

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA  
LIGA Pd-Si AMORFA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
Engenharia Mecânica

KENIA CARVALHO  
Engenheira Mecânica

Campina Grande - 15 de Junho de 1990

ESTUDO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA  
LIGA Pd-Si AMORFA

KENIA CARVALHO

ESTUDO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA LIGA Pd-Si AMORFO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

ORIENTADOR: PROF. Dr. CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI  
CO-ORIENTADOR: PROF. MARCO ANTONIO DOS SANTOS

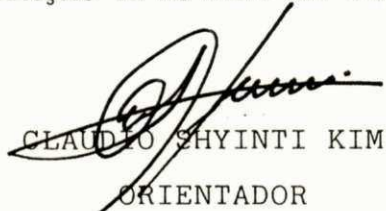
CAMPINA GRANDE,

15 DE JUNHO DE 1990

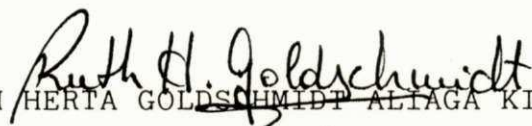
ESTUDO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA LIGA Pd-Si AMORFO

KENIA CARVALHO

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 15 DE JUNHO DE 1990

  
CLAUDIO SHYINTI KIMINAMI  
ORIENTADOR

  
MARCO ANTONIO DOS SANTOS  
CO-ORIENTADOR

  
RUTH HERTA GOLDSCHMIDT ALIAGA KIMINAMI  
COMPONENTE DA BANCA

  
SEVERINO JACKSON GUEDES DE LIMA  
COMPONENTE DA BANCA

CAMPINA GRANDE

JUNHO - 1990

DEDICATÓRIA

As minhas filhas TALITA e TESS.

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, que na sua infinita sabedoria concedeu-me a graça da vida, regozijando-me com sua bondade paterna, e amparando meu coração nas horas difíceis.

- A toda minha querida família, especialmente a meu marido Pastel, minha mãe Rita, minhas irmãs Kissia e Kyvânia, minha tia Nita e a meu primo-irmão Hélio.

- Ao Professor Dr. Claudio Shyinti Kiminami, pelo excelente trabalho de orientação.

- A Manassés, cuja força de amigo e auxílio de professor, sempre posso contar.

- A todos os colegas do mestrado, especialmente a Lima e Cacau, pelo companherismo alegre e amizade sincera.

- Aos professores da Área de Materiais e Processos de Fabricação do Departamento de Engenharia Mecânica, pela ajuda constante.

- Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia Mecânica.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, que possibilitou a execução deste trabalho.

INDICE

## INDICE

Dedicatórias.....	i
Agradecimentos.....	ii
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	viii
Lista de Figuras.....	xvii
Lista de Tabelas.....	xxiv
Resumo.....	xxvii
Abstract.....	xxix
CAPÍTULO 1 - Introdução e Objetivos.....	01
1.1 - Introdução.....	02
1.2 - Objetivos.....	04
CAPÍTULO 2 - Teoria da Nucleação.....	05
2.1 - Introdução.....	06
2.2 - Termodinâmica da Nucleação.....	06
2.3 - Nucleação Homogênea.....	07
2.3.a - Estabilidade do Embrião.....	09
2.3.b - Raio Crítico.....	11
2.4 - Taxa de Nucleação.....	13
2.4.a - Taxa de Nucleação na Solidificação.....	18
2.5 - Nucleação Heterogênea.....	20



2.5.a - Angulo de Molhamento.....	21
2.5.b - Variação da Energia Livre.....	22
2.5.c - Raio Crítico na Nucleação Heterogênea.....	22
2.5.d - Taxa de Nucleação Heterogênea.....	23
2.6 - Superresfriamento.....	24
 CAPÍTULO 3 - Metais Amorfos.....	 44
3.1 - Introdução.....	45
3.2 - Desenvolvimento Histórico.....	46
3.3 - Considerações Gerais sobre a Transição Líquido Amorfo.....	48
3.4 - Processos de Formação de Metais Amorfos Através de Extração Rápida de Calor.....	50
3.4.a - Processos de Atomização.....	51
3.4.b - Processo por Coquilha.....	56
3.4.c - Processo de Fusão Superficial.....	63
3.5 - Composição Química .....	64
3.6 - Propriedades.....	66
3.7 - Aplicação de Metais Amorfos.....	70
 CAPÍTULO 4 - Taxa Crítica de Resfriamento - $\dot{T}_c$ .....	 80
4.1 - Capacidade de Formação da Estrutura Amorfa.....	81
4.1.a - Critério de Sarjeant-Roy.....	82
4.1.b - Critério de Turnbull.....	84
4.1.c - Critério de Vreewijk.....	87

4.1.d - Critério de Uhlmann.....	89
4.2 - Modelo de Uhlmann para o Cálculo da Taxa Crítica de Resfriamento.....	91
4.3 - Avaliação dos Parâmetros Usados no Cálculo da Taxa Crítica de Resfriamento.....	98
4.3.a - Viscosidade do Metal Superresfriado.....	98
4.3.b - Energia Livre Crítica para Nucleação - $\Delta G^*$ .....	102
4.3.c - Diferença de Energia Livre de Gibbs entre as Fases Sólida e Líquida - $\Delta G_v$ .....	103
4.4 - Medidas Experimentais de $\dot{T}_c$ .....	107
CAPÍTULO 5 - Cálculo de $\dot{T}_c$ para Pd-Si.....	122
5.1 - A liga Pd-Si.....	123
5.2 - Desenvolvimento do Programa Computacional.....	129
5.3 - Cálculo de $\dot{T}_c$ .....	130
CAPÍTULO 6 - Resultados e Discussões.....	140
CAPÍTULO 7 - Conclusões.....	155
CAPÍTULO 8 - Referências Bibliográficas.....	157
CAPÍTULO 9 - Anexo.....	174
CAPÍTULO 10 - Sugestões para Trabalhos Futuros.....	

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- a       => Diâmetro da partícula.
- a<sub>0</sub>      => Diâmetro atômico médio.
- b       => Constante para a expressão da taxa de nucleação (D. Turnbull).
- f       => Fração de sítios da interface onde ocorre o crescimento.
- f<sub>m</sub>     => Fator dependente do volume livre na temperatura de fusão.
- f<sub>0</sub>     => Frequência de saltos dos átomos na interface sólido/líquido.
- f<sub>T</sub>     => Fator dependente do volume livre na temperatura T.
- f<sub>Tg</sub>    => Fator dependente do volume livre na temperatura de transição vítrea.
- g<sub>s</sub>     => Energia livre de superfície específica.
- g<sub>0l</sub>    => Energia livre química por átomo.
- h       => Constante de Planck.
- n       => Número de átomos.

- $n^*$  => Número crítico de átomos.
- $p$  => Pressão
- $q_0$  => Probabilidade de captura de um átomo de vapor por unidade de tempo e por unidade de área.
- $r$  => Raio da partícula.
- $r^*$  => Raio crítico.
- $t$  => Tempo.
- $t_n$  => Tempo correspondente "nariz" das curvas TTT e TRC.
- $u$  => Taxa de crescimento dos cristais.
- $u_0$  => Taxa de crescimento dos cristais no estado estacionário.
- $v$  => Volume molar do líquido.
- $v_c$  => Velocidade de solidificação.
- $v_h$  => Volume livre.
- $A$  => Constante da expressão da viscosidade.
- $A_V$  => Área do substrato nucleante por unidade de volume do líquido.
- $B$  => Constante da expressão da viscosidade.

- C => Constante da expressão da viscosidade.
- Cp => Calor específico.
- Cpm => Calor específico de fusão.
- Dg => Coeficiente de difusão da interface cristal/líquido.
- Dn => Coeficiente de difusão na interface núcleo/líquido.
- Eh => Energia livre molar para formação dos vazios.
- FG => Fator dependente de  $\Delta G_v$ .
- G => Energia livre.
- Gr => Gradiente de temperatura na frente de solidificação.
- Ga => Energia livre de ativação para transferência de átomos do líquido para o sólido.
- H => Entalpia.
- I => Taxa de nucleação.
- $I_n \rightarrow_{n+1}$  => Taxa de nucleação de embriões do tamanho n para tamanho n+1.
- $I_{n+1} \rightarrow_n$  => Taxa de nucleação de embriões do tamanho n+1 para tamanho n.
- $I_o$  => Taxa de nucleação no estado estacionário.

- $I_0^{Hom}$  => Taxa de nucleação Homogênea no estado estacionário.
- $I_0^{Het}$  => Taxa de nucleação Heterogênea no estado estacionário.
- K => Constante de Boltzmann.
- KDR1 => Constante dependente de FG (K.S. Dubey e P. Ramachandrarao).
- KDR2 => Constante dependente de FG (K.S. Dubey e P. Ramachandrarao).
- KH => Constante dependente de FG (D. J. Hoffmann).
- KSC1 => Constante dependente de FG (H. Jones e G.A. Chadwick).
- KSC2 => Constante dependente de FG (H. Jones e G.A. Chadwick).
- KT => Constante dependente de FG (D. Turnbull).
- KTS => Constante dependente de FG (C.V. Thompson e F. Spaepen).
- L => Constante para o modelo da taxa de nucleação (D. Turnbull).
- M => Pêso Molecular.
- N => Número total de átomos.

$N^*$	=> Número de núcleos críticos.
$N_h$	=> Número de vazios.
$N_n$	=> Número total de embriões da fase líquida.
$N_q$	=> Número vítreo.
$N_s$	=> Número de moléculas por unidade da área.
$N_v$	=> Número de Avogrado.
$N_v^0$	=> Densidade média de átomos por volume.
$D_c$	=> Área do embrião crítico.
$Q$	=> Calor.
$Q_T$	=> Fator que depende da temperatura.
$R$	=> Constante geral dos gases.
$S$	=> Entropia.
$S_p$	=> Área da superfície do embrião ou núcleo.
$T$	=> Temperatura absoluta.
$\dot{T}$	=> Taxa de resfriamento.
$T_b$	=> Temperatura do banho.
$\dot{T}_c$	=> Taxa crítica de resfriamento.



$T_c$	=> Temperatura de cristalização.
$T_E$	=> Temperatura de equilíbrio.
$T_g$	=> Temperatura de transição vítrea.
$T_i$	=> Temperatura Inicial.
$T_m$	=> Temperatura de fusão.
$T_n$	=> Temperatura de nucleação.
$T_0$	=> Temperatura absoluta onde o volume livre é zero.
$T_r$	=> Temperatura reduzida.
$T_{rg}$	=> Temperatura vítrea reduzida.
TRC	=> Transformação sob resfriamento contínuo.
TTT	=> Transformação tempo-temperatura.
U	=> Energia interna.
V	=> Volume.
$V_0$	=> Volume absoluto na temperatura absoluta $T_0$ .
$V_l$	=> Volume da fase líquida.
$V_T$	=> Volume do material na temperatura T.
W	=> Trabalho.

- X => Fração de volume cristalizada.
- $\Delta g_s$  => Variação da energia de superfície específica.
- $\Delta g^{vl}$  => Variação de energia livre química por átomo.
- $\Delta C_p$  => Variação do calor específico.
- $\Delta C_{pm}$  => Variação do calor específico na temperatura de fusão.
- $\Delta G$  => Variação da energia livre.
- $\Delta G_a$  => Variação da energia livre para transferência de átomos do líquido para o sólido.
- $\Delta G^*$  => Variação da energia livre crítica para nucleação.
- $\Delta G^{*Het}$  => Variação da energia livre crítica na nucleação heterogênea.
- $\Delta G^{*Hom}$  => Variação da energia livre crítica na nucleação homogênea.
- $\Delta G_n$  => Variação da energia livre crítica para nucleação das gotas de um líquido.
- $\Delta G_s$  => Variação da energia livre de superfície.
- $\Delta G_v$  => Variação da energia livre de Gibbs entre as fases líquida e sólida por volume.

- $\Delta H$     => Variação da Entalpia.
- $\Delta H_m$    => Variação da entalpia de fusão ou calor latente de fusão.
- $\Delta H_{mv}$    => Variação da entalpia ou calor latente de fusão por unidade de volume.
- $\Delta S$     => Variação da entropia.
- $\Delta S_m$    => Variação de entropia de fusão.
- $\Delta T$     => Superresfriamento.
- $\Delta T_{Hom}$  => Superresfriamento para nucleação homogênea.
- $\Delta T_{Het}$  => Superresfriamento para nucleação heterogênea.
- $\alpha$      => Fator dependente da tensão na interface líquido/sólido (D. Turnbull).
- $\beta$      => Fator dependente da entropia de fusão (D. Turnbull).
- $\theta$      => Ângulo de molhamento.
- $\phi$      => Diâmetro.
- $\eta$      => Viscosidade.
- $\eta_m$    => Viscosidade no ponto de fusão.
- $\rho$      => Densidade.

- $\rho_s$  => Densidade de heterogenidades.
- $\sigma_{LS}$  => Tensão superficial entre o líquido e o sólido.
- $\sigma_{LT}$  => Tensão superficial entre o líquido e o substrato.
- $\sigma_{ST}$  => Tensão superficial entre o sólido e o substrato.
- $\tau$  => Tempo transiente.
- $v$  => Fator geométrico.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Curva típica de resfriamento.....	27
Figura 2.2 - Curva de energia livre das fases líquida e sólida de um metal.....	28
Figura 2.3 - Curva da variação de energia livre em função do tamanho do embrião ou núcleo da fase sólida.....	29
Figura 2.4 - Curva mostrando a influência do super- resfriamento sobre a variação da energia livre.....	30
Figura 2.5 - Diagrama de fases (temperatura X pressão) de um componente.....	31
Figura 2.6 - Curva de variação das energias livre com um número de átomos na região superaquecida do diagrama de fases.....	32
Figura 2.7 - Curva da distribuição estável de embriões em função do número de átomos.....	33
Figura 2.8 - Curva da distribuição do número de embriões em função do número de átomos proposta por M. Volmer e A. Weber.....	34

Figura 2.9 - Comparação entre as Curvas de distribuição propostas por Becker-Doring e Volmer-Weber.....	35
Figura 2.10 - Representação gráfica dos termos da exponencial que definem o modelo matemático da taxa de nucleação.....	36
Figura 2.11 - Diagrama TTT para solidificação de um dado volume.....	37
Figura 2.12 - Representação do embrião heterogêneo.....	38
Figura 2.13 - Tensões superficiais que agem entre o substrato, a fase líquida e a fase sólida.....	39
Figura 2.14 - Representação do comportamento do ângulo de molhamento durante o crescimento do embrião.....	40
Figura 2.15 - Representação do ângulo de molhamento entre $0^{\circ}$ e $180^{\circ}$ .....	41
Figura 2.16 - Representação gráfica do Espectro de Nucleação.....	42

Figura 2.17 - Representação esquemática das estruturas obtidas de acordo com o grau de superresfriamento.....	43
Figura 3.1 - Representação do comportamento do calor específico com a variação da temperatura, durante a transição cristalina e vítrea.....	72
Figura 3.2 - Representação da variação do volume específico durante a transição líquido-amorfo.....	73
Figura 3.3 - Representação do comportamento da viscosidade com a variação da temperatura correspondente à cristalização e vitrificação de um metal fundido.....	74
Figura 3.4 - Representação de processos de extração rápida de calor por atomização.....	75
Figura 3.5 - Representação de processos de extração rápida por coquilhamento.....	76
Figura 3.6 - Representação do processo de fusão superficial.....	77



Figura 4.1 - Representação da variação da taxa de nucleação homogênea com a temperatura reduzida.....	112
Figura 4.2 - Representação do cálculo da curva TRC a partir da curva de TTT.....	113
Figura 4.3 -Curvas TTT para $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$ correspondendo a uma fração de volume cristalizada de $10^{-6}$ .....	114
Figura 4.4 -Curvas TRC para $\text{Na}_2\text{O}_2\text{SiO}_2$ correspondendo a uma fração de volume cristalizada de $10^{-6}$ .....	115
Figura 4.5 - Fluxograma para o cálculo da viscosidade usando o Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradore.....	116
Figura 4.6 - Fluxograma para o cálculo da viscosidade usando o Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores combinado à dados experimentais.....	117

Figura 4.7 - Esquema do sistema para resfriamento rápido utilizado por N. Naka e colaboradores.....	118
Figura 4.8 - Esquema de um tubo usado para solidificação de gota pulverizadas.....	119
Figura 5.1 - Medidas experimentais de $\dot{T}_c$ e $T_g$ para liga Pd - Si, em função do teor de Si.....	134
Figura 5.2 - Fluxograma do programa computacional, desenvolvido no presente trabalho para o cálculo das curvas TTT e TRC.....	135
Figura 6.1 - Diagramas TRC para a liga Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub> , usando as viscosidade $\eta_1(T)$ e $\eta_2(T)$ e a aproximação de Hoffmann para $\Delta G_v$ .....	146
Figura 6.2 - Diagramas TRC para a liga Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub> , usando as aproximações de Thompson-Spaepen para $\Delta G_v$ .....	147

Figura 6.3 - Diagramas TRC para a liga  $\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}$ , usando as equações  $\eta_4(T)$  e  $\eta_6(T)$  para representar a viscosidade na região superresfriada, e a aproximação de Hoffmann para  $\Delta G_v$ .....148

Figura 6.4 - Representação da variação com a temperatura da viscosidade na região superresfriada para a liga  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ , usando as equações  $\eta_1$  e  $\eta_2$ .....149

Figura 6.5 - Representação da variação com a temperatura da viscosidade na região superresfriada para  $\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}$ , usando as equações  $\eta_1$ ,  $\eta_4$ ,  $\eta_5$ ,  $\eta_6$ .....150

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Apresentação de alguns processos de solidificação rápida e suas principais características.....	78
Tabela 3.2 - Comparação entre algumas propriedades para as três classes de materiais.....	79
Tabela 4.1 - Comparação entre os resultados das Taxas Críticas de Resfriamento calculadas a partir das curvas TRC e TTT.....	120
Tabela 4.2 - Resumo das constantes usadas no cálculo de $\Delta G_v$ em função de $\Delta G^*$ .....	121
Tabela 5.1 - Aproximações usadas para descrever a viscosidade da liga Pd <sub>84</sub> Si <sub>16</sub> na região do líquido superresfriado.....	136
Tabela 5.2 - Tabela dos dados usados para o cálculo de $\dot{T}_c$ para as duas composições da liga Pd-Si.....	137
Tabela 5.3 - Dados experimentais de Tg e Tm reportados da literatura.....	138
Tabela 5.4 - Dados sobre $\dot{T}_c$ reportados na literatura.....	139

Tabela 6.1 - Resultados de $\hat{T}_c$ calculado para liga Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub> .....	151
Tabela 6.2 - Resultados de $\hat{T}_c$ calculados para a liga Pd <sub>84</sub> Si <sub>16</sub> .....	152
Tabela 6.3 - Expressões usadas para descrever a visco- sidade da liga Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub> na região do líquido superesfriado.....	153
Tabela 6.4 - Dados experimentais da viscosidade encon- tradas na literatura para a liga Pd Cu Si.....	154

R E S U M O

## RESUMO

A taxa crítica de resfriamento para formação de estrutura amorfa,  $\dot{T}_c$ , das ligas Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> e Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub>, foram calculadas a partir do diagrama TRC, de acordo com o Modelo de D. R. Uhlmann.

A influência das aproximações usadas para expressar a variação da energia livre volumétrica de Gibbs,  $\Delta G_v$ , e para expressar a variação da viscosidade,  $\eta(T)$ , com a temperatura na zona superresfriada, sobre o valor de  $\dot{T}_c$  calculado, foram analisados.

Os valores de  $\dot{T}_c$ , calculados neste trabalho para ambas composições da liga Pd Si, estão de acordo com os dados experimentais reportados pela literatura, quando se usa a aproximação de J. D. Hoffman para  $\Delta G_v$ , e a equação de P. Ramachandrarao, baseada na expressão de Doolittle, para descrever a viscosidade na região superresfriada. Pelo presente estudo comprovou-se a aplicabilidade do Modelo de D. R. Uhlmann para o cálculo de  $\dot{T}_c$ , demonstrando porém, a grande sensibilidade desses valores calculados às aproximações aplicadas no cálculo do diagrama TRC.



ABSTRACT

## ABSTRACT

The critical cooling rate for glass formation ( $\dot{T}_c$ ) of Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> and Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub> alloy, were estimated from CCT diagrams, as proposed by D. R. Uhlmann.

Influences of the used approximations to express the Gibbs volume free energy difference between solid and liquid phases ( $\Delta G_v$ ) and the temperature dependence of viscosity ( $\eta(T)$ ) in supercooled region on the computed  $\dot{T}_c$  were analysed.

The computed values of  $\dot{T}_c$  for both compositions of Pd Si alloy are in agreement with experimental data when Hoffmann's approximations for  $\Delta G_v$ , and the Doolittle's expression for representation the viscosity are used.

The present work proves the applicability of Uhlmann's treatment to compute  $\dot{T}_c$ , its great sensibility to the used approximations.

CAPÍTULO - 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 - Introdução

Até recentemente considerava-se os metais sólidos apenas como cristalinos. Entretanto em 1960, Duwez e colaboradores /1/, desenvolveram um método pelo qual materiais metálicos ficam rígidos porém com estrutura amorfa. O método foi o de resfriar rapidamente o metal líquido, evitando-se assim a cristalização. Os metais assim solidificados apresentam boa resistência mecânica, aliada à boa tenacidade, e resistência à corrosão devido à inexistência de contornos de grão. Essas propriedades tornaram os metais amorfos interessantes tecnologicamente.

A limitação desse processo revolucionário reside na dimensão do metal amorfo produzido. Como a taxa de resfriamento do metal líquido deve ser o necessário para impedir sua ordenação atômica para formar os cristais, massas de grandes dimensões não atingem o valor crítico de velocidade de resfriamento e cristalizam. Assim, se torna muito importante para a tecnologia de metais amorfos a previsão do máximo volume de metal capaz de se evitar a cristalização. Para isso é necessário o conhecimento da taxa crítica de resfriamento,  $\dot{T}_c$ , para a formação da fase amorfa.

