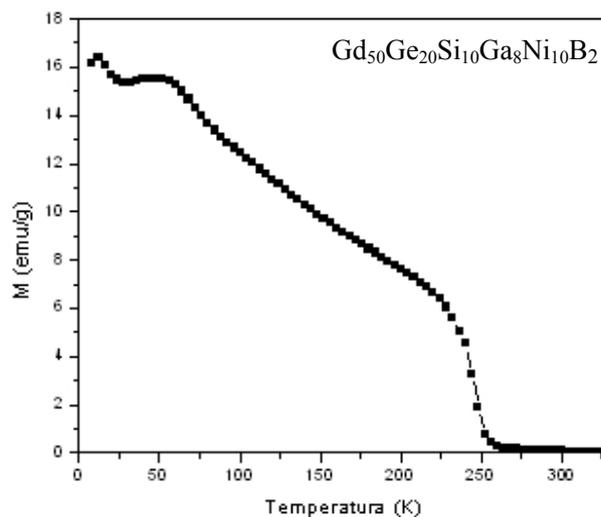


Figura 93 – Curva de magnetização versus temperatura na liga  $\text{Gd}_{50}\text{Ge}_{20}\text{Si}_{10}\text{Ga}_8\text{Ni}_{10}\text{B}_2$  com  $H = 500$  Oe.

A variação na composição da liga para alcançar uma melhora na propriedade mecânica causou a cristalização da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{10}Ga_8Ni_{10}B_2$ . Na tentativa de se obter uma liga amorfa em volume com propriedades mecânicas razoáveis foram testadas novas composições.

#### 4.1.16 – Liga $Gd_{45}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{15}$

A liga  $Gd_{45}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{15}$  centrifugada apresenta o difratograma típico de fases cristalinas e a presença de fase amorfa com a formação de um halo, Figura 94. Esta nova composição de liga foi testada adicionando Sn com o objetivo de tentar melhorar as propriedades mecânicas das ligas magnetocalóricas. O Sn foi adicionado somente em uma liga à base de Fe de acordo com a literatura [Tishin, 2003]. A quantidade de 15 % at de Sn adicionada ao sistema GdGeSiGa melhorou a capacidade de amorfização da liga quando comparados aos difratogramas referentes as ligas  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_2$ ,  $Gd_{58}Ge_{20}Si_{20}Ga_5$  e  $Gd_{50}Ge_{15}Si_{20}Ga_{15}$ .

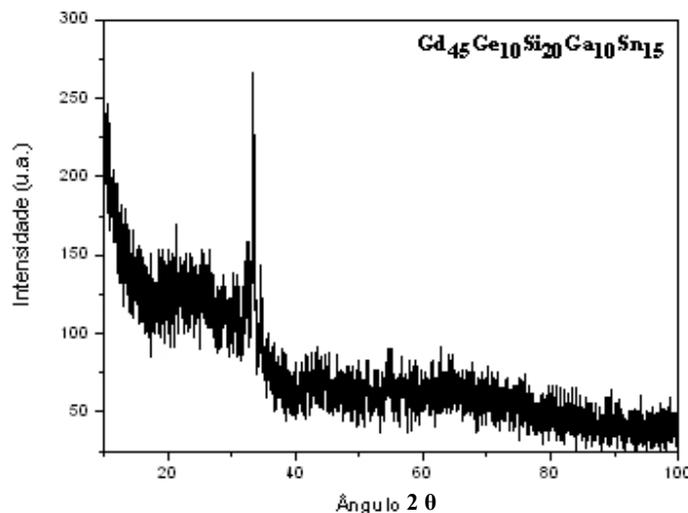


Figura 94 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{45}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{15}$

A Figura 95 apresenta o termograma da liga  $Gd_{45}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{15}$  onde não se observa transformação eutética até a temperatura de 850°C. O DSC apresenta uma sobreposição de picos de cristalização que confirmam a presença de fase amorfa na liga. O pico na temperatura de 336°C é referente à oscilação do equipamento DSC.

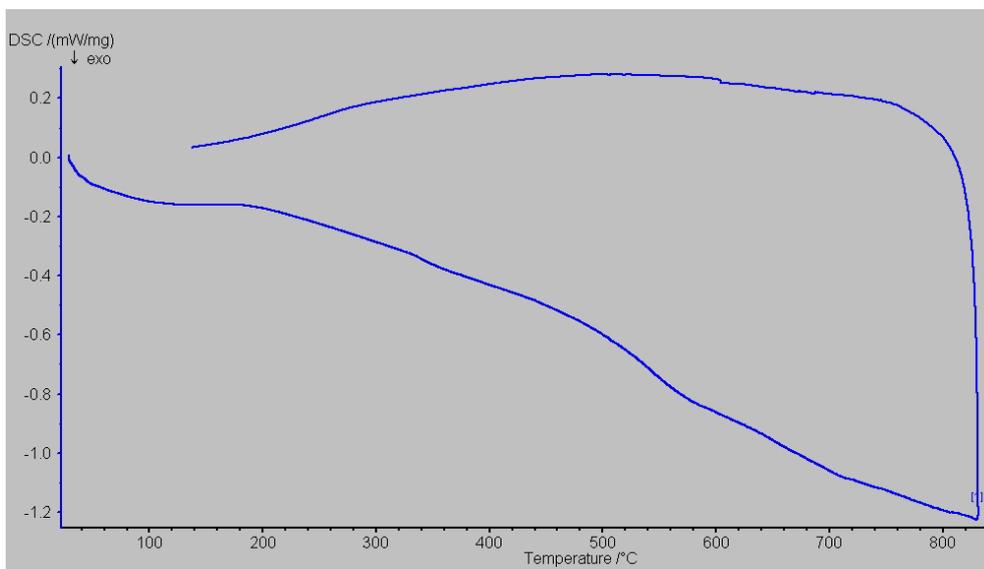


Figura 95 – Termograma da liga compósita  $Gd_{45}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{15}$

A curva M-T da liga  $Gd_{45}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{15}$  mostra duas transições magnéticas, Figura 96. As  $T_c$ 's das fases são determinadas através da derivação desta curva, sendo que a primeira fase magnética apresenta  $T_c = 31$  K, e a segunda fase magnética apresenta  $T_c$  de 85 K, com clara indicação de uma distribuição de temperaturas crítica, característica de fase amorfa.

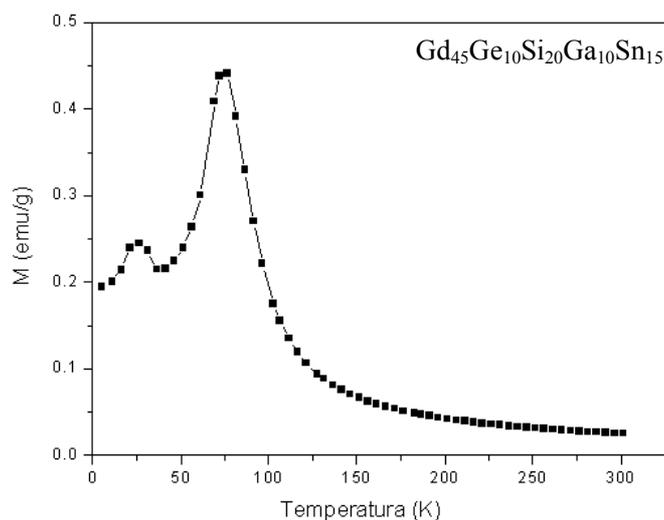


Figura 96 – Curva de magnetização versus temperatura na liga  $Gd_{45}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{15}$  com  $H = 200$  Oe.

A adição do elemento Sn ao sistema GdGeSiGa melhorou a capacidade de amorfização da liga, mas não ocorreu melhora no valor da magnetização. Isto pode ter ocorrido devido ao valor da porcentagem atômica do Ga presente ser suficiente para diminuir a magnetização da liga, conforme observado na liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Ga_{10}$ .

#### 4.1.17 – Liga $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$

A liga  $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$  foi resfriada no processo de centrifugação em molde metálico no formato de cunha sem refrigeração, e não foi obtida totalmente amorfa de acordo com o difratograma de raios-X da Figura 97. O primeiro pico largo localizado entre  $10^\circ$  e  $20^\circ$  é referente ao suporte de vidro que foi utilizado na medida. A adição de Y ao sistema GdGeSiGaSn provocou uma melhora no processo de amorfização da liga com a diminuição da intensidade dos picos referentes às fases cristalinas.

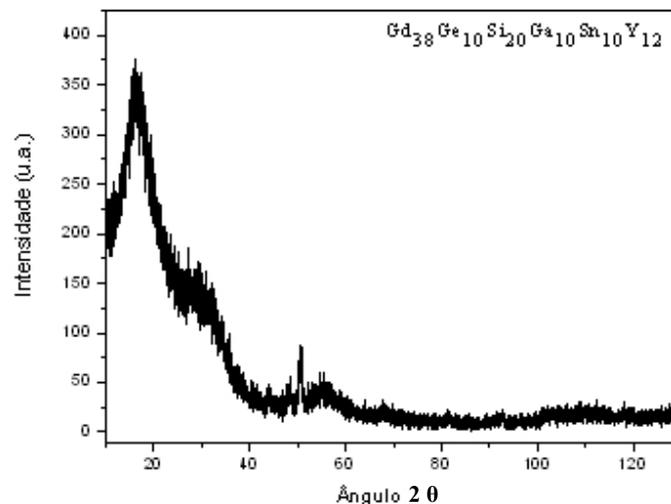


Figura 97 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$

A liga  $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$  apresentou o halo típico de fase amorfa e picos referentes à fase(s) cristalina(s). A curva de DSC foi feita para determinar a temperatura de cristalização da fase amorfa, Figura 98. O ensaio de DSC da liga  $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$  foi o primeiro a apresentar uma  $T_g$  em  $372^\circ C$  e temperatura de cristalização da fase amorfa ocorrendo a  $468^\circ C$ . O DSC da Figura 98 mostra que a liga  $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$  não apresenta transformação

eutética até a temperatura de 850°C, talvez sendo esse o motivo pelo qual não se tenha alcançado uma fase totalmente amorfa na presente liga.

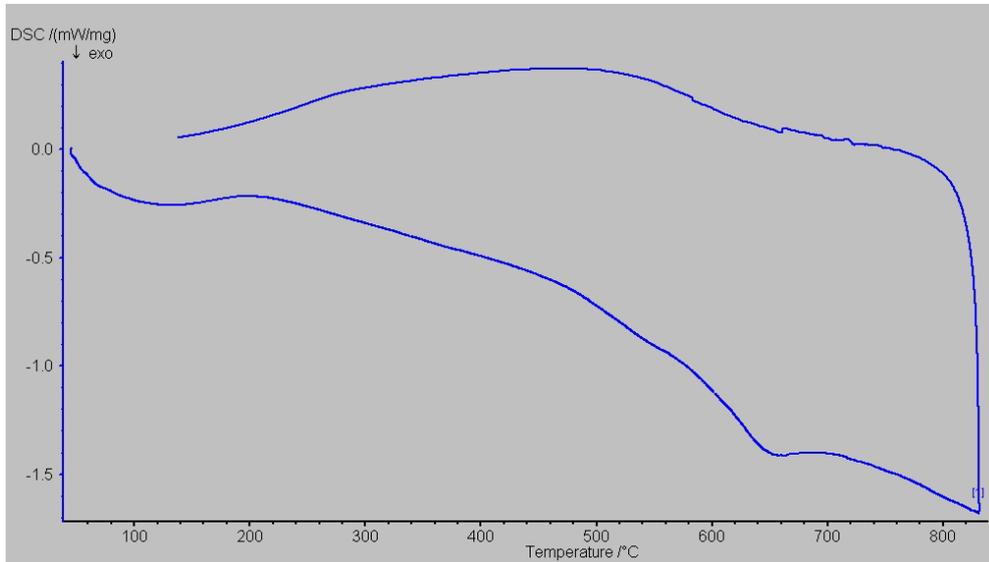


Figura 98 – Termograma da liga  $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$  compósita

Na curva de magnetização *versus* temperatura da liga  $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$  observam-se três transições magnéticas, ou seja, ocorrem três inclinações na curva que se referem a três fases magnéticas, Figura 99.

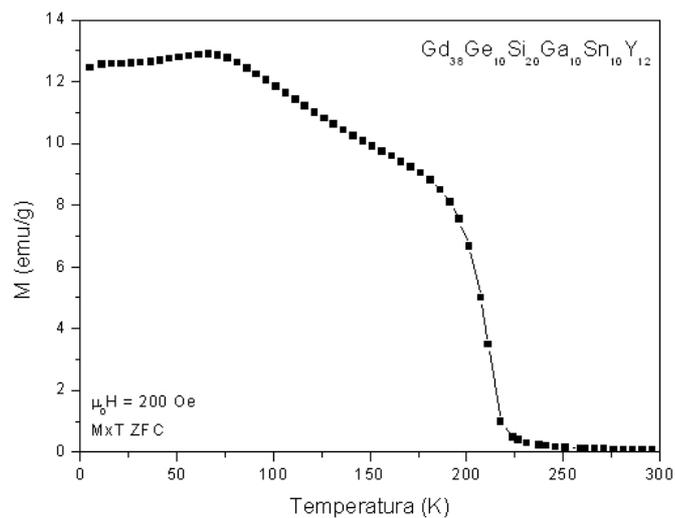


Figura 99 – Curva de magnetização versus temperatura na liga  $Gd_{38}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{10}Y_{12}$  com  $H = 200$  Oe.

As  $T_c$ 's das fases são calculadas através da derivação desta curva, sendo que a primeira fase magnética apresenta  $T_c = 22$  K, a segunda fase magnética  $T_c = 104$  K e a terceira fase magnética apresenta  $T_c = 211$  K. A primeira e terceira inclinações da curva de M-T apresentam característica de fases cristalinas, enquanto que a segunda apresenta-se como uma fase amorfa. Shao observou que ligas binárias nanocompósitas de Gd-Y apresentam uma diminuição da  $T_c$  e aumento no EM quando comparadas às ligas de mesma composição cristalinas [Shao, 1996]. Acima de 227 K a magnetização da liga tende a zero.

#### 4.1.18 – Liga $Gd_{55}Ge_{10}Si_{10}Ga_{10}Mn_{10}B_5$

A liga  $Gd_{55}Ge_{10}Si_{10}Ga_{10}Mn_{10}B_5$  foi resfriada através do processo de centrifugação e, conforme o difratograma de raios-X da Figura 100, não obteve uma fase totalmente amorfa. O DRX apresenta picos referentes a fases cristalinas.

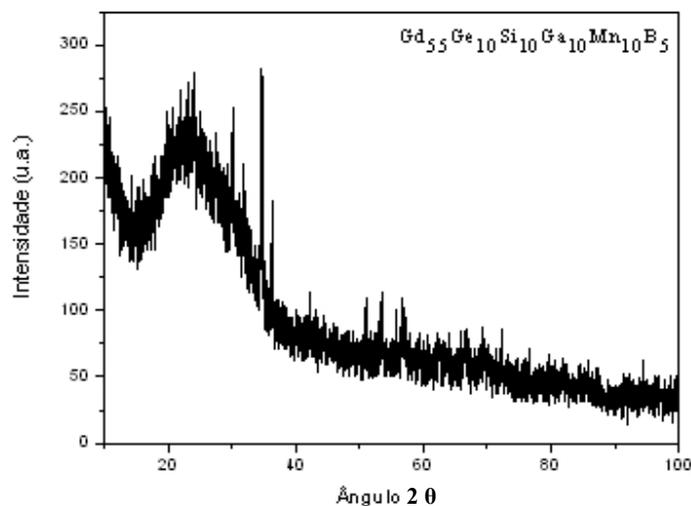


Figura 100 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55}Ge_{10}Si_{10}Ga_{10}Mn_{10}B_5$

Na curva de magnetização versus temperatura da liga  $Gd_{55}Ge_{10}Si_{10}Ga_{10}Mn_{10}B_5$  observam-se duas transições magnéticas, ou seja, ocorrem duas inclinações na curva que correspondem a duas fases magnéticas com  $T_c$ 's diferentes, Figura 101. As  $T_c$  dessas fases são calculadas através da derivação da curva tendo a primeira fase magnética  $T_c = 61$  K, a forma da curva apresenta-se

como uma mistura de fases cristalina e amorfa, a segunda fase magnética apresenta  $T_c = 286$  K, e a forma da curva de uma fase cristalina.

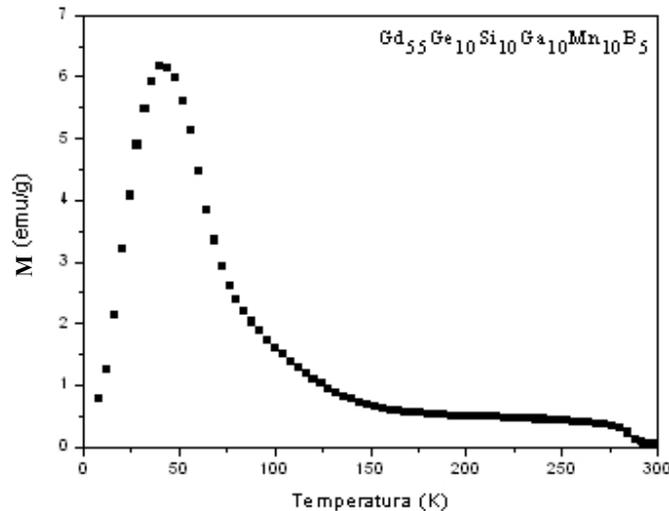


Figura 101 – Curva de magnetização vs temperatura na liga  $Gd_{55}Ge_{10}Si_{10}Ga_{10}Mn_{10}B_5$  com  $H = 200$  Oe.

