

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

VINÍCIUS ANTÔNIO DE OLIVEIRA

Método para indicar a tendência de formação de vidros metálicos por  
microscopia quantitativa

São Carlos

2018

VINÍCIUS ANTÔNIO DE OLIVEIRA

Método para indicar a tendência de formação de vidros metálicos por  
microscopia quantitativa

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

de Oliveira, Vinicius Antônio  
Dm Método para indicar a tendência de formação de vidros metálicos por microscopia quantitativa / Vinicius Antônio de Oliveira; orientador Marcelo Falcão de Oliveira. São Carlos, 2018.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.


1. Metais amorfos. 2. Vidros metálicos. 3. Tendência de formação vítrea. I. Título.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

<b>Candidato:</b> Vinicius Antônio de Oliveira
<b>Título do TCC:</b> Método para indicar a tendência de formação de vidros metálicos por microscopia quantitativa
<b>Data de defesa:</b> 14/11/2018

<b>Comissão Julgadora</b>	<b>Resultado</b>
Professor Associado Marcelo Falcão de Oliveira (orientador)	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	
Professor Doutor Eduardo Bellini Ferreira	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	
Pesquisador Felipe Henrique Santa Maria	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	

Presidente da Banca: **Professor Associado Marcelo Falcão de Oliveira**

  
\_\_\_\_\_  
(assinatura)

## DEDICATÓRIA

*À minha namorada, Karina,  
pela compreensão, carinho e  
apoio incansável.*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcelo Falcão de Oliveira, pela orientação e pelas inúmeras oportunidades de aprendizado oferecidas durante a realização deste trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais, da Escola de Engenharia de São Carlos - USP, pela disposição e paciência.

Aos meus pais, por sempre me oferecerem infraestrutura física e psicológica para a minha formação.

A todos meus amigos pela contribuição com meu aprendizado e companheirismo ao longo dos anos.

À FAPESP, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

DE OLIVEIRA, V. A. **Método para indicar a tendência de formação de vidros metálicos por microscopia quantitativa**. 2018. 23 páginas. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Metais amorfos estão sendo cada vez mais utilizados nos centros industriais e de pesquisas. Devido a este fato os estudos relativos a essa área têm aumentado nas últimas décadas e, conseqüentemente, suas aplicações vêm angariando espaço no mundo tecnológico. Entretanto, algumas dificuldades relacionadas a essa nova classe de materiais vêm sendo encontradas. Uma das principais dificuldades se refere à falta de um método eficiente de determinar a capacidade de uma liga metálica em se transformar ou não em um vidro durante o resfriamento. Os critérios existentes servem, geralmente, apenas para guiar os pesquisadores na utilização ou não de determinadas composições químicas (ou outras propriedades) a fim do material se tornar um vidro metálico. O presente trabalho propõe um método comparativo com a finalidade de indicar a TFV (tendência de formação vítrea, ou GFA, glass forming ability) das diferentes ligas metálicas. O método compreende a análise das amostras por microscopia quantitativa. Foi possível notar a concordância dos resultados obtidos com dados encontrados na literatura.

Palavras-chave: Metais amorfos. Vidros metálicos. Tendência de formação vítrea.

## ABSTRACT

DE OLIVEIRA, V. A. **Method for measuring the glass forming ability of alloys by quantitative microscopy**. 2018. 23 páginas. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Amorphous metals are being increasingly used in industrial and research centers. Due to this fact studies related to this field have increased in recent decades and, consequently, their applications are becoming more common in the technological world. However, some difficulties related to this new class of materials have been found. One of the main difficulties refers to the lack of an efficient method to determine the ability of an alloy to whether or not turn into a glass during the cooling. The existing methods are mainly based on some thermal characteristics of the formed glass and not on the cooling process. The present work aims at designing a comparative method's proposal in order to indicate the GFA (glass formation ability) for different alloys upon cooling. The method comprehends the samples analysis for quantitative metallography. It was possible to note a concomitance between the achieved outcomes and data found in literature.

Keywords: Amorphous metals. Metallic glasses. Glass forming ability.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Região com espessura de aproximadamente 1669,2 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ .....	11
Figura 2: Região com espessura de aproximadamente 802,58 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ .....	11
Figura 3: Região com espessura de aproximadamente 271,3 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ .....	12
Figura 4: Região com espessura de aproximadamente 1651,7 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{29,6}\text{Cu}_{48,3}\text{Al}_{17,1}\text{Y}_5$ .....	13
Figura 5: Região com espessura de aproximadamente 1114,97 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{29,6}\text{Cu}_{48,3}\text{Al}_{17,1}\text{Y}_5$ .....	13
Figura 6: Região com espessura de aproximadamente 205,88 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{29,6}\text{Cu}_{48,3}\text{Al}_{17,1}\text{Y}_5$ .....	13
Figura 7: Região com espessura de aproximadamente 1668,53 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{47,5}\text{Cu}_{42,5}\text{Al}_{10}$ .....	14
Figura 8: Região com espessura de aproximadamente 1099,1 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{47,5}\text{Cu}_{42,5}\text{Al}_{10}$ .....	14
Figura 9: Região com espessura de aproximadamente 274,55 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{47,5}\text{Cu}_{42,5}\text{Al}_{10}$ .....	15
Figura 10: Região com espessura de aproximadamente 1571,74 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$ .....	15
Figura 11: Região com espessura de aproximadamente 1109,58 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$ .....	16
Figura 12: Região com espessura de aproximadamente 271,3 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$ .....	16
Figura 13: Região com espessura de aproximadamente 1663,05 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{44}\text{Cu}_{44}\text{Al}_7\text{Y}_5$ .....	17
Figura 14: Região com espessura de aproximadamente 702,66 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{44}\text{Cu}_{44}\text{Al}_7\text{Y}_5$ .....	17
Figura 15: Região com espessura de aproximadamente 234,43 $\mu\text{m}$ para a liga $\text{Zr}_{44}\text{Cu}_{44}\text{Al}_7\text{Y}_5$ .....	17
Figura 16: Porcentagem de fase cristalina em função da espessura da cunha para as cinco ligas analisadas.....	19

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre metais cristalinos e amorfos [8].....	3
Tabela 2: Composição química das cinco ligas utilizadas.....	5
Tabela 3: Medidas e resultados para a liga $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ .....	12
Tabela 4: Medidas e resultados para a liga $Zr_{29,6}Cu_{48,3}Al_{17,1}Y_5$ .....	14
Tabela 5: Medidas e resultados para a parte a liga $Zr_{47,5}Cu_{42,5}Al_{10}$ .....	15
Tabela 6: Medidas e resultados para a parte a liga $Zr_{46}Cu_{42}Al_7Y_5$ .....	16
Tabela 7: Medidas e resultados para a parte a liga $Zr_{44}Cu_{44}Al_7Y_5$ .....	18
Tabela 8: Médias e erros de porcentagens cristalinas em cada uma das espessuras para as cinco ligas analisadas .....	18

# SUMÁRIO

1.	Introdução .....	1
2.	Revisão bibliográfica.....	2
2.1.	Metais amorfos .....	2
2.2.	Motivações para a proposição de um método que determine experimentalmente a GFA 4	
3.	Objetivos e justificativas .....	5
4.	Materiais e métodos .....	5
4.1.	Síntese das ligas .....	6
4.2.	Preparação metalográfica.....	7
4.2.1.	Preparação da superfície.....	7
4.2.2.	Ataque químico .....	8
4.2.3.	Observação ao microscópio.....	8
4.3.	Análise da amostra.....	9
4.3.1.	Fração da área .....	9
4.3.2.	Análise estatística.....	9
5.	Resultados e discussão .....	10
6.	Conclusão .....	20
7.	Trabalhos futuros.....	21
8.	Referências bibliográficas .....	21

# 1. Introdução

Desde os primórdios, o ser-humano se preocupa com os materiais, quer seja através do uso de materiais naturais, como pedras, madeiras, ossos de animais, etc., quer seja desenvolvendo novos materiais através do uso de tecnologia. Com o passar do tempo, a possibilidade da observação ao microscópio, dentre inúmeras outras técnicas, permitiu estudos mais sistemáticos e, desta forma, o domínio dos materiais e de seus processos de fabricação e transformação, dando origem à Ciência dos Materiais e, posteriormente, à Engenharia de Materiais. [1]

O termo Novos Materiais começou a ser utilizado com maior frequência nas três últimas décadas. Refere-se não só a materiais recém-descobertos ou desenvolvidos, mas também aos materiais há mais tempo conhecidos, mas que hoje são fabricados com maior qualidade e elevado desempenho funcional, em decorrência do domínio de novas técnicas de análise e controle dos processos de fabricação. [2]

Dessa forma, o desenvolvimento de novos materiais é hoje um dos setores que lideram *rankings* de publicações científicas, propondo melhorias e inovações, intrinsecamente ligadas a suas propriedades. [2]

Uma das etapas para o desenvolvimento e escolha de um novo material tem como parâmetros, por exemplo, suas propriedades mecânicas, condições de serviço, disponibilidade no mercado, custo, segurança e efeito no meio ambiente. Pode-se observar, como resultado desse fato, que, atualmente, o desenvolvimento de novos materiais está voltado para a obtenção de produtos cada vez mais resistentes, econômicos e menos poluentes. [1]

Nesse contexto, aparecem os vidros metálicos ou metais amorfos, novos materiais que foram desenvolvidos nos últimos cinquenta anos com a finalidade de suprimir, de forma melhor e inovadora, as necessidades humanas, com propriedades surpreendentes e um vasto e promissor campo de aplicação tecnológica e científica. [3]

As ligas metálicas amorfas têm recebido grande atenção nos últimos anos por apresentarem alguns atributos com grandes perspectivas de aplicações industriais: dimensões na escala de milímetros ou mesmo centímetros e propriedades mecânicas excepcionais. Devido à não ocorrência dos mecanismos de deformação plástica através de movimentos de linhas de discordâncias, principal mecanismo de deformação de metais cristalinos, pela inexistência de ordenação atômica de longo alcance, os metais com estrutura amorfa apresentam alta resistência mecânica acima de 2 GPa, e alta elasticidade,

que, combinada com sua elevada tensão de escoamento e tenacidade à fratura, os tornam materiais de grande interesse para aplicações estruturais [3].