D. R. Uhlmann /2/ propôs que a taxa crítica de resfriamento seja a menor taxa de resfriamento para se ter uma fração cristalizada de  $10^{-6}$ . Para o cálculo de  $\dot{T}_c$ , o autor propõe a construção da curva Transformação-Tempo-Temperatura (TTT) e da curva de Transformação sob Resfriamento Contínuo (TRC) para uma barreira de fração cristalizada igual à  $10^{-6}$ . A taxa crítica é obtida à partir do resfriamento linear tangente a curva TRC.

No cálculo das curvas TTT e TRC, parâmetros como a variação da energia livre crítica de ativação para nucleação,  $\Delta G^*$ , a variação da viscosidade com a temperatura,  $\eta(T)$ , a diferença de energia livre de Gibbs volumétrica entre as fases sólidas e líquida,  $\Delta G_v$ , além da presença de heterogeneidades são fontes de incerteza.

Devido a grande praticidade do Modelo Geral de Uhlmann no cálculo de  $\dot{T}_c$ , e devido à grande importância do conhecimento desse valor na aplicação tecnológica dos metais amorfos, a influência desses parâmetros no cálculo de  $\dot{T}_c$  deve ser bem esclarecida.

## 1.2 - Objetivos

O estudo da aplicabilidade do modelo de Uhlmann no cálculo da taxa crítica de resfriamento para a formação de estrutura amorfa em metais, através do cálculo de  $\dot{T}_c$  para as ligas  $Pd_{82}Si_{18}$  e  $Pd_{84}Si_{16}$ , considerando somente a nucleação homogênea.

Considerar para os cálculos as diversas aproximações para  $\Delta G_v$  e equações para  $\eta(T)$  apresentadas pela literatura, e usar a comparação dos valores calculados com os valores experimentais reportados pela literatura para verificar a precisão do método usado.

CAPITULO - 2

TEORIA DA NUCLEAÇÃO

## 2 - Teoria da Nucleação

### 2.1 - Introdução

A solidificação é um processo de transformação de fase líquida-sólida, que se desenvolve em duas etapas: a nucleação e o crescimento. Nucleação é a maneira pela qual a fase sólida surge de forma estável dentro da fase líquida, e o crescimento é como esses núcleos crescem sob forma de cristais /3/.

A nucleação pode se processar sob duas condições; de forma homogênea ou heterogênea. A nucleação homogênea ocorre sem a contribuição energética de agentes estranhos ao sistema líquido sólido. Já na nucleação heterogênea o líquido nucleia com ajuda de agentes estranhos ao sistema, tais como: impurezas, inclusões sólidas, paredes do molde, inoculantes e aditivos.

### 2.2 - Termodinâmica da Nucleação

Segundo a termodinâmica, quando duas fases estão em equilíbrio, suas energias livres por unidade de volume são iguais, e quando essas duas fases são separadas por uma interface plana, elas estão a mesma pressão. A temperatura na qual as energias livres são iguais quando a pressão para ambas as fases é de uma atmosfera, é definida como sendo a temperatura de equilíbrio  $T_E$  /5/.



O resfriamento da fase líquida até uma temperatura abaixo de  $T_m$  sem que haja solidificação, é chamado de superresfriamento, e está representado graficamente na curva da figura 2.1.

Com o superresfriamento a fase líquida apresenta maior energia livre que a fase sólida, ou seja, a fase sólida é mais estável termodinamicamente, como mostra a figura 2.2.

A variação da energia livre,  $\Delta G$ , é o critério indicador da maior ou menor estabilidade termodinâmica do sistema, e é dada pela equação de Gibbs /6/.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad [1]$$

onde  $\Delta G$  é a variação da energia livre,  $\Delta S$  é a variação de entropia,  $\Delta H$  variação de entalpia e  $T$  a temperatura.

Considerações e desenvolvimento sobre a equação [1] estão apresentadas como Anexo.

### 2.3 - Nucleação Homogênea

Na fase líquida a estrutura do metal apresenta-se atômicamente desordenada surgindo esporadicamente regiões atômicamente ordenadas, as quais aparecem de forma aleatória e são

chamadas de embriões da fase sólida. Dependendo de seu tamanho e das condições térmicas existentes na fase líquida, esses embriões podem se transformar em núcleos estáveis e crescerem posteriormente.

O surgimento de uma nova fase mais estável é sempre acompanhado de um abaixamento de energia livre. Em contra partida, durante a formação dessa nova fase, o aparecimento e consecutivo aumento da superfície de separação entre ela e anterior, provoca uma elevação na energia livre do sistema.

Assim, para que os embriões sobrevivam na fase líquida sob forma de núcleos estáveis, é necessário que o líquido seja submetido a um superresfriamento, o qual provocará uma queda da energia livre total do sistema. A variação dessa energia livre total é dada por:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad [2]$$

onde  $\Delta G_v$  é a variação da energia livre devido à ordenação atômica, proporcional ao volume e  $\Delta G_s$  a variação de energia livre devido ao surgimento da interface, proporcional à superfície.

### 2.3.a - Estabilidade do Embrião

A estabilidade de um embrião em forma de núcleo sólido pode ser analisada em função do seu tamanho, isto é, pode-se analisar a variação da energia livre do sistema em função do raio médio  $r$ , do embrião /3,4,5/.

Para temperaturas abaixo de  $T_m$ , o crescimento do embrião implica no aumento de seu volume e de sua área de superfície, provocando uma queda da energia livre total devido à ordenação atômica, e a elevação dessa energia devido ao aumento da interface sólido-líquido. Portanto, para que haja a estabilidade do embrião, sua forma geométrica tende aquela que leva à um mínimo de superfície para um máximo de volume, ou seja, o embrião deve ter forma esférica. A medida que o embrião cresce,  $\Delta G_v$  diminui em proporções maiores que o aumento de  $\Delta G_s$ , resultando no abaixamento da energia livre total  $\Delta G$  do sistema.

A variação de energia livre,  $\Delta G$ , correspondente a uma esfera sólida de raio  $r$  é:

$$\Delta G = - V \Delta G_v + S_p \sigma_{SL} \quad [3]$$

onde  $V$  é o volume do embrião ou núcleo,  $S_p$  é a área da superfície do embrião ou núcleo,  $\Delta G_v$  variação de energia livre entre as fases sólida e líquida à pressão constante,  $\sigma_{SL}$  é a tensão superficial entre a fase líquida e a sólida.

Como  $V = 4/3 \pi r^3$  e  $S_p = 4 \pi r^2$  a equação [3] resulta em:

$$\Delta G = -4/3 \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{SL} \quad [4]$$

À temperaturas abaixo de  $T_m$ , o termo volumétrico  $4/3 \pi r^3 \Delta G_v$  é negativo, enquanto que a energia associada a superfície é sempre positiva à qualquer temperatura [5]. Estimando  $\Delta G_v$  em termos de calor de fusão ou entalpia de fusão temos:

$$\Delta G_v = \Delta H_m - T_m \Delta S_m \quad [5]$$

onde  $\Delta S_m$  é a entropia de fusão atômica e  $\Delta H_m$  o calor latente de fusão ou entalpia de fusão.

Tomando o valor de  $\Delta S_m$  em função do calor latente, temos:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad [6]$$

A entropia e calor latente de fusão não são funções muito dependentes da temperatura nas proximidades do ponto de fusão, e podem ser consideradas como constantes. Portanto próximo do ponto de fusão tem-se:

$$\Delta G_v = \Delta H_m - \frac{T \Delta H_m}{T_m}$$

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_m T_m - T \Delta H_m}{T_m}$$

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \quad [7]$$

onde  $\Delta T$  representa o grau de superresfriamento.

### 2.2.b - Raio Crítico

A figura 2.3 ilustra a existência de um raio crítico  $r^*$ , o qual determina o limite entre as partículas que são estáveis e crescem, e as partículas instáveis as quais desaparecem espontaneamente dentro da massa líquida. Partículas menores que  $r^*$  são chamados de embriões e as maiores núcleos. O valor do raio crítico é encontrado a partir da diferencial do ponto máximo da equação da energia livre, exatamente no ponto onde  $r = r^*$ . Da diferencial da equação [4] tem-se:

$$\frac{\partial G}{\partial r} = 0$$

$$-4 \pi \frac{\Delta T}{T_m} (r^*)^2 \Delta H_m + 8 \pi r^* \sigma_{SL} = 0$$

$$\left( \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \right) (r^*)^2 - (2 \sigma_{SL}) r^* = 0$$

$$r^* = 0$$

$$r^* = \frac{2 \sigma_{SL} T_m}{\Delta H_m \Delta T} \quad [8]$$

A energia livre crítica é calculada, tomando  $r = r^*$  na equação [4]

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi}{3} \frac{\sigma_{SL}^3 T_m^2}{\Delta H_m^2 \Delta T^2} \quad [9]$$

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi \sigma_{SL} (r^*)^2 \quad [10]$$

O superresfriamento é um fator estimulante da nucleação homogênea, isto é, a medida que aumenta o superresfriamento, tanto o raio crítico como a energia crítica diminuem de valor, como está ilustrado na figura 2.4.

## 2.4 - Taxa de Nucleação

A taxa de nucleação é estudada através do processo de transformação vapor/líquido, estendendo posteriormente todos os conceitos à nucleação da fase sólida na líquida. Esse procedimento facilita a formulação de tais conceitos, já que o vapor pode ser incorporado dentro dos Princípios do Gás Ideal e da Teoria Cinética das Colisões Gasosas. Outro fator simplificador encontrado no estudo da nucleação de um líquido a partir do vapor, é que o processo de transformação não envolve energia de deformação /7/.

A nucleação de gotículas de líquido no vapor não será tratada aqui em detalhes, sendo apenas mostrados os princípios básicos e os resultados fundamentais visando o estudo da taxa de nucleação. A equação da energia livre para nucleação das gotículas de um líquido é dada por /7/:

$$\Delta G_n = \frac{4 \pi r^3}{3} \frac{\Delta g^{vl}}{V_l} + 4 \pi r^2 g_s \quad [11]$$

onde  $\Delta g^{vl}$  é a variação de energia livre química por átomo,  $V_l$  o volume de um átomo na fase líquida,  $r$  o raio da partícula e  $g_s$  é a energia livre superficial específica.

A equação da energia também pode ser escrita em função do número de átomos da partícula ,n, como:

$$\Delta G_n = \Delta g^{vl} n + v_{gs} n^{2/3} \quad [12]$$

onde n é o número de átomos do volume, v é um fator geométrico igual a  $4 \pi r^3/3 V_l$ .

Admite-se nesta equação que o vapor esteja num estado de supersaturação, ou seja, que ele está na posição do ponto a no diagrama Temperatura X Pressão de um componente , apresentado na figura 2.5. Nesse ponto o líquido é a fase estável e a variação da energia livre por átomo é negativa. Tomando agora para análise o ponto c, observa-se que o vapor é a fase estável e a  $\Delta g^{vl}$  será positiva, aumentando monotonicamente com número de átomos. A figura 2.6 ilustra esse fato, e assim, apesar de surgirem dentro do vapor regiões com características da fase líquida, elas serão incapazes de crescer e se tornarem estáveis /7/.

Essas regiões são chamadas de embriões da fase líquida, e o número de embriões contendo n átomos é dado por:

$$N_n = N \exp (- \Delta G_n/KT) \quad [13]$$

onde  $N_n$  é o número total de embriões da fase líquida, N número total de átomos, e K a constante de Boltzmann.



No ponto **b** da figura 2.5, o vapor e o líquido estão em equilíbrio e a variação de energia livre por átomo é aproximadamente zero, assim a equação da energia livre da partícula torna-se:

$$\Delta G_n = v_{gs} n^{2/3} \quad [14]$$

E o número de embriões contendo  $n$  átomos será igual a:

$$N_n = N \exp(-v_{gs} n^{2/3} / KT) \quad [15]$$

A figura 2.7 representa a variação de  $N_n$  com  $n$ . Quando o tamanho do embrião aumenta ou o valor de  $n$  se torna maior, o número de embriões cai muito rapidamente. Apesar de haver movimentações atômicas suficientes para que os embriões cresçam e diminuam constantemente, a distribuição na figura 2.7 é estável, não existindo tendência para que os embriões maiores cresçam e formem núcleos //.

No ponto **a** da figura 2.5, o sistema é metaestável e o vapor saturado para passar ao estado líquido deve nuclear. Para que os embriões possam crescer, existe uma velocidade constante de crescimento da partícula //. Assim, embriões de uma dada classe de tamanho ganham novos átomos das outras classes, crescendo. O processo contínuo de adição de

átomos aumenta progressivamente o tamanho do embrião, transformando-o em núcleo estável. A relação que expressa o número de embriões é dada também pela equação [13]:

A curva de distribuição de embriões para esse caso foi proposta por M. Volmer e A. Weber [8] e está ilustrada na figura 2.8.

De acordo com a curva, as partículas crescem até um tamanho crítico  $n^*$ , aonde acima de seu valor, as partículas crescem com rapidez e são removidas. Segundo M. Volmer e A. Weber, um núcleo é formado quando um embrião de tamanho crítico captura um átomo adicional, e a taxa de nucleação é proporcional ao número de embriões através da relação abaixo:

$$I = q_0 D_c N \exp \left( - \frac{\Delta G n^*}{KT} \right) \quad [16]$$

onde  $N$  é o número total de átomos do conjunto,  $D_c$  a área do embrião crítico,  $q_0$  é a probabilidade de captura de um átomo de vapor por unidade de tempo e por unidade de área,  $\Delta G n^*$  é a variação de energia livre associada à formação de um embrião de tamanho crítico.

A teoria de Volmer - Weber é chamada de Teoria Quase Estacionária, pois supõe que um núcleo após ser formado não deve mais ser considerado com relação a formação dos outros núcleos, ou seja, que os átomos os quais se reuniram para formar

o núcleo não estão mais disponíveis para formação de outros núcleos /7/.

A adição de um átomo, ou mesmo de alguns átomos a um núcleo crítico, deixa-o mais estável. Entretanto em  $n^*$ , a energia livre alcança um máximo e  $\partial G_n / \partial n$  é zero, como mostra a figura 2.3. Um embrião que cresceu transformando-se em núcleo, pode perder átomos e se tornar menor. Esse fato foi observado por R. Becker e W. Doring /9/, os quais formularam uma nova teoria fundamentada no fato de que no estado estacionário, ao contrário da teoria Volmer - Weber, o número de embriões podem crescer e diminuir. Entretanto, a função distribuição que fornece o número de átomos é a mesma apresentada na teoria de Volmer - Weber, como mostra a figura 2.9.

A teoria de Beker - Doring propõe que a taxa de nucleação deva ser igual a:

$$I = I_{(n \rightarrow n+1)} - I_{(n+1 \rightarrow n)} \quad [17]$$

onde  $I_{(n \rightarrow n+1)}$  é a taxa de conversão de embriões do tamanho  $n$  para tamanho  $n+1$ , e  $I_{(n+1 \rightarrow n)}$  é a taxa de conversão de embriões do tamanho  $n+1$  para tamanho  $n$ .

Isso dá origem a seguinte equação para a taxa de nucleação:

$$I = \frac{q_0 D_c N}{n^*} \left( \frac{\Delta G_n^*}{3 KT} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{\Delta G_n^*}{KT} \right) \quad [18]$$

#### 2.4.a - Taxa de Nucleação na Solidificação

Durante a nucleação da fase sólida, pode-se admitir com boa aproximação que os embriões sólidos têm forma esférica, e os átomos formam essas partículas ao se agregarem por todos os pontos de sua superfície /7/. Assim, a taxa de nucleação depende do número de núcleos críticos, e da velocidade com que um átomo se liga no embrião.

O número de núcleos críticos é dado por:

$$N^* = n \exp \left( - \frac{\Delta G^*}{KT} \right) \quad [19]$$

onde,  $\Delta G^*$  é a variação de energia livre associada à formação de um embrião crítico.

A taxa de nucleação ou fluxo de nucleação pode ser dada por:

$$I = Qv \exp \left( - \left( \frac{\Delta G^*}{KT} + \frac{\Delta G_a}{KT} \right) \right) \quad [20]$$

onde  $\Delta G_a$  é a variação de energia livre de ativação para a transferência de átomos do líquido para o sólido.

O termo pré-exponencial  $Q_v$  para a nucleação de cristais na fase líquida é  $nKT/h$ , onde  $h$  é a constante de Planck. Assim, a equação que determina a taxa de nucleação é dada por:

$$I = \frac{n KT}{h} \cdot [\exp(- \Delta G_a / KT)] \cdot [\exp(- \frac{16 \pi \sigma_{LS}^3 T_m^2}{3 \Delta H_m^2 (\Delta T)^2 KT})] \quad [21]$$

Como se pode observar a partir da equação [21], a energia necessária para formação de um embrião crítico varia inversamente com o quadrado do superresfriamento. E, com o aumento do superresfriamento, tanto o tamanho do núcleo crítico, quanto a energia livre necessária para sua formação, diminuem. A figura 2.10 mostra como os termos da exponencial, que definem a taxa de nucleação, variam com a temperatura. Isso é muito importante porque eles são responsáveis pelo controle dessa taxa. O primeiro termo,  $( \Delta G_a / KT)$ , demonstra o efeito da interface nos saltos dos átomos em direção ao núcleo, o qual aumenta com a diminuição da temperatura. O segundo termo,  $( \Delta G^* / KT)$ , tende a infinito na temperatura de fusão onde  $\Delta T$  é zero. Isso significa que a essa temperatura a taxa de nucleação deve ser nula, já que  $\Delta G^*$  depende do superresfriamento.

Como a taxa de nucleação é dada pela soma desses termos, ela será máxima na temperatura onde a soma dos

termos for mínima. Acima dessa temperatura a taxa de nucleação é controlada pela barreira energética associada a formação do embrião crítico; abaixo dela, a taxa é controlada pela velocidade de saltos de átomos pela interface entre líquido e sólido.

Essas informações podem ser também representadas através do diagrama de transformação tempo temperatura (TTT), para solidificação de um certo volume, como observado na figura 2.11. O diagrama mostra a existência do tempo mínimo de transformação,  $t_n$ , como também, que a diminuição na energia livre crítica para nucleação,  $\Delta G^*$ , provocará um afastamento da curva para esquerda, resultando na diminuição do tempo e no aumento da temperatura de transformação.

## 2.5 - Nucleação Heterogênea

A característica principal da nucleação heterogênea é a presença de agentes estranhos ao sistema chamados substratos, cuja energia de superfície tem participação decisiva na sobrevivência do embrião, durante a formação do núcleo sólido estável.

O embrião surge na superfície do substrato sob forma de calota esférica, como ilustra a figura 2.12. A figura 2.13 mostra o estado de quase-equilíbrio que se estabelece entre as forças superficiais que atuam entre o substrato e a superfície da calota

esférica. O equilíbrio entre as forças superficiais ocorre na direção paralela ao substrato. Na direção normal a ele, as tensões superficiais não estão balanceadas, resultando numa ação de tração sobre a superfície. Após um tempo suficiente para permitir a difusão atômica na parede do substrato, pode-se obter um equilíbrio completo entre as componentes. A equação que relaciona as forças superficiais paralelas as paredes do substrato é:

$$\sigma_{LT} = \sigma_{ST} + \sigma_{LS} \cos \theta \quad [22]$$

onde  $\sigma_{LT}$  é a tensão líquido/substrato,  $\sigma_{ST}$  é a tensão sólido/substrato e  $\sigma_{LS}$  tensão líquido/sólido.

### 2.5.a - Ângulo de Molhamento

O ângulo  $\theta$  é chamado ângulo de molhamento e define o grau de afinidade físico-química existente entre o líquido e o substrato. Quanto menor esse ângulo, maior será a contribuição da energia superficial do substrato na nucleação da fase sólida.

Outro fato interessante, é que o ângulo de molhamento por ser função apenas das três tensões, não se altera com o crescimento do embrião, mantendo-se sempre na mesma forma

de calota esférica, como ilustra a figura 2.14. Os casos-limite para o ângulo de molhamento estão representados na figura 2.15.

### 2.5.b - Variação da Energia Livre

O cálculo da variação de energia livre para nucleação heterogênea, considerando a forma de calota esférica é dada por:

$$\Delta G_{\text{Het}} = \Delta G_{\text{S}}_{\text{Het}} + \Delta G_{\text{V}}_{\text{Het}} \quad [23]$$

sendo:

$$\Delta G_{\text{S}} = [2\pi r^2 (1 - \cos\theta)] \sigma_{\text{LS}} + [\pi r^2 (1 - \cos^2\theta)] [\sigma_{\text{ST}} - \sigma_{\text{LT}}] \quad [24]$$

$$\Delta G_{\text{V}} = [1/3\pi r^3 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)] \frac{\Delta T \Delta H_{\text{m}}}{T_{\text{m}}} \quad [25]$$

onde  $[2\pi r^2 (1 - \cos\theta)]$  é a superfície sólido/líquido,  $[\pi r^2 (1 - \cos^2\theta)]$  a superfície sólido/substrato e  $[1/3\pi r^3 (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)]$  é volume do sólido.

### 2.5.c - Raio Crítico na Nucleação Heterogênea

O raio crítico na nucleação heterogênea é também encontrado fazendo a derivada da energia em relação ao raio igual a zero:



$$\frac{\partial (\Delta G)}{r} = 0$$

$$r^* = \frac{2 \sigma_{LS} T_m}{\Delta H_m \Delta T} \quad [26]$$

A energia livre crítica é:

$$\Delta G^*_{Het} = \left( \frac{4 \pi \sigma_{LS}^3 T_m^2}{3 \Delta H_m^2 \Delta T^2} \right) \cdot (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad [27]$$

ou

$$\Delta G^*_{Het} = \left( \frac{16 \sigma_{LS}^3 T_m^2}{3 \Delta H_m^2 \Delta T^2} \right) f(\theta) \quad \text{onde}$$

$$f(\theta) = 1/4(2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

#### 2.5.d - Taxa de Nucleação Heterogênea

O ângulo de molhamento também influi no valor da taxa de nucleação heterogênea resultando em:

$$I_{Het} = \left( \frac{NKT}{h} \right) \exp(-\Delta G_a/KT) \exp \left[ \frac{-16 \pi \sigma_{LS}^3 T_m^2}{KT 3 \Delta H_m^2 \Delta T^2} f(\theta) \right] \quad [28]$$

$$I_{Het} = I_{Hom} f(\theta)$$

Pode-se estabelecer uma relação entre as energias críticas de nucleação homogênea e heterogênea, resultando na seguinte relação:

$$\frac{\Delta G^* \text{ Het}}{\Delta G^* \text{ Hom}} = \left( \frac{\Delta T \text{ Hom}}{\Delta T \text{ Het}} \right)^2 f(\theta) \quad [29]$$

onde  $f(\theta) = 1/4 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$

A expressão acima comprova que a nucleação heterogênea é energeticamente mais favorável que a homogênea, e que a nucleação homogênea pode ser encarada como o caso limite da nucleação heterogênea quando o ângulo de molhamento atinge  $180^\circ$ . Nessas condições, o substrato não apresenta interações energéticas com o líquido nucleante,  $\theta = 180^\circ \rightarrow f(\theta)=1$ .