A temperatura apresentada na segunda transição é próxima da temperatura ambiente,  $T_c = 286$  K, mas a intensidade da magnetização é muito pequena, devido provavelmente à quantidade da fase presente. Portanto, não apresenta interesse do ponto de vista do EM. Os valores da literatura para o EM da liga amorfa  $GdMn_2$  são  $\approx 50\%$  inferiores ao da liga cristalina, sendo o EM máximo a  $\approx 50$  K na liga cristalina e  $\approx 130$  K na liga amorfa, para campos aplicados de 1, 5 e 9 T [Marcos, 2004]. Os valores das  $T_c$ 's apresentados na presente liga estão deslocados para temperaturas superiores influenciados pela presença da fase amorfa ou devido aos elementos da liga, como o Ga. O Mn adicionado à presente liga, ao se comparar com a liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Ga_{10}$ , provocou um aumento na capacidade de amorfização.

#### 4.1.19 – Liga $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$

Na tentativa de obter ligas amorfas em volume com elevado valor de magnetização e melhores propriedades mecânicas foi escolhido adicionar o Al às ligas à base de Gd. O Al apresenta ponto de fusão baixo provocando eutéticos nas temperaturas de  $650^\circ\text{C}$  e  $876^\circ\text{C}$  com o Gd, Figura 102.

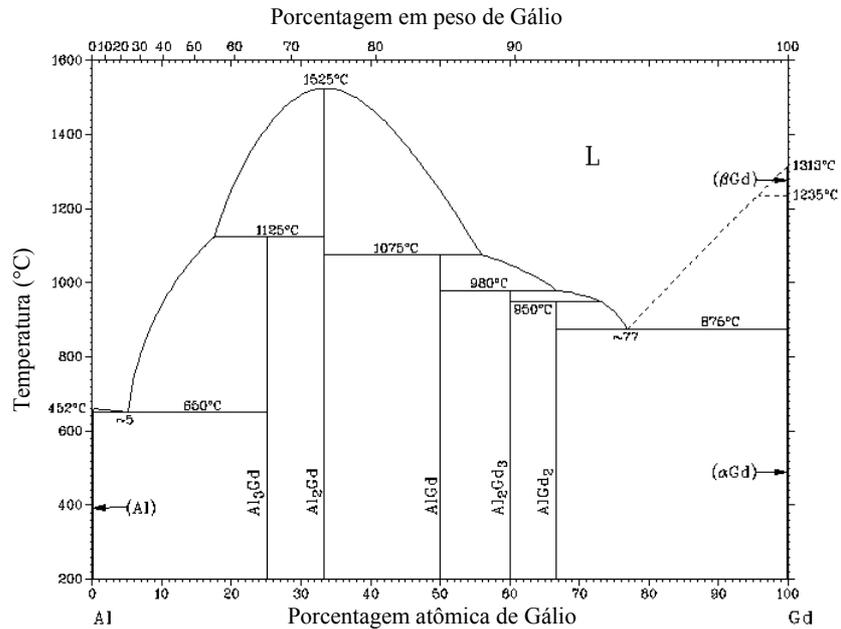


Figura 102 – Diagrama de fases binário Al-Gd [Massalski,1996]

O diagrama binário Al-Sn apresenta a forma de um sistema eutético simples na temperatura de 228°C, Figura 103. Entretanto, o Sn também foi escolhido por ter melhorado a capacidade de amorfização da liga  $Gd_{45}Ge_{10}Si_{20}Ga_{10}Sn_{15}$ . O Ga foi utilizado como elemento de baixíssimo ponto de fusão para provocar eutéticos profundos, por exemplo, o diagrama Ga-Sn apresenta eutético na temperatura de 20,5°C, Figura 104.

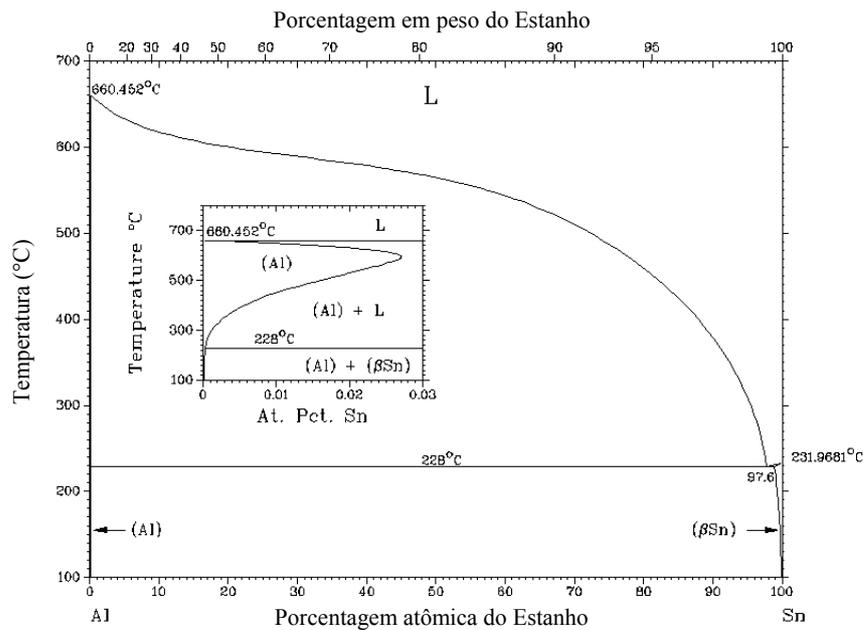


Figura 103 – Diagrama de fases binário Al-Sn [Massalski,1996]

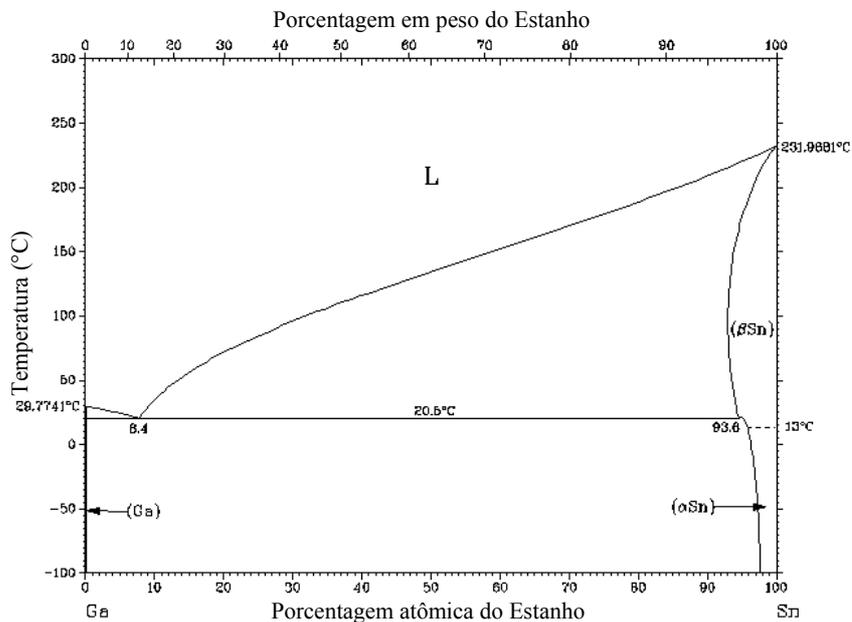


Figura 104 – Diagrama de fases binário Ga-Sn [Massalski,1996]

A liga  $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$  foi resfriada através do processo de centrifugação e obteve uma mistura de fases amorfa e cristalina, conforme o difratograma de raios-X da Figura 105. Nota-se a presença do halo característico da fase amorfa e a presença de picos característicos de fase cristalina.

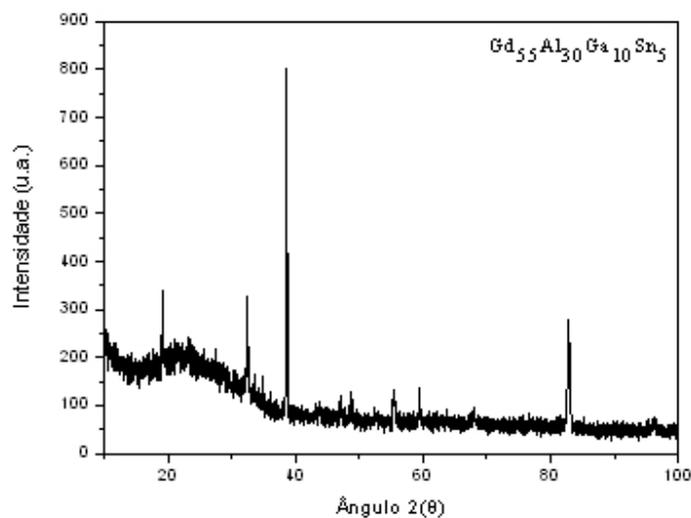


Figura 105 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$

A composição da liga quaternária  $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$  não foi obtida próxima a uma transformação eutética, até a temperatura de 850°C, conforme pode ser visto do termograma da

liga na Figura 106. Talvez seja este o motivo pelo qual a liga não se apresenta totalmente amorfa. No ensaio de DSC da liga  $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$  o pico na temperatura de  $328^{\circ}C$  está relacionado a uma oscilação do equipamento. Na curva de aquecimento ocorrem duas transformações exotérmicas relacionadas à cristalização da fase amorfa presente.

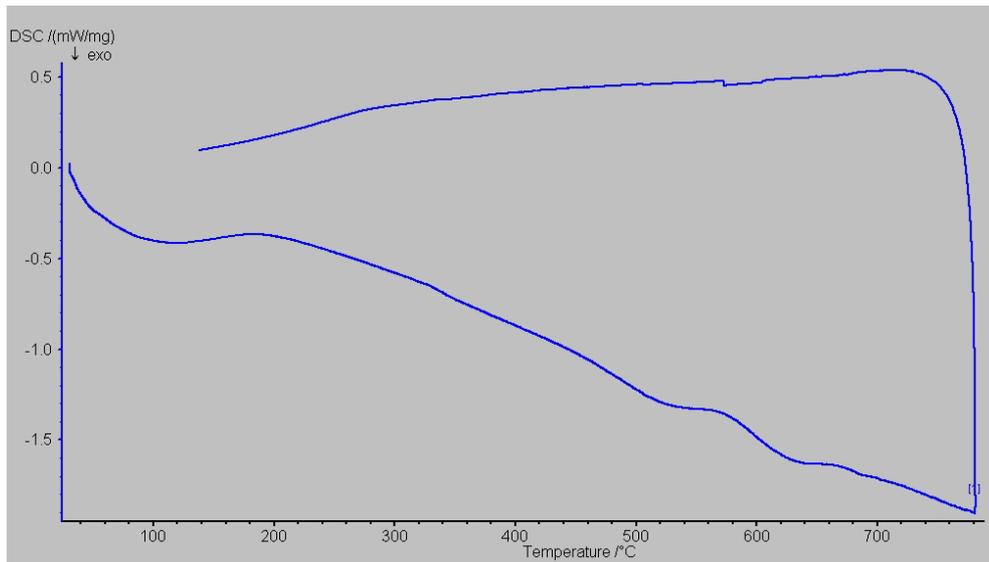


Figura 106 – Termograma da liga  $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$

Na curva de magnetização versus temperatura da liga  $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$  observa-se uma transição magnética, ou seja, ocorre apenas uma inclinação íngreme na curva que é referente a uma fase magnética cristalina, Figura 107.

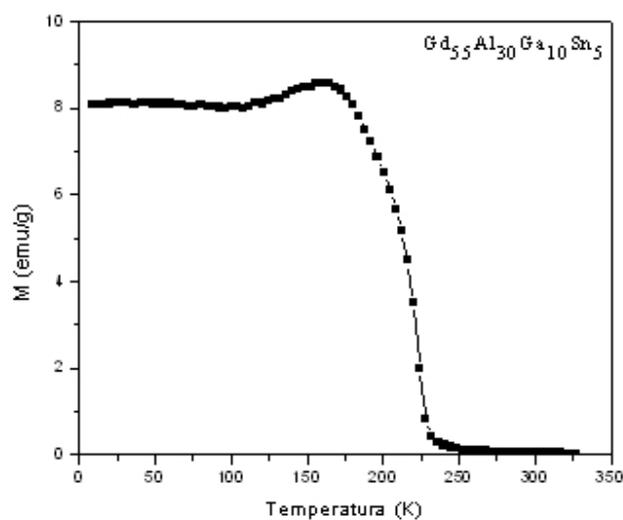


Figura 107 – Curva de magnetização vs temperatura na liga  $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$  com  $H = 200$  Oe.

A liga  $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$  também foi resfriada através do equipamento *splat-cooler*, que apresenta taxa de resfriamento muito superior ao processo de centrifugação, na tentativa de se obter uma fase totalmente amorfa. O difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$ , obtida na forma de bolacha com espessura de  $\approx 30 \mu m$ , apresenta o halo da fase amorfa e a presença de fases cristalinas com picos entre  $50^\circ$  e  $60^\circ$ , conforme pode ser visto na Figura 108. O primeiro pico largo do difratograma é do suporte utilizado durante a medida. Portanto, a liga  $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$  não pode ser obtida na forma totalmente amorfa mesmo com elevadas taxas de resfriamentos, possivelmente devido à inexistência de transformação eutética na composição da liga.

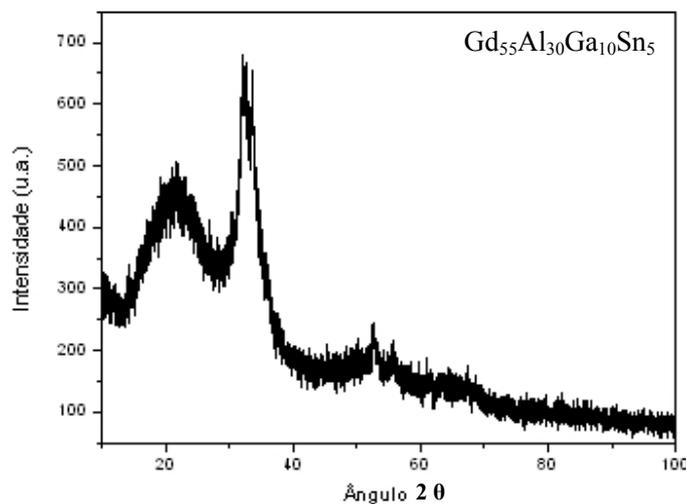


Figura 108 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{55}Al_{30}Ga_{10}Sn_5$  em forma de bolacha

#### 4.1.20 – Liga $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$

A composição da liga  $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$  foi testada por apresentar vários eutéticos nos binários possibilitando a criação de um vale eutético profundo. O diagrama Al-Gd apresenta transformações eutéticas nas temperaturas de  $876^\circ C$  e  $650^\circ C$ , Figura 102. O diagrama binário Al-Mn apresenta transformação eutética na temperatura de  $658^\circ C$ , Figura 109. O diagrama binário Gd-Mn apresenta transformação eutética na temperatura de  $830^\circ C$ , Figura 110. A liga  $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$  foi resfriada através do processo de centrifugação e obteve uma mistura de fases amorfa e cristalina, conforme o difratograma de raios-X da Figura 111. Nota-se a presença do

halo característico da fase amorfa e a alguns picos de baixa intensidade entre 30° e 40°, característico de fase cristalina com tamanho de grãos nanométricos.