## **2. Revisão bibliográfica**

### **2.1. Metais amorfos**

O processo de cristalização consiste na formação de um sólido em que, basicamente, ocorre o arranjo dos átomos da estrutura de modo a formar uma ordem repetida por todo o volume do material [3]. Esse processo é o que geralmente ocorre em metais (ou ligas metálicas) que são resfriados desde o estado líquido [4]. Entretanto, descobriu-se que certos sistemas metálicos poderiam ser forçados a se solidificarem sem que ocorresse a cristalização, se resfriados a uma taxa de aproximadamente  $10^6$  K/s, ou seja, ao invés da estrutura desses materiais se tornar totalmente ordenada, ela não apresentava organização de longo alcance de seus átomos, caracterizando uma estrutura amorfa [3]. Sendo assim, esses materiais metálicos formados, receberam a denominação geral de vidros metálicos (podendo também ser chamados de metais amorfos ou metais vítreos) na literatura. Entretanto, adotando uma definição mais rigorosa, apenas são considerados vidros metálicos (metais vítreos) aqueles que apresentem, durante o aquecimento, uma clara transição vítrea [3,4].

O primeiro relato de metal amorfo produzido por solidificação foi com a liga  $Au_{75}Si_{25}$  produzido por Klement, Williens e Duwez (1959). Inicialmente, o campo de aplicações foi limitado em virtude da espessura muito fina dos materiais obtidos, não ultrapassando 100  $\mu m$  [5]. Entretanto, principalmente nas três últimas décadas, com o desenvolvimento das pesquisas nesse campo, vidros metálicos espessos (com milímetros a centímetros) foram obtidos e suas propriedades surpreendem cada vez mais [6]. Devido a essas propriedades esses materiais vêm despertando, cada vez mais, interesses científicos e tecnológicos.

As principais propriedades dos vidros metálicos se referem à elevada resistência mecânica, à boa resistência à corrosão e à resistividade elétrica e expansão linear serem pouco dependentes da temperatura [7]. Outras propriedades que devem ser lembradas são restritas a certas ligas metálicas, podendo conferir aos vidros metálicos fácil magnetização, boa ductilidade, alta tenacidade, alta permeabilidade elétrica e magnética, entre outras que permitem a esses materiais encontrar várias aplicações, além de se tornarem objeto de estudo de diversos cientistas [7].

A Tabela 1 apresenta algumas características quando se compara os metais cristalinos aos vidros metálicos:

**Tabela 1: Comparação entre metais cristalinos e amorfos [8]**

<b>Características</b>	<b>Metais Cristalinos</b>	<b>Vidros Metálicos</b>
Estrutura	Cristalina	Amorfa
Ligação	Metálica	Metálica
Tensão de Escoamento	Não Ideal	Quase Ideal
Dureza	Baixa/Alta	Muito Alta
Resistencia Mecânica	Baixa/Alta	Alta/Muito Alta
Aparência	Opaca	Opaca
Condutividades Elétrica e Térmica	Muito Boa	Boa
Resistencia à Corrosão	Pobre/Boa	Muito Boa
Propriedades Magnéticas	Diversas	Diversas

As principais aplicações dos vidros metálicos a serem destacadas são: biomateriais, eletrodos para células eletrolíticas e vasos de reatores químicos. Além disso, podem ser utilizados também na fabricação de transformadores elétricos, cabeçotes de gravadores, peças para aviões e transdutores magnéticos [8].

As pesquisas científicas em torno desses materiais continuam avançando, tendo em vista aperfeiçoar a relação custo-eficiência e possibilitar, no futuro, sua utilização em larga escala. No campo magnético, por exemplo, o desenvolvimento e a consequente aplicação dos vidros metálicos aconteceram de forma rápida. Porém, outros campos ainda não atingiram alto grau de desenvolvimento, principalmente devido à competição entre o custo e o benefício, fator este que tende a ser ultrapassado gradativamente levando a um maior alargamento do campo de aplicação tecnológica desses materiais [8].

Entretanto, dificuldades e desafios também são encontrados referentes a esses novos materiais. A principal delas se refere à adoção de um método ou critério eficiente a fim de que seja possível descobrir, com exatidão, qual a tendência de uma liga metálica tem de se tornar um vidro, independente da geometria adotada.

## **2.2. Motivações para a proposição de um método que determine experimentalmente a GFA**

A tendência de formação vítrea (TFV), do inglês *glass forming ability* (GFA), é um parâmetro quantitativo ou qualitativo que mede a facilidade de uma liga metálica ter, ou não, estrutura amorfa quando solidificada a uma dada taxa de resfriamento [9].

A descoberta dos vidros metálicos teve, como citado anteriormente, grande importância no mundo tecnológico e industrial. No entanto, ainda é uma tarefa difícil explorar essa classe de materiais selecionando elementos constitutivos entre milhares de combinações [10]. Por isso, seria útil para a concepção de novos materiais, medir e propor um método de comparação da tendência de formação vítrea (TFV) ou *glass forming ability* (GFA) e ligas apropriadas.

Embora a GFA seja um critério muito importante para a formação de vidros ainda não há uma definição padrão para este parâmetro. Muitos indicadores têm sido desenvolvidos [11]. Do ponto de vista de engenharia, a taxa de resfriamento crítica se refere à mínima taxa de resfriamento necessária para se conseguir formar um metal amorfo. Quanto menor for esse valor, maior será a capacidade de formação de um metal amorfo. Além disso, a espessura crítica se refere à máxima dimensão que é possível se transformar um metal em amorfo. Quanto maior for esse valor, maior será a capacidade de um metal obter sua estrutura amorfa. Porém, ainda é difícil medir a taxa de resfriamento crítica precisamente, e a espessura crítica depende fortemente de parâmetros de processamento [12, 13].

Admite-se que o diâmetro da amostra é bastante dependente de fatores diferentes da composição química da liga, como o método de fabricação, por exemplo. Dessa forma, a medição da mínima taxa de resfriamento se mostra mais adequada entre os dois métodos citados no parágrafo anterior. Entretanto, a avaliação dessa taxa requer uma série de ensaios de resfriamentos contínuos e correlação com temperaturas características do material, tais como, temperatura de transição vítrea e temperatura de fusão, que podem ser determinadas via calorimetria de varredura diferencial (DSC) [14].

Outra maneira de verificar o comportamento da tendência de formação vítrea do material se refere à avaliação de parâmetros, como por exemplo, o volume de relaxação efetivo relacionado com a taxa de resfriamento crítica, observado a partir da curva tempo-temperatura-transformação (TTT) [15].

Dessa maneira, observa-se que é de grande importância a proposição de um critério ou método para indicar a tendência de formação de vidros metálicos a partir de ligas com diferentes composições químicas. É preciso estabelecer uma base comparativa e quantitativa clara.

### 3. Objetivos e justificativas

O presente projeto visa propor um critério/método para a determinação experimental da GFA de ligas metálicas baseadas em Cu-Zr fundamentado num estudo de variabilidade estatística. O método se baseia em microscopia quantitativa em cortes de amostras solidificadas na forma de cunha, e na análise das curvas de fração volumétrica de cristais em função da espessura.

Nossa proposta é motivada pela falta de um método experimental criterioso, como já citado anteriormente, para indicar a GFA de uma liga, devido ao fato de que a transição da estrutura amorfa para a estrutura cristalina não ocorre de maneira brusca com a mudança da taxa de resfriamento, ou seja, a transição é gradual. Sendo assim, existe uma região em que são encontradas taxas de resfriamento em que ocorre a formação de fase amorfa junto com cristais, impossibilitando definir com clareza o que a literatura chama de *espessura amorfa* ou *máxima espessura amorfa*, que se refere à máxima espessura em que uma liga pode ter sua estrutura predominantemente amorfa. Dessa forma, seria de ampla utilidade um critério/método que definisse de maneira clara essa medida, e permitisse a fácil comparação da GFA das diversas ligas estudadas pela comunidade científica.