## 2.6 - Superresfriamento

Para que os embriões se tornem estáveis ocorrendo a nucleação, é termodinamicamente necessário que o metal seja submetido a um superresfriamento. Superresfriar significa resfriar o metal até abaixo da temperatura de fusão,  $T_m$ , conservando-o no estado líquido [3]. Abaixo de  $T_m$  encontra-se a temperatura de nucleação,  $T_n$ , a partir da qual o metal nucleia e inicia-se o crescimento liberando o calor latente de fusão, num processo chamado recalescência.

O grau de superresfriamento de um metal é função da viscosidade inicial do líquido e da taxa com a qual ela varia com a temperatura, da dependência da variação de energia livre entre o líquido e o sólido com a temperatura, da energia livre da

interface líquido/cristal, da densidade, da taxa de resfriamento imposta ao sistema, e por fim da capacidade do substrato em funcionar como sítio para nucleação heterogênea /10,11/.

Em 1950, D. Turnbull e R. E. Cech /12/, baseando-se na teoria de que o máximo superresfriamento atingido por um líquido seria no ponto onde a nucleação homogênea iria ocorrer, reportaram limites da nucleação de vários metais puros obtidos experimentalmente, como sendo aproximadamente:

$$\Delta T = 0,18 - 0,25 T_m \quad [30]$$

onde  $\Delta T = T_m - T_n$  é o superresfriamento.

Em 1979, J. H. Perepezko /13/ obteve para metais de baixa temperatura de fusão, superresfriamentos aproximadamente de  $0,5 T_m$ . Esses resultados demonstraram que nas experiências de Turnbull-Cech, a nucleação ocorrida foi heterogênea. Contudo, mesmo os resultados de Perepezko não podem ser considerados garantidamente como resultados de nucleação puramente homogênea. Diante desses resultados, P. R. Sahn e P. N. Hansen /14/ apresentaram a hipótese de que toda nucleação é heterogeneamente determinada, propondo a existência de um Espectro de Nucleação, como mostrado na figura 2.16. Esse espectro relaciona o superresfriamento, com diversos níveis de heterogenidades, com a taxa de nucleação, I. Assim, partindo de uma simples análise, chega-se a conclusão que na nucleação homogênea o

superresfriamento seria tão elevado que dificilmente poderia ser atingido devido a existência de vários picos de heterogeneidades.

Outro fator que também tem influência sobre o grande superresfriamento é a taxa de resfriamento. O aumento dessa taxa, implica diretamente na diminuição da influência dos nucleantes heterogêneos, resultando no aumento do superresfriamento, o que torna mais baixa a temperatura de nucleação, alterando a velocidade de solidificação, microestrutura, solubilidade e homogeneidade do material. A aplicação de altas taxas de resfriamento não viabiliza o tempo suficiente para que se processe a nucleação e o crescimento das partículas, nas temperaturas normais. Em casos extremos, de altos superresfriamentos, pode-se obter a presença de fases cristalinas metaestáveis, e até a inibição total da cristalização dando origem a formação de estruturas amorfas, como ilustra a figura 2.17.

Estruturas amorfas são portanto obtidas a partir de imposições de altos níveis de superresfriamento, que podem ser alcançados pela eliminação de heterogeneidades e/ou pela imposição de altas taxas de resfriamento ao metal líquido.

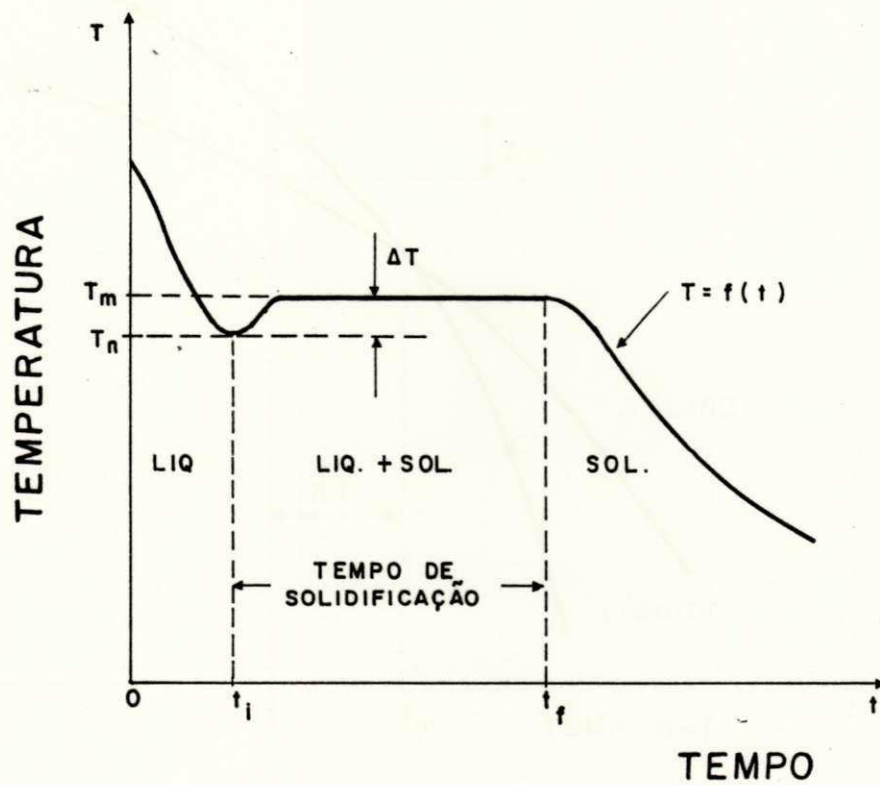


Figura 2.1 - Configuração típica de uma curva de resfriamento revelando a existência de um superresfriamento térmico do líquido, que surge antes do início da solidificação (M. P. Campus Filho /3/).

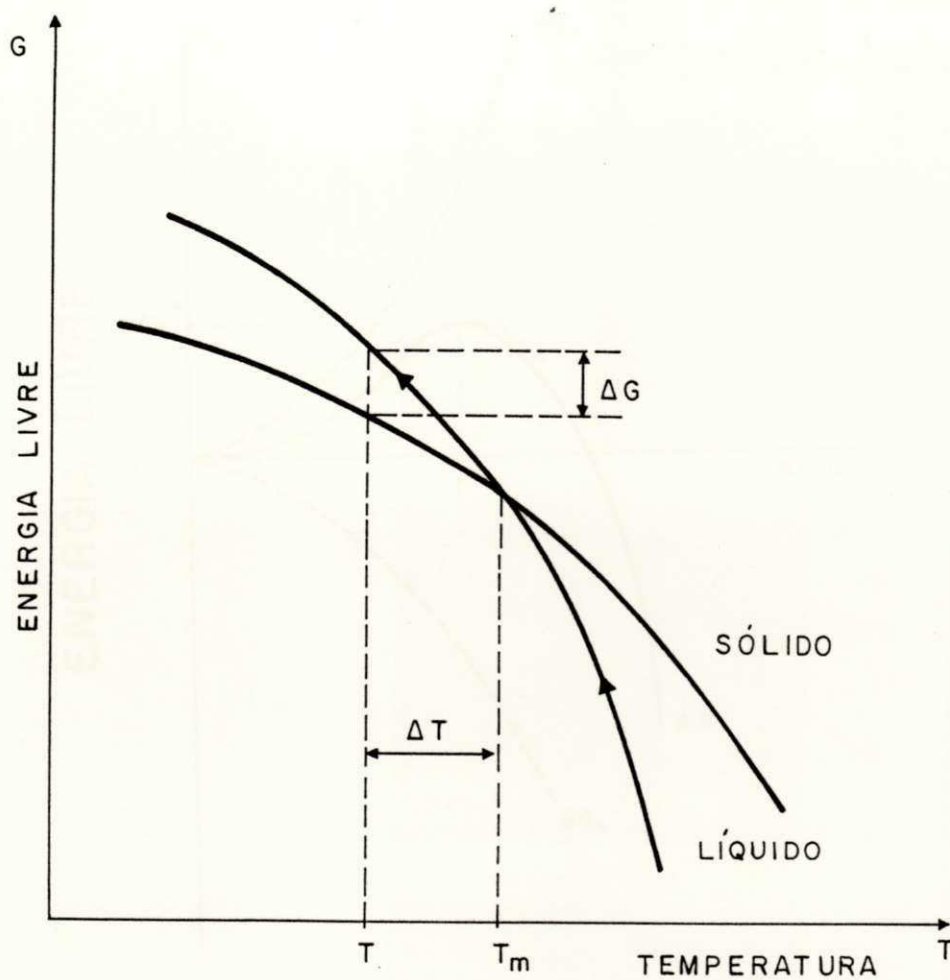


Figura 2.2 - Curvas de energia livre das fases líquida e sólida de um metal, mostrando que com o superresfriamento a fase líquida apresenta maior energia livre que a fase sólida. (M. P. Campus Filho /3/).

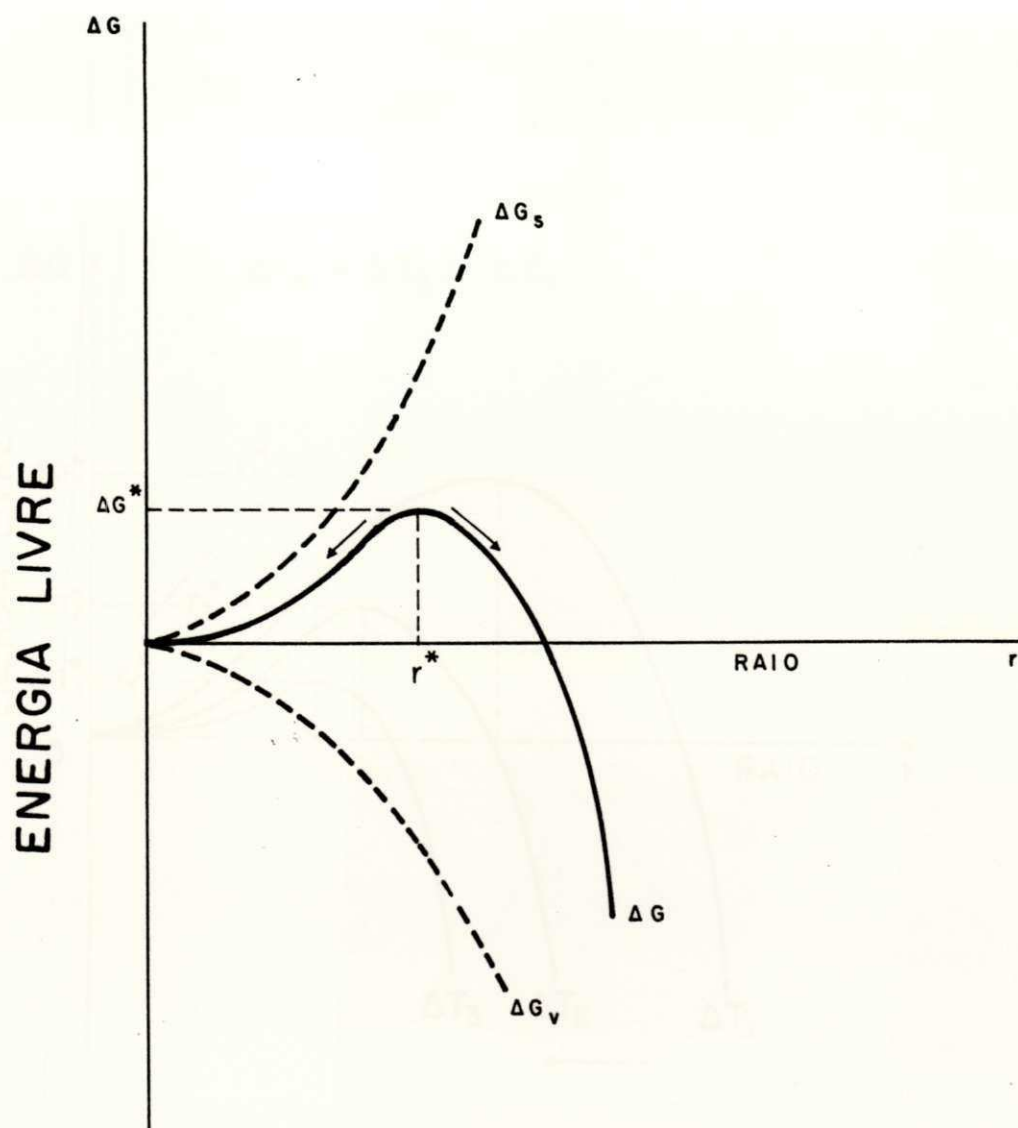


Figura 2.3 - Energia livre de um embrião em função de seu raio para um determinado superresfriamento. O balanço de energia envolvido na formação de um embrião é composto pela variação de energia livre;  $\Delta G_v$ , proporcional ao volume transformado; e pela variação de energia livre  $\Delta G_s$ , proporcional à área da interface sólido-líquido formado.  $\Delta G^*$  e  $r^*$  são respectivamente a energia livre total crítica e raio crítico, para a formação de um núcleo (W. Kurz e D. J. Fisher /15/).

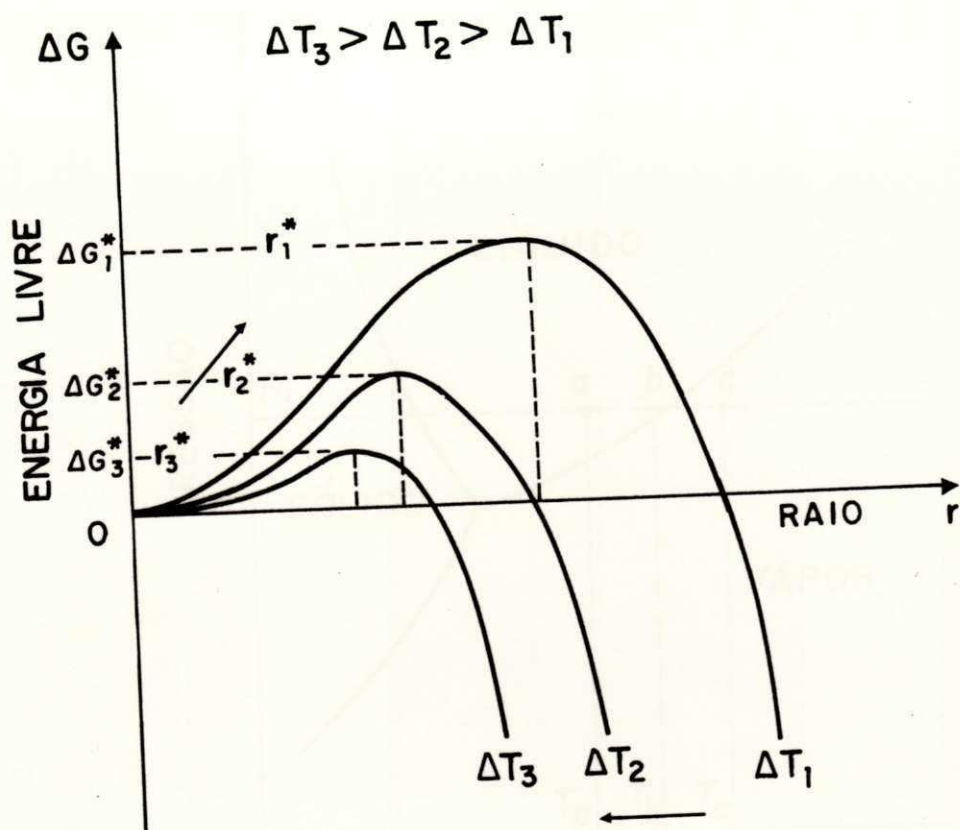


Figura 2.4 - Influência do superresfriamento sobre a variação da energia livre e sobre o raio crítico, durante a nucleação homogênea (M. P. Campus Filho /3/).



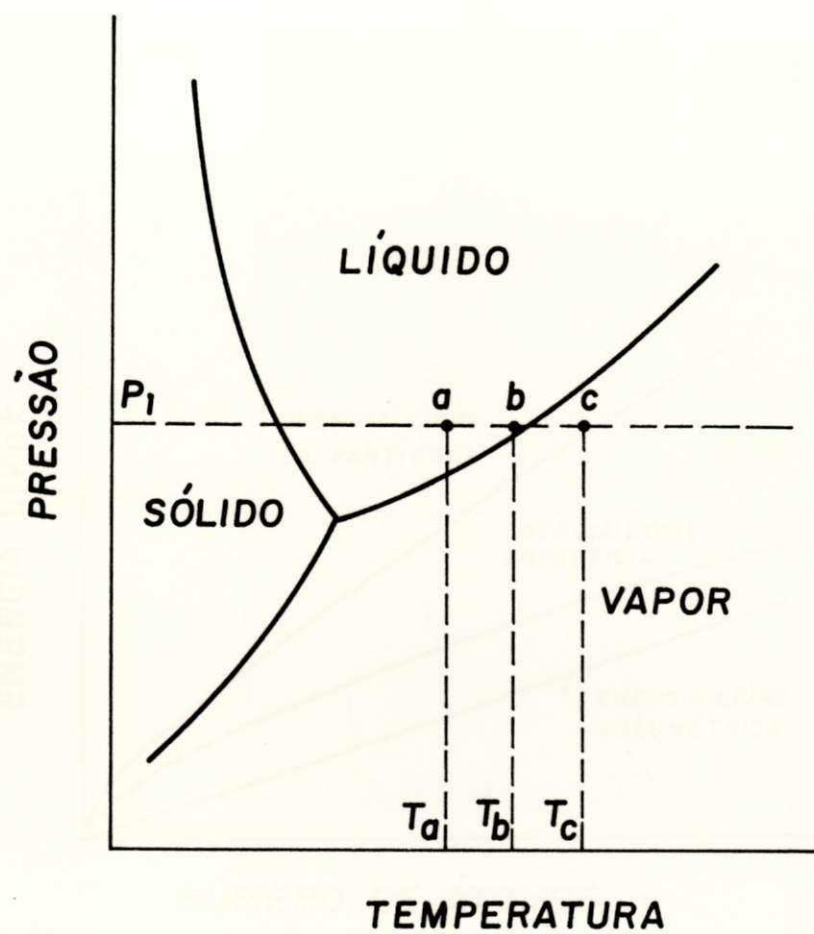


Figura 2.5 - Diagrama de fases (temperatura X pressão) de um componente. No ponto a o vapor está supersaturado e o líquido é a fase estável. No b as fases estão em equilíbrio e no ponto c o vapor é a fase estável (R. E. Reed-Hill /7/).

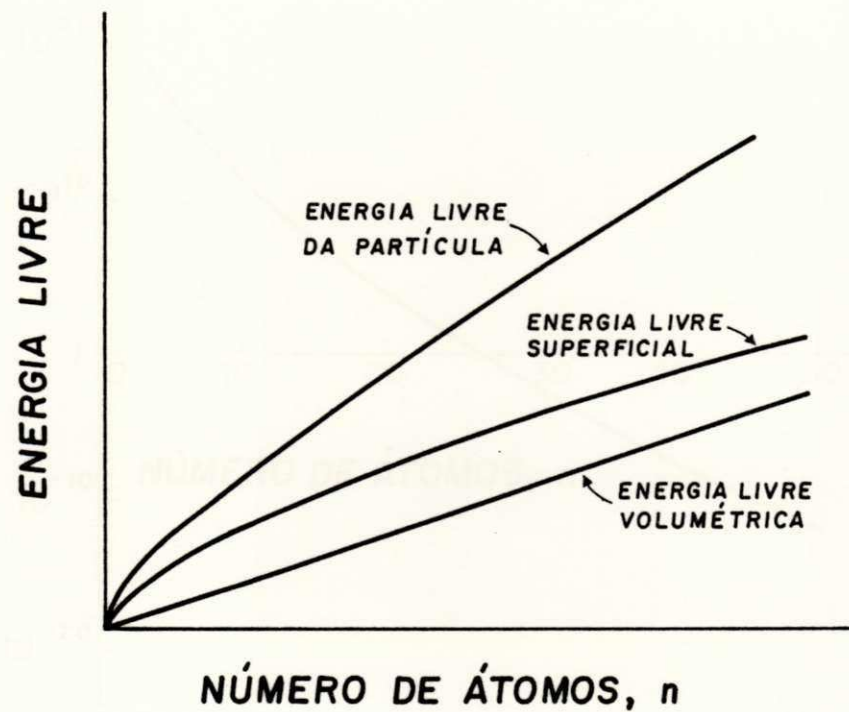


Figura 2.6 - Variação das energias livres total, de superfície e de volume, com  $n$ , para uma partícula na temperatura e pressão correspondentes ao ponto c da figura 2.5 (R. E. Reed-Hill /7/).