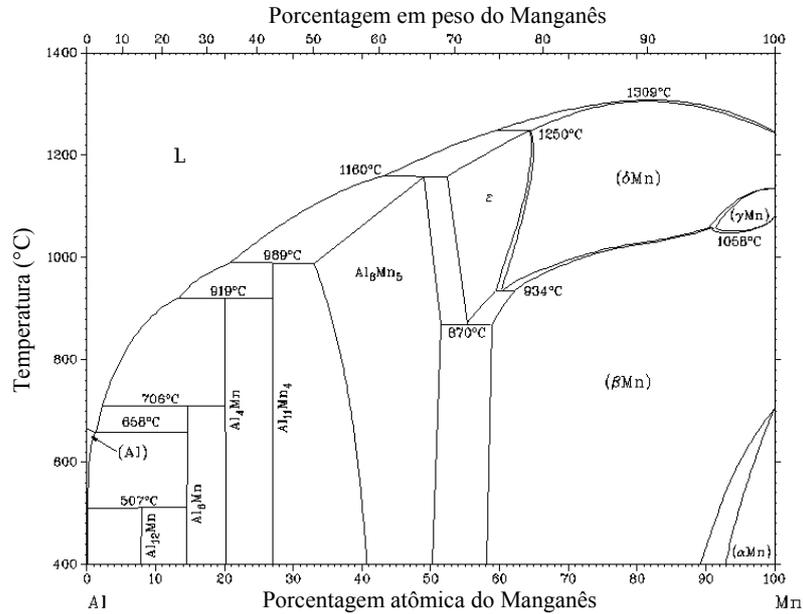


Figura 109 – Diagrama de fases binário Al-Mn [Massalski,1996]

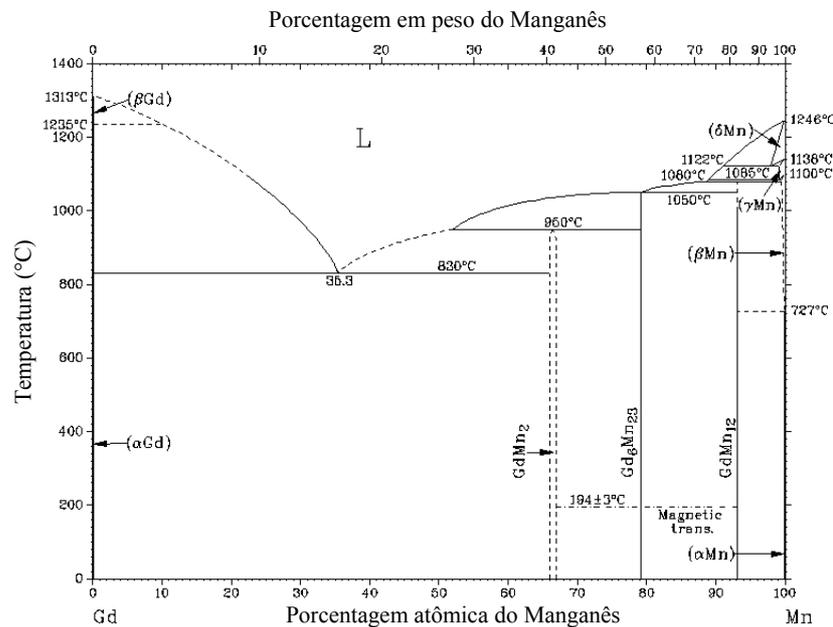


Figura 110 – Diagrama de fases binário Gd-Mn [Massalski,1996]

A presença dos picos no DRX da liga  $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$  sugeriu que a viscosidade da liga estava ainda baixa, o que facilita a movimentação atômica dos átomos e conseqüentemente, seu ordenamento em uma estrutura cristalina. As medidas dos tamanhos dos cristalitos foram feitas,

conforme item 3.3.8.1, nos três picos situados entre 30° e 35°. Os picos foram identificados, sendo o primeiro pico em 30,982° do Gd, o segundo pico em 33,275° do GdMnO<sub>3</sub> e o terceiro pico em 34,673° do GdO<sub>2</sub> e apresentam tamanho do cristalito de ≈ 44 nm, ≈ 63 nm e 48 nm, respectivamente.

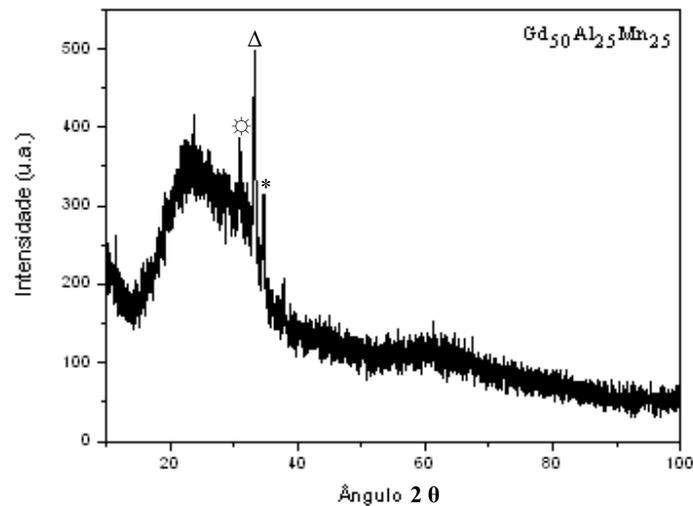


Figura 111 – Difratoograma de raios-X da liga Gd<sub>50</sub>Al<sub>25</sub>Mn<sub>25</sub>. As fases são identificadas com (⊗) Gd, (Δ) GdMnO<sub>3</sub> e (\*) GdO<sub>2</sub>.

A composição da liga ternária Gd<sub>50</sub>Al<sub>25</sub>Mn<sub>25</sub> foi obtida próxima a uma transformação eutética, na temperatura de 774°C, conforme pode ser visto do termograma da liga na Figura 112.

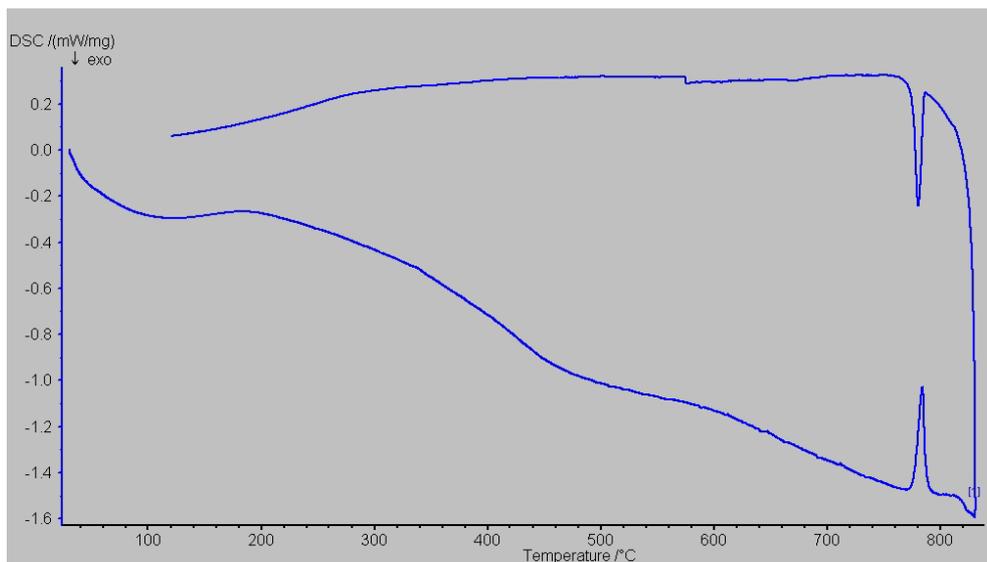


Figura 112 – Termograma da liga nanocompósita Gd<sub>50</sub>Al<sub>25</sub>Mn<sub>25</sub>

Talvez seja este o motivo pelo qual a liga  $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$  apresente-se quase totalmente amorfa. Nota-se um pico na temperatura de  $338^{\circ}C$  que está relacionado a oscilação do equipamento, mas logo após esta temperatura ocorre a presença de um pico de cristalização da fase amorfa presente. Portanto, existe a necessidade de se variar a viscosidade próxima a esta composição para se tentar alcançar uma liga totalmente amorfa em volume.

A curva de magnetização *versus* temperatura da liga  $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$  apresenta o aumento da magnetização com o aumento da temperatura até a temperatura de 105 K seguindo, após, a tendência da diminuição da magnetização com o aumento da temperatura, Figura 113.

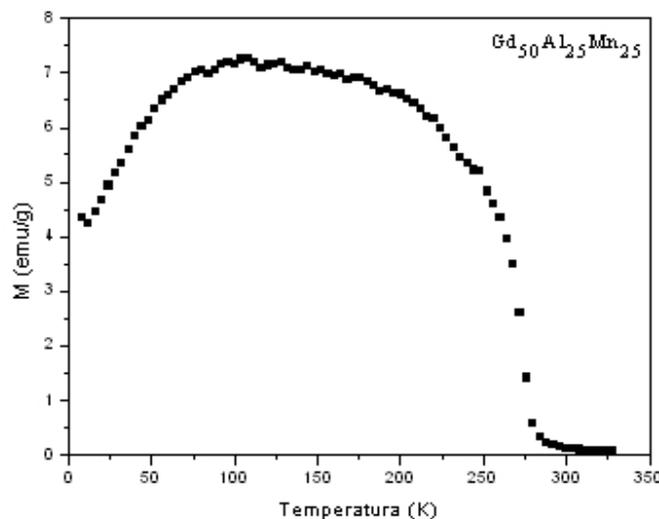


Figura 113 – Curva de M-T da liga  $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$  com  $H = 200$  Oe.

A curva M-T da liga  $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$  apresenta a característica de transição amorfa e nanocristalina. A curva inicia a transição suavemente na faixa de temperatura entre 104 K e 220 K, com característica amorfa, mas na faixa de temperatura entre 220 K e 286 K apresenta característica cristalina. Após a temperatura de 286 K a magnetização tende a zero. Os valores apresentados na curva de M-T são razoáveis, podendo apresentar EM que possibilite sua utilização como material refrigerante na temperatura ambiente. A  $T_c$  da fase foi calculada através da derivação desta curva apresentando  $T_c = 273$  K.

A liga  $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$  foi resfriada através do equipamento *splat-cooler*, que apresenta taxa de resfriamento muito superior ao processo de centrifugação, na tentativa de se obter uma fase

totalmente amorfa. O difratograma da liga  $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$ , obtida na forma de disco com espessura de  $\approx 30 \mu m$ , apresenta o primeiro halo da fase amorfa, referente ao suporte utilizado, e um segundo halo ao redor dos picos das fases cristalinas referente à amostra, Figura 114.

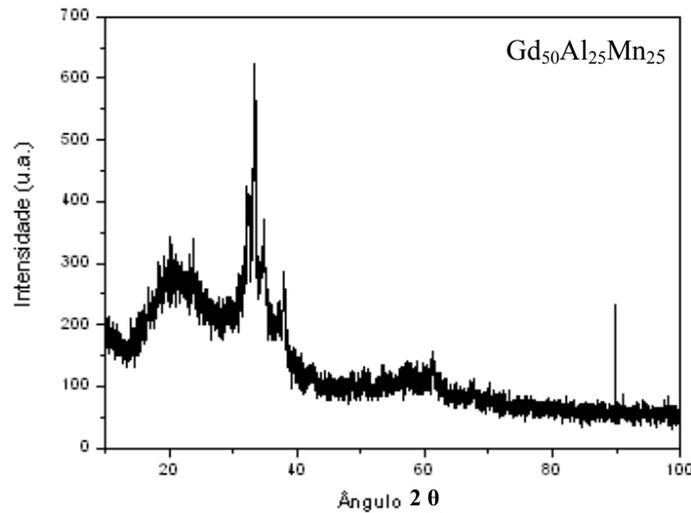


Figura 114 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$  na forma de disco.

A presença de fases cristalinas com picos entre  $30^\circ$  e  $40^\circ$  e entre  $60^\circ$  e  $70^\circ$  indica que mesmo com a presença do eutético não foi possível obter uma fase totalmente amorfa na presente liga. Portanto, a variação da composição desta liga visando o aumento da viscosidade e aproveitando a existência do eutético talvez possibilite a obtenção de uma fase totalmente amorfa em volume.

#### 4.1.21 – Liga $Gd_{50}Al_{23}Mn_{23}B_2Ga_2$

A liga  $Gd_{50}Al_{23}Mn_{23}B_2Ga_2$  foi resfriada através do processo de centrifugação e obteve uma mistura de fases amorfa e cristalina, conforme o difratograma de raios-X da Figura 115. Nota-se a presença do halo característico de fase amorfa e picos entre  $30^\circ$  e  $40^\circ$ , característico de fase cristalina.

A composição da liga quinary  $Gd_{50}Al_{23}Mn_{23}B_2Ga_2$  foi obtida próxima a uma transformação eutética, na temperatura de  $761^\circ C$ , conforme pode ser visto do termograma da liga na Figura 116.

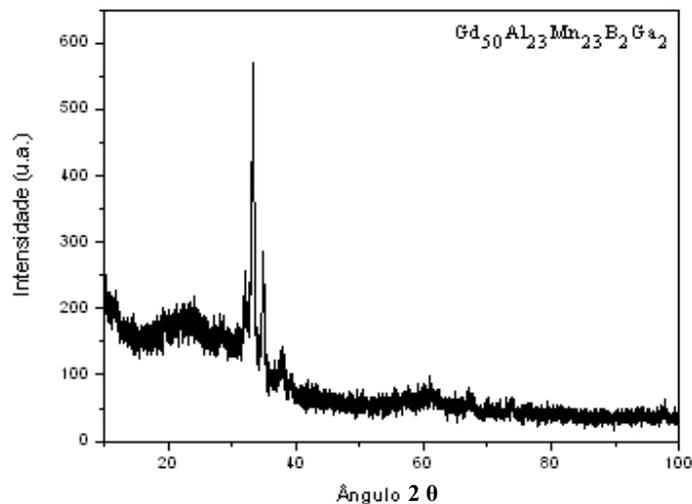


Figura 115 – Difratoograma de raios-X da liga  $Gd_{50}Al_{23}Mn_{23}B_2Ga_2$

O DSC da liga apresenta a cristalização da fase amorfa na temperatura de 400°C. O pico na temperatura de 331°C está relacionado com uma oscilação do equipamento DSC. Apesar de ter sido adicionado B para aumentar a viscosidade da liga e o Ga para diminuir a temperatura dos eutéticos, não foi possível obter uma liga totalmente amorfa em volume. Portanto, existe a necessidade de se aumentar a viscosidade próxima a esta composição para se tentar alcançar uma liga totalmente amorfa em volume.

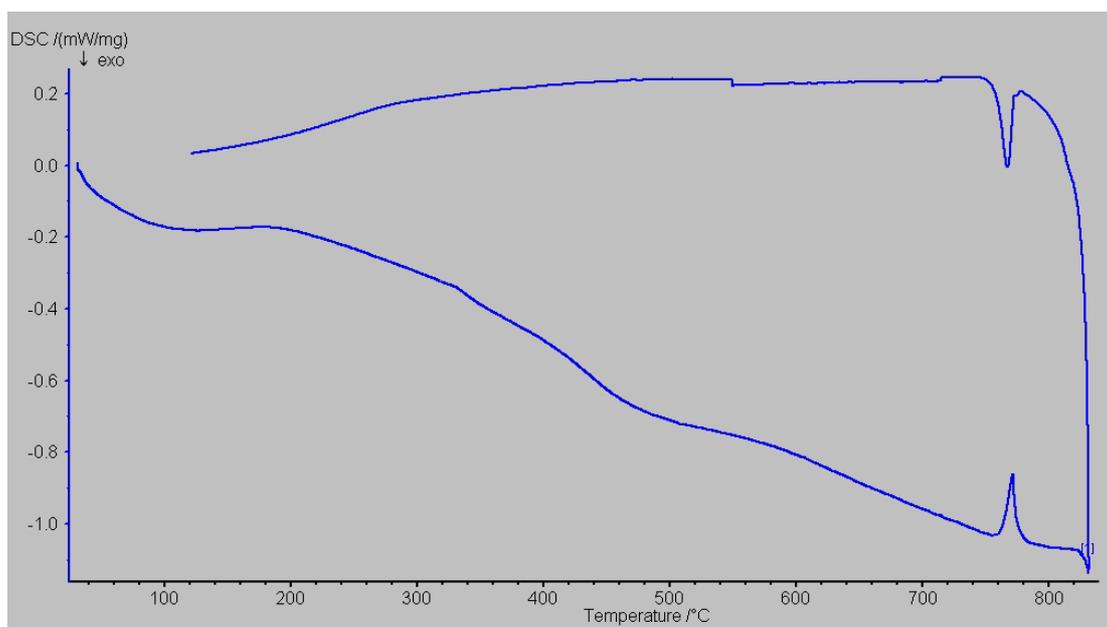


Figura 116 – Termograma da liga compósita  $Gd_{50}Al_{23}Mn_{23}B_2Ga_2$

Na curva de magnetização versus temperatura da liga  $\text{Gd}_{50}\text{Al}_{23}\text{Mn}_{23}\text{B}_2\text{Ga}_2$  observam-se duas transições magnéticas com  $T_c$ 's diferentes, Figura 117. As  $T_c$ 's dessas fases são calculadas através da derivação desta curva sendo que a primeira fase magnética apresenta  $T_c = 100$  K e a segunda fase magnética  $T_c = 273$  K.

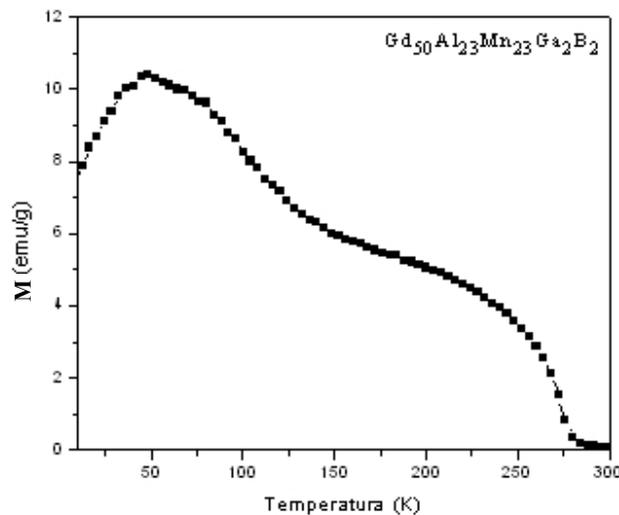


Figura 117 – Curva M-T da liga  $\text{Gd}_{50}\text{Al}_{23}\text{Mn}_{23}\text{B}_2\text{Ga}_2$  com  $H = 200$  Oe.