### 4. Materiais e métodos

Cinco ligas, com composições dispostas na tabela 2, foram solidificadas em moldes de cobre com a cavidade na forma de cunha, preparadas metalograficamente, observadas em um microscópio e, por fim, analisadas em um *software*, como será relatado a seguir.

Tabela 2: Composição química das cinco ligas utilizadas

	Zr	Cu	Al	Y
<b>Liga 1</b>	50	40	10	-
<b>Liga 2</b>	29,6	48,3	17,1	5
<b>Liga 3</b>	47,5	42,5	10	-
<b>Liga 4</b>	46	42	7	5
<b>Liga 5</b>	44	44	7	5

#### 4.1. Síntese das ligas

As ligas foram produzidas a partir de elementos de alta pureza atômica (acima de 99,9%), sendo os mesmos decapados com a solução de 30% de HNO<sub>3</sub>, 10% de HF e 70% de H<sub>2</sub>O em volume, e também desengraxados com álcool isopropílico em ultrassom, pelo tempo de 5 minutos em média. Os elementos foram pesados em balança analítica com precisão de 4 casas decimais abaixo de 1g, e fundidos em atmosfera inerte.

A etapa de síntese das ligas foi realizada por Felipe Henrique Santa Maria e Leonardo Pratavieira Déo e está descrita de forma detalhada em MARIA, F.H.S., Confecção de peças metálicas amorfas por fusão a arco e coquilhamento de ligas a base de Nb-Ni, São Carlos, 2014 e DEO, L. P., Estudo das estruturas de clusters em composições de vidros metálicos determinadas por um critério de seleção baseado em topologia e termodinâmica, São Carlos, 2014 [16, 17].

Anteriormente ao processo de síntese, o forno foi muito bem limpo com álcool isopropílico, e com o auxílio de um algodão e lã de aço, de forma a garantir a maior limpeza possível na realização do procedimento. Imediatamente em seguida os elementos foram posicionados na extremidade oposta à bacia de vazamento, e os *getters* (substâncias capazes de reter gases residuais em tubos de vácuo) nas extremidades laterais entre a bacia e a amostra, e o forno foi fechado.

Com o forno fechado, fez-se vácuo na câmara de fusão e na pré-câmara, e ao atingir um valor consideravelmente baixo de pressão, abriu-se a válvula que libera a entrada de argônio na câmara, processo chamado de lavagem com argônio, e o mesmo foi repetido pelo menos 3 vezes a fim de minimizar a presença de oxigênio ou qualquer outro gás reativo.

O gerador de corrente contínua foi ligado, em média com 230 A (podendo variar de acordo com a natureza das ligas), e os sistemas de resfriamento também foram iniciados.

Ao começar o processo de fusão, primeiramente fundiram-se os *getters*, a fim de aprisionar o O<sub>2</sub> restante no sistema, e então se fundiu a liga, gerando inicialmente um lingote, que foi virado e refundido no mínimo 5 vezes a fim de homogeneizar a liga, ao mesmo tempo em que também se refundiram os *getters*, retirando do sistema os gases liberados pela fusão da liga.

Por fim, a amostra foi posicionada sobre a bacia de vazamento, e ao ser refundida, abriu-se a válvula que controla a diferença de pressão entre a câmara de fusão e a pré-câmara, vazando assim a amostra para dentro da coquilha onde foi resfriada.

Após o resfriamento da amostra, a câmara de fusão foi aberta, e então retirou-se a amostra solidificada da coquilha bipartida. O forno foi limpo, fechado novamente e preenchido com gás inerte a fim de preservar o seu interior livre de oxidação quando não estava em funcionamento.

## **4.2. Preparação metalográfica**

Após as amostras serem produzidas, as mesmas passaram por dois estágios. O primeiro estágio se refere à preparação metalográfica, envolvendo etapas, tais como, a preparação da superfície, ataque químico e observação ao microscópio. O segundo estágio se refere à análise das imagens das amostras utilizando o *software* ImageJ, fazendo com que a parte cristalina da amostra fosse quantificada em relação à parte amorfa.

### **4.2.1. Preparação da superfície**

Nessa etapa, seções transversais no corpo de prova utilizando uma serra de mão a fim de que as amostras ficassem em um tamanho adequado para serem embutidas [18].

O embutimento das amostras foi realizado com a finalidade de que o corpo de prova pudesse ser manuseado e utilizado de uma maneira mais fácil [18]. A seguinte receita para a realização do embutimento foi seguida: 3 ml de estireno, 5 gotas de P MEC e 1 gota de acelerador. Em seguida, passou-se vaselina em uma superfície de vidro plana e na superfície interior do molde a fim de facilitar a retirada da amostra após a cura da resina. As amostras foram posicionadas de forma a deixar a seção transversal da cunha voltada para o vidro e verteu-se a resina de forma lenta e cuidadosa até que o molde estivesse completamente cheio. Então, esperou-se a reação de polimerização da resina acontecer (durando cerca de 50 minutos) e a mesma foi retirada tendo seus cantos chanfrados com o auxílio de uma lixadeira elétrica.

Em seguida foi realizado o lixamento, em etapas sucessivas com lixas de SiC de granulometria cada vez menor, girando 90° nas lixas subsequentes até que desaparecessem os riscos da lixa anterior [19]. Nesse trabalho foi utilizada a sequência da numeração das lixas (*mesh*) da seguinte maneira: 220, 320, 400, 600 e 800.

A limpeza, após o lixamento, consistiu em enxaguar as amostras com álcool (de concentração 96GL), sendo que foram posteriormente secadas rapidamente através de um jato de ar quente fornecido por um secador.

Por fim foi utilizado o polimento com pasta de diamante, que consistiu em girar as amostras em um disco com pano e diamante espalhado, no sentido contrário ao de rotação do disco. Foi tomado o máximo de cuidado para não danificar as amostras, sendo que o

tempo e a pressão exercida foram controlados [19]. Durante este processo foram utilizados os panos na ordem decrescente de granulometria, partindo de 0,3  $\mu\text{m}$  e chegando a 0,5  $\mu\text{m}$ .

#### **4.2.2. Ataque químico**

Para a realização de tal procedimento, a superfície das amostras foi imersa, por cerca de 1 minuto, na solução de ataque, Nital (solução de ácido Nítrico a 1% em álcool etílico), para que dessa forma fosse realizado o ataque químico a fim de revelar a microestrutura através da diferenciação de cor, devido a diferenças de relevo e falhas estruturais, e a amostra pudesse ser levada ao microscópio. [19]

#### **4.2.3. Observação ao microscópio**

Foi tomado todo o cuidado para assegurar os melhores resultados na imagem final a partir da observação das amostras ao microscópio. O contraste foi corretamente ajustado e a resolução foi escolhida da melhor maneira a fim de que fosse possível minimizar quaisquer incertezas que pudessem influenciar negativamente nas análises a serem realizadas [20].

Foi escolhido para esse projeto o método da iluminação de Kohler, a fim de que a iluminação produzisse a melhor qualidade de imagem para ser analisada.

O método de Kohler baseia-se nos seguintes procedimentos [21]:

- Abrir completamente a íris da fonte de luz e diafragma do condensador.
- Ligar a fonte de luz e ajustar a intensidade da iluminação para cerca de 70%.
- Abaixar completamente a platina.
- Colocar a objetiva de 4x no caminho da luz.
- Inserir a amostra já preparada.
- Ajustar o foco.
- Abaixar completamente o condensador.
- Fechar completamente a íris da fonte de luz.
- Elevar o condensador lentamente até que a margem da íris esteja completamente resolvida na imagem. Luz deve estar passando por um pequeno polígono.
- Centralizar este polígono utilizando os parafusos de centralização do condensador.
- Abrir a íris somente até a margem poligonal sair do campo de visão.
- Finalmente, fechar o Diafragma do Condensador para aumentar o contraste na amostra.

Para a realização da foto, as amostras foram prensadas juntamente com uma massa apropriada com a finalidade de manter o paralelismo entre a superfície e o fundo das

amostras. Só assim, as mesmas puderam ser levadas ao microscópio para que a imagem fosse capturada.

Dessa forma, após esses passos serem seguidos, a imagem das amostras estava pronta para ser fotografada para que depois fosse levada para ser analisada em um *software* apropriado, mais especificamente, ImageJ versão 1.48, que pode ser encontrado no site <http://rsb.info.nih.gov/ij/download.html>.

Nessas cinco amostras, foram capturadas fotos em três regiões diferentes da cunha com a finalidade de relacionar a espessura da cunha com a porcentagem de fase cristalina presente na mesma. Devido à necessidade de se realizar uma abordagem estatística, cinco imagens foram capturadas de cada região, com exceção apenas da região mais fina, onde a espessura reduzida das amostras impossibilitou a realização de mais de uma foto.

Foi utilizado o microscópio ótico Olympus BX60M, acoplado a um computador, onde foi possível registrar fotomicrografias de diferentes regiões das amostras, evidenciando ou não a presença de estruturas cristalinas ou amorfas.

### **4.3. Análise da amostra**

Foi utilizado o *software* ImageJ, versão 1.48, para que fosse feita a análise das imagens com consequente quantificação da parte cristalina da mesma em relação à parte amorfa.