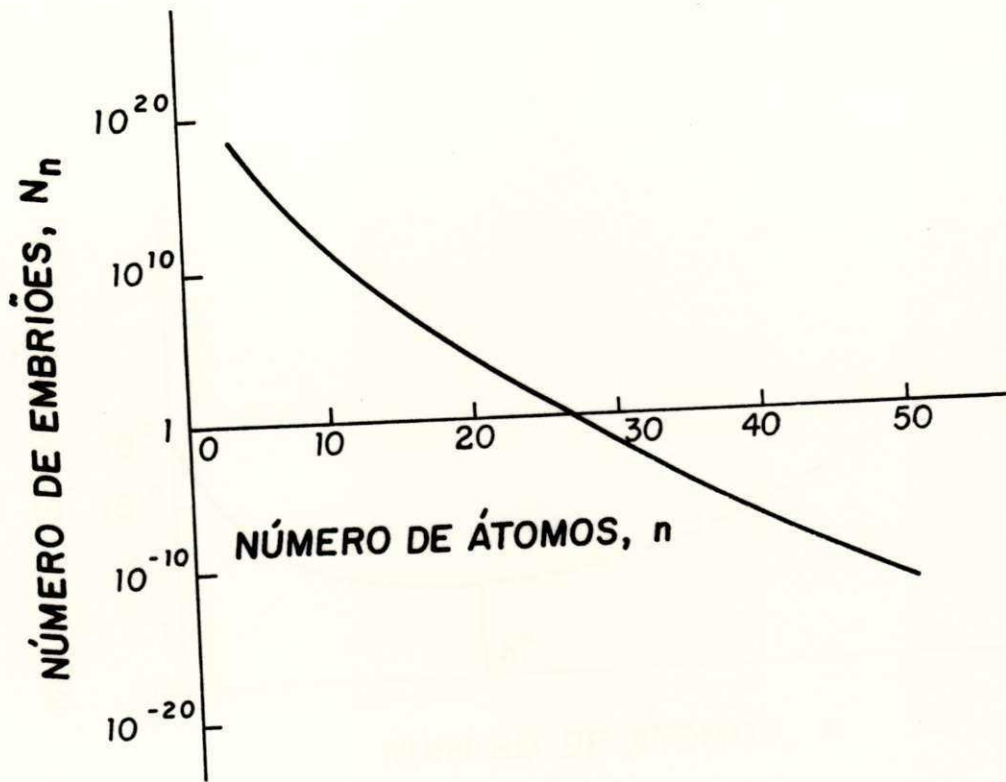


Figura 2.7 - O número de embriões diminui a medida que aumenta o número de átomos por embrião (R. E. Reed-Hill /7/).

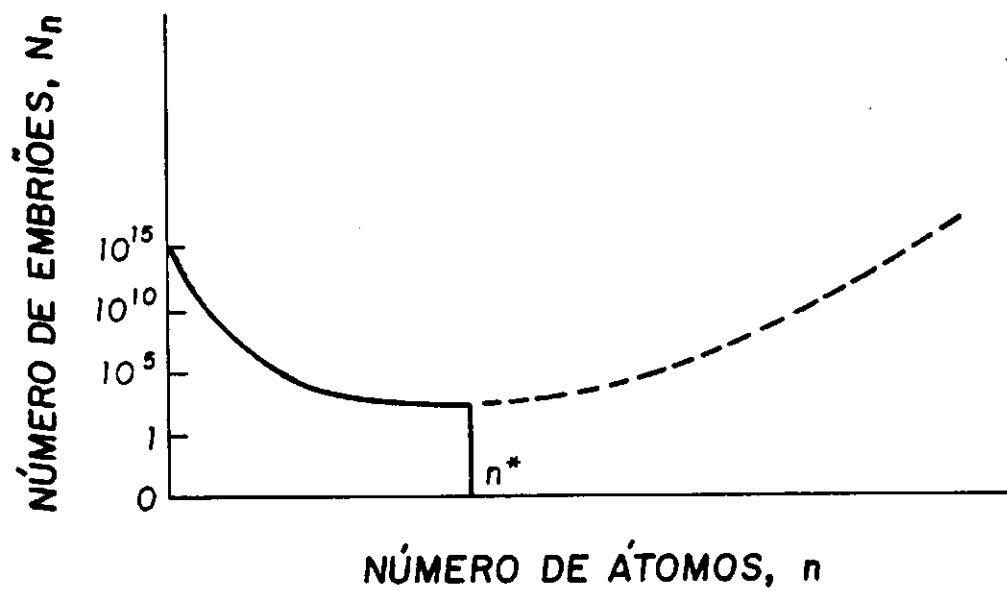


Figura 2.8 - Distribuição de embriões proposta por M. Volmer e A. Weber. Partículas cujo número de átomos é maior que  $n^*$  crescem e tornam-se núcleos (R. E. Reed-Hill /77/).

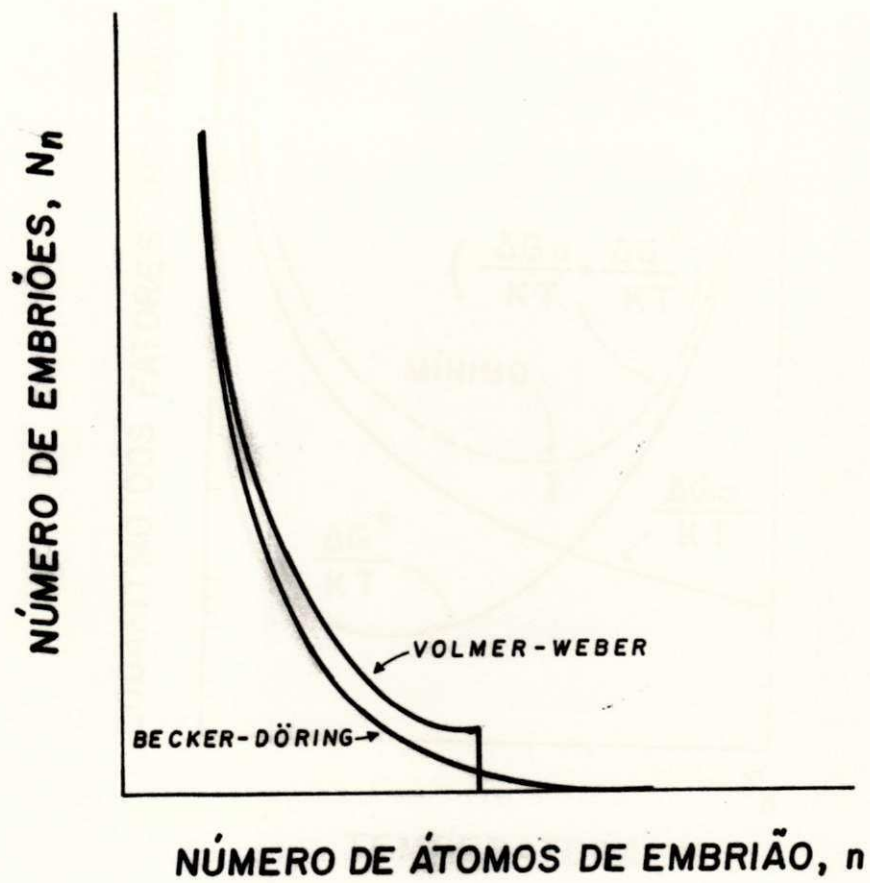


Figura 2.9 - Comparação qualitativa entre as funções distribuição de Becker-Döring e Volmer-Weber (R. E. Reed-Hill /7/).

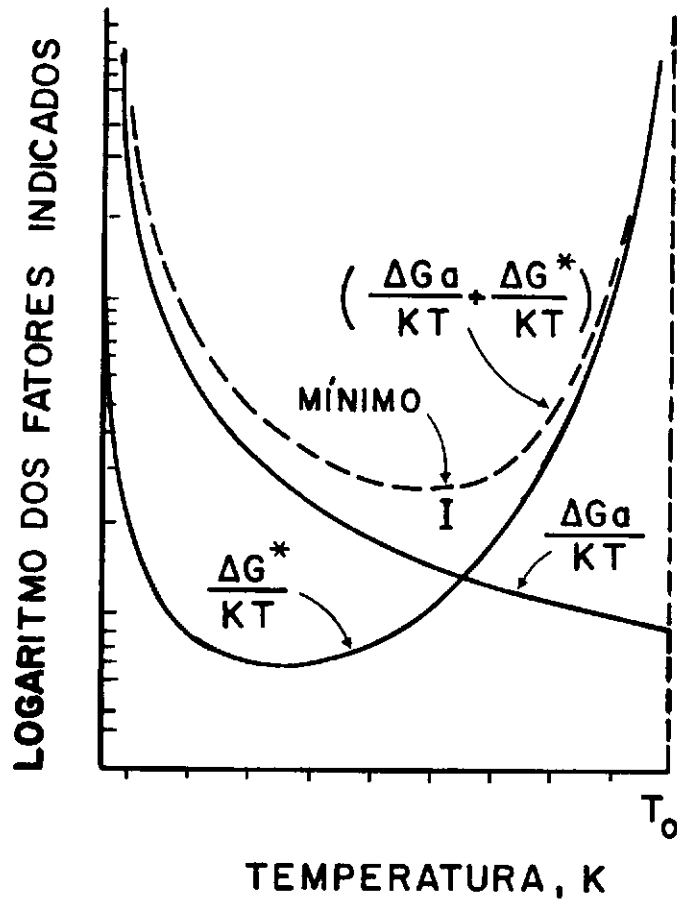


Figura 2.10 - Representação gráfica dos termos da exponencial no modelo matemático da taxa de nucleação. A taxa de nucleação,  $I$ , é influenciada tanto pela taxa de formação de embriões ( $\exp(-\Delta G^*/KT)$ ), como pela taxa de transporte atômico para o núcleo ( $\exp(-\Delta G_a/KT)$ ) (R. E. Reed-Hill /7/).

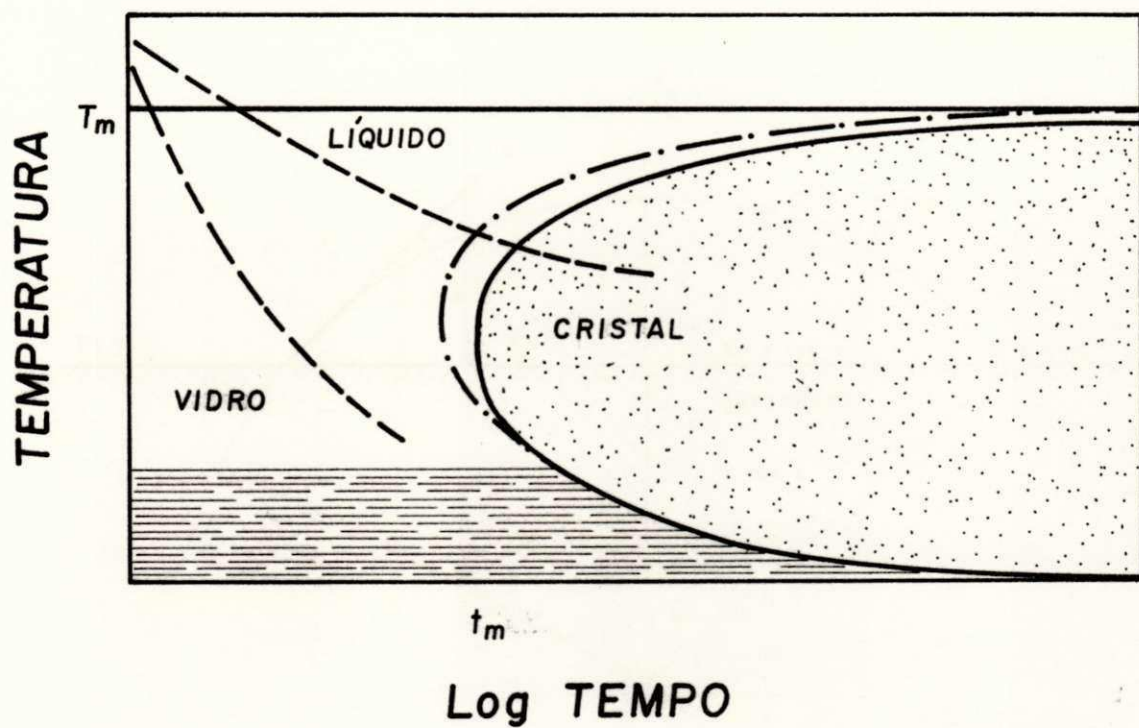


Figura 2.11 - Diagrama TTT (Transformação Tempo Temperatura), para solidificação de um dado volume. A linha tracejada representa a transformação para  $\Delta G^*$  menor (W. Kurz e D. J. Fisher /15/).

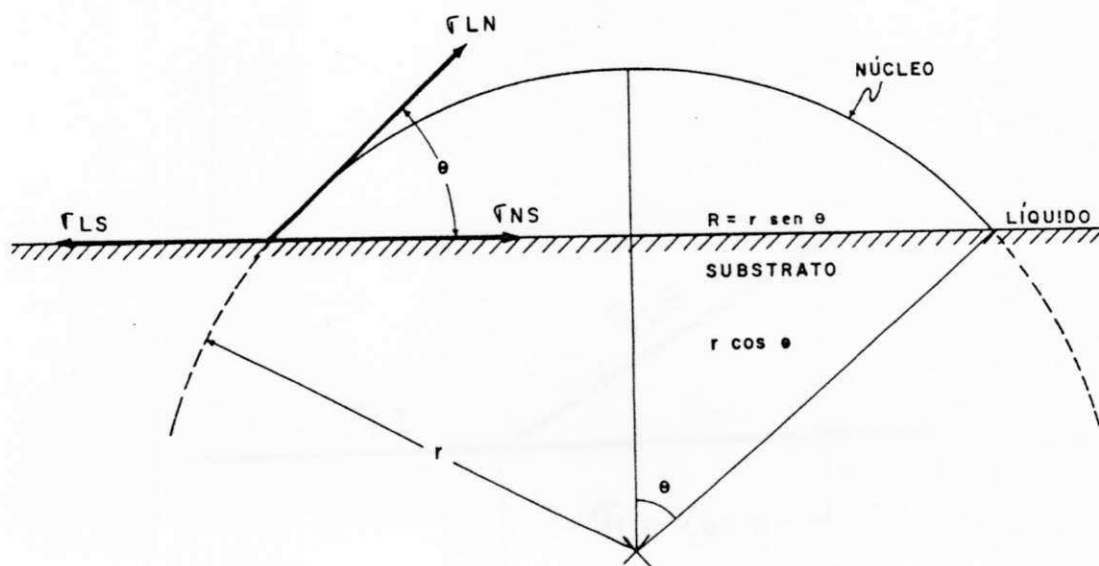


Figura 2.12 - Embrião hipotético na forma de calota esférica sobre um substrato (R. E. Reed-Hill /7/).



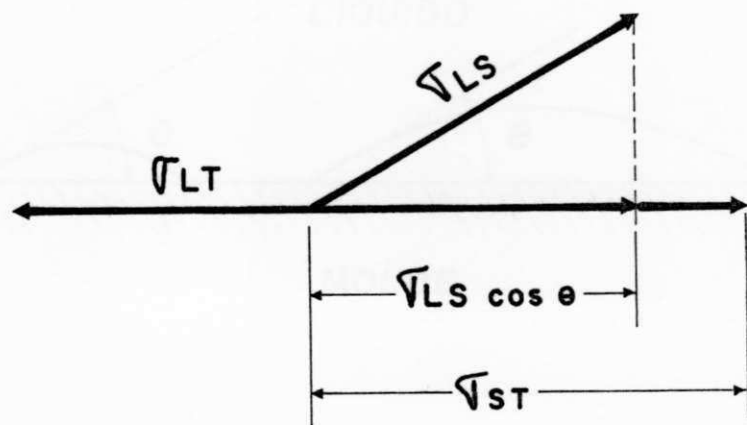


Figura 2.13 - Forças superficiais associadas a um embrião com formato de calota esférica (R. E. Reed-Hill /7/).

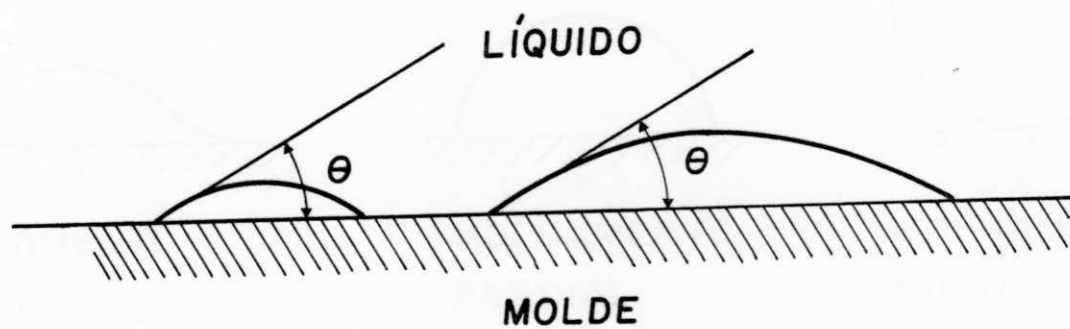


Figura 2.14 - O ângulo de molhamento  $\theta$  mantém o mesmo valor, durante toda fase de crescimento do embrião (R. E. Reed-Hill /7/).

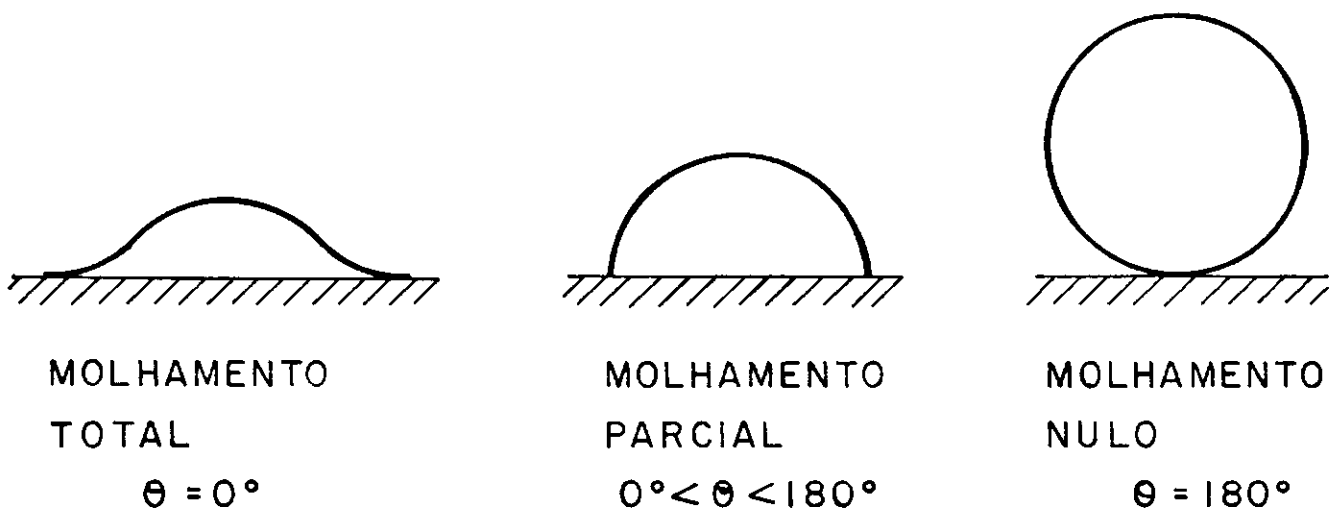


Figura 2.15 - O ângulo de molhamento varia de  $0$  a  $180^\circ$  graus. Ao atingir  $180^\circ$  graus, o molhamento é nulo e a nucleação é homogênea. Quando  $\theta = 0^\circ$  molhamento é total, ou seja a integração energética entre o líquido e o substrato é intensa, e a nucleação heterogênea ocorre rapidamente (M. P. Campus Filho /3/).

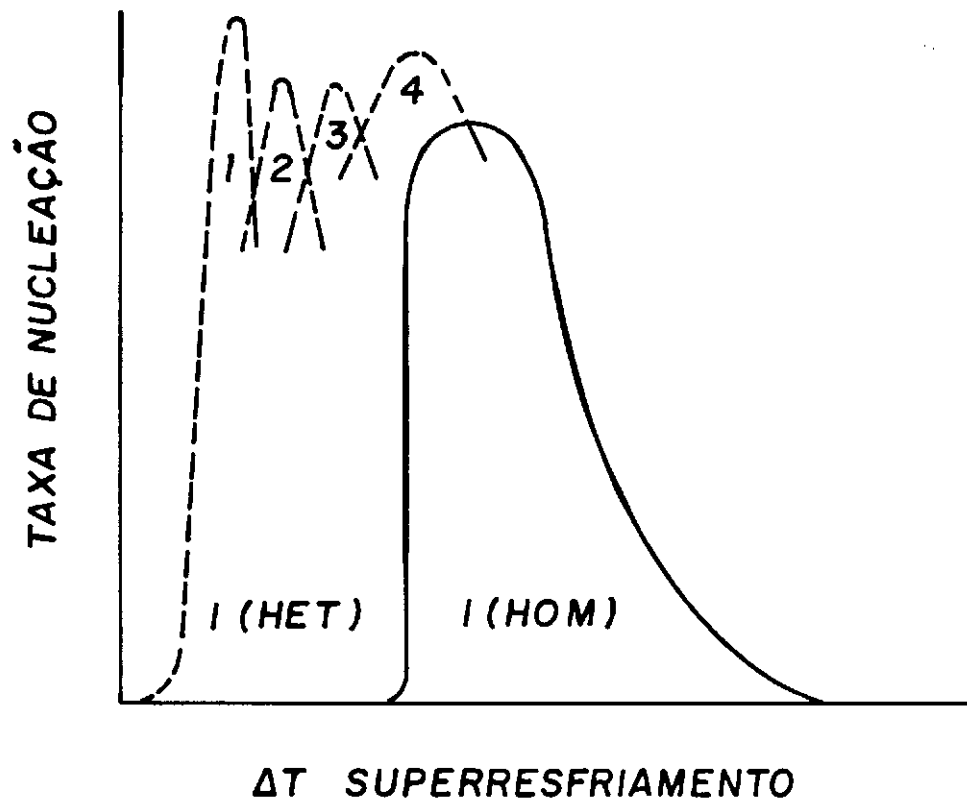


Figura 2.16 - Representação gráfica do Espectro de Nucleação heterogênea (---) em diversos níveis até atingir o limite onde ocorre a nucleação homogênea (\_\_\_\_). P. R. Sahm e P. N. Hansen /14/).