A primeira inclinação da curva é característica de fase amorfa enquanto a segunda inclinação de fase cristalina. Após a temperatura de 286 K a magnetização tende a zero.

A liga  $\text{Gd}_{50}\text{Al}_{23}\text{Mn}_{23}\text{B}_2\text{Ga}_2$  foi resfriada através do equipamento *splat-cooler*, que apresenta taxa de resfriamento muito superior ao processo de centrifugação, na tentativa de se obter uma fase totalmente amorfa. O difratograma da liga  $\text{Gd}_{50}\text{Al}_{23}\text{Mn}_{23}\text{B}_2\text{Ga}_2$ , obtida na forma de disco com espessura de  $\approx 30$   $\mu\text{m}$ , apresenta somente o halo da fase amorfa, conforme pode ser visto na Figura 118.

O primeiro halo entre  $15^\circ$  e  $30^\circ$  é do suporte utilizado na medida. Portanto, a liga  $\text{Gd}_{50}\text{Al}_{23}\text{Mn}_{23}\text{B}_2\text{Ga}_2$  pode ser obtida na forma amorfa em volume devido, provavelmente, à existência da transformação eutética nesta composição bem como do aumento da viscosidade que ocorre com a adição do B.

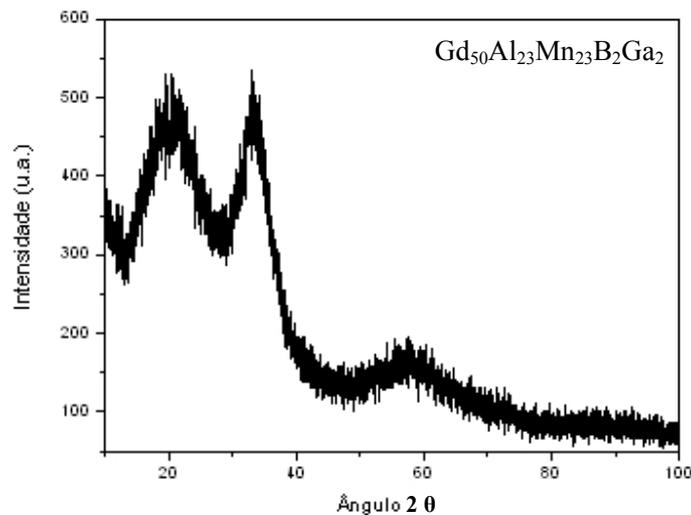


Figura 118 – Difratoograma de raios-X da liga  $Gd_{50}Al_{23}Mn_{23}B_2Ga_2$  na forma de disco

#### 4.1.22 – Liga $Gd_{42}Al_{43}Mn_{10}B_5$

Não foi possível resfriar a liga  $Gd_{42}Al_{43}Mn_{10}B_5$  através do processo de centrifugação devido à viscosidade elevada da liga. O processo de solidificação da liga ocorreu antes que a liga fosse centrifugada.

#### 4.1.23 – Liga $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$

A liga  $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$  foi resfriada através do processo de centrifugação e obtendo-se uma mistura de fases amorfa e cristalina, conforme o difratograma de raios-X da Figura 119. Nota-se a presença do halo característico da fase amorfa ao redor dos picos localizados entre  $25^\circ$  e  $40^\circ$ , os picos são referentes às fases cristalinas presentes. Apesar do aumento na quantidade de B na liga não foi possível alcançar uma fase totalmente amorfa.

A composição da liga quaternária  $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$  foi obtida próxima a uma transformação eutética, na temperatura de  $772^\circ C$ , conforme pode ser visto do termograma da liga na Figura 120.

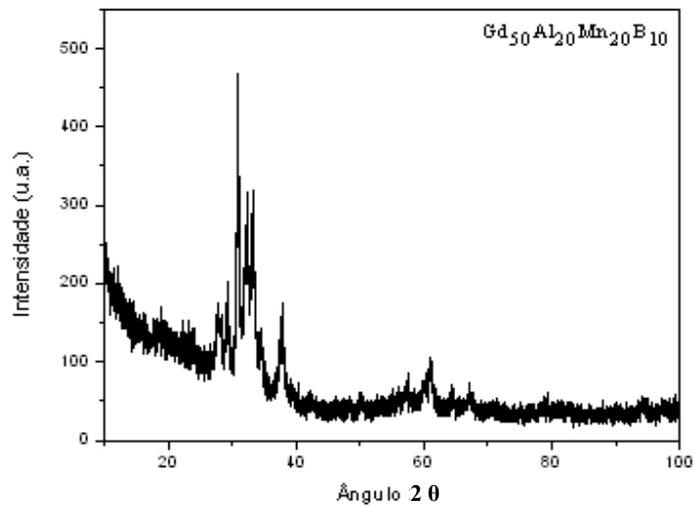


Figura 119 – Difratoograma de raios-X da liga  $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$

O ensaio de DSC da liga apresenta a cristalização da fase amorfa na temperatura de  $427^{\circ}C$ . A adição de uma maior quantidade de B foi suficiente para aumentar a viscosidade da liga, porém, mesmo a liga apresentando uma transformação eutética não foi possível obtê-la totalmente amorfa em volume.

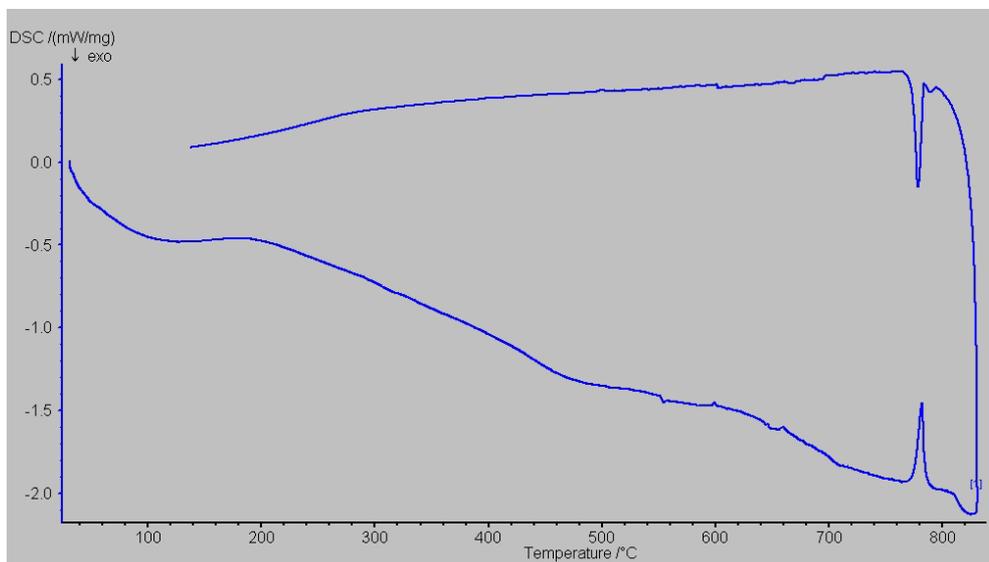


Figura 120 – Termograma da liga compósita  $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$

Na curva de magnetização versus temperatura da liga  $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$  observam-se duas transições magnéticas, ou seja, ocorrem duas inclinações na curva que são referentes a duas fases

magnéticas com  $T_c$  diferentes, Figura 121. As  $T_c$ 's dessas fases são calculadas através da derivação da curva obtendo uma  $T_c = 140$  K para a primeira fase magnética, amorfa, e para a segunda fase magnética  $T_c = 278$  K, cristalina.

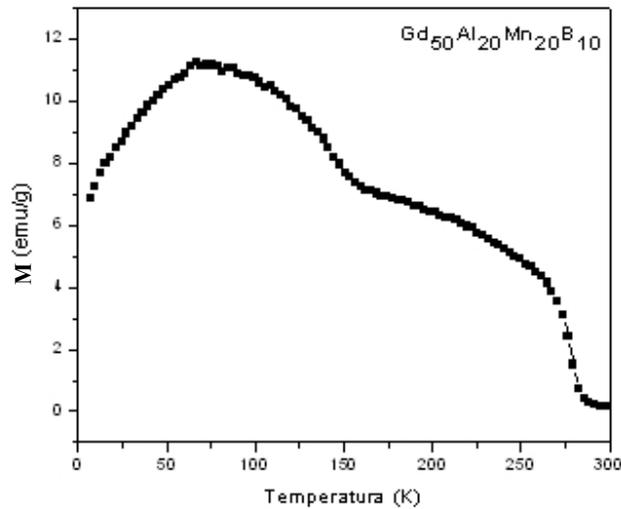


Figura 121 – Curva M-T da liga  $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$  com  $H = 200$  Oe.

A liga  $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$  foi resfriada através do equipamento *splat-cooler*, que apresenta taxa de resfriamento muito superior ao processo de centrifugação, na tentativa de se obter uma fase totalmente amorfa. O difratograma da liga  $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$ , obtida na forma de disco com espessura de  $\approx 30$   $\mu m$ , apresenta somente o halo da fase amorfa, conforme pode ser visto na Figura 122.

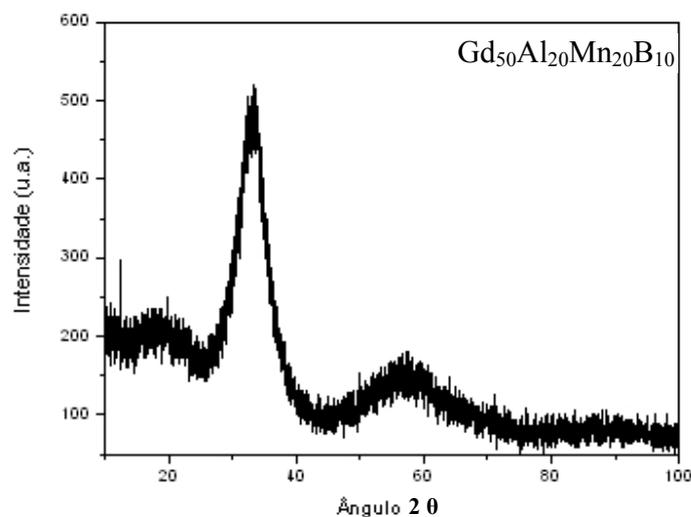


Figura 122 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$  na forma de disco

A liga  $Gd_{50}Al_{20}Mn_{20}B_{10}$  pode ser obtida na forma amorfa devido, provavelmente, à existência da transformação eutética nesta composição e ao aumento da viscosidade da liga a partir dos resultados apresentados na liga  $Gd_{50}Al_{25}Mn_{25}$ . Portanto, pode-se alcançar uma fase totalmente amorfa em volume no sistema à base de  $GdAlMnB$ , de acordo com os difratogramas mostrados.

#### 4.1.24 – Liga $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Sn_{10}$

A liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Sn_{10}$  foi resfriada através do processo de centrifugação obtendo uma liga cristalina, conforme o difratograma de raios-X da Figura 123. A inclinação presente no difratograma entre  $10^\circ$  e  $25^\circ$  é referente ao suporte da amostra.

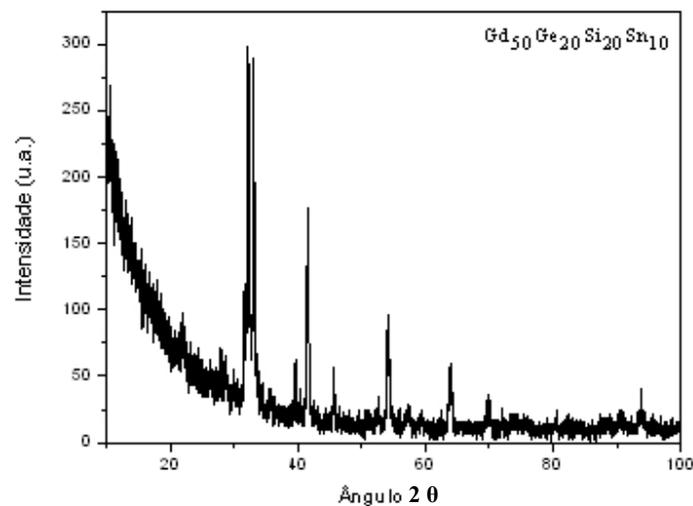


Figura 123 – Difratograma de raios-X da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Sn_{10}$

A composição da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Sn_{10}$  não apresenta transformação eutética até a temperatura de  $850^\circ C$ , conforme pode ser observado no DSC da Figura 124. O termograma apresenta um pico na temperatura de  $313^\circ C$  que está relacionado ao equipamento. No DSC ocorre uma pequena variação na temperatura a  $645^\circ C$  indicando uma transformação de fase, provavelmente uma transformação peritética. Portanto, supõe-se que a composição da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Sn_{10}$  apresenta uma pequena quantidade de fase amorfa. A inexistência de uma

transformação eutética nesta composição talvez tenha sido o motivo de não se obter uma fase amorfa.

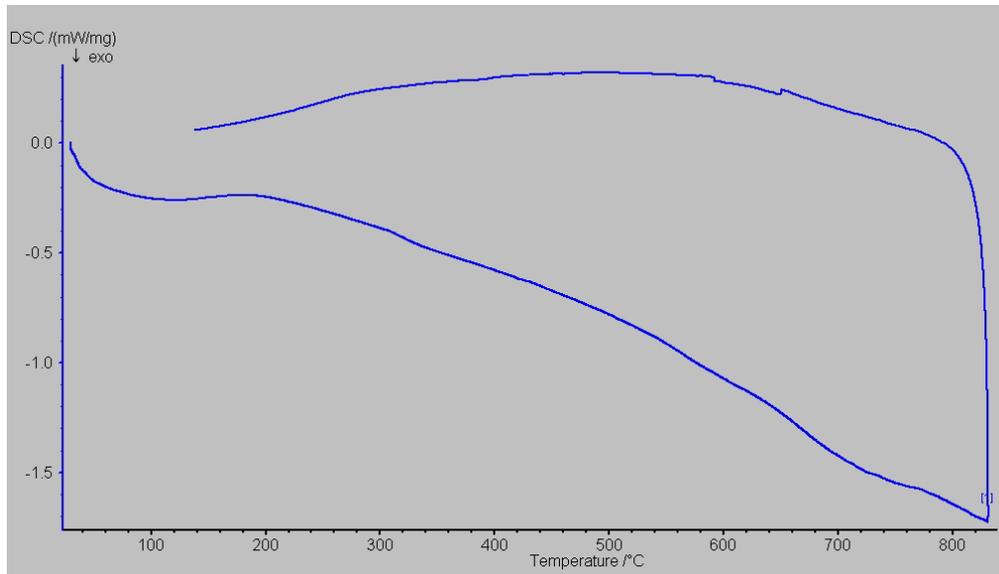


Figura 124 – Termograma da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Sn_{10}$

Na curva de magnetização *versus* temperatura da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Sn_{10}$  observa-se somente uma transição magnética, Figura 125.

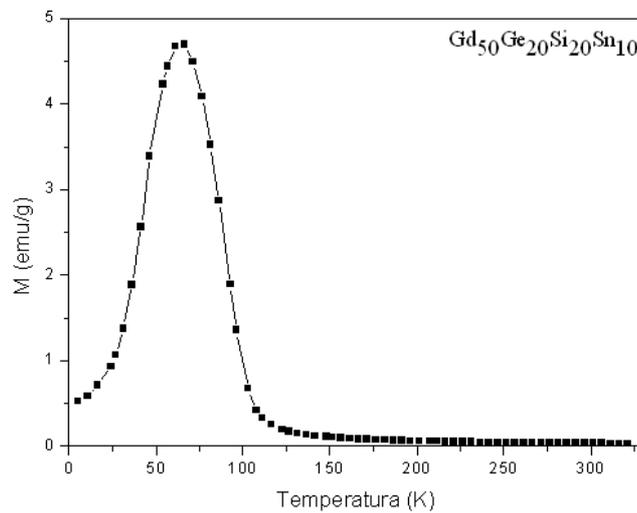


Figura 125 – Curva M-T da liga  $Gd_{50}Ge_{20}Si_{20}Sn_{10}$  com  $H = 200$  Oe.

A curva M-T apresenta um aumento da magnetização com o aumento da temperatura na faixa de temperatura entre 5 K e 66 K. Na faixa de temperatura entre 66 e 114 K ocorre uma

diminuição da magnetização com o aumento da temperatura. A partir da temperatura de 120 K a magnetização tende a zero. A  $T_c$  desta fase magnética foi calculada através da derivação da curva, sendo a  $T_c = 91$  K. A inclinação da curva de M-T é característica de uma fase magnética cristalina.