As inclusões foram determinadas ou discriminadas de acordo com o nível de intensidade da cor escolhida anteriormente. Dessa forma, pôde-se perceber que a etapa da preparação da superfície da amostra (lixamento e polimento) e de observação ao microscópio foram de extrema importância a fim de que a imagem a ser analisada fosse quase isenta de riscos e com um contraste adequado para que possíveis riscos ou falta de luminosidade não afetassem negativamente na análise quantitativa.

O procedimento seguido foi fornecido pelas normas da ASTM, E1245 e E562 que fornecem os seguintes métodos para a análise quantitativa [22,23]:

#### **4.3.1. Fração da área**

Primeiramente, foi realizado o cálculo da relação entre a área da fase a ser medida (fase cristalina) pela área total.

#### **4.3.2. Análise estatística**

Após os resultados de pelo menos cinco regiões em cada amostra foram calculados o desvio padrão, a média aritmética, os limites de confiança e os intervalos de confiança

para a porcentagem de fase cristalina de cada região da amostra. A média foi calculada de acordo com a equação (1).

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (1)$$

Onde  $X$  é a média aritmética,  $X_i$  é a porcentagem de fase cristalina de cada região e  $n$  o número de regiões medidas em relação a cada amostra. O desvio padrão foi calculado de acordo com a equação (2).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (2)$$

Onde  $S$  é o desvio padrão,  $X$  é a média aritmética das porcentagens de fase cristalina de todas as regiões,  $X'$  a porcentagem de fase cristalina de cada região e  $N$  é o número de regiões medidas em relação a cada amostra. O erro de estimativa foi calculado de acordo com a equação (3).

$$E = t_{\alpha/2} \cdot (\sigma/(n)^{1/2}) \quad (3)$$

Onde  $E$  é o máximo erro de estimativa,  $t_{\alpha/2}$  é o valor da distribuição  $t$  de Student,  $\alpha$  é o nível de confiança,  $\sigma$  é o desvio padrão e  $n$  é o número de imagens analisadas. Os limites de confiança foram calculados de acordo com a equação (4).

$$\mu = x \pm t_{\alpha/2} \cdot s/(n)^{1/2} \quad (4)$$

Onde  $\mu$  são dos limites de confiança,  $x$  é a média aritmética,  $s$  é o desvio padrão,  $t_{\alpha/2}$  é o nível de confiança e  $n$  é o número de amostras analisadas.

Deve-se ressaltar o fato de que neste caso foi adotado o nível de confiança de 90%, o que nos dá um valor para a distribuição de Student ( $t_{\alpha/2}$ ) de 2,132, considerando 4 graus de liberdade. [24].

## 5. Resultados e discussão

Com a utilização do *software* foram realizados os seguintes passos.

Primeiramente, para a liga  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ , foram capturadas onze fotos (cinco para a parte mais espessa, cinco para a parte de espessura média e uma para a parte de espessura mais fina devido à impossibilidade de se realizar essa quantidade de fotos ao longo de sua espessura) em diferentes regiões ao longo da amostra, mais especificamente, em uma região com espessura média de aproximadamente  $1669,2 \mu\text{m}$  (figura 1), em uma região com espessura média de aproximadamente  $802,58 \mu\text{m}$  (figura 2) e em uma região com espessura média de aproximadamente  $271,3 \mu\text{m}$  (figura 3).

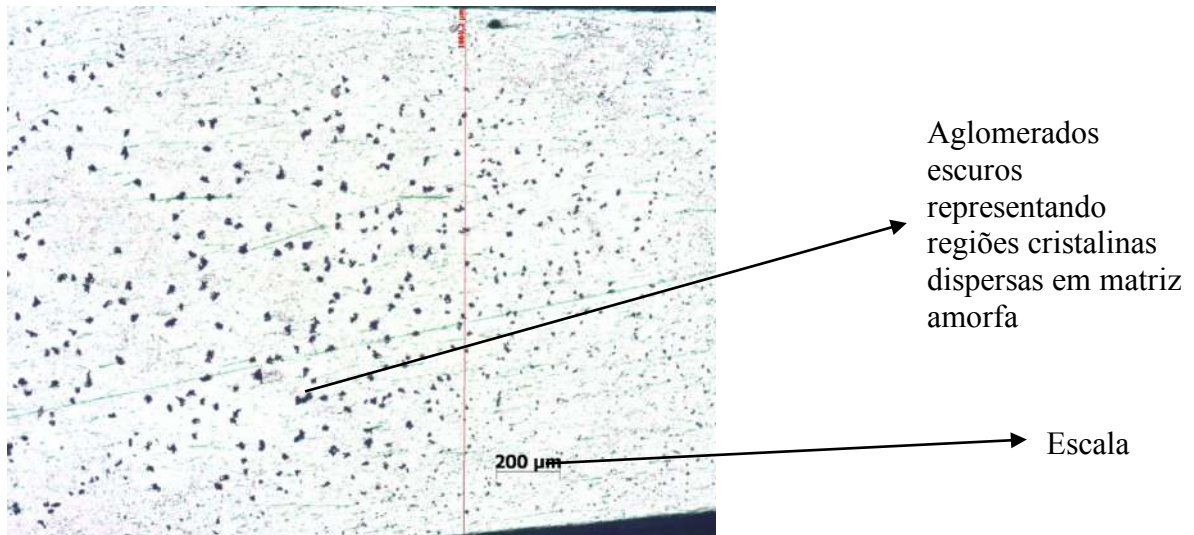


Figura 1: Região com espessura de aproximadamente  $1669,2 \mu\text{m}$  para a liga  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$

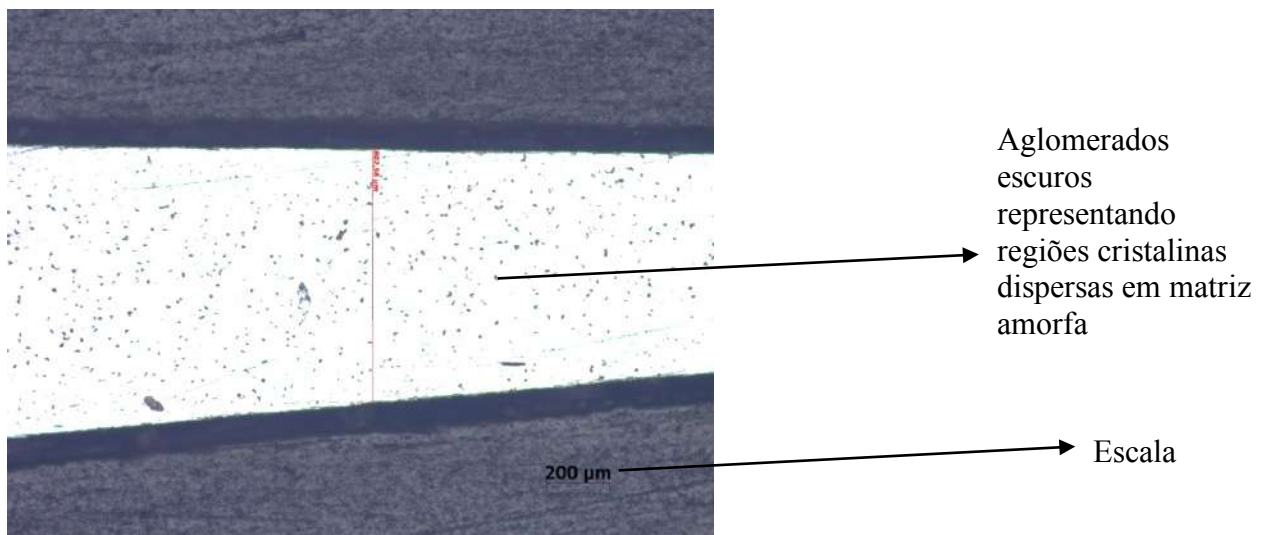


Figura 2: Região com espessura de aproximadamente  $802,58 \mu\text{m}$  para a liga  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$

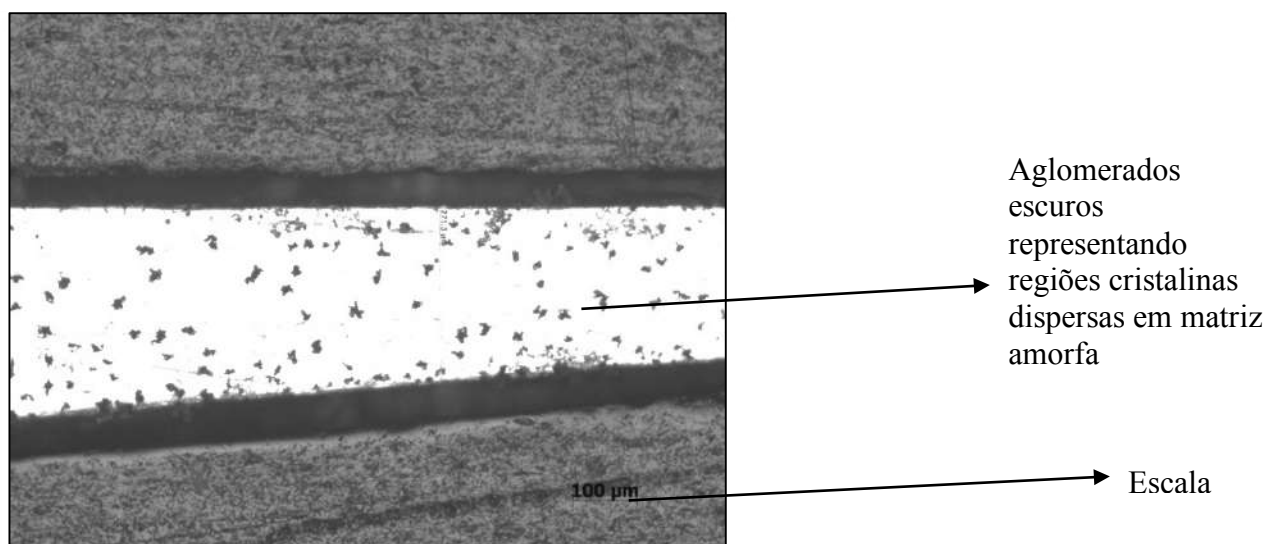


Figura 3: Região com espessura de aproximadamente 271,3 μm para a liga  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$