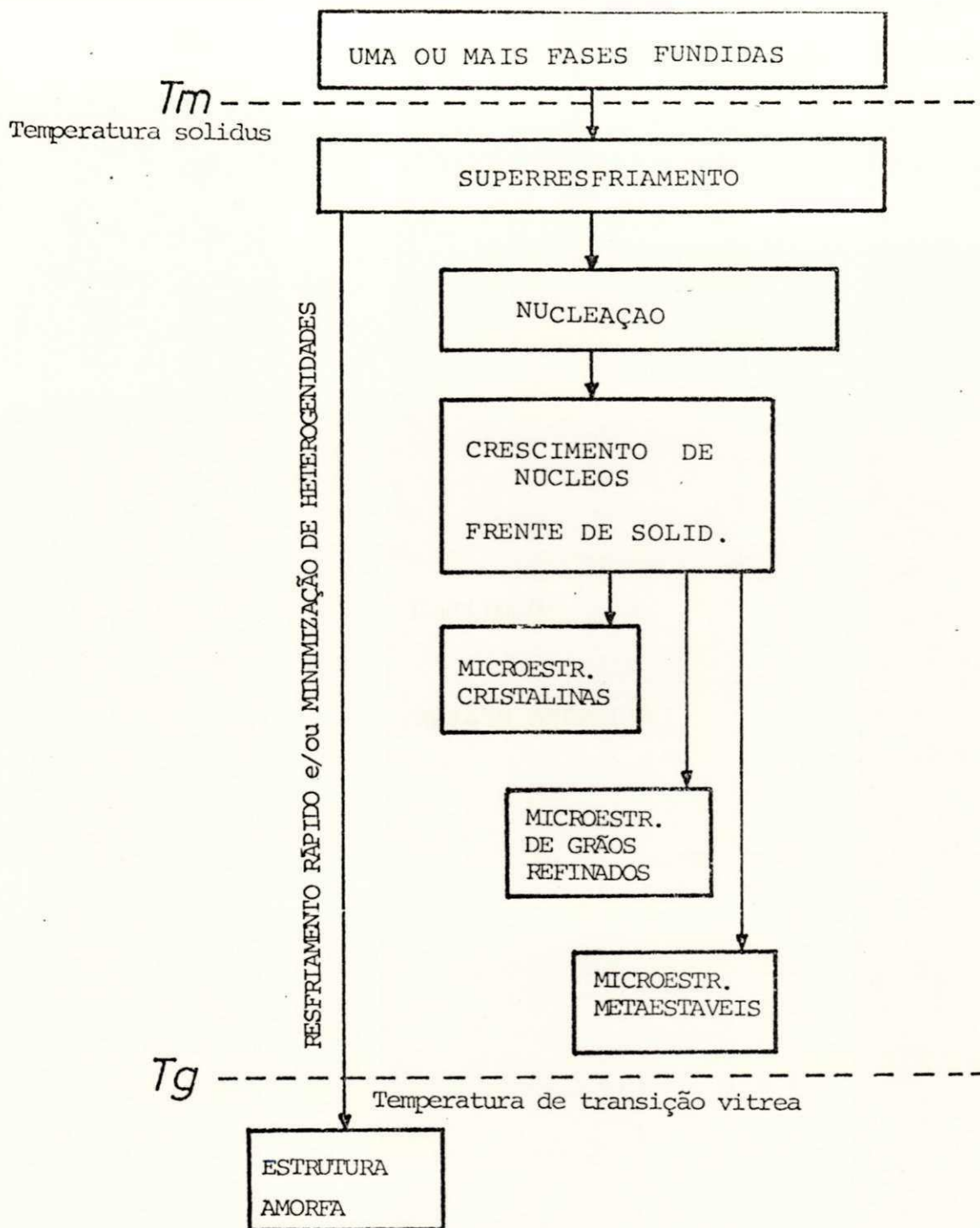


Figura 2.17 - Grandes superresfriamento abaixo da temperatura de fusão pode levar a ocorrência de solidificação rápida e à formação de microestruturas particulares, incluindo fases metaestáveis e amorfas (P. R. Sahn e P. N. Hansen /14/).

CAPITULO - 3

METAIS AMORFOS

### 3 - Metais Amorfos

#### 3.1 - Introdução

Em geral, quando uma liga ou metal líquido resfria, os átomos tomam posições dentro de um arranjo ordenado chamado cristal. Entretanto, quando o líquido for superresfriado até a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , obtém-se metal sólido com estrutura amorfa /12/, onde uma ordenação atômica de curto alcance é observada. Essa estrutura pode ser obtida através de várias técnicas envolvendo o rápido resfriamento a partir das fases gasosas ou líquidas /15, 16/. Eles também são chamados de metais vítreos ou metais não cristalinos

Observações feitas em metais amorfos comprovaram que estes materiais possuem semelhanças tanto com o vidro convencional quanto com o sólido cristalino. Isso lhes conferem um comportamento bastante peculiar nas propriedades físicas, mecânicas e eletromagnéticas. Em função disso os metais amorfos estão sendo utilizados na construção de componentes magnéticos sofisticados, componentes resistentes ao desgaste e a corrosão.

### 3.2 - Desenvolvimento Histórico

O primeiro a obter uma estrutura amorfa em metal foi J. Kramer em 1934 /17/ usando um método chamado deposição de vapor. Mais tarde A. Brenner e outros /18/ usando a técnica de eletrodeposição obtiveram ligas amorfas NiP. Essas ligas foram usadas por muitos anos por serem duras, resistentes ao desgaste e à corrosão.

Em 1960 P. Duwez e colaboradores /1/, verificaram que um metal poderia ser resfriado do estado líquido até a obtenção da fase amorfa sólida. O método para formação de estrutura amorfa desenvolvido por esses autores, consistia no resfriamento rápido e direto do metal líquido pelo esmagamento de uma gota metálica por duas coquilhas, o "Splat-Cooling". A primeira liga amorfizada de Au - Si, que apesar de ser pouco estável a temperatura ambiente, serviu como ponto de partida para o desenvolvimento e aprimoramento da nova técnica usada até hoje. As experiências de P. Duwez tinham inicialmente por finalidade estudar a solubilidade de alguns elementos e a obtenção de novas fases cristalinas metaestáveis. Como resultado, P. Duwez obteve formações amorfas cuja estrutura desordenada era metaestável. Observando melhor, ele descobriu posteriormente que o grau de metaestabilidade das ligas varia de acordo com o tipo de liga considerada.

Um desenvolvimento importante na história da preparação de ligas amorfas foi publicado por P. Pond e R. Maddin



/19/ em 1969, onde afirmou-se a possibilidade de produção dessas ligas em escala industrial.

Em 1960, A. I. Gubanov /20/ com base em análises teóricas, afirmou que os metais e ligas amorfas possuíam uma excepcional propriedade ferro-magnética. Suas afirmativas foram baseadas no fato de que as ligações de curto alcance da estrutura cristalina não mudavam durante a transição para o estado líquido. Desse modo, como as propriedades ferro-magnéticas dependem dessas pequenas cadeias que não se destroem durante a fusão, elas são resguardadas nas estruturas dos amorfos correspondentes. Essa teoria de conservação das propriedades ferro-magnéticas no sólido amorfo foi comprovada experimentalmente por S. Mader e A. S. Nowick /21/ em 1965, com um trabalho de vácuo-deposição na liga Co - Au, e depois por P. Duwez e C. L. Tseui /22/ em 1966 usando a técnica "Splat-Cooling" na liga Pd80 Si20, contendo algum elemento ferro-magnético.

B. C. Giessen e H. R. Willens /23/, em 1968 iniciaram o importante trabalho de catalogação alfabética de ligas amorfas, além da classificação das informações sobre os sistemas de ligas estudados até então.

H. Jones e C. Suryanarayana /24/, publicaram excelente resumo de anotações bibliográficas de todos os trabalhos abrangendo o período do fim de 1972, e em 1980 esse trabalho foi atualizado.

### 3.3 - Considerações Gerais sobre a Transição Líquido-Amorfo

A transição líquido-amorfo é acompanhada por bruscas mudanças nas propriedades físicas dos materiais como o calor específico, entalpia, coeficiente de expansão térmica, volume e capacidade calorífica. W. J. Kauzmann /12/ mostrou que o abrupto declínio na capacidade calorífica e coeficiente de expansão térmica está diretamente associado ao movimento livre dos átomos ou ao número de configurações distintas acessíveis a eles. O comportamento de algumas dessas propriedades durante a transição vítrea estão representadas nas figuras 3.1 e 3.2.

O tempo necessário para uma mudança na configuração atômica em qualquer transição, é refletida experimentalmente na viscosidade do material a qual mede sua resistência em mudar de forma. A viscosidade durante a transição líquido-amorfo aumenta continuamente até atingir a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , onde assume valores em torno de  $10^{13}$  poise /11/ e o sólido amorfo é formado como mostra a figura 3.3.

Em várias ligas metálicas estudadas, tanto  $T_g$  quanto  $T_m$  assumem valores distintos inclusive para a mesma liga em composição diferentes. Com o propósito de comparar a facilidade de formação vítrea dos mais diversos materiais, é significativo considerar a razão entre estas duas temperaturas, definindo com isso a temperatura de transição vítrea reduzida dada por:

Ligas metálicas com grandes valores de  $T_{rg}$  possuem maior facilidade em tornar-se um sólido amorfo, sob taxas de resfriamento mais baixas /10,25/.

Experiências mostram que para qualquer material sólido a fase cristalina é mais estável que o estado amorfo por possuir menor energia livre /12/. Metais amorfos estáveis são obtidos apenas em certos limites de composição em um sistema específico de ligas /26/. As ligas que podem ser mais facilmente obtidas no estado amorfo estão geralmente na composição eutética, onde o ponto de fusão é mínimo. Outro fator que aparenta ter uma forte influência na tendência de formação vítrea de uma liga metálica é o tamanho atômico /26/.

Apresentar a menor temperatura de fusão não é o motivo mais importante para um metal líquido ter uma fácil formação vítrea. O que mais influencia este fato são as grandes mudanças estruturais que devem ocorrer entre o líquido e os dois sólidos resultantes da transformação eutética, durante a cristalização. Essas complexas mudanças estruturais necessitam de um tempo maior para se processarem, quando comparadas com aquelas ocorridas em quaisquer outras composições, devido as grandes difusões e freqüentes movimentos atômicos que devem se processar em uma sequência específica. Assim, a transformação amorfa no ponto eutético ocorre à taxa de resfriamento menor e com a temperatura

de transição vítrea mais elevada do que em qualquer outra composição.

### 3.4 - Processos de Formação de Metais Amorfos Através de Extração Rápida de Calor

Os processos de extração rápida de calor podem ser usados, para obtenção de materiais com melhores propriedades, incluindo aquelas da estrutura amorfa. Uma grande quantidade desses processos tem sido desenvolvida e embora os detalhes técnicos variem muito de um processo para outro, os princípios fundamentais são virtualmente os mesmos para todos. Para que se possa obter taxas de resfriamento bastante altas durante a solidificação, duas importantes exigências têm de ser satisfeitas /27/. Primeiro a massa de metal fundida deve ser manipulada de tal forma a apresentar dimensões bastante finas para permitir a rápida remoção do calor. Outra exigência, é a existência de um extrator de calor eficiente capaz de retirar com grande velocidade o calor dessa massa de metal fundido /15,28/. Com isso, o líquido resfria tão rapidamente que a solidificação ocorre sob condições de alto nível de superresfriamento, levando a uma variedade desejável de efeitos microestruturais os quais incluem: refinamento de grão, diminuição ou anulação de segregações, extensão da solubilidade de elementos de liga, formação de fases cristalinas metaestáveis e de fase amorfa.

H. Jones /28/, classificou os processos de extração rápida de calor em três categorias: atomização, resfriamento por coquilhamento e fusão superficial. Como atomização classificam-se todos os processos que envolvem a fragmentação do metal fundido em gotas antes do resfriamento. Já no método de coquilhamento, estão agrupados os processos que preservam a continuidade do metal fundido, antes e durante o resfriamento. Finalmente, no método de superfície, os processos classificados como tal são aqueles onde ocorre rápida fusão e resfriamento de uma profundidade de superfície limitada do metal atingido por uma fonte de calor.

#### 3.4.a - Processo de Atomização

Nesses processos, um filamento contínuo de metal fundido é dividido em finas gotas através de um ou vários jatos de gás ou líquido. O mecanismo de obtenção da atomização e o meio de resfriamento variam de acordo com o processo. A figura 3.4 ilustra as variações do processo de atomização.

##### - Atomização a Gás

Durante esse processo, um ou mais jatos de ar ou outro gás (nitrogênio, hidrogênio, argônio) chocam-se com o metal fundido dividindo-o em pequenas partículas, os quais

solidificam ainda em movimento por convecção ou radiação. A taxa de resfriamento depende do tamanho da partícula e varia entre  $10^2$  e  $10^4$  K/s. O produto resultante desse processo são pós cujos diâmetros das partículas estão em torno de 100  $\mu$ m.

#### - Atomização Eletrodinâmica

Para produzir pós por esse processo é aplicado um campo elétrico de  $10^4$  V/m sobre a superfície do metal fundido, o qual contém um emissor capilar. Sob esse campo de alta potência, as tensões superficiais são vencidas e as gotas são emitidas. Essas gotas carregadas são aceleradas contra um coletor que ao se chocarem, produzem folíolos ou lâminas. Se solidificarem em movimento produzirão pós esféricos. Partículas variando em  $0,1 \mu$ m e  $100 \mu$ m, são produzidas a uma taxa de resfriamento que pode atingir até  $10^7$  K/s.

#### - Atomização por queda livre em tudo

Gotas geradas no topo de uma coluna são abandonadas em queda livre à diferentes distâncias, e em diferentes meios. Conhecimentos fundamentais sobre o modo e a cinética da solidificação de líquidos superresfriados, podem ser obtidos a partir do estudo de metais por esse processo.

### - Atomização por Centrifugação

A atomização por centrifugação utiliza uma técnica que faz a desintegração do metal líquido na borda de um disco ou copo giratório. As gotas são lançadas através de força centrífuga, esferoidizando e solidificando em movimento rápido numa atmosfera de hélio. A taxa de resfriamento atinge valores acima de  $10^5$  K/s para partículas com 25 a  $80\ \mu\text{m}$  de diâmetro.

### - Atomização em Cilindro Duplo

Esse processo produz pós pela atomização do metal líquido entre cilindros girando velozmente em sentido contrário. Através de ajustes adequados na transferência de calor dos rolos, pode-se obter lâminas alongadas de  $200\ \mu\text{m}$  de espessura a uma taxa de resfriamento de  $10^5 - 10^6$  K/s.

### - Atomização à Vácuo

Um cadinho com o metal líquido supersaturado com um gás sob pressão, é subitamente exposto ao vácuo. Sob essas condições, o gás expande saindo da solução e causando a atomização do líquido. Pós de ligas de níquel, cobre, ferro e alumínio, têm sido atomizados à vácuo com hidrogênio como gás de saturação. Os pós são esféricos, claros e altamente puros. A taxa de resfriamento atingida durante o processo é baixa, em torno de  $10^2$  K/s.

### - "Splat-Cooling" ou "Gun"

O processo "Gun" também conhecido por "Splat-Cooling", é utilizado na produção de pequenas quantidades de metais ou ligas rapidamente resfriadas, as quais são fundidas por indução num cadinho de grafite com um orifício de 1 mm de diâmetro na base.

Lançada através de uma onda de choque, a massa fundida passa pelo orifício rapidamente e dispersa-se sobre um substrato, geralmente de cobre, na forma de finas folhas. Essa onda de choque propaga-se a uma velocidade de 300 m/s atomizando o metal.

Embora o esquema do aparelho "Gun" opere geralmente com ar, existe versões aonde é utilizada uma atmosfera à vácuo. A taxa de resfriamento varia de  $10^6$  a  $10^{10}$  K/s, e pode ser aumentada com o decréscimo da espessura do folíolo e do melhoramento no contato térmico contra as gotas e o substrato.

### - Deposição por Pulverização

Nesse processo partículas do líquido atomizado são depositadas sobre um substrato sólido resfriado, onde as gotas solidificam formando um depósito mais ou menos denso com alguns milímetros de espessura. O depósito pode ser removido do substrato e submetido a um processo adicional de



compactação. A taxa de resfriamento inicial do depósito é muito mais alta por causa das condições de resfriamento, enquanto que os últimos depósitos resfriam relativamente devagar.

Existem três variações básicas desse processo. A deposição por pulverização em rolos, a deposição por pulverização por forjamento e a pulverização por centrifugação.

No processo de deposição em rolos, o filamento do líquido é espalhado diretamente sobre a superfície de um cilindro de resfriamento formando o depósito, o qual é retirado e laminado, produzindo fitas.

Na deposição por forjamento, o metal líquido é atomizado sobre um substrato liso movido sob condições apropriadas por um manipulador, o qual através de seus movimentos determina o formato das partículas.

Já a deposição por centrifugação, como o próprio nome diz, utiliza a centrifugação durante a atomização do metal líquido.

#### - Deposição por Pulverização por Plasma

Jatos quentes altamente ionizados são aplicados no líquido que é resfriado num substrato, formando camadas de metal sólido de 100  $\mu\text{m}$  de espessura. A velocidade das gotas do líquido chegam a 1000 m/s e a taxa de resfriamento atinge  $10^7$  K/s.

Dois grandes problemas tem sido encontrados nesse processo. Primeiro, a resistência da ligação entre o substrato e o metal depositado, nem sempre é aceitável em situações envolvendo diferentes materiais. O problema é particularmente sério quando a parte recoberta é submetida a um ciclo térmico, o qual aumenta a tensão na interface metal-substrato.

Outro problema, é que as propriedades mecânicas do material depositado muitas vezes ficam longe do ideal, devido a presença de tensões internas e microporosidades.

#### **3.4.b - Processos por Coquilhamento**

Esses processos de solidificação rápida envolvem a injeção do líquido dentro da cavidade de um molde, ou a transformação do líquido em uma seção fina de metal através do forjamento entre duas superfícies de resfriamento, ou ainda a extrusão do líquido sobre a superfície de uma coquilha, ou extração do metal líquido através do contato com um disco rotativo /28/. A figura 3.5 ilustra os vários processos por coquilhamento.

##### **- Coquilhamento em Matriz**

Esse processo resulta da introdução forçada do metal líquido dentro da cavidade de uma matriz de cobre, com

pequena seção transversal, por gravidade ou à vácuo. A taxa de resfriamento obtida por esse processo atinge  $10^5$  K/s, produzindo arames com 0,2 mm a 7 mm de espessura.

#### - "Piston - and - Avil"

A liga fundida em um cadinho de grafite é pulverizada e as gotas são comprimidas entre duas superfícies de resfriamento. Como no processo "Gun", a folha produzida nessa técnica tem uma seção transversal uniforme, livre de porosidade e com poucos  $\text{cm}^2$  de área. A taxa de resfriamento imposta por esse processo é em torno de  $10^5$  K/s, e a espessura da folha é geralmente larga acima de 300  $\mu\text{m}$ .

#### - Cilindro Duplo

Esse processo envolve a passagem de um filamento do metal líquido entre dois cilindros girando em direções opostas. O filamento de metal é direcionado verticalmente para baixo, comprimindo-se entre os cilindros. Fitas com 10 a 200  $\mu\text{m}$  de espessura são resfriadas a uma taxa de aproximadamente  $10^5$  K/s. Controlando cuidadosamente os parâmetros desse processo é possível produzir fitas contínuas ou fibras curtas. Os cilindros geralmente são feitos de aços endurecidos, aço-cromado, cobre ou bronze, e podem girar a uma velocidade

entre 100 e 6.000 rpm. Seu resfriamento é feito através do nitrogênio líquido por uma operação contínua.

Fases amorfas são facilmente produzidas com essa técnica, e apesar de não haver limites para quantidade de líquido resfriado durante a laminação, normalmente apenas pequenas quantidades são produzidas.

#### - "Melt - Spinning"

O processo "Melt - Spinning" pode ser basicamente dividido em duas categorias dependendo do modo como o metal líquido resfria. Quando a solidificação é feita através de sólido, o processo é chamado de "Melt - Spinning" em coquilha e produz fitas contínuas. Se a solidificação se der por movimentos rápidos em um meio de resfriamento líquido ou gasoso, é chamado de Melt - Spinning em Movimento Livre, e tem como produto final arames.

Melt - Spinning em Movimento Livre, consiste na criação e subsequente solidificação de um jato estável de metal líquido. O jato é criado pela injeção do metal fundido através de um orifício, dando origem a um filamento, que é então solidificado ao passar por um meio de resfriamento líquido ou gasoso, produzindo arames.

A questão principal que governa uma performance bem sucedida desse processo, são as condições experimentais que

prevenir a quebra das gotas do jato de metal fundido antes da solidificação. Isso é, deve-se estabelecer a pressão, diâmetro e material do orifício, adequados a cada liga que se deseja solidificar. Geralmente, os orifícios usados para criar jatos de metal líquido são circulares com diâmetros variando entre 50 e 250  $\mu\text{m}$ , e são feitos de um material refratário adequado a natureza exata do tipo de metal a ser processado. A pressão necessária para ejetar o metal fundido do orifício aumenta com o decréscimo da área do orifício. Também para um dado diâmetro do orifício, considerações teóricas e experimentais ditam uma velocidade mínima do jato que é necessária para obtenção de um jato contínuo. Normalmente um jato é lançado do orifício a uma velocidade de 2 a 10 m/s.

A taxa de resfriamento associada a um diâmetro do jato de metal de 50 a 1250  $\mu\text{m}$  é em torno de  $10^5$  a 10 K/s, respectivamente. Arames amorfos de  $\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{39}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_3$  foram obtidos a uma taxa de  $10^4$  K/s /28/.

No "Melt - Spinning" em Coquilha, o jato de metal líquido é lançado sob pressão num volante ou cilindro girando a uma alta velocidade. Ao chocar-se com o substrato, o jato de metal líquido, cria uma bolsa. Essa bolsa, gerada pela projeção contínua de metal líquido, serve de reservatório de onde emerge um filête de metal que após ser solidificado, é extraído do volante pela força centrífuga na forma de fita contínua. A

espessura da fita varia diretamente com a pressão de lançamento do metal, e inversamente com a velocidade do substrato.

Vários materiais podem ser usado para confecção do volante: aço inox, cobre-berílio, etc. O volante de cobre apresenta maior velocidade de resfriamento devido a sua melhor condutividade térmica /29/.

Os parâmetros dimensionais da fita amorfa são controlados durante o processo de amorfização, através da pressão e angulo de lançamento do metal-líquido, da velocidade do volante e do diâmetro do furo do cadinho.

O processo de "Melt - Spinning" apresenta alta velocidade de resfriamento variando entre  $10^5$  a  $10^8$  K/s. Fitas amorfas de 10 a 40  $\mu\text{m}$  de espessura são produzidas em ligas de Fe-Ni-B a uma taxa de  $10^6$  K/s, e com o substrato girando a uma velocidade de 20 a 40 m/s /30/.