#### 4.1.25 – Composto $Mn_{50}As_{50}$

O composto  $Mn_{50}As_{50}$  foi resfriada através do processo de injeção obtendo uma liga cristalina, conforme o difratograma de raios-X da Figura 126. A composição desta liga foi escolhida devido ao EMC obtido por Gama *et al.* [Gama, 2004] sendo, portanto, interessante à obtenção de uma fase amorfa na mesma composição para comparação de resultados.

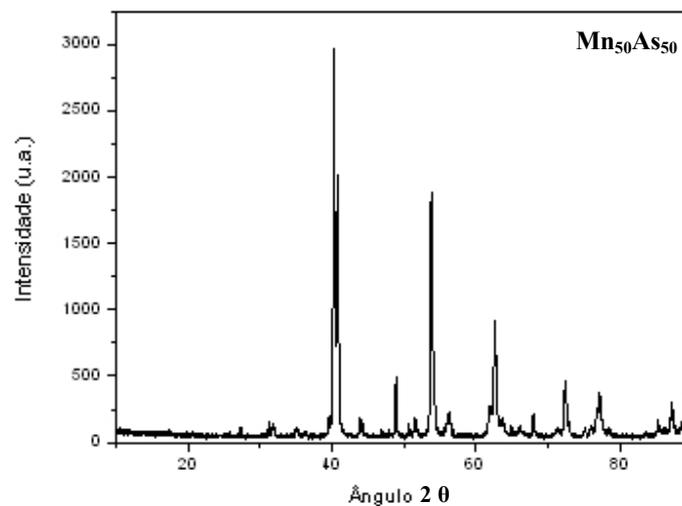


Figura 126 – Difratograma de raios-X da liga  $Mn_{50}As_{50}$

O diagrama binário Mn-As apresenta uma transformação congruente,  $T = 935^{\circ}C$ , na faixa da composição de 50% at de Mn, Figura 127. A liga MnAs não apresenta eutéticos profundos. Além disso, ocorreu uma perda de 10% em peso durante a produção da liga MnAs. A variação na composição da liga deslocou para uma região de duas fases intermetálicas dificultando ainda mais a obtenção de uma liga amorfa. Portanto, não foi possível a obtenção de uma liga amorfa em volume nesta composição.

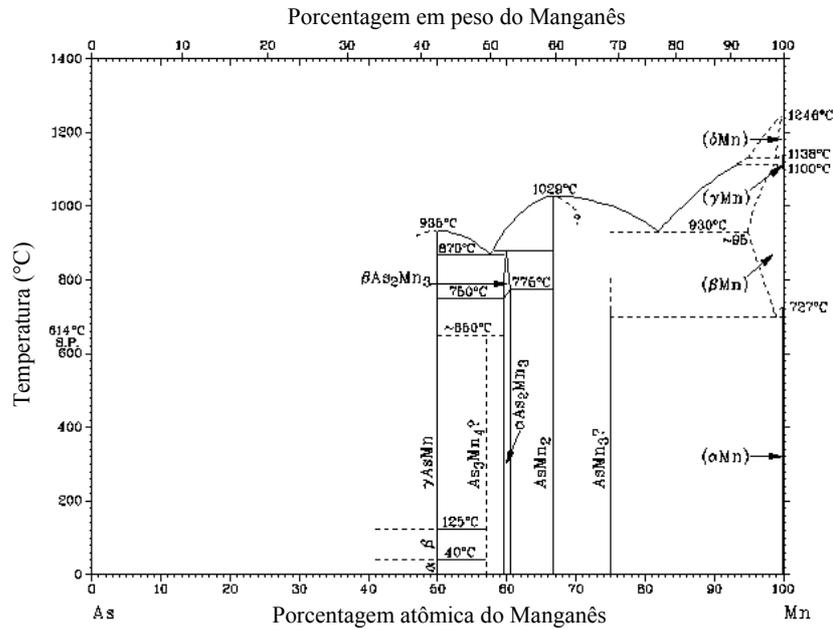


Figura 127 – Diagrama de fases binário As-Mn [Massalski,1996]

Na curva de magnetização *versus* temperatura da liga Mn<sub>50</sub>As<sub>50</sub> observa-se uma transição magnética, Figura 128. A curva M-T apresenta uma transição muito inclinada na faixa de temperatura entre 312K e 320 K, com  $T_c = 318$  K sendo característica do composto intermetálico MnAs, cuja transição magnética é de primeira ordem [Campos, 2006].

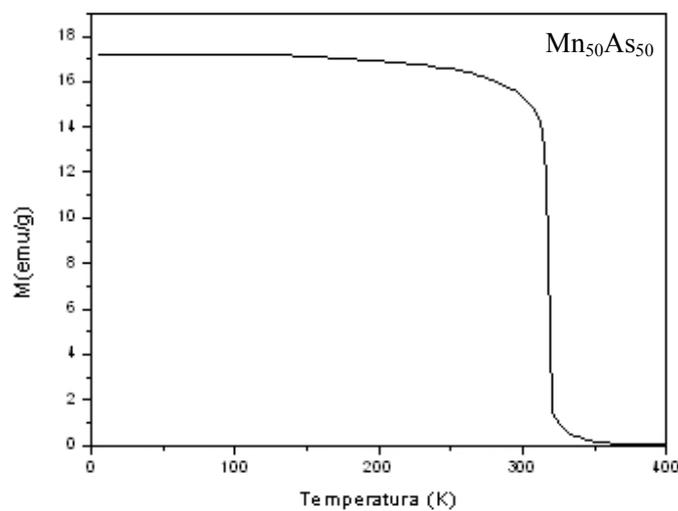


Figura 128 – Curva M-T da liga Mn<sub>50</sub>As<sub>50</sub> com H = 200 Oe.

#### 4.1.26 – Liga $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$

A liga  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$  foi injetada em molde metálico refrigerado com água, em forma de cunha, obtendo uma liga totalmente amorfa numa espessura de até 1,15 mm, conforme o difratograma de raios-X da Figura 129. A liga  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$  foi utilizada neste trabalho devido as suas propriedades mecânicas elevadas [Louzguine, 2003].

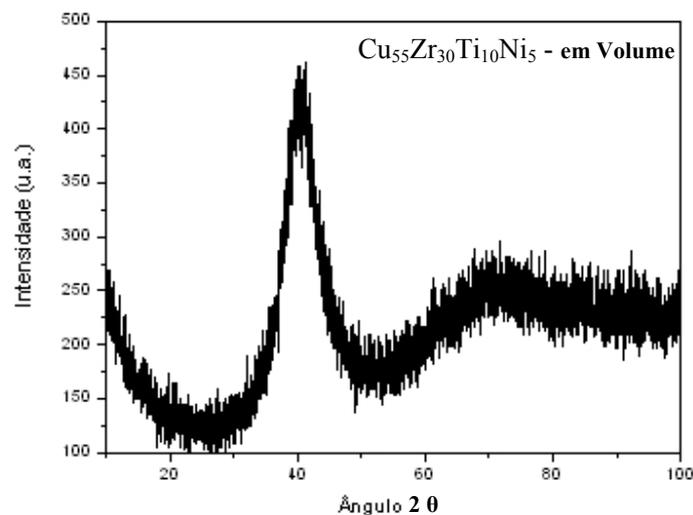


Figura 129 – Difratograma de raios-X da liga  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$  em volume

A liga  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$  foi resfriada através do equipamento *splat-cooler*, que apresenta taxa de resfriamento muito superior ao processo de injeção, para comparação. O disco obtido apresenta espessura de  $\approx 30 \mu\text{m}$  e o DRX da amostra pode ser visto na Figura 130.

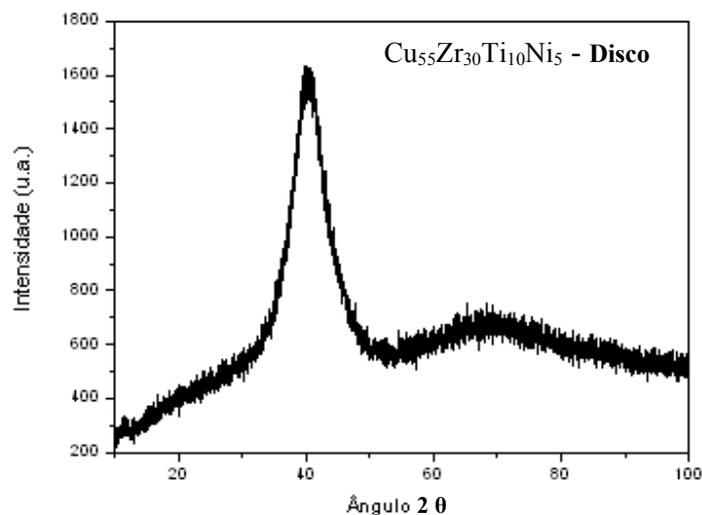


Figura 130 – Difratograma de raios-X da liga  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$  - Disco

A comparação dos difratogramas de raios-X da liga  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$ , em volume e disco, foi feita para confirmar a presença da fase amorfa na liga obtida em volume. Os DRX das Figuras 129 e 130 apresentam o halo característico da fase amorfa e são semelhantes. Deste modo, confirmou-se a obtenção da liga  $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}\text{Ni}_5$  amorfa em volume através do processo de injeção em molde metálico refrigerado.

#### 4.1.27 – Liga $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Mo}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{1,5}$

A liga à base de Fe foi escolhida no presente trabalho por apresentar propriedades mecânicas elevadas e para testar a capacidade de amorfização do equipamento de centrifugação [Ponnambalam, 2003]. A liga  $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Mo}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{1,5}$  foi centrifugada em molde metálico em forma de cunha sem refrigeração, obtendo uma liga totalmente amorfa numa espessura de até 1,0 mm, conforme o difratograma de raios-X da Figura 131. Esta liga  $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Mo}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{1,5}$  é conhecida como aço amorfo estrutural [Lu, 2004].

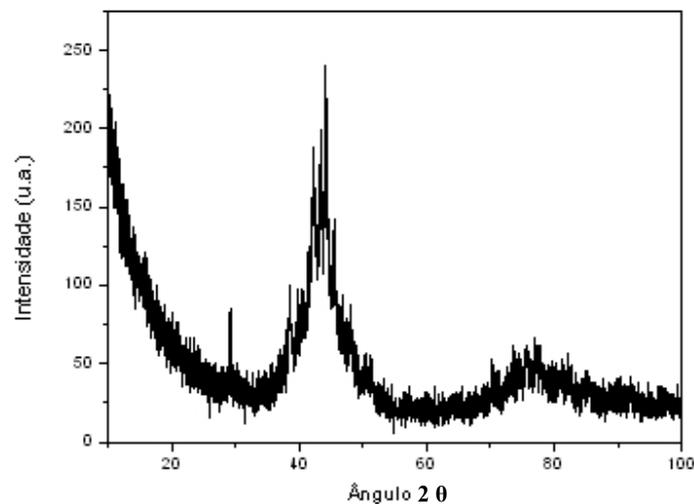


Figura 131 – Difratograma de raios-X da liga em volume  $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Mo}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{1,5}$

A diversidade dos elementos utilizados com tamanhos atômicos variados possibilitou a obtenção de uma liga extremamente viscosa [Inoue, 1998d]. O Fe, Cr, Co e Mn apresentam tamanho atômico de  $\approx 1,17 \text{ \AA}$ . O B e o C apresentam tamanho atômico  $\approx 0,80 \text{ \AA}$  e foram

utilizados por serem elementos intersticiais, possibilitando, deste modo, o aumento da viscosidade da liga. O Mo e Y apresentam tamanho atômico de  $\approx 1,30 \text{ \AA}$  e provocam uma dificuldade de locomoção durante o resfriamento devido ao seu tamanho atômico. Nota-se que não ocorreram eutéticos profundos na presente liga devido às temperaturas muito elevadas de fusão dos elementos constituintes. A homogeneização da liga foi muito difícil devido às temperaturas de fusão dos elementos e da viscosidade serem muito elevadas.

A tríade de critérios de amorfização utilizada no presente trabalho não foi observada nesta liga, mas mesmo assim ela foi obtida na forma amorfa. O processo de centrifugação utilizado no presente trabalho é original, pois Lu *et al* utilizaram o processo de levitação para obter a liga  $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Mo}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{1,5}$  amorfa em volume [Lu, 2004].

#### **4.1.28 – Liga $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Ni}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{3,0}$**

A liga conhecida como aço amorfo estrutural foi utilizada como base na tentativa de obtenção de uma nova composição de liga amorfa em volume à base de Fe [Lu, 2004]. O Mo foi substituído por Ni e a porcentagem de Y foi duplicada. O objetivo foi substituir um elemento de custo e temperatura de fusão elevados por outro de baixo custo e menor temperatura de fusão média.

A diversidade de elementos utilizados na composição da presente liga que são quimicamente e topologicamente diferentes não somente cria barreiras de energia para a nucleação como eficientemente aumenta a viscosidade ou fragilidade do líquido [Zhang, 2004]. O resultado é uma taxa reduzida de nucleação e crescimento de grãos com o conseqüente aumento da capacidade de formação vítrea [Zhang, 2004].

A liga  $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Ni}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{3,0}$  foi centrifugada em molde metálico em forma de cunha sem refrigeração. A liga centrifugada apresentou picos de fases cristalinas rodeadas por halo de fase amorfa, conforme o difratograma de raios-X da Figura 132. O DRX apresenta uma amostra com possibilidade de ser obtida totalmente amorfa.

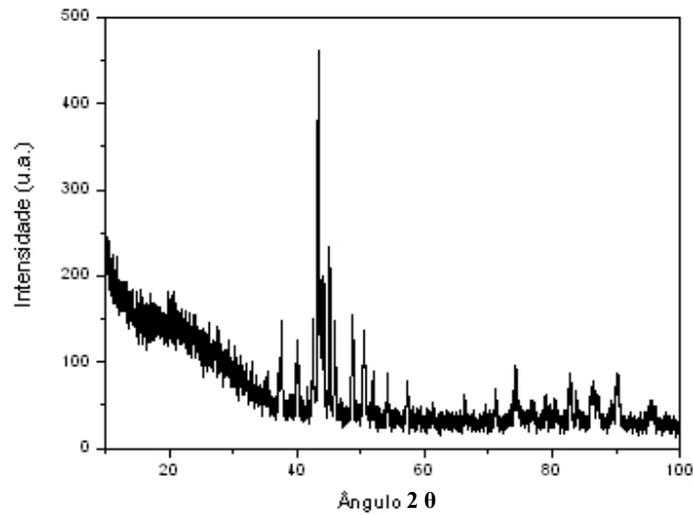


Figura 132 – Difratoograma de raios-X da liga em volume  
 $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Ni}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{3,0}$

Na tentativa de se confirmar que a liga  $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Ni}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{3,0}$  pode ser obtida na forma amorfa foi utilizado o equipamento *splat-cooler*, que apresenta taxa de resfriamento muito superior ao processo de centrifugação. O disco obtido apresenta espessura de  $\approx 30 \mu\text{m}$  e seu difratograma de raios-X não apresenta picos de cristalização, sendo totalmente amorfa, conforme Figura 133.

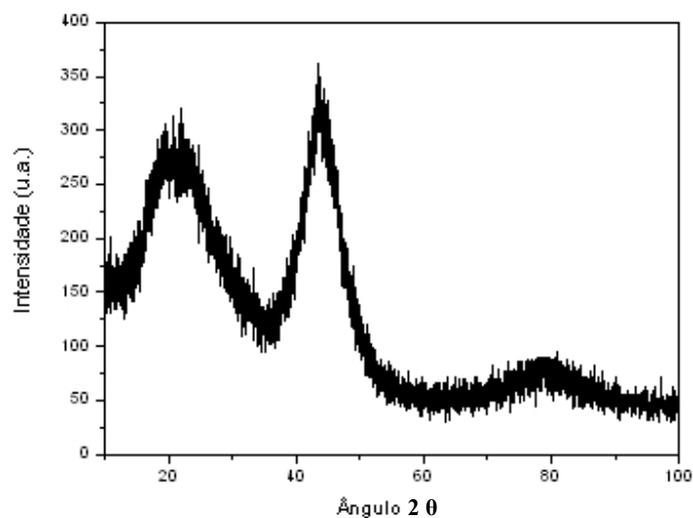


Figura 133 – Difratoograma de raios-X da bolacha da liga  
 $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Ni}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{3,0}$

O primeiro halo do DRX, entre 10° e 30°, é do suporte de amostra utilizado na medida. O segundo halo do DRX é da amostra e, deste modo, confirma a possibilidade de se obter uma liga amorfa na composição  $\text{Fe}_{43,6355}\text{Cr}_{4,925}\text{Co}_{4,925}\text{Ni}_{12,608}\text{Mn}_{11,032}\text{C}_{15,563}\text{B}_{5,8115}\text{Y}_{3,0}$ . Portanto, o resultado obtido na presente liga indica que uma variação na composição pode levar à obtenção de uma fase amorfa em volume.