Dessa maneira, as imagens foram abertas no *software*, em seguida a parte da escala foi cortada devido ao fato de ter um tom escuro, o que pode ser levado em conta na hora da medida de porcentagem de fases. Foram ajustados os tons de cores das duas fases, mais especificamente na opção *Threshold*, para que se conseguisse um maior contraste entre as partes claras e escuras a fim de que o *software* pudesse realizar sua contagem e posteriormente foi realizado o cálculo para se obter a mais exata porcentagem em área a fase cristalina em relação à área total.

Os resultados estão dispostos na tabela 2 a seguir.

Tabela 3: Medidas e resultados para a liga  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$

Medidas	Região de espessura maior (%)	Região de espessura media (%)	Região de espessura menor (%)
1	7,2	6,6	5,3
2	10,5	5,6	-
3	7,2	4,9	-
4	9,4	5,9	-
5	6,2	7,1	-
Média	8,0	6,0	5,3
Desvio Padrão	1,8	0,9	-
Erro	1,7	0,8	-
Limites de confiança	6,3 a 9,8	5,2 a 6,8	-

O mesmo procedimento descrito acima foi realizado para as outras quatro ligas, e tanto as imagens quanto seus respectivos resultados estão dispostos abaixo.

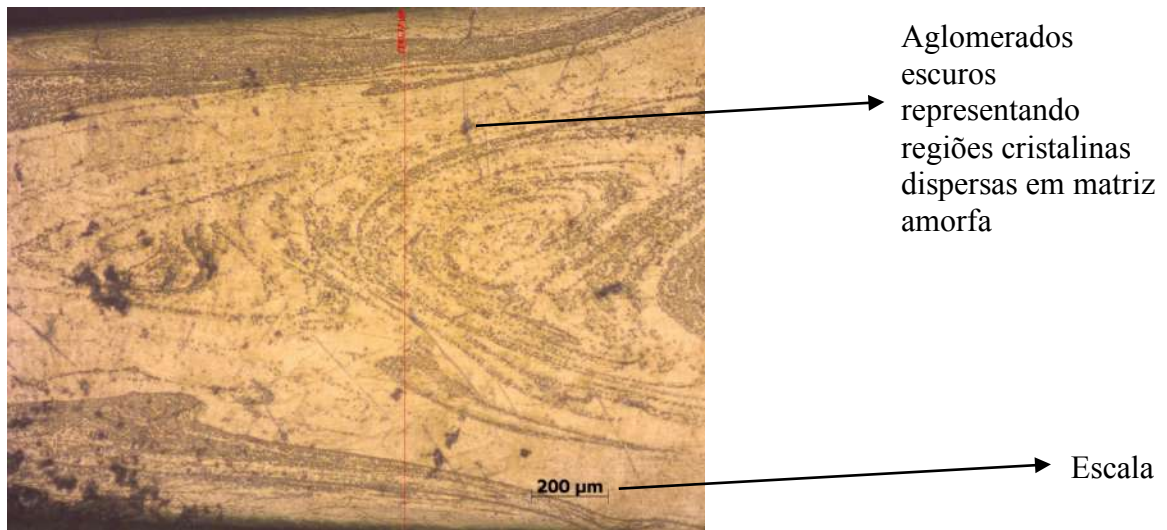


Figura 4: Região com espessura de aproximadamente 1651,7  $\mu\text{m}$  para a liga  $\text{Zr}_{29,6}\text{Cu}_{48,3}\text{Al}_{17,1}\text{Y}_5$

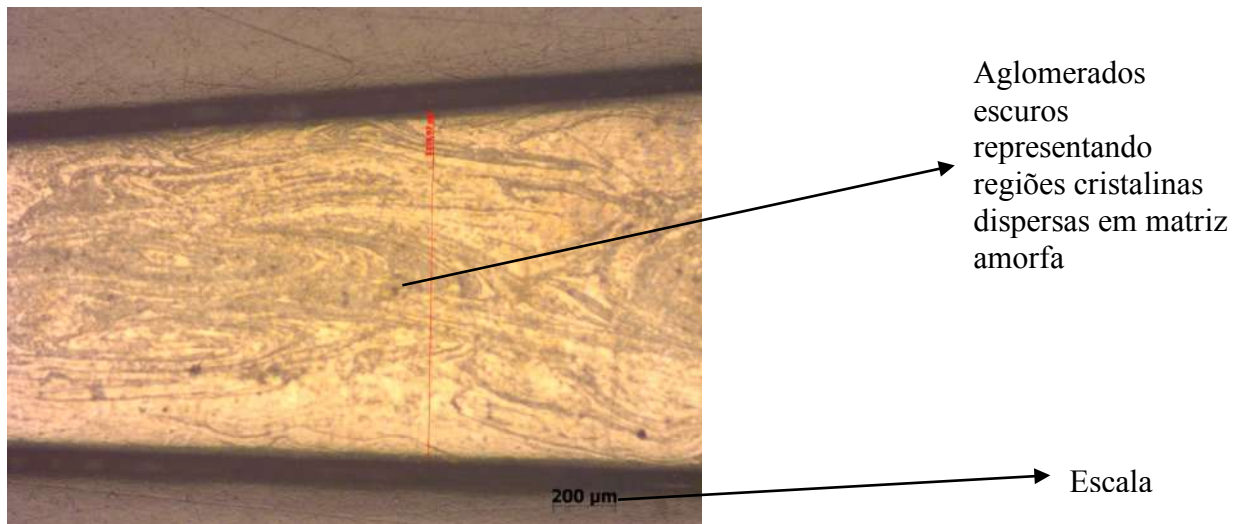


Figura 5: Região com espessura de aproximadamente 1114,97  $\mu\text{m}$  para a liga  $\text{Zr}_{29,6}\text{Cu}_{48,3}\text{Al}_{17,1}\text{Y}_5$

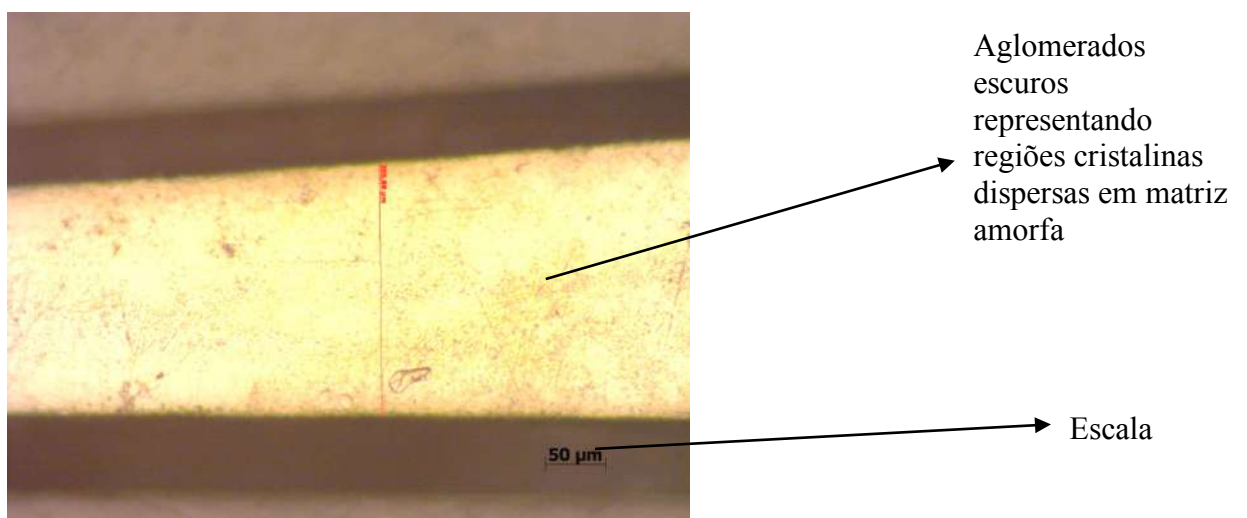
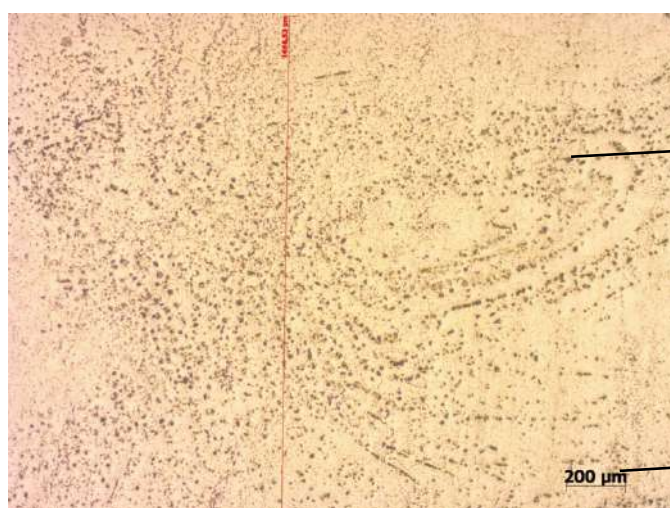