#### - Arrastamento do Metal

Neste processo, uma lâmina de metal líquido flui sobre um volante que funciona como substrato de resfriamento, girando a uma velocidade de 0,25 a 4 m/s. Próximo ao volante, fica um cadinho com abertura inferior onde o metal líquido é armazenado. Quando o volante gira, a força de arraste suficiente para vencer a tensão superficial do metal, provoca a

formação contínua de uma fita metálica.

A taxa de resfriamento durante o processo é em torno de  $10^2$  a  $10^4$  K/s, e a grande vantagem desse processo é o maior tempo de contato entre o metal e o substrato.

#### - Extração

Durante o processo de extração, um volante de resfriamento girando numa rotação de 2.000 rpm entra em contato com a superfície do metal líquido contido no cadinho, formando filamentos ou fibras curtas de acordo com a superfície do volante utilizado.

Esse processo impõe ao metal uma taxa de resfriamento de  $10^6$  K/s e sua grande vantagem é não necessitar da fabricação, lubrificação ou sistema guia de roldana para retirada do metal líquido /29,30/.

#### - Fio de Taylor

Esse processo pode ser usado para produzir finos arames de seção uniforme. Nele uma barra de metal contida num tubo de vidro é fundida. O vidro é amolecido pelo contacto com o metal líquido, e pode então ser puxado enquanto atua continuamente como um molde, durante a solidificação do metal,

O produto composto, formado pelo arame e pelo revestimento de vidro, é coletado sobre um cilindro rotativo girando a uma velocidade de 5 m/s. O resfriamento desse processo é predominantemente feito por conversão à taxas que variam de  $10^4$  a  $10^6$  K/s para arames de 50 a 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro respectivamente /28/.

O maior problema dessa técnica é a possível contaminação do metal pelo revestimento de vidro. Isso pode ser evitado pela escolha de um vidro compatível com o metal em termos de química, viscosidade e ponto de fusão.

#### - Por Transbordamento

Nesse processo, o metal líquido é escoado sobre a borda de um cadinho num volante refrigerante. O líquido não é forçado sobre a superfície do volante, como nos processos de Escoamento Planar e Arrastamento do Metal.

O produto final desse processo são finas fibras de espessura entre 20 e 25  $\mu\text{m}$ , resfriadas sob taxas que podem atingir valores maiores que  $10^6$  K/s.



### 3.4.c - Processo de Fusão Superficial

Todas as técnicas de solidificação rápida descritas anteriormente envolvem a completa fusão do metal antes da solidificação. Uma outra alternativa é a fusão localizada da superfície da massa de metal e subsequente rápida solidificação, atingindo profundidade entre 10 e 1.000  $\mu\text{m}$ .

Do processo de Fusão Superficial foram obtidas fases metaestáveis, incluindo estruturas amorfas em ligas de fácil formação de estrutura amorfa /28/, como por exemplo a liga  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  /31/.

Há entretanto dois possíveis efeitos os quais podem impedir a formação amorfa. Primeiro, o material cristalino subjacente em contacto com o metal líquido serve de sítios para nucleação e crescimento de fases cristalinas. O outro efeito, é quando a área de superfície é amorfizada e há a possibilidade de recristalização devido a liberação de calor /28/.

A grande diferença entre o metal rapidamente solidificado no processo de Fusão Superficial com relação aos outros processos, é que ligas do sistema metal-metaloide são produzidas em estrutura amorfa, mesmo sob baixas concentrações de metaloide.

A figura 3.6 apresenta esquematicamente o processo de Fusão Superficial.

A Tabela 3.1 apresenta um sumário de vários processos de solidificação rápida e seus parâmetros de produtos.

### 3.5 - Composição Química dos Metais Amorfos

Há um pequeno número de categorias de sistemas de ligas distintas dentro dos quais a formação amorfa ocorre facilmente. Cada sistema de liga forma estrutura amorfa dentro de um certo limite de composição /11,32/.

Para ligas amorfas produzidas pela solidificação a partir da fase líquida, o tamanho desse limite de composição varia em função do comportamento da liga com relação a temperatura de fusão. Ligas com composições, em que as temperaturas de fusão são relativamente baixas, têm maior facilidade para formarem estruturas amorfas. Esses limites de composição estão geralmente associados à presença de um eutético no diagrama de equilíbrio da liga correspondente, de modo a se concluir que a facilidade de formação da estrutura amorfa relaciona-se diretamente com a baixa temperatura de fusão desse ponto eutético. No caso de ligas onde existe um largo limite de composição amorfa, esta facilidade é função da baixa temperatura de fusão em toda uma grande faixa de composição /32/.

Os elementos que têm sido incorporados dentro das ligas amorfas provêm de várias regiões da tabela periódica /12/. Entre eles, estão, os metais de transição dos primeiros e

últimos grupos, metais nobres, metais simples, metais terras-raras e metalóides /12,32/.

De acordo com H. J. Guntherodt /33/, as seguintes famílias de metais amorfas são conhecidas: Metal de Transição - Metalóide (Fe B, Pd Si), Metal Polivalente - Metal Polivalente (Mg Zn, Ca Mg), Metais de Transição do Último Grupo - Metais de Transição dos Primeiros Grupos (Ni, Nb, Ta Ir), Metais Terras Raras - Metais Polivalentes (La Al), Metais Terras Raras - Metais Nobres (La Au), Metais Terras Raras - Metais de Transição do Último Grupo (Gd Co, Gd Ni) e por fim Actanóides - Metal de Transição (U Fe).

Muitas ligas capazes de serem solidificadas a partir da fase líquida num estado amorfo, encontra-se em um dos três grupos. O primeiro grupo combina um metal nobre ou metal de transição com um ou mais metalóides. A faixa, de composição de formação da estrutura amorfa, com geralmente 20% de metalóide, inclui algumas ligas eutéticas com temperatura de fusão excepcionalmente baixa /11,12/. Essas ligas formam o grupo mais importante tecnologicamente, especialmente no caso de amorfos baseados em ferro, cobalto e níquel para aplicações ferromagnéticas /11/.

O segundo grupo de metais amorfos, consiste de ligas que combinam metais de transição dos primeiros grupos com metais de transição do último grupo. E o terceiro grupo é formado

exclusivamente de metais polivalentes, como a liga Ca Al.

A lista de metais que podem ser condensados do vapor em fases amorfas, inclui muitas dessas ligas descritas anteriormente, e outras que só podem ser amorfizadas dessa maneira. Os grupos de ligas que só amorfizam do vapor são as combinações dos Metais Terras Raras com Metais de Transição /12/.

### 3.6 - Propriedades

Os metais amorfos, ao contrário dos vidros comuns, são dúcteis e resistentes e sua reação a tensões transversais é diferente dos metais cristalinos e do vidro comum. A fragilidade dos vidros é consequência da estrutura química, pois a reação às tensões aplicadas só pode ser feita através da quebra das ligações. Por outro lado, num metal amorfo, os tipos de ligações permitem pequenos deslocamentos dos átomos durante a reação a tensão aplicada, de modo que o material deforma plasticamente.

Os metais amorfos também apresentam grande resistência a corrosão, isso acontece por terem extraordinária homogeneidade na sua estrutura. Já os metais comuns, as heterogeneidades químicas e os contornos dos grãos, são excelentes sítios para ataques químicos, o que resulta numa menor resistência a corrosão. Muitos pesquisadores têm observado na literatura estudos que demonstram a alta resistência a corrosão de materiais amorfos, formados por ligas de transição metal metalóide contendo

cromo /12, 33/.

Alta resistência a tração, fadiga e corrosão, além da dureza e boa ductilidade, representam uma combinação de propriedades muito atrativas para utilização de um metal amorfo.

A resistência para o fluxo de uma corrente elétrica em um metal, é função das irregularidades no arranjo periódico dos átomos. A resistividade, que é resistência por unidade de área, é uma propriedade que nos metais cristalinos depende de dois fatores: A desordem das vibrações térmicas que diminuem com a queda da temperatura, e os defeitos estruturais os quais não são sensíveis as mudanças de temperatura. Como resultado a resistividade de um metal cristalino tende a cair a medida que aumenta o resfriamento /16/.

Devido a sua grande desordem estrutural, que é maior do que a no material cristalino, o metal amorfo tende a ter excelente resistividade. Portanto, na temperatura ambiente onde o efeito das desordens provocadas pelas vibrações térmicas pode chegar a ser nulo, e já que resistividade é dependente apenas da desorganização atômica da estrutura, o metal amorfo possui um grau de resistividade superior ao metal cristalino.

Uma das mais importantes aplicações de metais amorfos são aquelas baseadas nas excepcionais propriedades magnéticas desse material. Nos materiais cristalinos, existe normalmente um eixo preferível de magnetização, e para se desviar a magnetização

desse eixo para qualquer outra direção, muita energia deve ser gasta /35/. Muitos metais amorfos, ao contrário, parecem ser completamente isotrópicos com respeito ao campo magnético. Não há um eixo natural de magnetização, e então ela pode ser alternada com um menor custo de energia. Num núcleo de transformador de força a magnetização deve reverter a direção duas vezes cada ciclo da corrente alternada, e a perda de energia associada com essa reversão pode ser substancial. Assim, tem sido mostrado que materiais magnéticos amorfos devem ter, no mínimo, eficiência igual ou maior do que a do metal cristalino mais adequado para esse propósito /12/.

Os metais amorfos magnéticos são geralmente ligas de ferro com quantidades variadas de boro, carbono ou silício.

Como conclusão da investigação realizada sobre as propriedades dos metais amorfos, pode-se afirmar com certeza, que a peculiaridade de suas características está intrinsicamente ligada à topologia da estrutura. Embora a exata natureza do arranjo atômico não esteja suficientemente compreendida, suas propriedades podem ser amplamente exploradas. A tabela 3.2 faz uma comparação entre as propriedades dos metais amorfos com os outros metais e vidros convencionais.

Além do extraordinário melhoramento de algumas propriedades, segundo J. J. Gilmar /34/, uma grande vantagem dos metais amorfos sobre os cristalinos convencionais, é que eles podem ser produzidos economicamente em formas úteis. Isso ocorre

porque os metais amorfos são formados diretamente do metal líquido sem passar por muitas etapas, existentes nos processos de produção da metalurgia convencional. Além do mais, podem ser feitos de materiais baratos, como por exemplo: o ferro.

E finalmente, outra grande vantagem, relaciona-se à rapidez com que se obtém determinados produtos, não só pela eliminação de etapas na produção dos mesmos, como também pela velocidade da solidificação.

Uma desvantagem entretanto, são as limitações das dimensões dos produtos obtidos devido as altas taxas de extração de calor necessárias à produção da estrutura amorfa. Além disso, os metais amorfos têm limitada estabilidade térmica, o que faz com que recristalizem quando submetidos a acréscimos de poucos graus de temperatura.

Os sólidos amorfos representam um novo estágio no avanço e desenvolvimento da Ciência dos Materiais. Entretanto, apesar de muito estudado, este novo material ainda deixa lacunas para o pleno entendimento de suas propriedades, características e aplicações, tornando-o assim um grande campo para novas pesquisas.

### 3.7 - Aplicações dos Metais Amorfos

As aplicações de metais amorfos atingem os mais diversos campos. As propriedades mecânicas, alta resistência, dureza, resistência à fadiga, resistência ao desgaste e ductilidade, fazem dos metais amorfos vantajosas alternativas no emprego de componentes de alta pressão e resistência; fibras reforçadas em plástico, borracha e cimento; construção de molas, correias de transmissão mecânica, e etc.

Por resistirem a corrosão, algumas ligas amorfas são empregadas na medicina, química, biofísica e na marinha, em produtos como: equipamentos náuticos, cabos, filtros químicos, eletródos, equipamentos cirúrgicos, lâminas de barbear e outros.

Facilidade de magnetização combinada a dureza, faz com que os metais amorfos sejam muito úteis para o transporte de fluxo numa variedade de projetos magnéticos. Podemos incluir nessa categoria os motores, geradores, transformadores, amplificadores, tomadas, memórias, cabeçote de gravadores, e etc. Algumas dessas aplicações têm ainda a vantagem de contar com a alta dureza mecânica e a fácil propagação de ondas acústicas, inerentes a certas ligas amorfas.

A alta resistividade é a propriedade elétrica responsável pela utilização dos metais amorfos na construção de resistores, fios elétricos para baixas temperaturas, resistências



para termômetros, e etc.

Além das descritas acima, existem muitas outras aplicações para metais amorfos. No entanto, é interessante lembrar, que por ser um material relativamente novo, muitas experiências ainda estão sendo feitas, principalmente, no campo de suas aplicações e verificação prática de algumas propriedades.



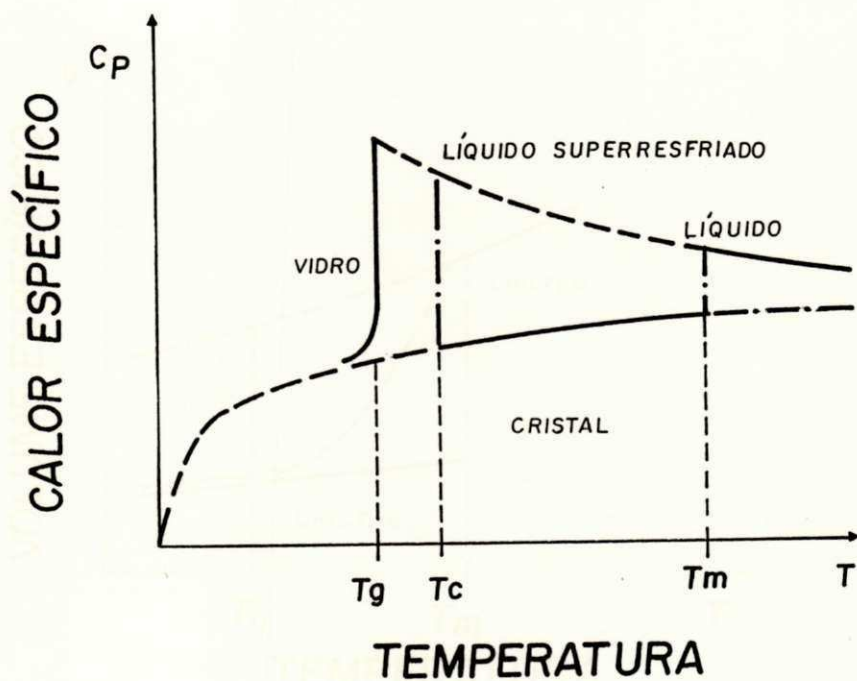


Figura 3.1 - Comportamento do calor específico com a variação da temperatura, durante a transição cristalina e vítrea. Em  $T_g$  o calor específico diminui abruptamente devido ao movimento livre dos átomos e ao número de configurações distintas acessíveis a eles (H. A. Davies /11/).

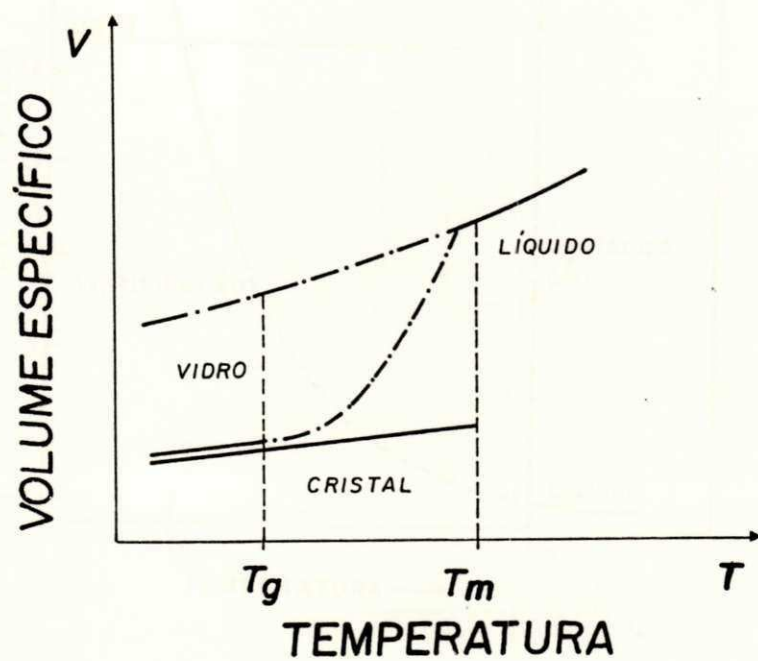


Figura 3.2 - Variação do volume específico durante a transição líquido-amorfo. O volume específico diminui continuamente até atingir a temperatura de transição vítrea (H. A. Davies /11/).

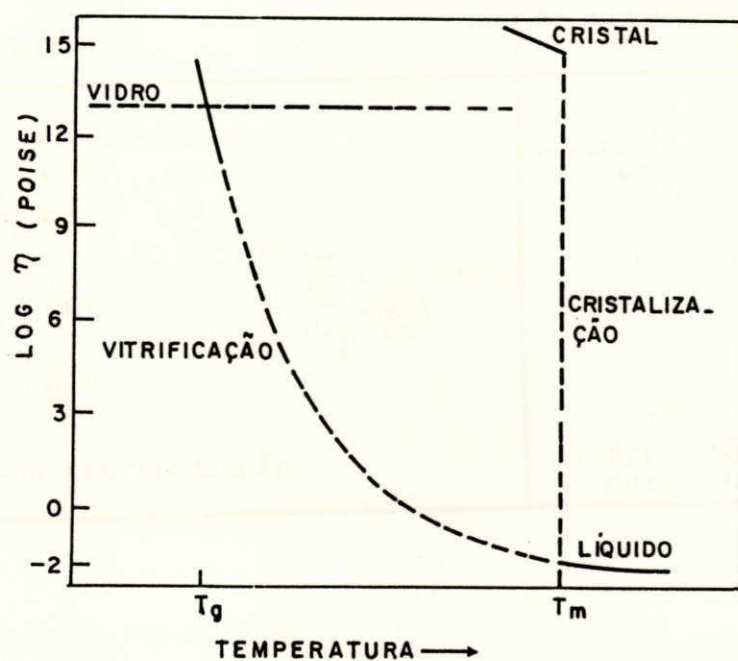


Figura 3.3 - O comportamento da viscosidade ( $\eta$ ) com a variação da temperatura ( $T$ ) correspondente à cristalização e vitrificação de um metal fundido. No superresfriamento a viscosidade aumenta continuamente, até atingir  $T_g$  onde é formada a estrutura amorfa (H. A. Davies /11/).

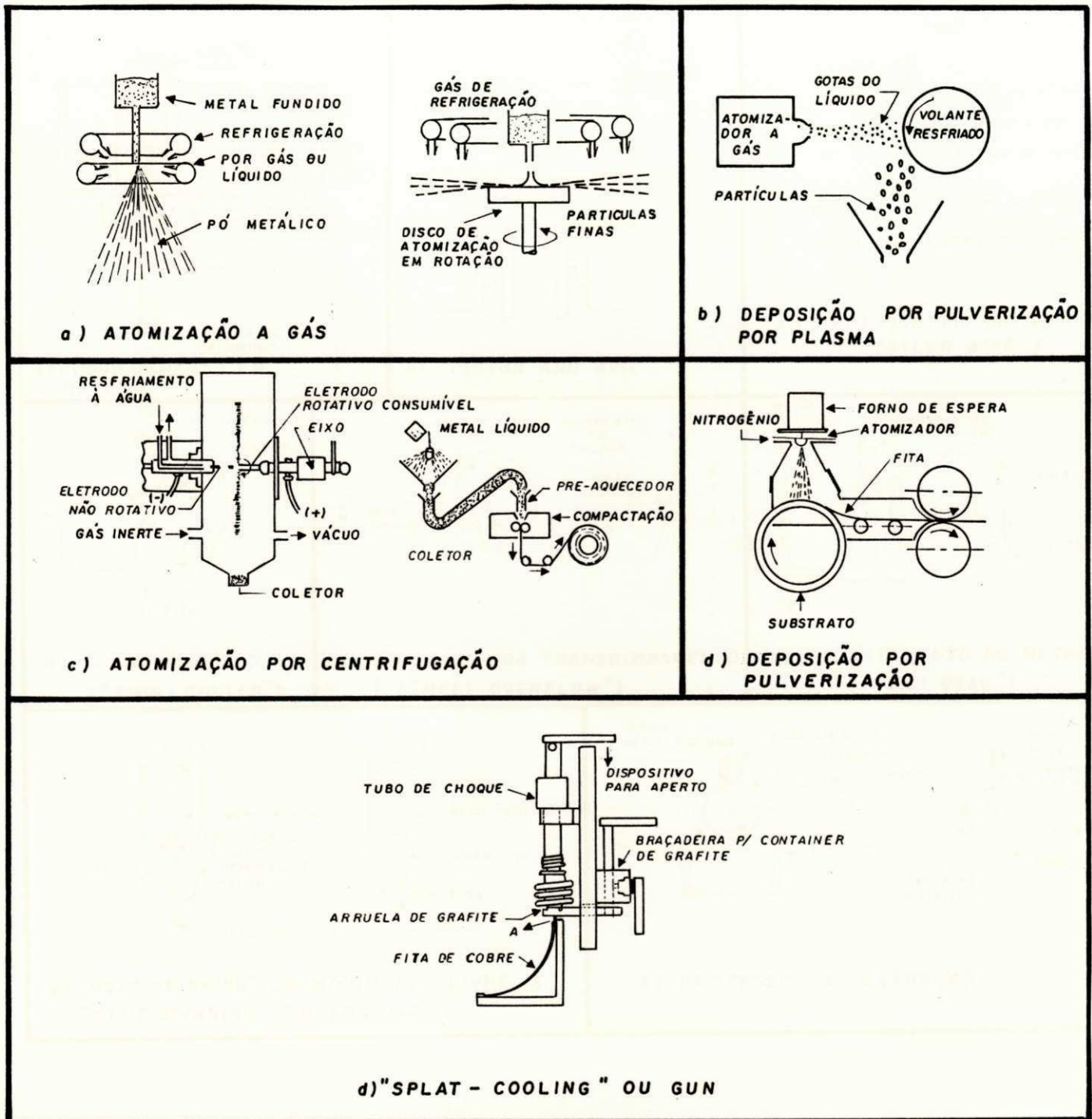


Figura 3.4 - Processos de Atomização para Solidificação Rápida. Esses processos dividem o filamento do metal fundido em gotículas antes da solidificação.