#### 4.1.29 – Liga $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}$

A liga  $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}$ , conhecida como Vit105, foi utilizada para testar a capacidade de amorfização da injetora [Zhang, 2004; Wang, 2002]. A liga Vit105 foi injetada em molde metálico, em forma de cunha refrigerada com água, obtendo uma liga totalmente amorfa numa espessura de até 2,0 mm, confirmado através do difratograma de raios-X da Figura 134.

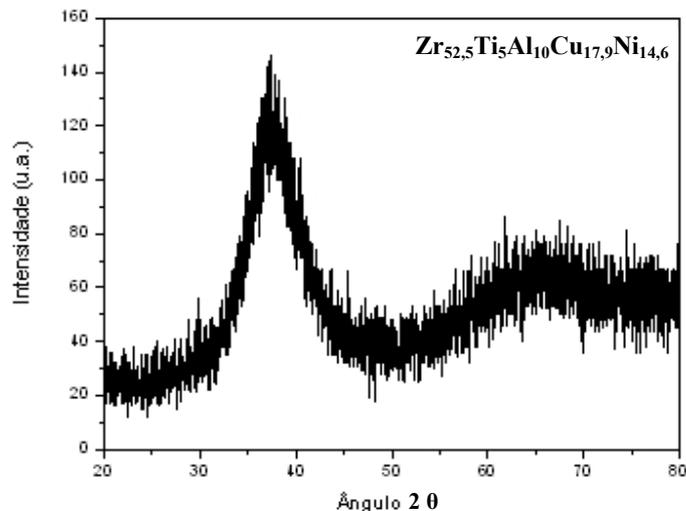


Figura 134 – Difratograma de raios-X da liga  $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}$

O termograma da liga  $\text{Zr}_{52,5}\text{Ti}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}$  apresenta dois picos exotérmicos quase sobrepostos que são visíveis durante o aquecimento, nas temperaturas de 435°C e 460°C, indicando que o processo de cristalização ocorre em dois estágios, Figura 135. Os valores da temperatura apresentados na literatura para este processo de cristalização são de 440°C e 457°C

[Pekarskaya, 2003]. No termograma da Figura 135 não foi possível identificar a  $T_g$ , sendo relatada ocorrer na temperatura de 410°C [Pekarskaya, 2003].

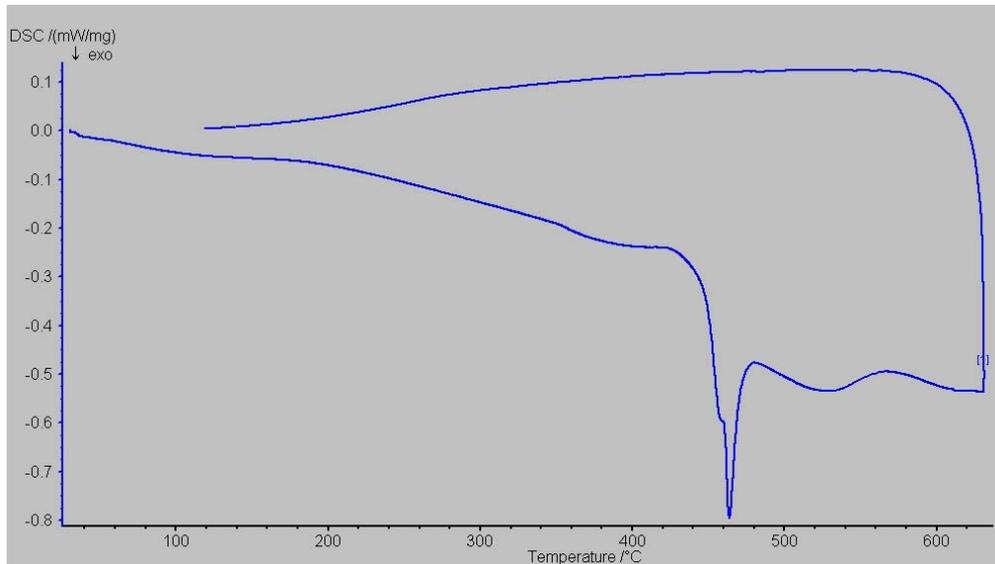


Figura 135 – Termograma da liga  $Zr_{52,5}Ti_5Al_{10}Cu_{17,9}Ni_{14,6}$

#### 4.1.30 – Liga $Al_{84}Ni_{10}Ce_6$

As ligas amorfas no sistema Al-MT-TR (MT = Metal de Transição e TR = Terras Raras) contendo até 90% at Al apresentam extraordinária resistência mecânica combinada com boa ductilidade [Fang, 2002]. A escolha da liga  $Al_{84}Ni_{10}Ce_6$  ocorreu devido à excelente propriedade mecânica e à dificuldade em ser obtida totalmente amorfa em espessura superior a 200  $\mu m$  [Inoue, 1998a].

A liga  $Al_{84}Ni_{10}Ce_6$  injetada em molde metálico refrigerado, no formato de cunha, obteve até a espessura de 500  $\mu m$  apenas um pico a  $26^\circ$  referente a uma fase cristalina e o halo característico da fase amorfa, conforme difratograma da Figura 136. O DRX da Figura 136 foi obtido utilizando tubo de Fe para a medida. Portanto, devido à taxa de resfriamento utilizada na injetora ser de aproximadamente  $10^2$  K/s não foi possível obter uma liga totalmente amorfa em volume.

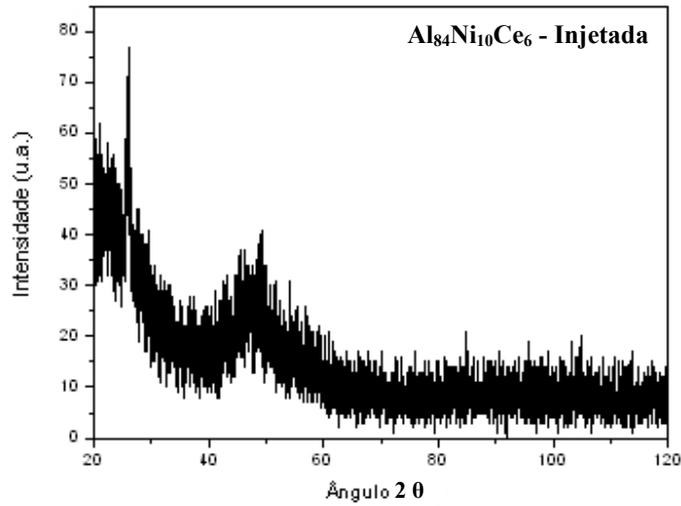


Figura 136 – Difratoograma de raios-X utilizando tubo de Fe da liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$  injetada

O termograma da liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$  apresenta um pico exotérmico indicando que a transformação estrutural para a fase final ocorre em um estágio, Figura 137. A liga não apresentou  $T_g$  na composição de 6% at de Ce [Révész, 2003; Inoue, 1998a]. O ensaio de DSC da liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$  apresenta um pico exotérmico muito extenso que parece indicar uma sobreposição de picos com a precipitação de várias fases em um único estágio.

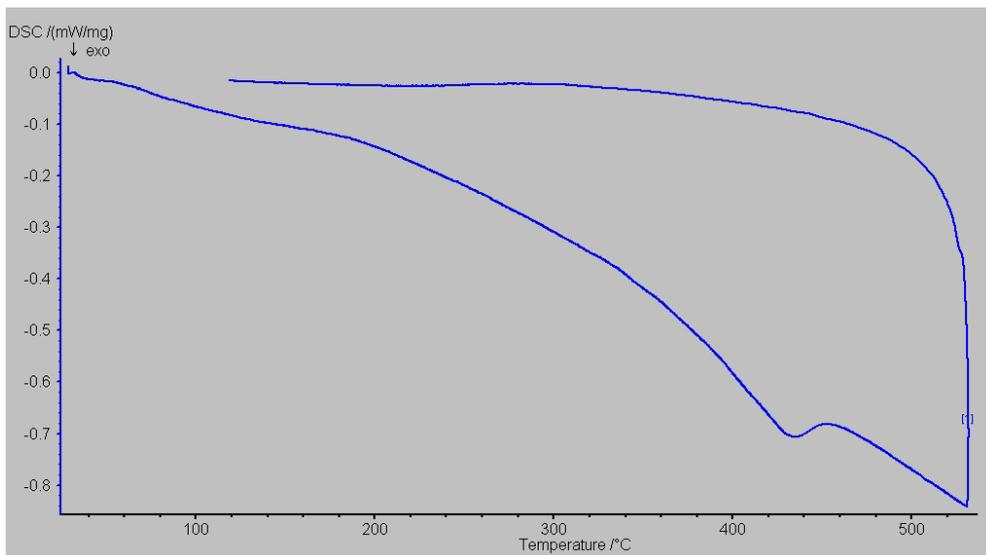


Figura 137 – Termograma da liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$  injetada

O motivo pelo qual ocorreu a sobreposição de picos, formando o pico bem extenso na curva de DSC da liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$ , talvez seja explicado pelo período de tempo de 18 meses em que a liga ficou na temperatura ambiente até ser medida no DSC. Fang relata que a liga  $\text{Al}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$  apresentou cristalização a temperatura ambiente após 3 meses [Fang, 2002]. Portanto, a composição da presente liga,  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$ , está muito próxima da relatada na literatura,  $\text{Al}_{90}\text{Ni}_5\text{Ce}_5$ , possibilitando esta interpretação.

A liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$  foi centrifugada em molde metálico sem refrigeração no formato de cunha e obteve uma mistura de fases amorfa e cristalina, conforme difratograma da Figura 138. O DRX da Figura 138 utilizou tubo de Cu para a medida. Nota-se ao redor dos picos, entre  $30^\circ$  e  $40^\circ$ , a presença do halo característico da fase amorfa. Portanto, a taxa de resfriamento utilizada na centrífuga, de até  $10^2$  K/s, obteve uma mistura de fases cristalinas e amorfa. A comparação da liga obtida na injetora, Figura 137, com a obtida na centrífuga, Figura 143, mostra claramente a importância da taxa de resfriamento na presente liga.

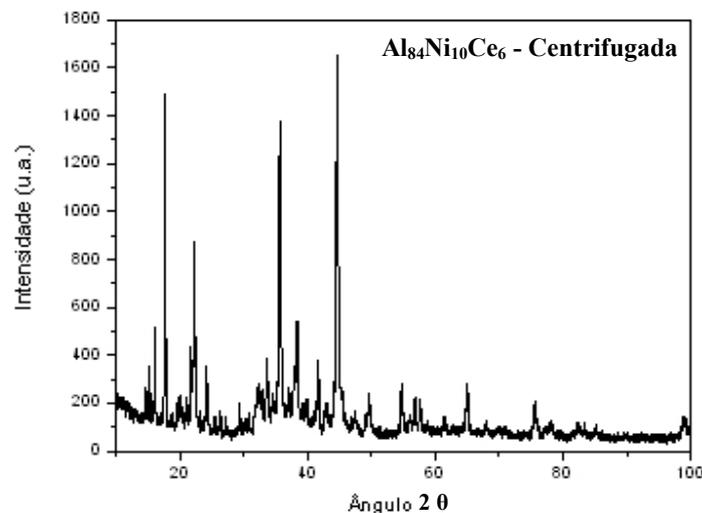


Figura 138 – Difratograma de raios-X utilizando tubo de Cu da liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$  centrifugada

Na tentativa de se confirmar que a liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$  pode ser obtida na forma amorfa foi utilizado o equipamento *splat-cooler*, que apresenta taxa de resfriamento muito superior ao processo de injeção. O disco obtido apresenta espessura de  $\approx 30$   $\mu\text{m}$  e seu difratograma de raios-X não apresenta picos de cristalização, sendo totalmente amorfa, conforme Figura 139.

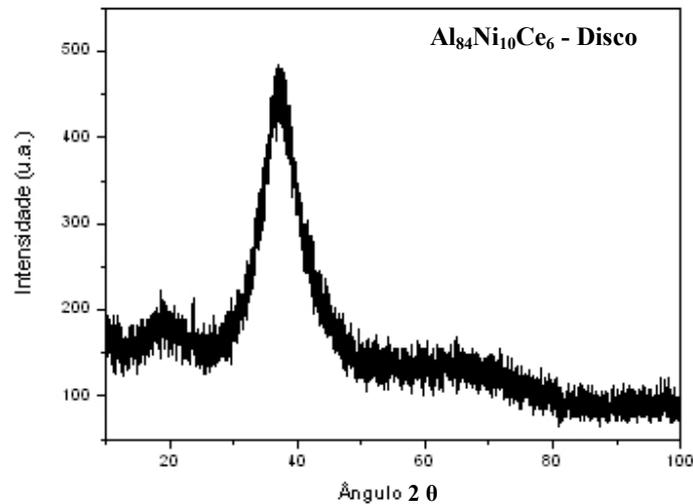


Figura 139 – Difratoograma de raios-X da liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$ , na forma de disco.

A liga  $\text{Al}_{84}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_6$  não foi obtida totalmente amorfa em volume no presente trabalho por injeção ou centrifugação. A utilização da tríade de critérios de amorfização do presente trabalho talvez venha a ser útil na obtenção de uma liga totalmente amorfa em volume no sistema AlNiCe com a adição de elementos intersticiais como o B, para aumentar a viscosidade da liga [Sobu, 2004], ou Ga para formar eutéticos profundos.

#### 4.1.31 – Liga $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{10}$

A composição da liga  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{10}$  foi testada com o objetivo de verificar se somente eutéticos profundos seriam capazes de provocar a amorfização de uma liga à base de Al. A liga  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{10}$  foi centrifugada em molde metálico sem refrigeração no formato de cunha obtendo fases cristalinas, conforme difratograma da Figura 140.

Na tentativa de se confirmar se a liga  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{10}$  pode ser obtida na forma amorfa foi utilizado o equipamento *splat-cooler*, que apresenta taxa de resfriamento muito superior ao processo de centrifugação. O disco obtido apresenta espessura de  $\approx 30 \mu\text{m}$  e seu difratograma de raios-X apresenta picos de cristalização e o halo característico de fase amorfa, conforme Figura

141. Portanto, não foi possível obter uma liga amorfa em volume com esta composição, sendo necessário a adição de outros elementos.

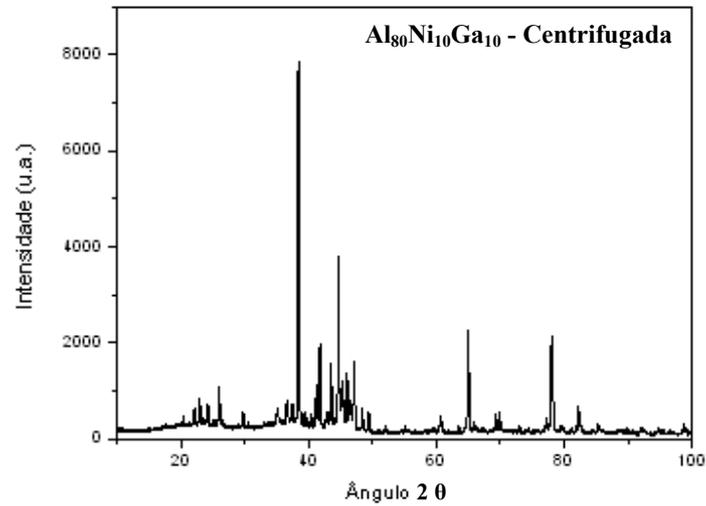


Figura 140 – Difratoograma de raios-X da liga  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{10}$  em volume

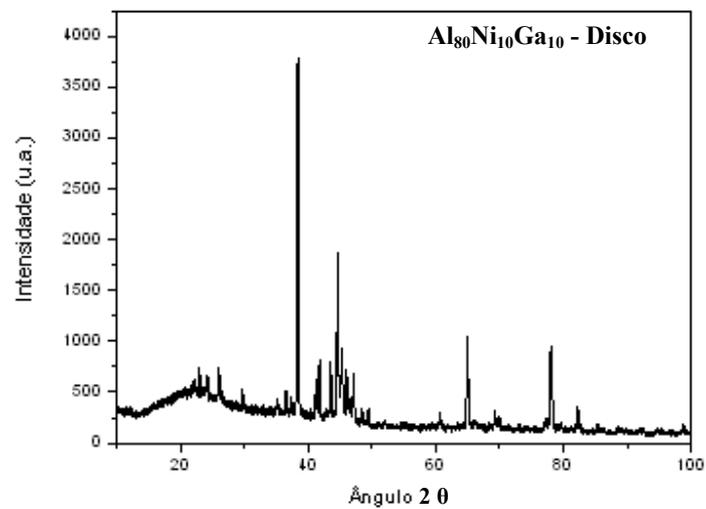


Figura 141 – Difratoograma de raios-X da liga  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Ga}_{10}$  na forma de disco

## Capítulo 5

### Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de ligas metálicas amorfas em volume através dos processos de injeção em molde metálico refrigerado e centrifugação em molde metálico sem refrigeração. Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- A tríade de critérios utilizada neste trabalho, baseada no princípio da confusão, eutéticos e viscosidade elevada, revelou-se suficiente para alcançar o objetivo de obter ligas amorfas em volume;
- A liga  $Gd_{55}Ga_{20}Si_{20}Ge_3B_2$ , concebida durante o presente trabalho, foi obtida na forma amorfa em volume por centrifugação, sendo a única liga à base de Gd que apresenta o efeito magnetocalórico tipo mesa, além de apresentar o mais extenso efeito magnetocalórico tipo mesa,  $\Delta T = 142$  K para variação de campo magnético de 1 T;
- O protótipo desenvolvido no presente trabalho da injetora de ligas amorfas em volume, em cadinho metálico de cobre refrigerado a água, possibilitou que ligas metálicas amorfas em volume fossem obtidas;
- O aumento na porcentagem atômica de B contribui para melhorar a capacidade de amorfização das ligas do sistema GdGaSiB; a adição de Y e Sn melhorou a amorfização das ligas dos sistemas GdGeSiGaSn e GdGeSiGa, respectivamente;

A Tabela 5 apresenta as composições estudadas no presente trabalho e as fases obtidas nos através dos diversos processos utilizados.