Figura 6: Região com espessura de aproximadamente 205,88  $\mu\text{m}$  para a liga  $\text{Zr}_{29,6}\text{Cu}_{48,3}\text{Al}_{17,1}\text{Y}_5$

Tabela 4: Medidas e resultados para a liga  $Zr_{29,6}Cu_{48,3}Al_{17,1}Y_5$

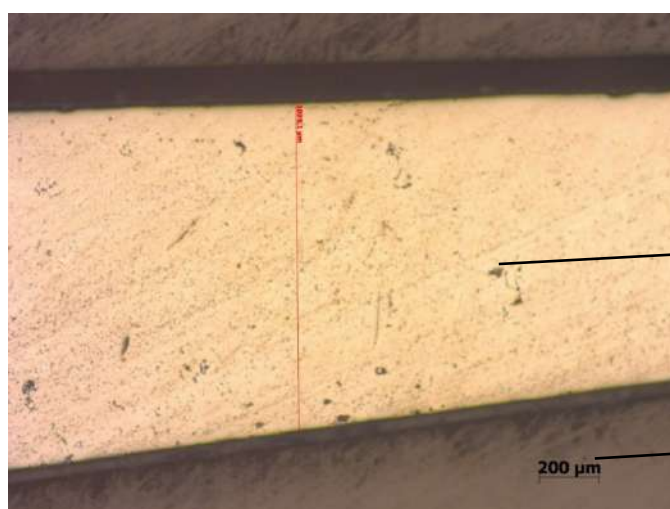
Medidas	Região de espessura maior (%)	Região de espessura media (%)	Região de espessura menor (%)
1	24,0	16,0	11,4
2	27,4	22,9	-
3	32,4	20,4	-
4	24,4	19,9	-
5	30,4	21,4	-
Média	27,7	20,1	11,4
Desvio Padrão	3,7	2,6	-
Erro	3,5	2,5	-
Limites de confiança	24,2 a 31,2	17,6 a 22,6	-



Aglomerados escuros representando regiões cristalinas dispersas em matriz amorfa

Escala

Figura 7: Região com espessura de aproximadamente 1668,53  $\mu\text{m}$  para a liga  $Zr_{47,5}Cu_{42,5}Al_{10}$



Aglomerados escuros representando regiões cristalinas dispersas em matriz amorfa

Escala

Figura 8: Região com espessura de aproximadamente 1099,1  $\mu\text{m}$  para a liga  $Zr_{47,5}Cu_{42,5}Al_{10}$

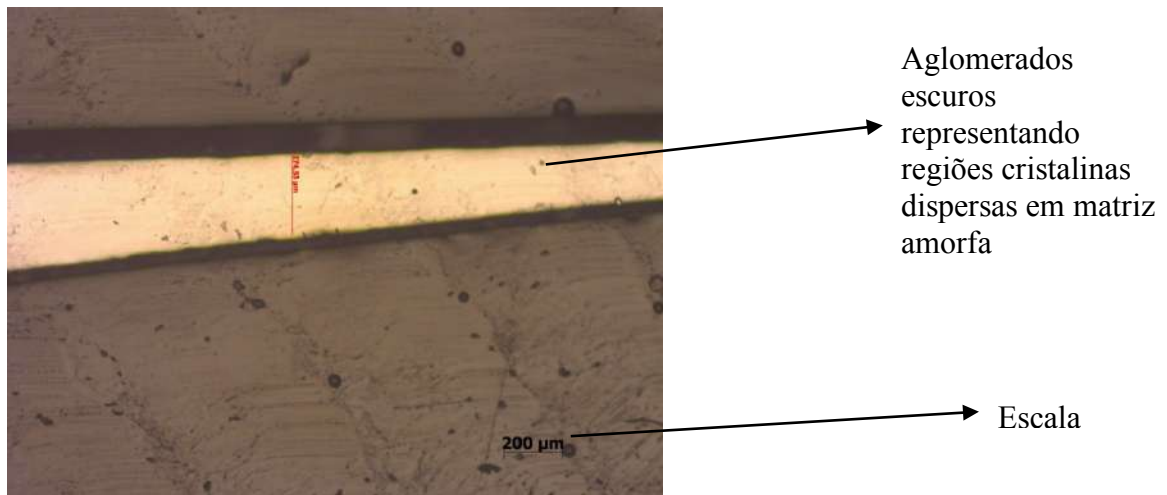


Figura 9: Região com espessura de aproximadamente 274,55  $\mu\text{m}$  para a liga  $\text{Zr}_{47,5}\text{Cu}_{42,5}\text{Al}_{10}$

Tabela 5: Medidas e resultados para a parte a liga  $\text{Zr}_{47,5}\text{Cu}_{42,5}\text{Al}_{10}$

Medidas	Região com espessura maior (%)	Região com espessura media (%)	Região com espessura menor (%)
1	12,8	7,8	1,3
2	13,2	6,6	-
3	13,6	7,9	-
4	12,8	8,7	-
5	13,7	6,9	-
Média	13,2	7,6	1,3
Desvio Padrão	0,4	0,9	-
Erro	0,4	0,9	-
Limites de Confiança	12,8 a 13,6	6,7 a 8,5	-

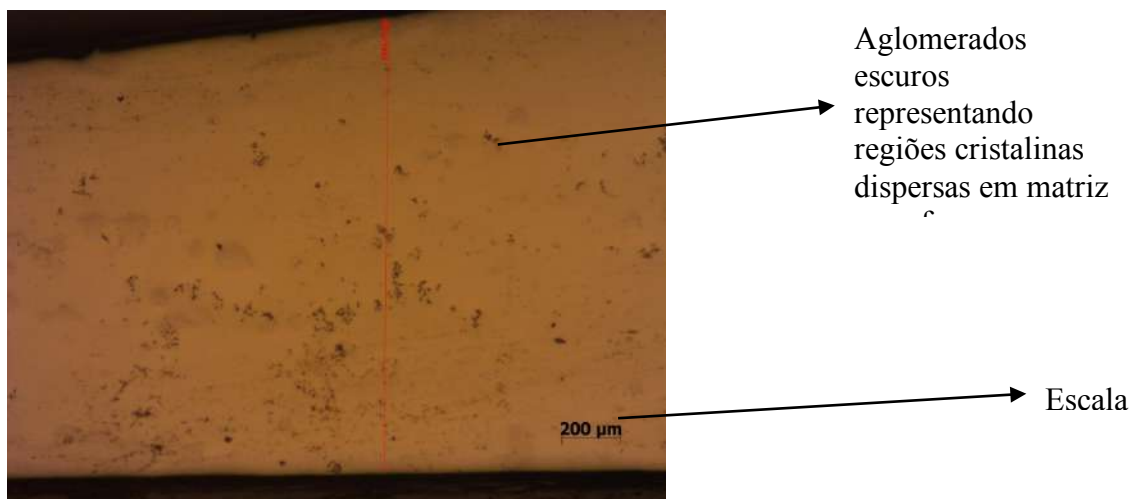
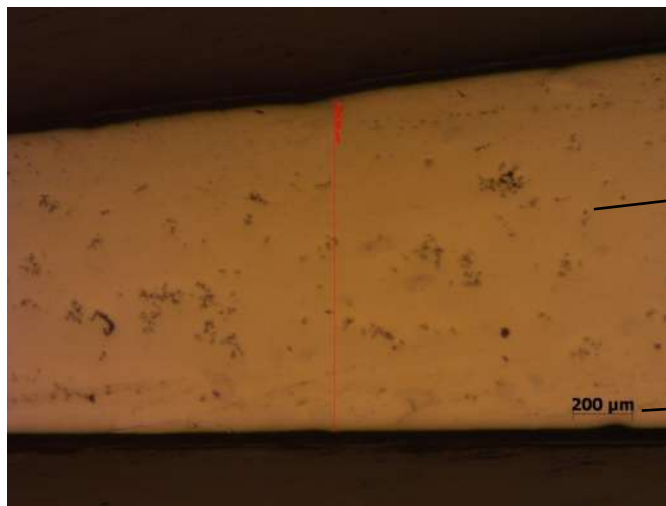