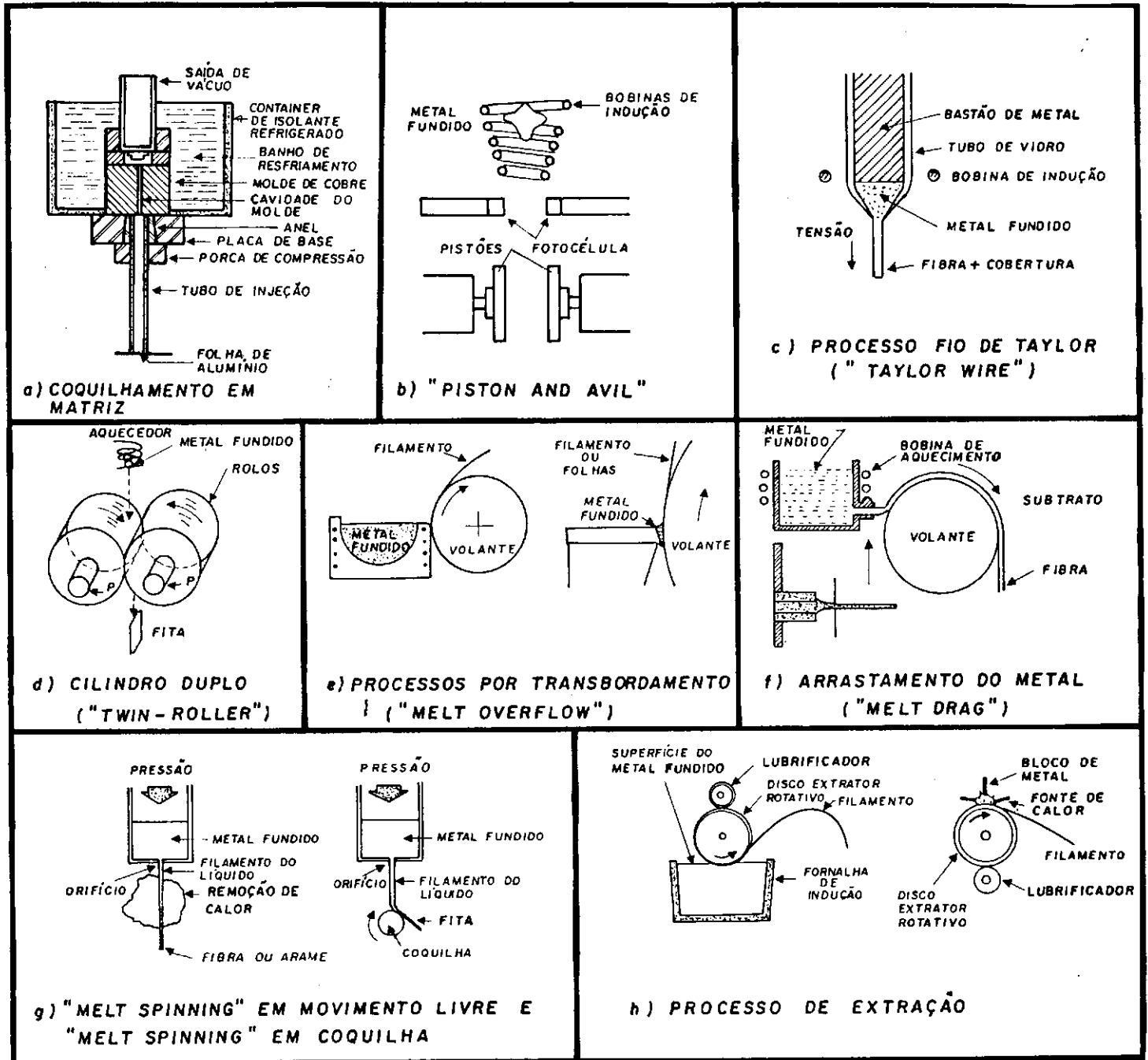


Figura 3.5 - Processos de extração rápida por coquilhamento. Os mais usados são as duas variações do "Melt-Spinning" e o escoamento planar, o processo "Piston and Avil" e muito usado em técnicas laboratoriais.

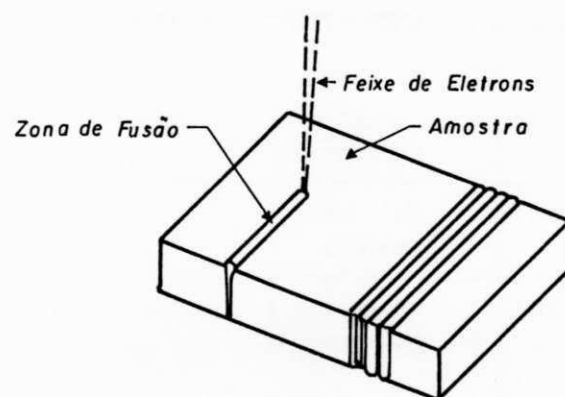


Figura 3.6 - O Processo de fusão superficial para solidificação rápida envolve a fusão localizada da massa metálica na superfície com profundidade de 10 a 1.000  $\mu\text{m}$ . (H. Jones /27/).

Técnica	Produto Típico	Dimensões Típicas	T (K/s)	Comentários
Atomização a Gás	Pós esféricos	50 - 150 $\phi$	$10^2 - 10^3$	Gás inerte ( $N_2$ , Ar) usado onde o oxigênio é problema
Atomização à água	Pós irregulares	75 - 200 $\phi$	$10^2 - 10^4$	Usado em escala de tonelagem
Atomização por Centrifugação	Pós esféricos	25 - 80 $\phi$	$10^5$	Pós claros com baixo óxido
Atomização em Cilindro Duplo	Pós e flancos	200 de espessura	$10^5 - 10^6$	Economia
Atomização a Vácuo	Pós esféricos	20 - 100 $\phi$	$10^1 - 10^2$	Pós muito claros
Atomização Eletro Dinâmica	Pós, flancos e folíolos	0,01 - 100 $\phi$	acima $10^7$	Excelente controle do tamanho das partículas
Processo de Deposição por Pulverização	Grossos depósitos	> 1mm de espessura	$10^3 - 10^6$	Caminho curto para processos de seções grossas
Splat-Cooling ou Gun	Folhas	0,1 - 10 espessura	$10^6 - 10^9$	Bastante aplicado
Processo de Deposição por Pulverização Plasma	Depósitos	> 1mm de espessura	$10^7$	Problemas com microporosidades e tensões internas
Processo "Piston and Anvil"	Folíolos	50mm $\phi$ x 5-300 espessura	$10^4 - 10^6$	Muito usado em técnicas de laboratório
Melt-Spinning queda livre	Filamento de seção circular	100 - 200 $\phi$	$10^2 - 10^4$	Muito usado
Melt-Spinning por Coquilha	Fitas com típicas seções regulares	10 - 100 de espessura e 3mm de largura	$10^5 - 10^7$	Muito usada
Escoamento Planar	Fitas de seções muito regulares	20 - 100 de espessura e 3mm de largura	$10^5 - 10^6$	Muito aplicável
Processo Fio de Taylor	Arames de seção circular	20 - 100 $\phi$	$10^3 - 10^5$	Alto risco de contaminação
Processo de Extração	Filamento ou Fibras	20 - 100 de espessura	$10^5 - 10^6$	Aplicado em líquidos reativos

Tabela 3.1 - Apresentação resumida de alguns processos de solidificação rápida e suas principais características (H. Jones /27/).



PROPRIEDADES	METAIS CONVENCIONAIS	VIDROS CONVENCIONAIS	METAIS AMORFOS
ESTRUTURA	CRISTALINA	AMORFA	AMORFA
LIGAÇÃO	METÁLICA	COVALENTE	METÁLICA
DEFORMAÇÃO	BOA, DUCTIL	RUIM, FRAGIL	BOA, DUCTIL
RESISTÊNCIA A TRAÇÃO	BAIXA	ALTA	ALTA
DUREZA	BAIXA	ALTA	ALTA
LIMITE DE FRATURA	ALTO	BAIXO	ALTO
CORROSÃO	N RESISTENTE	RESISTENTE	RESISTENTE
ÓTICA	N TRANSPARENTE	TRANSPARENTE	N TRANSPARENTE
CONDUTIVIDADE TERMO-ELETRICA	ALTA	BAIXA	ALTA
MAGNÉTICA	ALGUMAS PROPRIEDADES, PARA E FERRO-MAGNÉTICOS	N MAGNÉTICO	ALGUMAS PROPRIEDADES, PRINCIPALMENTE MAGNETO-MOLE

Tabela 3.2 - Comparação entre algumas propriedades para as três classes de materiais, metal amorfo, metal cristalino e vidros convencionais (J. E. Kubel Jr. /26/).

CAPÍTULO - 4

CÁLCULO DA TAXA CRÍTICA DE RESFRIAMENTO

## 4 - Cálculo da Taxa Crítica de Resfriamento

### 4.1 - Capacidade de Formação da Estrutura Amorfa.

Segundo D. Turnbull e M. H. Cohen /36/ todo líquido, em princípio, pode solidificar com estrutura amorfa se resfriado rápido o bastante, até uma temperatura suficientemente baixa, a fim de evitar imediata cristalização.

Alguns materiais apresentam maior facilidade na formação de fases amorfas que outros. Para quantificar essa característica, a Capacidade de Formação da Estrutura Vítrea de um Material (CFV), diferentes critérios têm sido apresentados por vários autores /2, 37, 38, 39,/. Um deles considera o volume máximo para o qual a formação de um único núcleo crítico pode ser evitada, a uma dada taxa de resfriamento. Outro baseia-se na determinação da menor taxa de resfriamento  $\dot{T}$ , necessária a formação de um núcleo crítico em um dado volume de material, levando em consideração para isso a cinética de nucleação. Um terceiro critério, fundamenta-se nos princípios da cinética de nucleação e crescimento dos cristais, que considera a menor taxa de resfriamento  $\dot{T}_c$  necessária para evitar a formação de uma fração X de cristalização detectável.

#### 4.1.a - Critério de Sarjeant-Roy

P. T. Sarjeant e R. Roy /39/, admitindo ser o cálculo da taxa crítica de resfriamento  $\dot{T}_c$ , o melhor parâmetro para descrever a CFV de um material, desenvolveram uma expressão semi-empírica que se baseia na hipótese de que  $\dot{T}_c$  é proporcional à temperatura de fusão  $T_m$  e a frequência de saltos dos átomos na estrutura líquida do metal,  $f_0 = KT / \lambda^3 \eta$ . Nessa expressão  $\eta$  é a viscosidade e  $\lambda$  é a distância de saltos dos átomos. Portanto, de acordo com P. T. Sarjeant e R. Roy /39/ a expressão para o cálculo de  $\dot{T}_c$  é a seguinte:

$$\dot{T}_c = 2,0 \times 10^{-6} \frac{T_m R}{v \cdot \eta_m} \quad [32]$$

onde  $v$  é o volume molar do líquido,  $R$  a constante geral dos gases, e  $\eta_m$  a viscosidade, no ponto de fusão.

Essa expressão não está baseada em qualquer teoria elaborada que utilize fundamentos da cinética de nucleação e crescimento, e a aproximação empregada para a constante de  $2 \times 10^{-6}$ , estimada a partir de dados sobre NaCl, é considerada por I. A. C. Vreeswijk /38/, como uma escolha duvidosa, já que a taxa de resfriamento desse sal não é experimentalmente conhecida.

Usando a equação [32], P. T. Sarjeant e R. Roy /39/ calcularam  $\dot{T}_c$  para alguns metais e óxidos de baixa

viscosidade. O valor de  $\dot{T}_c$  obtido para o  $MgAl_2O_4$  foi de  $6,6 \times 10^{-9}$  K/s, e para Pd foi de  $1,0 \times 10^8$  K/s.

Continuando seus estudos, P. T. Sarjeant e R. Roy /39/ chegaram a uma nova expressão que define um Número Vítreo  $N_q$ :

$$\log \left[ \frac{\dot{T} a^3}{K T_m} \right] + 570 = N_q \quad [33]$$

onde  $\dot{T}$  é uma taxa de resfriamento, e  $a$  o diâmetro molecular.

A magnitude de  $N_q$  é interpretada como um teste capaz de revelar uma medida aproximada da taxa crítica de resfriamento  $\dot{T}_c$ . Ao se atribuir na equação [33] um determinado  $\dot{T}$ , o valor resultante de  $N_q$ , poderá ser uma quantidade positiva, negativa ou nula. Um valor positivo de  $N_q$ , indica que estrutura amorfa será formada. Se  $N_q$  é zero, ou muito próximo dele, indica que o resultado da solidificação sob a taxa de resfriamento imposta, resultará numa mistura de fases cristalina e amorfa. Já se  $N_q$  for uma quantidade negativa, o resultado da solidificação para aquela taxa será uma estrutura cristalina.

Com esse procedimento P. T. Sarjeant e R. Roy, afirmaram ser possível obter-se a taxa crítica de resfriamento  $\dot{T}_c$ , necessária a formação da estrutura amorfa para qualquer material, através do teste de sucessivas taxas de resfriamento. Entretanto

devido à falta de rigor teórico na elaboração da equação original [32], como já descrito anteriormente, a aplicabilidade dessa proposta é vista com restrição.

#### 4.1.b - Critério de Turnbull

D. Turnbull [37] usou o critério do máximo volume, no qual a formação de um único núcleo cristalino pode ser evitada à uma taxa de resfriamento imposta, como fator que determina quantitativamente a CFV de um material.

O número de núcleos cristalinos  $n$ , que aparecem isotermicamente no volume  $V_l$  de um líquido no tempo  $t$  é dado por:

$$n = V_l \int_0^t \frac{I}{T} dt \quad [34]$$

D. Turnbull considerou que para evitar a nucleação, é necessário que  $n$  seja menor que a unidade. De acordo com a equação [35], que define  $I$ , a probabilidade de formação de um núcleo será maior quanto menor for o volume do líquido e a taxa de nucleação, e maior for a taxa de resfriamento.

Em uma análise cinética baseada na teoria de nucleação, ele desenvolveu a seguinte expressão para representar

a taxa de nucleação no estado de equilíbrio:

$$I = \frac{L n}{\eta} \exp \left[ -b \alpha^3 \beta / T_r (\Delta T_r^2) \right] \quad [35]$$

onde  $L$  é uma constante específica do modelo,  $b$  uma constante que depende da geometria do núcleo e  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros definidos por:

$$\alpha = \frac{(N_V v^2)^{1/3} \sigma_{SL}}{\Delta H_m} \quad [36]$$

$$\beta = \frac{\Delta H_m}{R T_m} = \frac{\Delta S_m}{R} \quad [37]$$

onde  $N_V$  é o número de Avogrado e  $\Delta S_m$  é a entropia de fusão.

A principal resistência de um fluido à nucleação, segundo D. Turnbull, é expressada pelo fator  $\alpha$ , que é proporcional a tensão superficial líquido/sólido  $\sigma_{LS}$ . Experiências indicam que  $\beta$  varia entre 1 e 10 para muitas substâncias, e é aproximadamente 1 para muitos líquidos monoatômicos, tais como os metais. Já,  $\alpha$ , tem sido medido diretamente em uns poucos exemplos, e não há qualquer teoria rigorosa para predizê-lo. Em suas análises, D. Turnbull admitiu que o valor de

$\alpha$  pode variar entre 1/2 e 1/4. Assim o produto ( $\beta^{1/3} \times \alpha$ ), para os metais e suas ligas, pode ser tomado como sendo aproximadamente igual a 1/2.

Na figura 4.1 está representada a variação da taxa de nucleação homogênea com a temperatura reduzida  $T_r$ , para vários valores da temperatura vítrea reduzida,  $Trg$ . O produto ( $\alpha \beta^{1/3}$ ) foi considerado como sendo igual a 1/2, e a viscosidade foi expressa segundo o modelo de Fulcher. Enquanto que para  $Trg = 2/3$  a formação de estrutura amorfa pode ser facilmente obtida, para  $Trg = 0$ , apenas gotas líquidas contendo menos de 1000 átomos poderiam ser resfriadas até formarem estrutura amorfa. Para a temperatura de transição da fase vítrea reduzida,  $Trg = 1/2$ , gotas com menos de 60  $\mu m$  de diâmetro poderiam ser amorfizadas à uma taxa de resfriamento de  $10^6$  K/s. Esse valor está de acordo com observações experimentais feitas em sistemas metálicos para esses valores de  $Trg$ .

D. Turnbull /37/ concluiu de sua análise que a supressão de cristalização, depende de uma série de fatores tais como: Taxa de resfriamento  $\dot{T}$ , volume do líquido  $V_l$ , densidade de heterogenidades  $\rho_s$ , tensão entre as fases sólida e líquida  $\sigma_{SL}$ , fração de sítios da interface onde ocorre o crescimento  $f$ , e da relação viscosidade-temperatura  $\eta(T)$ . Por outro lado, a tendência para a formação da estrutura amorfa será maior quanto maiores forem  $T$ ,  $\alpha$  e  $Trg$ , e menores forem  $V_l$ ,  $\rho_s$  e  $f$ .



#### 4.1.c - Critério de Vreeswijk

Utilizando a teoria clássica da nucleação J.C.A. Vreeswijk e colaboradores /38/, consideraram a taxa crítica de resfriamento um critério adequado para avaliação da capacidade de formação da fase vítrea de um material.

Em suas análises, uma amostra seria considerada como parcialmente cristalizada logo que um núcleo estável fosse formado. Isto é, uma estrutura amorfa contendo regiões cristalizadas, não importando quão pequenas ou poucas elas forem, é considerada como parcialmente cristalizada. Assim sendo, o fenômeno de crescimento do cristal é levado em conta, sendo o critério de avaliação da CFV apenas baseado na cinética de nucleação homogênea.

Se a taxa de nucleação independe do tempo, então, pode ser determinada por /38/.

$$I_0 = \frac{\rho^2 N_v R T}{3 M^2} \exp \left[ -\frac{16 \pi \sigma_{SL}^3 T^4}{3 (\Delta H_m^2) (\Delta T)^2 R T^3} \right] \quad [38]$$

onde  $\rho$  é a densidade e  $M$  o peso molecular.

Se o tempo transiente é expresso pela relação de Stoke - Einstein na forma:

$$\tau = \frac{3 \pi^2 M \eta}{R T \rho} \quad [39]$$

A expressão para taxa de nucleação levando em consideração o efeito desse tempo transiente é:

$$I = I_0 \exp (- \tau/t) \quad [40]$$

Definindo a taxa de resfriamento como sendo  $\dot{T} = (T_m - T)/t$ , e relacionando-a com as equações [39] e [40], a expressão para taxa de nucleação resulta em:

$$I = I_0 \exp \left[ \frac{-3 \pi^2 M \eta \dot{T}}{R T \Delta T \rho} \right] \quad [41]$$

Com essa expressão os autores relacionaram a taxa de nucleação com a taxa de resfriamento. Admitindo que à volume constante, o número de núcleos formados nesse volume  $V$  é dado pela equação [34], e que a taxa crítica de resfriamento é aquela onde  $n = 1$ , ou seja, onde um único núcleo crítico é formado, a expressão abaixo foi encontrada:

$$\int \frac{I_0}{\dot{T}_c} \exp \left[ \frac{3 \pi^2 M \eta \dot{T}_c}{R T \Delta T \rho} \right] dT = \frac{1}{V} \quad [42]$$

Assim para uma amostra de volume  $V$ , o exato valor de  $\dot{T}_c$  pode ser obtido através de um procedimento repetitivo, envolvendo a estimativa de  $\dot{T}_c$ , integração, e comparação dos resultados com  $1/V$ .

A grande fonte de incerteza desse procedimento para calcular a taxa crítica de resfriamento, está no valor da tensão interfacial  $\sigma_{LS}$ , a qual é conhecida apenas para um limitado número de casos, e nas constantes usadas no cálculo da viscosidade, onde os autores utilizaram as expressões de Arrhenius e Vogel-Fulcher.

#### 4.1.d - Critério de Uhlmann

O trabalho desenvolvido por D. R. Uhlmann /2/, também se fundamenta no cálculo da taxa de resfriamento, como melhor critério de avaliação da capacidade de formação da fase amorfa em um material.

Esse tratamento, que leva em consideração a nucleação e o crescimento da fase cristalina, está baseado na construção de curvas TTT para um certo grau de cristalização. A partir de tais curvas, a taxa mínima de resfriamento necessária à formação de fase amorfa de vários materiais é estimada.

Negligenciando em seus cálculos o efeito do tempo transiente e da nucleação heterogênea, além de admitir que

a taxa de crescimento dos cristais e a taxa de nucleação são constantes com o tempo, D. Uhlmann usou a expressão de Johnson - Mehl - Avrami /2/, para descrever a fração de volume cristalizada X num tempo t, quanto X é pequena como:

$$X \approx 1/3 I_0 u_0^3 t^4 \quad [43]$$

onde  $I_0$  é a taxa de nucleação no estado estacionário,  $u_0$  taxa de crescimento dos cristais no estado estacionário.

A taxa de resfriamento para evitar uma dada fração de volume cristalizada, pode ser estimada pela equação [43], mediante a construção da curva TTT. Na construção dessa curva, uma fração particular é selecionada, e D. R. Uhlmann estabeleceu o valor de  $10^{-6}$ , baseando-se no princípio de que esse valor seria o nível mínimo detectável experimentalmente pelas técnicas disponíveis. O nariz da curva TTT, corresponde ao menor tempo para a fração cristalizar-se. A menor taxa de resfriamento necessária para evitar essa fração volumétrica é dada pela relação:

$$\dot{T}_c = \frac{T_m - T_n}{t_n} \quad [44]$$

onde  $t_n$  é o tempo no nariz da curva,  $T_n$  é a temperatura do nariz da curva.

Pela praticidade desse método, aliado à boa fundamentação teórica somada à coerência nas aproximações e considerações feitas, ela tem sido amplamente aplicada /2,41/.

#### 4.2 - Modelo de Uhlmann para o Cálculo da Taxa Crítica de Resfriamento.

A taxa crítica de resfriamento  $\dot{T}_c$ , de um material pode ser definida como a taxa linear no qual o metal deve ser resfriado a fim de prevenir inteiramente a cristalização /36,2/.