Tabela 7 – Fases obtidas nas ligas e compostos

Composição da Liga (% at)								Fase
Al <sub>84</sub>	Ni <sub>10</sub>	Ce <sub>6</sub>						A
Al <sub>80</sub>	Ni <sub>10</sub>	Ga <sub>10</sub>						A/C
Cu <sub>55</sub>	Zr <sub>30</sub>	Ti <sub>10</sub>	Ni <sub>5</sub>					A
Fe <sub>43,6355</sub>	Cr <sub>4,925</sub>	Co <sub>4,925</sub>	Mo <sub>12,608</sub>	Mn <sub>11,032</sub>	C <sub>15,563</sub>	B <sub>5,8115</sub>	Y <sub>1,5</sub>	A
Fe <sub>43,6355</sub>	Cr <sub>4,925</sub>	Co <sub>4,925</sub>	Ni <sub>11,108</sub>	Mn <sub>11,032</sub>	C <sub>15,563</sub>	B <sub>5,8115</sub>	Y <sub>3,0</sub>	A
Fe <sub>56</sub>	Co <sub>7</sub>	Ni <sub>7</sub>	Zr <sub>10</sub>	B <sub>20</sub>				A/C
Gd <sub>55,6</sub>	Ge <sub>22,2</sub>	Si <sub>22,2</sub>						C
Gd <sub>55</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	B <sub>5</sub>					A/C
Gd <sub>58</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	Ga <sub>2</sub>					A/C
Gd <sub>55</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	Ga <sub>5</sub>					A/C
Gd <sub>50</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	Ga <sub>10</sub>					A/C
Gd <sub>50</sub>	Ge <sub>15</sub>	Si <sub>30</sub>	Ga <sub>5</sub>					A/C
Gd <sub>50</sub>	Ge <sub>15</sub>	Si <sub>20</sub>	Ga <sub>15</sub>					A/C
Gd <sub>55</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	Ga <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>				A/C
Gd <sub>50</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>10</sub>	Ga <sub>8</sub>	Ni <sub>10</sub>	B <sub>2</sub>			A/C
Gd <sub>55</sub>	Ge <sub>10</sub>	Si <sub>10</sub>	Ga <sub>10</sub>	Mn <sub>10</sub>	B <sub>5</sub>			A/C
Gd <sub>50</sub>	Ge <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	Sn <sub>10</sub>					A/C
Gd <sub>45</sub>	Ge <sub>10</sub>	Si <sub>20</sub>	Sn <sub>15</sub>	Ga <sub>10</sub>				A/C
Gd <sub>38</sub>	Ge <sub>10</sub>	Si <sub>20</sub>	Sn <sub>10</sub>	Ga <sub>10</sub>	Y <sub>12</sub>			A/C
Gd <sub>50</sub>	Al <sub>25</sub>	Mn <sub>25</sub>						A/C
Gd <sub>50</sub>	Al <sub>20</sub>	Mn <sub>20</sub>	B <sub>10</sub>					A
Gd <sub>50</sub>	Al <sub>23</sub>	Mn <sub>23</sub>	B <sub>2</sub>	Ga <sub>2</sub>				A
Gd <sub>42</sub>	Al <sub>43</sub>	Mn <sub>10</sub>	B <sub>5</sub>					C
Gd <sub>55</sub>	Al <sub>30</sub>	Ga <sub>10</sub>	Sn <sub>5</sub>					A/C
Gd <sub>55</sub>	Ga <sub>23</sub>	Si <sub>22</sub>						A/C
Gd <sub>55</sub>	Ga <sub>22</sub>	Si <sub>21</sub>	B <sub>2</sub>					A/C
Gd <sub>55</sub>	Ga <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	B <sub>5</sub>					A/C
Gd <sub>50</sub>	Ga <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	B <sub>10</sub>					A/C
Gd <sub>55</sub>	Ga <sub>20</sub>	Si <sub>20</sub>	B <sub>2</sub>	Ge <sub>3</sub>				A
Mn <sub>50</sub>	As <sub>50</sub>							C
Nd <sub>60</sub>	Fe <sub>20</sub>	Al <sub>10</sub>	Co <sub>10</sub>					A/C
Zr <sub>52,5</sub>	Ti <sub>5</sub>	Al <sub>10</sub>	Cu <sub>17,9</sub>	Ni <sub>14,6</sub>				A

\* A = amorfa; C = cristalina; A/C = amorfa e cristalina

## Capítulo 6

### Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos neste trabalho permitem vislumbrar vários estudos que serão necessários para o entendimento do processo de obtenção de ligas amorfas em volume bem como de caracterização das amostras obtidas, podendo citar:

- Variação da composição do sistema GdAlMn com adição de elementos que atendam à tríade de critérios de amorfização desenvolvida neste trabalho para obtenção de ligas amorfas em volume;
- Variação da composição do sistema AlNiCe com adição de elementos que atendam à tríade de critérios de amorfização desenvolvida neste trabalho a fim de se obter ligas amorfas em volume;
- Fazer a medida da magnetização de saturação de todas as ligas à base de Gd apresentadas para identificar as que podem apresentar EM razoável;
- Fazer a medida da curva de magnetização *vs* campo aplicado para o cálculo do EM das ligas à base de Gd que apresentarem o valor da magnetização de saturação razoável;
- Aprimorar o projeto da injetora de ligas amorfas em volume.

## Referências Bibliográficas

- Angell, C. A., Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, v. 267, pp. 1924-1935, 1995.
- Afonso, C. R. M., *Formação de fase amorfa e caracterização da liga Al-Y-Ni-Co-Zr e do compósito Al-Y-Ni-Co-Zr + SiC processados através da deposição por spray*. São Carlos: UFSCar, 2000, 84 p. Dissertação de Mestrado.
- Afonso, C. R. M., *Conformação por spray de ligas amorfizáveis a base de Ferro com característica de magnetos moles*. São Carlos: UFSCar, 2004, 156 p. Tese de Doutorado.
- Bai, H. Y., Luo, J. L., Zhang, J., Chen, Z. J., Low temperature specific heat of a typical glass forming alloy. *Journal of Applied Physics*, v. 91, n. 11, pp. 9123-9127, 2002.
- Belov, N. A., Structure and strength of cast alloys of the system aluminium-nickel-zirconium. *Institute of Steels and Alloys*, pp. 572-577, 1994, Moscow. Translated from *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, n. 10, pp.19-22, October, 1993.
- Bian, Z., Kato, H., Qin, C. L., Zhang, W., Inoue, A., Cu-Hf-Ti-Ag-Ta bulk metallic glass composites and their properties. *Acta Materialia*, v. 53, pp. 2037-2048, 2005.
- Birringer, R., Nanocrystalline materials. *Materials Science Engineering*, v. A 117, pp. 33-43, 1989.
- Buckel, W., Elektronenbeugungs-Aufnahmen von dünnen Metallschichten bei tiefen Temperaturen. *Zeitschrift für Physik*, v. 138, pp. 136-150, 1954.

- Bush, R., Kim, Y. J., Johnson, W. L., Thermodynamics and kinetics of the undercooled liquid and the glass transition of the  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10,0}Be_{22,5}$  alloy. *Journal of Applied Physics*, v. 77, n. 8, pp. 4039-4043, 1995.
- Busch, R., Liu, W., Johnson, W. L., Thermodynamics and kinetics of the  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$  bulk metallic glass forming liquid. *Journal of Applied Physics*, v. 83, n. 8, pp. 4134-4141, 1998.
- Cardoso, K. R., *Ligas nanocristalinas à base de alumínio do sistema Al-Fe-Nd*. São Carlos: UFSCar, 1999, 163 p. Tese de Doutorado.
- Carvalho, A. M. G., Alves, C. S., Colucci, C. C., Bolanho, M. A., Coelho, A. A., Gama, S., Nascimento, F. C., Cardoso, L. P., Effect of hydrogen on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of the  $Gd_5Ge_2Si_2$ . *Journal of Applied Physics*, a ser publicado, 2005.
- Chen, H. S., Turnbull, D., Evidence of a glass-liquid transition in a gold-germanium-silicon alloy. *The Journal of Chemical Physics*, v. 48, n. 6, pp. 2560-2571, 1968.
- Chen, H. S., Turnbull, D., Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. *Acta Metallurgica*, v. 17, pp. 1021-1031, 1969.
- Chen, H., Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, v. 2, pp. 1505-1511, 1974.
- Chen, C.-H., *Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials*, New York, 2.ed, Ed. Dover Publications, Inc., 1986, 571 p.
- Chevalier, B., Bobet, J.-L., Marcos, J. S., Fernandez, J. R., Sal, J. C. G., Magnetocaloric properties of amorphous  $GdNiAl$  obtained by mechanical grinding. *Applied Physics A*, v. 80, pp. 601-606, 2005.

Chirac, H., Lupu, N., Magnetic properties of (Nd, Ce, Pr)-Fe-(Si, Al) bulk amorphous materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 196-197, pp. 235-237, 1999.

Cohen, M. H., Turnbull, D., Composition requirements for glass formation in metallic and ionic systems. *Nature*, v. 189, n. 4759, pp.131-132, 1961.

Drehman, A. J., Greer, A. L., Turnbull, D., Bulk formation of a metallic glass: Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>. *Applied Physics Letters*, v. 41, n. 8, pp. 716-717, 1982.

Duwez, P., Willens, R. H., Klement, W. Jr, Continuous series of metastable solutions in silver-copper alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 31, pp. 1136-1137, 1960.

Duwez, P., Lin, S. C. H., Amorphous ferromagnetic phase in iron-carbon-phosphorus alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 38, n. 10-11, pp. 4096-4097, 1967.

Egami, T., Waseda, Y., Atomic size effect on the formability of metallic glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*, v. 64, pp. 113-134, 1984.

Fang, Z., Youshi, W., Yuanchang, S., Aihua, X., Zhiqian, Z., Guorong, Z., Effects of the TM/Ce content on the stability of amorphous Al-TM-Ce alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, pp. 7949-7954, 2002.

Fioravanti, C., O frio e o calor que vem dos ímãs. *Pesquisa FAPESP*, n. 110, pp. 62-65, 2005.

Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, Sergio Gama, Rockefeller M. Peçanha, Mirabel C. Rezende, Adelino A. Coelho, Edson C. Botelho, Emerson S. Gonçalves. *Processo para obtenção de carbono vítreo monolítico em vácuo a partir de resina furfurilica*. PI 0403714-6, 14 de Março de 2003.

Gama, S., Coelho, A. A., Campos, A., Carvalho, A. M. G., Gandra, F. C. G., Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in MnAs. *Physical Review Letters*, v. 93, pp. 237202-1/237202-4, 2004.

- Gleiter, H., Nanocrystalline Materials. *Progress in Materials Science*, v. 33, pp. 223-315, 1989.
- Gleiter, H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, v. 48, pp. 1-29, 2000.
- Greer, A. L., Confusion by design. *Nature*, v. 366, pp. 303-304, 1993.
- Gubanov, A. I., Quasi-crystal theory of amorphous ferromagnetics. *Soviet Physics Solid State*, v. 2, pp. 468-471, 1960.
- Güntherodt, H.-J., Beck, H., *Topics in Applied Physics – Glassy Metals I*. Ed. H.-J. Güntherodt and H. Beck, v. 46, 1981, 267 p.
- Haruyama, O., Kimura, H. M., Inoue, A., Thermal stability of Zr-based glassy alloys examined by electrical resistance measurement. *Materials Transactions, JIM*, v. 37, n. 12, pp. 1741-1747, 1996.
- Hasegawa, R., Applications of amorphous magnetic alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377, pp. 90-97, 2004.
- Inoue, A., Kitamura, A., Masumoto, T., The effect of aluminium on mechanical properties and thermal stability of (Fe, Co, Ni)-Al-B ternary amorphous alloys. *Journal of Materials Science*, v. 16, pp. 1895-1908, 1981.
- Inoue, A., Yamamoto, M., Kimura, H. M., Masumoto, T., Ductile aluminium-base amorphous alloys with two separate phases. *Journal of Materials Science Letters*, v. 6, pp. 194-196, 1987.

Inoue, A., Ohtera, K., Tsai, A.-P., Masumoto, T., New amorphous alloys with good ductility in Al-Y-M and Al-La-M (M=Fe, Co, Ni or Cu) systems. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 27, n. 3, pp. L280-L282, 1988a.

Inoue, A., Ohtera, K., Kita, K., Masumoto, T., New Amorphous Mg-Ce-Ni with high strength and good ductility. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 27, n. 12, pp. L2248-L2251, 1988b.

Inoue, A., Ohtera, O., Kohinata, M., Tsai, A.-P., Masumoto, T., Glass transition behavior of Al-And Mg-Based amorphous alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 117/118, pp. 712-715, 1990a.

Inoue, A., Yamaguchi, H., Zhang, T., Masumoto, T., Al-La-Cu amorphous alloys with a Wide supercooled liquid region. *Materials Transactions, JIM*, v. 31, n. 2, pp. 104-109, 1990b.

Inoue, A., Zhang, T., Masumoto, T., Production of amorphous cylinder and sheet of La<sub>55</sub>Al<sub>25</sub>Ni<sub>20</sub> alloy by a metallic mold casting method. *Materials Transactions, JIM*, v. 31, n. 5, pp. 425-428, 1990c.

Inoue, A., Kato, A., Zhang, T., Kim, S. G., Masumoto, T., Mg-Cu-Y amorphous alloys with high mechanical strengths produced by a metallic mold casting method. *Materials Transactions, JIM*, v. 32, n. 7, pp. 609-616, 1991a.

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. *Materials Transactions, JIM*, v. 33, n. 10, pp. 937-945, 1992a.

Inoue, A., Zhang, T., Masumoto, T., The structural relaxation and glass transition of La-Al-Ni and Zr-Al-Cu amorphous alloys with a significant supercooled liquid region. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 150, pp. 396-400, 1992b.

- Inoue, A., Nakamura, T., Sugita, T., Zhang, T., Masumoto, T., Bulk La-Al-TM (TM = Transition Metal) amorphous alloys with high tensile strength produced by a high-pressure die casting method. *Materials Transactions, JIM*, v. 34, n. 4, pp.351-358, 1993a.
- Inoue, A., Masumoto, T., Mg-based amorphous alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 173, pp. 1-8, 1993b.
- Inoue, A., Zhang, T., Zhang, W., Takeuchi, A., Bulk Nd-Fe-Al amorphous alloys with hard magnetic properties. *Materials Transactions, JIM*, v. 37, n. 2, pp. 99-108, 1996.
- Inoue, A., Nishiyama, N., Extremely low critical cooling rates of new Pd-Cu-P base amorphous alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 226-228, pp. 401-405, 1997a.
- Inoue, A., Zhang, T., Itoi, T., Takeuchi, A., New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloys wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties. *Materials Transactions, JIM*, v. 38, n. 4, pp. 359-362, 1997b.
- Inoue, A., *Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. Progress in Materials Science*, v. 43, pp. 365-520, 1998a.
- Inoue, A., Zhang, T., Koshihara, H., Makino, A., New bulk amorphous Fe-(Co,Ni)-M-B (M=Zr,Hf,Nb,Ta,Mo,W) alloys with good soft magnetic properties. *Journal of Applied Physics*, v. 83, n. 11, pp. 6326-6328, 1998b.
- Inoue, A., Makino, A., Preparation and soft magnetic of Fe-based bulk amorphous alloys. *Journal de Physique IV*, v. 8, pp. Pr2-3/Pr2-10, 1998c.
- Inoue, A., Negishi, T., Kimura, H. M., Zhang, T., Yavari, A. R., High packing density of Zr- and Pd-Based bulk amorphous alloys. *Materials Transactions, JIM*, v. 39, n. 2, pp. 318-321, 1998d.

Inoue, A., Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Materialia*, v. 48, pp. 279-306, 2000.

Inoue, A., Zhang, W., Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk glassy alloys. *Materials Transactions, JIM*, v. 43, n. 11, pp. 2921-2925, 2002a.

Inoue, A., Takeuchi, A., Recent progress in bulk glassy alloys. *Materials Transactions, JIM*, v. 43, n. 8, pp. 1892-1906, 2002b.