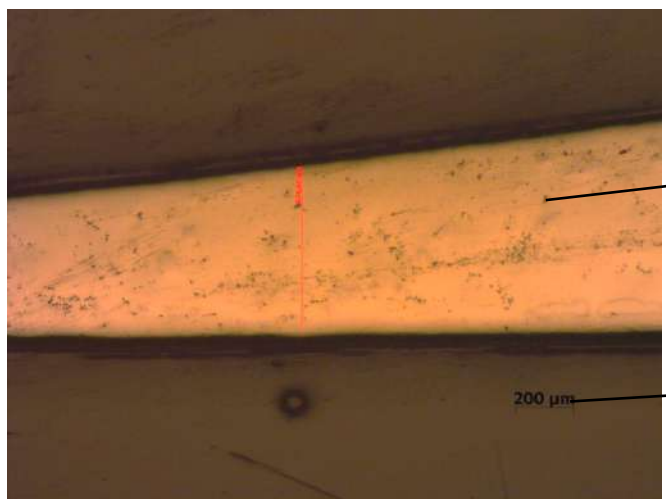
Figura 10: Região com espessura de aproximadamente 1571,74  $\mu\text{m}$  para a liga  $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{42}\text{Al}_7\text{Y}_5$



Aglomerados escuros representando regiões cristalinas dispersas em matriz amorfa

Escala

Figura 11: Região com espessura de aproximadamente 1109,58 μm para a liga  $Zr_{46}Cu_{42}Al_7Y_5$



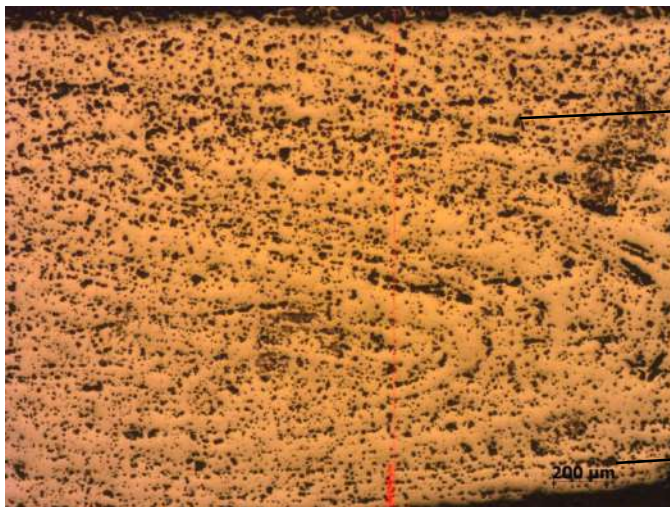
Aglomerados escuros representando regiões cristalinas dispersas em matriz amorfa

Escala

Figura 12: Região com espessura de aproximadamente 271,3 μm para a liga  $Zr_{46}Cu_{42}Al_7Y_5$

Tabela 6: Medidas e resultados para a parte a liga  $Zr_{46}Cu_{42}Al_7Y_5$

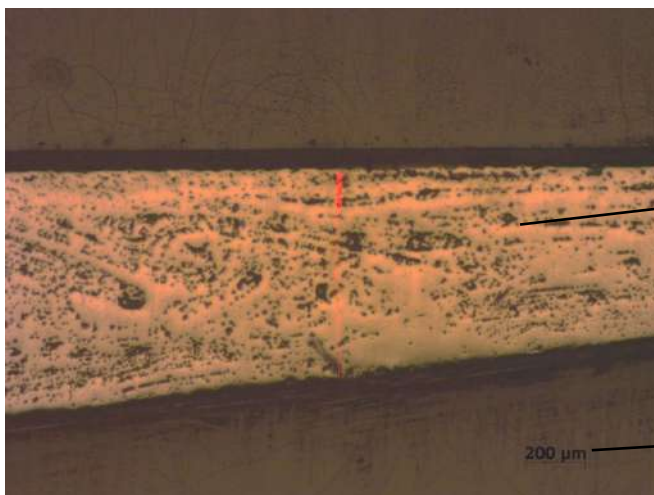
Medidas	Região com espessura maior (%)	Região com espessura media (%)	Região com espessura menor (%)
1	3,0	1,6	1,0
2	2,9	1,5	-
3	2,3	1,4	-
4	2,1	1,5	-
5	0,9	1,8	-
Média	2,3	1,6	1,0
Desvio Padrão	0,9	0,1	-
Erro	0,9	0,09	-
Limites de confiança	1,4 a 3,2	1,51 a 1,69	-



Aglomerados  
escuros  
representando  
regiões cristalinas  
dispersas em matriz

Escala

Figura 13: Região com espessura de aproximadamente 1663,05  $\mu\text{m}$  para a liga  $\text{Zr}_{44}\text{Cu}_{44}\text{Al}_7\text{Y}_5$



Aglomerados  
escuros  
representando  
regiões cristalinas  
dispersas em matriz

Escala

Figura 14: Região com espessura de aproximadamente 702,66  $\mu\text{m}$  para a liga  $\text{Zr}_{44}\text{Cu}_{44}\text{Al}_7\text{Y}_5$



Escala

Aglomerados  
escuros  
representando  
regiões cristalinas  
dispersas em matriz

Figura 15: Região com espessura de aproximadamente 234,43  $\mu\text{m}$  para a liga  $\text{Zr}_{44}\text{Cu}_{44}\text{Al}_7\text{Y}_5$

Tabela 7: Medidas e resultados para a parte a liga  $Zr_{44}Cu_{44}Al_7Y_5$

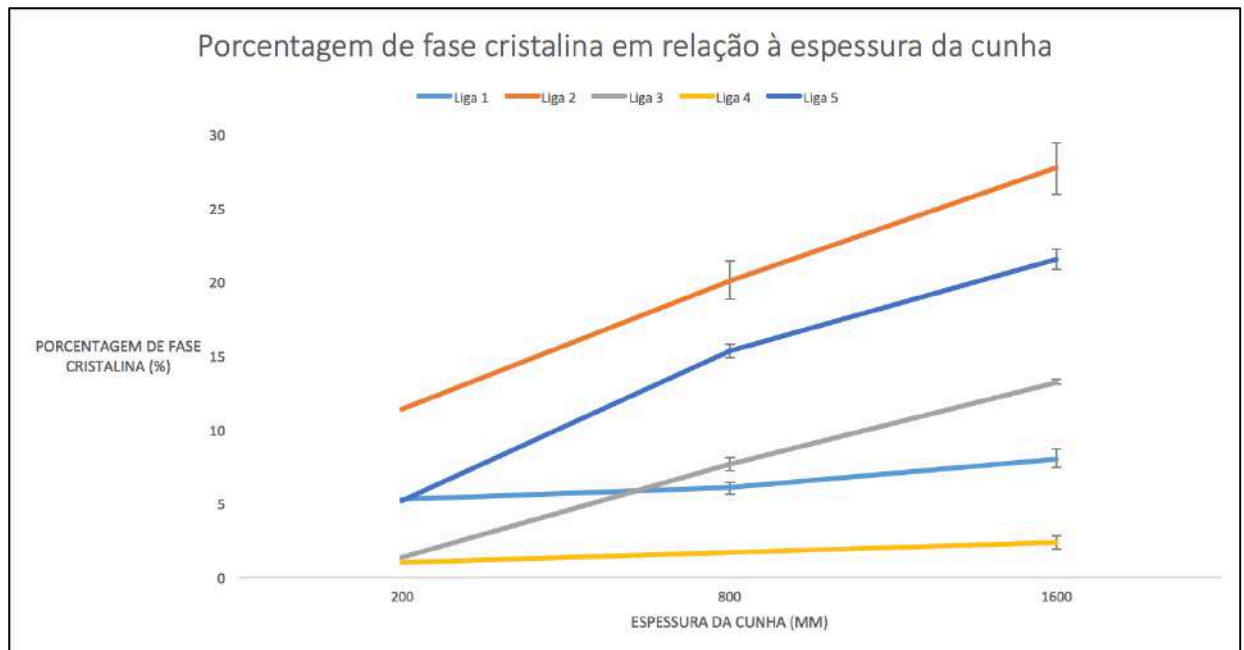
Medidas	Região com espessura maior (%)	Região com espessura média (%)	Região com espessura menor (%)
1	22,3	16,7	5,2
2	21,4	14,0	-
3	19,8	15,2	-
4	23,4	15,7	-
5	20,6	14,9	-
Média	21,5	15,3	5,2
Desvio Padrão	1,4	0,9	-
Erro	1,3	0,8	-
Limites de confiança	20,2 a 22,8	14,5 a 16,1	-

Na tabela a seguir, podem ser observadas as médias, juntamente com os erros, de cada uma das espessuras analisadas para as cinco ligas. A partir desses resultados obtidos, foi gerado o gráfico comparativo entre as amostras.