Inoue, A., Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377, pp. 16-30, 2004a.

Inoue, A., Zhang, W., Saida, J., Formation, nanostructure and mechanical properties of Cu-based nanocrystal-dispersed glassy matrix alloys. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 22, pp. 1-10, 2004b.

Jakubovics, J. P., *Magnetism and magnetic materials*. Londres, 1<sup>a</sup> ed, Ed. The Institute of Metals, 1987, 138 p.

Johnson, W. L., Thermodynamic and kinetic aspects of the crystal to glass transformation in metallic materials. *Progress in Materials Science*, v. 30, pp. 81-134, 1986.

Johnson, W. L., Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology, *MRS Bulletin*, pp. 42-56, 1999.

Johnson, W. L., Bulk amorphous metal – an emerging engineering material, *JOM*, pp. 40-44, 2002.

Klement, W. Jr, Willens, R. H., Duwez, P., Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature*, v. 187, n. 4740, pp. 869-870, 1960.

- Kiminami, C. S., Fogagnolo, J. B., Rios, C. T., Filho, W. J. B., Bolfarini, C., Ligas de alumínio de altíssima resistência mecânica. *Metalurgia & Materiais*, Julho, pp. 411-413, 2004.
- Kiu, H. W., Greer, A. L., Turnbull, D., Formation of bulk metallic glass by fluxing. *Applied Physics Letters*, v. 45, n. 6, pp. 615-616, 1984.
- Korte, B. J., Pecharsky, V. K., Gschneider, K. A. Jr., The correlation of the magnetic properties and the magnetocaloric effect in  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Er}_x)\text{NiAl}$  alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 84, n. 10, pp. 5677-5685, 1998.
- Kündio, A. A., Ohnuma, M., Ohkubo, T., Hono, K., Early crystallization stages in a Zr-Cu-Ni-Al-Ti metallic glass. *Acta Materialia*, v. 53, pp. 2091-2099, 2005.
- Lancarotte, M. S., *Previsão das perdas magnéticas na presença de harmônicos*. São Paulo: USP, 1999, 97 p. Dissertação de Mestrado.
- Lavernia, E. J., Ayers, J. D., Srivatsan, T. S., Rapid solidification processing with specific application to aluminium alloys. *International Materials Reviews*, v. 37, n. 1, pp. 1-44, 1992.
- Liu, X. D., Ding, B. Z., Lu, H., Lu, K., Wang, Y. Z., Properties of nanocrystalline Fe-Cu-Si-B alloys generated by crystallization of the amorphous alloy. *Physica B*, v. 192, pp. 345-350, 1993a.
- Liu, X. D., Wang, J. T., Ding, B. Z., Preparation and properties of nanocrystalline  $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 28, pp. 59-64, 1993b.
- Louzguine, D. V., Inoue, A., Effect of Ni on stabilization of the supercooled liquid and devitrification of Cu-Zr-Ti bulk glassy alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 325, pp. 187-192, 2003.

- Lu, K., Nanocrystalline Metals Crystallized from Amorphous Solids: Nanocrystallization, Structure, and Properties. *Materials Science and Engineering*, R16, pp. 161-221, 1996.
- Lu, Z. P., Liu, C. T., A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, v. 50, pp. 3501-3512, 2002.
- Lu, Z. P., Liu, C. T., Thompson, J. R., Porter, W. D., Structural Amorphous Steels. *Physical Review Letters*, v. 92, n. 24, pp. 245503-1/245503-4, 2004.
- Marcos, J. S., Fernández, J. R., Chevalier, B., Bobet, J.-L., Etourneau, J., Heat capacity and magnetocaloric effect in polycrystalline and amorphous GdMn<sub>2</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272-276, pp. 579-580, 2004.
- Massalski, T. B., *Binary Alloy Phase Diagrams*, Ed. ASM International, 2 ed., 1996.
- McHenry, M. E., Willard, M. A., Laughlin, D. E., Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets. *Progress in Materials Science*, v. 44, pp. 291-433, 1999.
- Mesquita, F. A., *Ligas de AlFeNd(Cu) solidificadas rapidamente em corpos de grande volume: processamento, microestruturas e propriedades*. São Carlos: UFSCar, 2002, 131 p. Dissertação de Mestrado.
- Min, S. G., Kim, K. S., Yu, S. C., Analysis of magnetization and magnetocaloric effect in amorphous FeZrMn ribbons. *Journal of Applied Physics*, v. 97, pp. 10M310-1/10M310-3, 2005.
- Miracle, D. B., Sanders, W. S., The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses. *Philosophical Magazine*, v. 83, n. 20, pp. 2409-2428, 2003a.
- Miracle, D. B., Senkov, O. N., A geometric model for atomic configurations in amorphous Al alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 319, pp. 173-191, 2003b.

- Miracle, D. B., On the universal model for medium-range order in amorphous metal structures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 317, pp. 40-44, 2003c.
- Miracle, D. B., A structural model for metallic glasses. *Nature Materials*, v. 3, pp. 697-702, 2004a.
- Miracle, D. B., Senkov, O. N., Sanders, W. S., Kendig, K. L., Structure-forming principles for amorphous metals. *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377, pp. 150-156, 2004b.
- Miracle, D. B., Efficient local packing in metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 342, pp.89-96, 2004c.
- Moffatt, W. G., *The handbook of binary phase diagrams*, Ed. General Electric Company, v. 1, New York, 1978.
- Mondal, K., Murty, B. S., Chatterjee, U. K., Electrochemical behaviour of amorphous and nanoquasicrystalline Zr-Pd and Zr-Pt alloys in different environments. *Corrosion Science*, pp.1-17, 2004.
- Mütschele, T., Kirchheim, R., Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary. *Scripta Metallurgica*, v. 21, pp. 1101-1104, 1987.
- Nagarajan, R., Chattopadhyay, K., Intermetallic  $Ti_2Ni/TiNi$  nanocomposite by rapid solidification. *Acta Metall. Mater.*, v. 42, n. 3, pp. 947-958, 1994.
- Nirmala, R., Morozkin, A. V., Malik, S. K., Magnetocaloric effect in the intermetallic compound  $Gd_5Si_2Sb_2$ . *Europhysics Letters*, v. 72, n. 4, pp. 652-657, 2005.
- Novak, M. A., Introdução ao magnetismo. *II Escola Brasileira de Magnetismo*, Rio de Janeiro, pp. 1.1-1.14, 1999.

Okai, D., Fukami, T., Yamasaki, T., Zhang, T., Inoue, A., Temperature dependence of heat capacity and electrical resistivity of Zr-based bulk glassy alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377, pp. 364-367, 2004.

Oliveira, M. F., *Efeito do oxigênio sobre a amorfização e cristalização da liga  $Zr_{35}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$* . São Carlos: UFSCar, 2001, 101 p. Tese de Doutorado.

Ono, T., Otsuka, Y., Kato, A., Comunicação privada. *Toyota Motor Co.*, 1990. Citado em Inoue, 1991a.

Park, J. M., Chang, H. J., Han, K. H., Kim, W. T., Kim, D. H., Enhancement of plasticity in Ti-rich Ti-Zr-Be-Cu-Ni bulk metallic glasses. *Scripta Materialia*, v. 53, pp. 1-6, 2005.

PC-APD Software Operation Manual. *Ed. Philips*, 4 ed., 1992.

Peçanha, R. M., Gama, S., Coelho, A. A., Zelaya Bejarano, J. M., Caram, R. Jr., Construction and operation of a vacuum injection apparatus to obtain bulk amorphous alloys. In: 10<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials. *Program & Abstracts*, pp. 65, Foz de Iguaçu, Brazil, 2003.

Pecharsky, V. K., Gschneidner, K. A. Jr., Giant magnetocaloric effect in  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ . *Physical Review Letters*, v. 78, (23), pp. 4494-4497, 1997a.

Pecharsky, V. K., Gschneidner, K. A. Jr., Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of  $Gd_5(Si_2Ge_2)$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 167, pp. L179-L184, 1997b.

Pecharsky, A. O., Gschneidner, K. A., Jr., Pecharsky, V. K., The giant magnetocaloric effect of optimally prepared  $Gd_5Si_2Ge_2$ . *Journal of Applied Physics*, v. 93, n. 8, pp. 4722-4728, 2003.

- Pekarskaya, E., Löffler, J. F., Johnson, W. L., Microstructural studies of crystallization of a Zr-based bulk metallic glass. *Acta Materialia*, v. 51, pp. 4045-4057, 2003.
- Peker, A., Johnson, W. L., A highly processable metallic glass:  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10,0}Be_{22,5}$ . *Appl. Phys. Letter*, v. 63, n. 17, pp. 2342-2344, 1993.
- Perlingeiro, P. J. von R., Desmagnetização adiabática: opção econômica e ecológica para refrigeração. *Ciência Hoje*, v. 26, n. 155, pp. 35-40, 1999.
- Ponnambalam, V., Poon, S. J., Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 6, pp. 1131-1133, 2003.
- Rawers, J. C., Krabbe, R. A., Witternberger, J. D., Hot-extrusion of attrition milled iron alloy powders. *Scripta Materialia*, v. 37, n. 12, pp. 2053-2059, 1997.
- Reis, M., A reinvenção da geladeira. *Scientific American Brasil*, n. 34, pp.44-49, 2005.
- Révész, Á., Varga, L. K., Nagy, P. M., Lendvai, J., Bakonyi, I., Structure and thermal stability of melt-quenched  $Al_{92-x}Ni_8(Ce,Sm)_x$  alloys with  $x = 1, 2$  and  $4$ . *Materials Science and Engineering A*, v. 351, pp. 160-165, 2003.
- Ribeiro, G. A. P., As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. *Revista Brasileira do Ensino da Física*, v. 22, n. 3, pp. 299-305, setembro, 2000.
- Rodríguez, C. A. D., *Ligas nanocristalinas à base de alumínio, obtidas por moagem de alta energia*. São Carlos: UFSCar, 1998, 70 p. Dissertação de Mestrado.
- Rodríguez, C. A. D., *Produção de ligas de alumínio nanocristalinas de grande volume*. São Carlos: UFSCar, 2002, 128 p. Tese de Doutorado.

- Saida, J., Inoue, A., Quasicrystals from glass devitrification. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 307, pp. 97-105, 2003.
- Schroeder, V., Gilbert, C. J., Ritchie, R. O., Comparison of the corrosion behavior of a bulk amorphous metal,  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10,0}Be_{22,5}$ , with its crystallized form. *Scripta Materialia*, v. 38, n. 10, pp. 1481-1485, 1998.
- Schuh, C. A., Nieh, T. G., A nanoindentation study of serrated flow in bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, v. 51, pp. 87-99, 2003.
- Senkov, O. N., Miracle, D. B., Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. *Materials Research Bulletin*, v. 36, pp. 2183-2198, 2001.
- Shao, Y., Zhang, J., Magnetic entropy in nanocomposite binary alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 80, n. 1, pp. 76-80, 1996.
- Shen, T. D., Schwarz, R. B., Coulter, J. Y., Thompson, J. D., Magnetocaloric effect in bulk amorphous  $Pd_{40}Ni_{22,5}Fe_{17,5}P_{20}$  alloy. *Journal of Applied Physics*, v. 91, n.8, pp. 5240-5245, 2002.
- Si, L., Ding, J., Wang, L., Li, Y., Tan, H., Yao, B., Hard magnetic properties and magnetocaloric effect in amorphous NdFeAl ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 316, pp. 260-263, 2001.
- Si, L., Ding, J., Li, Y., Yao, B., Tan, H., Magnetic properties and magnetic entropy change of amorphous and crystalline GdNiAl ribbons. *Applied Physics A*, v. 75, pp. 535-539, 2002.
- Sinnecker, J. P., Materiais magnéticos doces e materiais ferromagnéticos amorfos. *II Escola Brasileira de Magnetismo*, Rio de Janeiro, pp. 8.1-8.9, 1999.

- Sobu, S., Kimura, H., Louzguine, D. V., Inoue, A., Formation, thermal stability and mechanical properties of aluminium-based glassy alloys containing boron. *Materials Transactions*, v. 45, (4), pp. 1204-1209, 2004.
- Speyer, R. F., *Thermal Analysis of Materials*. Ed. Marcel Dekker, Inc., 1 ed., New York, 1994, 285 p.
- Suzuki, R. O., Komatsu, Y., Kobayashi, K. F., Shingu, P. H., Formation and crystallization of Al-Fe-Si amorphous alloys. *Journal of Materials Science*, v. 18, pp. 1195-1201, 1983.
- Telford, M., The case of bulk metallic glass. *Materials Today*, March, pp. 36-43, 2004.
- Tishin, A. M., Spichkin, Y. I., *The magnetocaloric effect and its applications*. Philadelphia, 1<sup>a</sup> ed., Ed. Institute of Physics Publishing, London, 2003, 475p.
- Tjong, S. C., Chen, H., Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering R 45*, pp. 1-88, 2004.
- Tong, H. Y., Wang, B. Z., Ding, B. Z., Jiang, H. G., Lu, K., The structure and properties of nanocrystalline Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 150, pp. 444-447, 1992.
- Turnbull, D., Fisher, J. C., Rate of nucleation in condensed systems. *The Journal of Chemical Physics*, v. 17, n. 1, pp. 71-73, 1949.
- Turnbull, D., The liquid state and the liquid-solid transition. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 221, pp. 422-439, 1961.
- Van Vlack, L. H., *Princípios de ciência dos materiais*. Ed. Edgard Blücher Ltda, 1<sup>o</sup> ed., São Paulo, 1970, 427 p.

Vogel, W., *Glass Chemistry*. New York, Ed. Springer-Verlag, 2 ed., 1994, 464 p.

Wang, W. H., Bian, Z., Wen, P., Zhang, Y., Pan, M. X., Zhao, D. Q., Role of addition in formation and properties of Zr-based bulk metallic glasses. *Intermetallics*, v. 10, pp. 1249-1257, 2002.

Wang, Z. X., Zhao, D. Q., Pan, M. X., Wang, W. H., Okada, T., Utsumi, W., Formation and crystallization of CuZrHfTi bulk metallic under ambient and high pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, pp. 5923-5932, 2003.

Wang, W. H., Dong, C., Shek, C. H., Bulk metallic glasses. *Materials Science Engineering R 44*, pp. 45-89, 2004.

Wang, G., Shen, J., Sun, J. F., Huang, Y. J., Zou, J., Lu, Z. P., Stachursky, Z. H., Zhou, B. D., Superplasticity and superplastic forming ability of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass in the supercooled liquid region. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.351, pp. 209-217, 2005.

Xia, L., Wei, B. C., Zhang, Z., Pan, M. X., Wang, W. H., Dong, Y. D., Microstructure and magnetic properties of Nd<sub>60</sub>Al<sub>10</sub>Fe<sub>20</sub>Co<sub>10</sub> glass-forming alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, pp. 775-778, 2003a.

Xia, L., Wei, B. C., Pan, M. X., Zhao, D. Q., Wang, W. H., Dong, Y. D., Phase evolution and its effect on magnetic properties of Nd<sub>60</sub>Al<sub>10</sub>Fe<sub>20</sub>Co<sub>10</sub> bulk metallic glass. *J. Phys.: Condensed Matter*, v. 15, pp. 3531-3537, 2003b.

Xing, L. Q., Eckert, J., Löser, W., Schultz, L. Effect of cooling rate on the recipitation of quasicrystals from the Zr-Cu-Al-Ni-Ti amorphous alloy, *Appl. Phys. Lett.*, v. 73, n. 15, p 2110-2112, 1998.

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*, v. 52, pp. 2621-2624, 2004.

- Yu, P., Bai, H. Y., Tang, M. B., Wang, W. L., Excellent glass-forming ability in simple  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ -based alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 351, pp.1328-1332, 2005.
- Zander, D., Köster, U., Corrosion of amorphous and nanocrystalline Zr-based alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 375-377, pp. 53-59, 2004.
- Zhang, J., Zhao, Y., Formation of zirconium metallic glass. *Nature*, v. 430, pp. 332-335, 2004.
- Zhang, X. X., Wang, F. W., Wen, G. H., Magnetic entropy change in  $\text{RCoAl}$  (R = Gd, Tb, Dy, and Ho) compounds: candidate materials for providing magnetic refrigeration in the temperature range 10 K e 100. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, pp. L747-752, 2001.
- Zhang, Z., Wang, R. J., Xia, L., Wei, B. C., Zhao, D. Q., Pan, M. X., Wang, W. H., Elastic behaviour and microstructural characteristics of  $\text{Nd}_{60}\text{Al}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{10}$  bulk metallic glass investigated by ultrasonic measurement under pressure. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v. 15, pp. 4503-4509, 2003.
- Zhang, T., Inoue, A., Masumoto, T., Amorphous Zr-Al-TM (TM = Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K. *Materials Transactions, JIM*, v. 32, n. 11, pp. 1005-1010, 1991.
- Zhu, X., Birringer, R., Herr, U., Gleiter, H., X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials. *Physical Review B*, v. 35, n. 17, pp. 9085-9090, 1987.