Tabela 8: Médias e erros de porcentagens cristalinas em cada uma das espessuras para as cinco ligas analisadas

	Liga 1 ( $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ )	Liga 2 ( $Zr_{29,6}Cu_{48,3}Al_{17,1}Y_5$ )	Liga 3 ( $Zr_{47,5}Cu_{42,5}Al_{10}$ )	Liga 4 ( $Zr_{46}Cu_{42}Al_7Y_5$ )	Liga 5 ( $Zr_{44}Cu_{44}Al_7Y_5$ )
<b>Espessura maior</b>	$8,0 \pm 1,7$	$27,7 \pm 3,5$	$13,2 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,9$	$21,5 \pm 1,3$
<b>Espessura média</b>	$6,0 \pm 0,8$	$20,1 \pm 2,5$	$7,6 \pm 0,9$	$1,6 \pm 0,09$	$15,3 \pm 0,8$
<b>Espessura menor</b>	5,3	11,4	1,3	1,0	5,2

A seguir pode-se observar todas as medições dispostas em um único gráfico.



**Figura 16: Porcentagem de fase cristalina em função da espessura da cunha para as cinco ligas analisadas**

Analisando o gráfico nota-se que a inclinação das retas obtidas pode ser um indicador interessante em relação ao comportamento de cada uma das composições. Quanto maior a inclinação da reta (maior coeficiente angular), maior a variação da porcentagem de fase cristalina da liga ao longo de sua espessura. Por outro lado, quanto menor a inclinação da reta (menor coeficiente angular), menor a variação da porcentagem de fase cristalina da liga ao longo de sua espessura.

O método proposto baseado nos ensaios realizados é dado pela medição da área abaixo de cada uma das retas. Dessa forma, quanto menor a área abaixo da reta obtida, maior a tendência de formação vítrea daquela composição. Isso pode ser verificado pela liga 4, que apresentou a menor área dentre todas as outras, devido aos menores valores de porcentagem de fase cristalina encontradas para as três regiões da cunha, e é a liga de maior tendência à formação de um metal amorfo.

Observa-se que, a partir desse método, podem-se comparar diferentes composições químicas, desde que sejam analisadas as mesmas espessuras de amostras. É um procedimento simples e que pode ser utilizado sem necessidade de equipamentos sofisticados e gastos exacerbados.

Entretanto, admite-se que sejam necessárias maiores amostragens de cada uma das composições ensaiadas a fim de que se possa certificar que a variação de porcentagem de fase cristalina em relação à espessura apresenta, realmente, um comportamento retilíneo.

Dessa maneira, pode-se inferir que as ligas 2, 3 e 5 aumentaram, significativamente, a quantidade de fase cristalina juntamente com o aumento da espessura. Comportamento este que pode ser explicado, principalmente, devido ao fato de que a velocidade de solidificação decresce continuamente a partir de um valor máximo à medida que a espessura solidificada aumenta. Consequentemente a isso, deve-se lembrar que a velocidade de solidificação é inversamente proporcional em relação ao tempo de solidificação, ou seja, se a velocidade de solidificação decresce à medida que a espessura solidificada aumenta, pode-se afirmar que o tempo de solidificação aumenta à medida que a espessura solidificada aumenta. Sendo assim, quanto mais espessa for a estrutura de uma liga, mais tempo ela terá para se solidificar e se organizar, ou seja, mais cristalina esta estrutura se tornará [25].

## 6. Conclusão

Pode-se inferir que para as composições de ligas ternárias (Zr, Cu e Al), as ligas que apresentaram maior porcentagem de fase amorfa foram a  $Zr_{47,5}Cu_{42,5}Al_{10}$  e  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ , que obtiveram aproximadamente a mesma faixa de porcentagem de fase cristalina ao longo de suas espessuras. Fato este que é condizente com o que é encontrado na literatura, visto que para essas ligas, essas composições são as que fornecem a maior possibilidade de se fabricarem metais amorfos de maior volume devido a maior tendência de formação vítrea dessas ligas [26].

Em relação às ligas quaternárias, deve-se atentar ao fato de que a composição  $Zr_{46}Cu_{42}Al_7Y_x$  é uma das que fornece a maior garantia de formação de fase amorfa. Esse fato ainda é complementado quando se nota que a maior tendência de formação vítrea foi relatada na literatura quando a porcentagem de Y é de 5%, o que é evidenciado quando notamos a maior quantidade de porcentagem de fase amorfa na liga  $Zr_{46}Cu_{42}Al_7Y_5$  em relação a todas as outras e permanece quase constante ao longo de toda sua espessura [27].

Dessa forma, visto os resultados de GFA obtidos condizentes com os relatados na literatura, pode-se concluir que quanto menor a porcentagem de fase cristalina presente ao longo da espessura da amostra, maior a tendência de formação vítrea da mesma e que o método de avaliar a porcentagem de fase cristalina (ou amorfa) ao longo da espessura de amostras em formato de cunha e comparar com outras amostras de diferentes composições químicas, é uma proposta relevante no que se refere a medição e comparação das tendências de formação vítrea de diversas ligas.

## 7. Trabalhos futuros

Para futuros projetos realizados nesse campo de pesquisa, sugere-se que ligas com outras composições químicas sejam analisadas e que seus resultados sejam comparados aos de métodos tradicionais encontrados na literatura.

Além disso, é necessária a utilização de uma quantidade de amostras, para cada liga, suficientemente elevada a fim de que, juntamente com os cálculos de abordagem estatística, obtenham-se resultados com um maior nível de confiabilidade.

O ensaio de amostras de mesma composição química, mas com diferentes espessuras de cunha, também pode ser um procedimento relevante no que se refere à comparação do comportamento dessa variável em relação às porcentagens de fase cristalina encontradas.

## 8. Referências bibliográficas

- [1] CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução. Quinta edição. LTC, 1999.
- [2] KLEIN, A.N.; FREDEL, M.C.; WENDHAUSEN, P.A.P. Novos Materiais: Realidade e tendências de desenvolvimento. Universidade Federal de Santa Catarina. 2010.
- [3] SCHROERS, T. W.; JOHNSON, W.L. Timescales of crystallization and viscous flow of the bulk glass-forming Zr-Ti-Ni-Cu-Be alloys, California Institute of Technology. Pasadena, 2003.
- [4] GRANDI, T.A. Vidros Metálicos. Departamento de Física. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1985.
- [5] AXINTE, E. Metallic glasses from “alchemy” to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals. Journal. Materials and design. March, 2012.
- [6] CASTRO, W.B.; LUCIANO, B.A. Vidros Metálicos: Uma nova classe de materiais. Departamento de Engenharia Elétrica. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2009.
- [7] GILMAN, J.J. Metallic Glasses. New Series. Vol. 208, No. 4446. Advanced Technology. May 23, 1980.
- [8] CARAM JR. Rubens. Estrutura e propriedades dos materiais. Apostila de aula. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2000.

- [9] PEREIRA, F.S. Desenvolvimento de um processo para produção de peças metálicas vítreas. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.
- [10] OLIVEIRA, M. F. Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.
- [11] SENKOV, O.N. Correlation between fragility and glass-forming ability of metallic alloys. UES. Ohio, 2007.
- [12] HIMONO, M.; ONODERA, H. Criteria for Glass-Forming Ability Accessible by Molecular Dynamics Simulations. National Institute for Materials Science. Japan, 2009.
- [13] YANG, B.; DU, Y.; LIU, Y. Recent progress in criteria for glass forming ability. State Key Laboratory of Powder Metallurgy. Central South University. China, 2008.
- [14] – Guo, S., Lu, Z.P., Liu, C.T., Identify the best glass forming ability criterion, *Intermetallics* 18 (2010) 883–888.
- [15] - Ryu, C. W., Kang, D. H., Jeon, S., Lee, G. W., & Park, E. S. (2017). Accurate quantification of glass-forming ability by measuring effective volume relaxation of supercooled melt. *APL Materials*, 5(10), 106103.
- [16] MARIA, F.H.S., Confecção de peças metálicas amorfas por fusão a arco e coquilhamento de ligas a base de Nb-Ni, São Carlos, 2014.
- [17] DEO, L. P., Estudo das estruturas de clusters em composições de vidros metálicos determinadas por um critério de seleção baseado em topologia e termodinâmica, São Carlos, 2014.
- [18] COLPAERT, H. Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns, 3ª Edição, Editora Edgarg Blücher Ltda, São Paulo, 1974.
- [19] FAZANO, C.A.T.V. A Prática Metalográfica, Editora Hemus Ltda, São Paulo, 1980.
- [20] PADILHA, A.F. Técnicas de análise microestrutural. São Paulo. Hemus Editora. Cap. 5, 1985.
- [21] ALBUQUERQUE, V.H.C. Sistema de segmentação de imagens para quantificação de microestruturas em metais utilizando redes neurais artificiais. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.

- [22] ASTM E562 – 11 Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count.
- [23] ASTM E1245 – 03 Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis.
- [24] GONÇALVES, E.V.; TSUNAKI, R.H., Estatística, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2012.
- [25] DAVIES, G.J.; CAMPOS FILHO, M.P., Solidificação e fundição de metais e suas ligas.
- [26] DÉO, L.P., Verificação da precisão de um critério para a seleção de composições formadoras de vidro em ligas metálicas do ternário Zr-Ni-Cu, São Carlos, 2011.
- [27] ALIAGA, L.C.R., Seleção de ligas com alta tendência de formação de estrutura amorfa, São Carlos, 2007.