O tratamento de D. R. Uhlmann /2/ está baseado na construção de curvas de Transformação Tempo-Temperatura (TTT), correspondentes a fração cristalizada X, onde é calculada a taxa crítica de resfriamento. Assim em suas análises iniciais Uhlmann mostrou que o tempo t, para uma pequena fração de volume cristalizar a uma temperatura T, pode ser dado pela combinação das seguintes equações:

I) A taxa de nucleação homogênea a uma temperatura T, é expressa por /41/:

$$I_0^{HOM} = \frac{D_n N_v^0}{a_0^2} \exp \left[ - \frac{\Delta G^*}{KT} \right] \quad [45]$$

onde  $N_v^0$  é a densidade média de átomos por volume, o  $D_n$  é

coeficiente de difusão na interface líquido/núcleo a uma temperatura T,  $a_0$  diâmetro atômico médio, e  $\Delta G^*$  é a variação da energia livre crítica, para formação de um núcleo crítico dada por:

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \sigma_{LS}^3}{3 (\Delta G_v)^2} \quad [46]$$

Para um volume constante V, o número de núcleos n, formados em um tempo t, é dado por /36, 44/:

$$n = V \int_0^t I_0^{HOM} dt \quad [47]$$

A taxa de crescimento do cristal é dado por /41/:

$$u = f \frac{D_g}{a_0} [1 - \exp(-\Delta H_m \Delta T_r / RT)] \quad [48]$$

onde  $D_g$  é o coeficiente de difusão na interface cristal/líquido, f é a fração de sítios da interface onde o crescimento ocorre e  $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ .

Para interfaces rugosas como no caso de estruturas cristalinas de empacotamento compacto tendo baixa entropia de fusão, isto é,  $\Delta S_m < 2R$ , onde R é a constante geral dos gases,

todos os sítios são considerados como sendo igualmente capacitados para o crescimento, e  $f$  é igual a um. Para materiais com alta entropia de fusão, isto é,  $\Delta S_m > 4R$ , a interface é tida como plana e na escala atômica,  $f = 0,2 \Delta Tr / 42$ :

Assim a equação que calcula o tempo para cristalização é dada pela combinação das equações [43], [45], [46] e [48]:

$$t = \frac{9.3}{KT} \eta \left[ \frac{a_0^9 \cdot \exp(FG) \cdot X}{f^3 N_v^0 [1 - \exp(-\Delta H_m^f \Delta Tr / RT)]^3} \right]^{1/4} \quad [49]$$

onde  $FG$  é um fator que depende de  $\Delta G_v$ . A taxa crítica de resfriamento  $\dot{T}_c$ , necessária para evitar a cristalização de uma fração  $X < 10^{-6}$  é aproximada pela interseção do resfriamento linear com a curva TTT, obtida através da equação [49], apenas tocando o nariz dessa curva (equação [44]).

Um valor mais realista de  $\dot{T}_c$  pode ser encontrado através da construção da curva de Transformação sob Resfriamento Contínuo (TRC). Essa curva pode ser construída a partir da curva TTT, aplicando o método de aproximações desenvolvido por R. A. Grange e J. M. Kiefer [42]. Nessas aproximações é considerado que durante o resfriamento através de um intervalo de temperatura na curva TRC, por exemplo  $T_1$  em  $t_1$  e  $T_2$  em  $t_2$ , a quantidade de cristalização é substancialmente igual a quantidade indicada através da curva TTT em uma temperatura

média  $(T_1 + T_2)/2$  depois de um intervalo  $t_2 - t_1$ .

A transição da curva TTT para curva TRC é ilustrada na figura 4.2. Para uma taxa de resfriamento  $\dot{T}_1$ , a fração de volume  $X_1$  não é alcançada na temperatura  $T_0$ , ou mesmo na Temperatura  $T_1$ . Só em  $T_2$  ela é alcançada. O ponto correspondente a A na curva TRC é A' em  $[(T_0 + T_2)/2, t_2 - t_0]$ . Para uma taxa de resfriamento lenta  $\dot{T}_2$ , a fração de volume  $X_1$  será alcançada em B, temperatura  $T_3$ ; enquanto que para uma taxa de resfriamento rápido  $\dot{T}_3$ ,  $X_1$  será alcançada no ponto C, temperatura  $T_4$ . O local dos pontos A, B, C, definem a curva TRC para a fração cristalizada de  $X_1$ . Quando esse procedimento é repetido para uma diferente fração cristalizada  $X_2$ , são obtidos resultados tais como mostra a figura 4.2.

De acordo com a figura, taxas de resfriamento entre  $\dot{T}_3$  e  $\dot{T}_2$  resultarão em frações cristalizadas entre  $X_1$  e  $X_2$ , e taxas maiores que  $\dot{T}_3$  são necessárias para evitar a fração cristalizada  $X_1$ . Também pode-se observar através da figura que para um dado grau de cristalização, a transformação ocorre à temperatura mais baixa e a um tempo mais longo na curva de Transformação sob Resfriamento Contínuo (TRC), que na curva de Transformação Tempo-Temperatura (TTT). Isso mostra que a taxa crítica de resfriamento calculada pela curva TTT é superestimada /43/.

A construção da curva TRC, descrita acima, está baseada na consideração de que as taxas de resfriamento são constantes com o tempo, e isso é apropriado na avaliação a tendência de



formação vítrea de vários materiais. A tabela 4.I faz uma comparação entre resultados da taxa crítica de resfriamento calculado para alguns materiais, a partir das curvas TTT e TRC.

Os efeitos de nucleantes heterogêneos sobre a formação de estruturas amorfas foram analisadas por P. Onorato e D. R. Uhlmann /44/, com o cálculo de  $\dot{T}_c$ , também se baseando nos conceitos da cinética de nucleação e crescimento. Usando o modelo de calota esférica para representar a forma geométrica do núcleo crítico, os autores /44/ desenvolveram uma expressão para a taxa de nucleação heterogênea, caracterizada por um ângulo de molhamento  $\theta$ , para uma barreira de nucleação de  $60 \text{ KT}$  para  $Tr = 0,2$ .

$$I_0^{\text{Het}} = \frac{A_v N_s RT}{3 \pi a_0^3} \exp \left[ -\frac{1.229}{\Delta T r^3 \Delta T^2} \cdot f(\theta) \right] \quad [50]$$

onde  $A_v$  é a área do substrato nucleante por unidade de volume do líquido,  $N_s$  é o número de moléculas por unidade de área do substrato, e  $f(\theta)$  é dado por:

$$f[\theta] = [(2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2] / 4 \quad [51]$$

Para obter um valor razoável para  $A_v$ , é necessário estimar o número de nucleantes heterogêneos por unidade de

volume, e a área efetiva de cada um. Muitos estudos de nucleação homogênea têm indicado que a divisão de uma amostra em gotas de 10  $\mu$ m de diâmetro é suficiente para assegurar que a grande maioria, e talvez 99% das gotas, não contêm heterogeneidades. Esses resultados indicam uma densidade de heterogeneidades em torno de  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  /44/. Em muitos casos, esse valor representa um limite superior para a densidade prevista de nucleantes heterogêneos, já que muitos materiais são caracterizados por concentração apreciavelmente menor.

P. Onorato e D. R. Uhlmann, consideraram em seus cálculos o valor de  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  para densidade de heterogeneidades. Com uma área de  $1,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$  por partícula, correspondendo a partículas de  $500 \text{ \AA}$ , obteve para  $A_v$ , aproximadamente  $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

A taxa de nucleação total, seria dada pela soma das taxas homogênea e heterogênea:

$$I_0 = I_0^{\text{HOM}} + I_0^{\text{Het}} \quad [52]$$

A combinação das equações [45], [49], [50] e [51] resulta em:

$$t = E \eta \left[ \frac{F}{[G(T) - Y P(T)] [1 - Z(T)]} \right]^{1/4} \quad [53]$$

onde:

$$E = \frac{9.3}{K T} \quad [54]$$

$$F = \frac{a_0^9 X}{f^3} \quad [55]$$

$$G(T) = Nv^0 \exp FG \quad [56]$$

$$Y = Av Ns \quad [57]$$

$$P(T) = \exp \left[ FG \frac{(2 + \cos \theta (1 - \cos \theta))^2}{4} \right] \quad [58]$$

$$Z(T) = \exp \left[ \frac{-\Delta Hm^f \Delta Tr}{RT} \right] \quad [59]$$

P. Onorato e D. R. Uhlmann /44/ reportaram que apesar de todas heterogenidades, caracterizadas pelo angulo de molhamento  $\theta < 180^\circ$  serem corretamente descritas como núcleos heterogêneos, apenas aquelas com  $\theta$  menor que  $100^\circ$  tem um efeito significativo sobre a Capacidade de Formação de Estrutura Vítrea de um material, quando a concentração de heterogenidades está no limite de  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  ou menos. Isso está representado nas figuras 4.3 e 4.4, que descrevem curvas TTT e TRC do  $\text{Na}_2\text{O}_2 \text{ SiO}_2$  para diferentes valores de  $\theta$ .

#### 4.3 - Avaliação dos Parâmetros Usados no Cálculo da Taxa Crítica de Resfriamento.

A maior fonte de incerteza do modelo desenvolvido por D. R. Uhlmann para o cálculo da taxa crítica de resfriamento  $\dot{T}_c$ , está na estimativa de alguns parâmetros envolvendo a construção da curva TTT a partir da equação [49]. Esses parâmetros são a variação da energia livre crítica para nucleação  $\Delta G^*$ , variação da energia de volume de Gibbs entre as fases líquida e sólida por volume,  $\Delta G_v$ , e a variação da viscosidade com a temperatura na zona superresfriada. Além disso, outra fonte de incerteza é gerada pela imprevisão das heterogeneidades.

##### 4.3.a - Viscosidade do Metal Superresfriado.

Durante a formação de metal amorfo, quando este é resfriado rapidamente através e abaixo da temperatura de fusão  $T_m$ , a viscosidade  $\eta$ , aumenta continuamente até a temperatura de Transição Vítrea  $T_g$ , quando atinge o valor de  $10^{12}$  Ns/m<sup>2</sup> e o sólido amorfo é formado. Para materiais tendo alta viscosidade em temperaturas acima de  $T_m$ , tais como silicatos e substâncias similares, a viscosidade também é alta à temperaturas abaixo de  $T_m$ , e a cristalização é vagarosa e facilmente evitada. Para materiais metálicos, a viscosidade é inicialmente muito baixa em  $T_m$  e a cristalização é extremamente rápida sendo difícil

ser evitada /41/. A viscosidade expressa a mobilidade atômica de uma estrutura, podendo então ser diretamente relacionada com a facilidade ou dificuldade de ordenação atômica envolvida na solidificação.

Entretanto, há dificuldade de prevenir a cristalização, ou seja, há dificuldade na determinação experimental da viscosidade de um líquido no limite de temperatura entre  $T_m$  e  $T_g$ . Como consequência, aproximações teóricas são frequentemente usadas para descrever o comportamento da variação da viscosidade com a temperatura nessa região.

Contudo, segundo P. Ramachandrarao e colaboradores /45/, quando  $T_g$  é bem distinto da temperatura de cristalização  $T_c$ , há possibilidade de se determinar experimentalmente a viscosidade.

H. Vogel /46/ e G. S. Fulcher /47/ propuseram uma equação para representar a variação da viscosidade com a temperatura.

$$\eta = A \exp [B / (T - T_0)] \quad [60]$$

onde A, B e  $T_0$  são constantes.

D. Turnbull e H. M. Cohen /36/ testaram a validade dessa equação para liga Au Ge Si, num estreito limite de temperatura, 285-305K, próximo a transição amorfa. D. E. Polk e

D. Turnbull /48/, testaram também a equação [60], para a liga  $Au_{77,0} Ge_{13,6} Si_{9,4}$ , a partir de medidas experimentais em duas temperaturas, 679 e 721 K, ambas acima do ponto de fusão da liga ( $T_m = 625$  K), considerando também os valores experimentais de D. Turnbull e H. M. Cohen. Os autores concluíram que uma só série de constantes não conseguem descrever a viscosidade para toda a faixa de temperatura analisada. P. M. Anderson III e colaboradores /54/, chegaram as mesmas conclusões sobre a inadequação da equação [60] para liga  $Fe_{40} Ni_{40} P_{14} B_6$ .

Contudo, a equação [60] é muito usada para fazer interpolações entre os valores da viscosidade acima de  $T_m$ , medida experimentalmente, com a viscosidade em  $T_g$  convencionalizada como sendo  $10^{12}$  Ns/m<sup>2</sup>.

Baseada na teoria de volume livre, A. K. Doolittle /49/ apresentou e descreveu uma relação para expressar a viscosidade de metais superresfriados:

$$\eta = A \exp (B / fT) \quad [61]$$

onde A e B são constantes e fT é uma função do volume livre dada por:

$$fT = \frac{(V_T - V_0)}{V_0} = \frac{N_h v_h}{T_0} \quad [62]$$

onde  $V_T$  é o volume do material numa temperatura  $T$ ,  $V_0$  é o volume na temperatura absoluta  $T_0$ ,  $(V_T - V_0)$  é a expansão térmica total do material,  $N_h$  é o número de vazios,  $v_h$  o volume livre por mol,  $T_0$  é a temperatura absoluta onde o volume livre é zero.

A substituição da equação [62] na equação [61] em conjunto com dados experimentais de viscosidade, produz valores de  $f_T$  em várias temperaturas. Entretanto essa expressão leva a uma série de equações não lineares de difícil solução. Para contornar esse problema P. Ramachandrarao e colaboradores /45,50/ propuseram uma equação para  $f_T$  onde ele é apenas função da exponencial da temperatura:

$$f_T = f_m \exp \left[ \frac{-E_h}{RT_m} + \frac{\Delta T}{T} \right] \quad [63]$$

onde  $f_m$  é o volume livre em  $T_m$ ,  $E_h$  é a energia livre molar para a formação dos vazios,  $T = T_m - T$ . Esses mesmos autores propuseram então um Modelo Geral aplicável em qualquer metal ou liga, onde os valores das constantes  $A$  e  $B$  para equação de Doolittle são encontrados em função do volume livre à  $T_g$  e  $T_m$  e da viscosidade em  $T_g$ . A figura 4.5 apresenta o fluxograma para o cálculo de  $\eta(T)$  através desse modelo geral.

Como os dados de viscosidade para temperaturas

acima de  $T_m$  são acessíveis, assim como abaixo de  $T_g$ , pois esses últimos poderiam ser medidos a partir de uma amostra com estrutura amorfa, a disponibilidade desses dados experimentais permite fornecer através do Modelo Geral, uma equação mais precisa. Isso alteraria a sequência original de cálculos para uma similar, como mostra a figura 4.6.

Considerando os valores experimentais para a viscosidade da liga  $Au_{77} Ge_{13,6} Si_{0,94}$ , nas temperaturas entre 285 e 721 K, P. Ramachandrarao e colaboradores /45/ registraram o sucesso do Modelo Geral em toda a faixa de temperatura considerada, em contraste com o insucesso demonstrado por D. Turnbull e colaboradores /51, 52/, com a equação de Vogel-Fulcher.

#### 4.3.b - Variação da Energia Livre Crítica para Nucleação - $\Delta G^*$

Outra fonte de incerteza no cálculo da taxa crítica de resfriamento é a variação da energia de ativação para formação de um núcleo crítico, ou a variação da energia livre crítica para nucleação  $\Delta G^*$ . Um  $\Delta G^*$  superestimado resulta numa taxa de resfriamento subestimada e vice-versa /48/.

Em seu trabalho original, D. R. Uhlmann /2/ admitiu um  $\Delta G^*$  de 50 KT para  $\Delta T_r = 0,2$ , e esse valor tem sido



frequentemente usado /40/. Ao estender seus conceitos, incluindo em seu trabalho a influência da nucleação heterogênea sobre o cálculo da taxa crítica de resfriamento acima de 300 K/s, o autor/44/ utilizou outros valores para  $\Delta G^*$ , compreendidos entre 55 KT /52/ e 65 KT /53/ para  $\Delta Tr = 0,2$ .

Durante seus trabalhos, H. A. Davies /53/, D. E. Polk e D. Turnbull /48/, admitiram uma barreira de nucleação de 60 KT para  $\Delta Tr = 0,18$ , enquanto que no cálculo de  $\dot{T}_c$  para ligas de  $Fe_{40} N_{40} P_{14} B_6$ , P. M. Andreson III e A. E. Lord Jr. /54/ utilizaram dois valores de  $\Delta G^*$ , 50 KT e 60 KT para  $\Delta Tr = 0,2$ , e concluíram que tomando  $\Delta G^* = 60$  KT os resultados estavam mais coerentes com os dados experimentais.

L. E. Tanner e R. Roy /55/, propuseram um valor de  $\Delta G^*$  em torno de 55 KT para  $\Delta Tr = 0,2$  para a liga  $Zr_{65} B_{35}$ , e 40 KT com  $\Delta Tr = 0,2$  para a liga  $Ti_{63} Br_{37}$ . L. E. Tanner também propôs valores em torno de (50 KT + 5 KT) para  $\Delta Tr = 0,2$  para a liga  $H_{f58} Be_{42}$ , os quais levam à um valor de  $\dot{T}_c$  similar ao observado experimentalmente.

#### 4.3.c - Diferenças de Energia Livre de Gibbs entre as Fases Sólidas e Líquidas Gv.

Um importante parâmetro na teoria de nucleação e conseqüentemente no tratamento de D. R. Uhlmann para o cálculo de  $\dot{T}_c$ , é a diferença de energia livre de Gibbs, entre as fases

líquida e sólida. Apesar de numa visão simplista, o cálculo de  $\Delta G_v$  depender apenas da utilização de conceitos termodinâmicos elementares, envolvendo o conhecimento da diferença de calor específico  $\Delta C_p$  entre as fases, a dificuldade em medir tal calor no limite de temperatura entre  $T_m$  e  $T_g$ , torna o  $\Delta G_v$  uma fonte de incerteza no cálculo da taxa crítica de resfriamento. Essas dificuldades experimentais fizeram com que alguns pesquisadores sugerissem expressões diversas para  $\Delta G_v$ , em termos de parâmetros mais facilmente mesuráveis tais como: temperatura de fusão  $T_m$ , calor latente de fusão ou entalpia de fusão  $H_m$ , e outros.

Admitindo que  $\Delta C_p = 0$ , D. Turnbull /56/, apresentou uma aproximação linear para  $G_v$ :

$$\Delta G_v = \Delta H_{mv} \Delta T_r \quad [64]$$

onde  $H_{mv}$  é o calor latente de fusão por unidade de volume.

J. D. Hoffmann /57/, tomou  $C_p$  constante e não-nulo e admitiu que  $G_v$  desaparece a uma temperatura  $T \rightarrow$  , o que levou a:

$$\Delta G_v = \Delta H_{mv} \Delta T_r T_r \quad [65]$$

onde  $T_r = (T/T_m)$ , e  $\Delta T_r = [(T_m - T)/T_m]$ .

D. R. H. Jones e G. A. Chadwick /58/, admitiram

que  $\Delta C_p$  é uma constante e propuseram o seguinte modelo:

$$\Delta G_v = \Delta H_{mv} \Delta T_r - \left( \frac{\Delta C_{pm} \Delta T^2}{T_m + T} \right) \quad [66]$$

C. V. Thompson e F. Spaepen /59/ admitiram que  $\Delta C_p$  é uma constante relacionada com a entalpia de fusão  $\Delta C_{pm} = \Delta H_{mv}/T_m$ , resultando em:

$$\Delta G_v = \frac{2 T_r \Delta T_r \Delta H_{mv}}{(T_r + 1)} \quad [67]$$

K. S. Dubey e R. Ramachandrarao /60/, baseados na Teoria do vazio dos líquidos, propuseram que:

$$\Delta G_v = \Delta H_{mv} T_r - \left( \frac{\Delta C_{pm} \Delta T^2}{2T} \right) \left( \frac{1 - \Delta T}{6T} \right) \quad [68]$$

Na equação [49] para o cálculo da curva TTT, o termo da exponencial FG é, função da variação de energia livre de Gibbs  $\Delta G_v$ . Assim ele pode ser descrito de acordo com cada uma

das equações acima relacionadas.

Considerando a aproximação de Turnbull para  $\Delta G_v$ , a equação [64], têm-se:

$$FG = \frac{KT}{Tr^2} \quad [69]$$

onde  $KT$  é uma constante dependente de  $\Delta G^*$ .

Para a aproximação de Hoffmann, equação [65], obtém-se:

$$FG = \frac{KH}{Tr^3 \Delta Tr^2} \quad [70]$$

onde  $Kh$  é uma constante dependente de  $\Delta G^*$ .

Com a aproximação de Thompson-Spaepen, equação [67], o resultado é:

$$FG = \frac{KTS (1+Tr)^2}{\Delta Tr^2 Tr^2} \quad [71]$$

onde  $KTs$  é uma constante dependente de  $\Delta G^*$ .

Pela aproximação de Jones-Chadwick, equação [66], obtém-se.

$$FG = \frac{KSC_1 \left[ \frac{E \Delta H_{mv}}{KSC_2} - \left( \Delta C_{pm} \frac{\Delta T^2}{(T_m + T)} \right) \right]^2}{E \Delta H_{mv} \left[ Tr - \left( \Delta C_{pm} \frac{\Delta T^2}{T_m - T} \right) \right]} \quad [72]$$

onde  $KSC_1$  e  $KSC_2$  são constantes dependentes de  $\Delta G^*$ .

E finalmente para Dubey-Ramachandrarao, equação [68], têm-se:

$$FG = \frac{KDR_1 \left[ \frac{E \Delta H_{mv}}{KDR_2} - \left( \Delta C_{pm} \frac{\Delta T^2}{2T} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\Delta T}{6T} \right) \right]^2}{E \Delta H_{mv} \left[ \Delta Tr - \left( \Delta C_{pm} \frac{\Delta T^2}{2T} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\Delta T}{6T} \right) \right]^2} \quad [73]$$

$KDR_1$  e  $KDR_2$  também são constantes dependentes de  $\Delta G^*$ .

A tabela 4.II dá os valores das constantes de cada uma dessa equação para vários  $\Delta G^*$ .

#### 4.4 - Medidas Experimentais de $\dot{T}_c$ .

Taxas críticas de resfriamento para formação de estruturas amorfas  $\dot{T}_c$ , foram medidas experimentalmente para algumas ligas.

N. Naka e colaboradores [61], tendo como objeto de estudo as ligas Pd84-x Cux Si16 (x = 0 - 10) e

Pd 94-y Cu 6 Siy (y = 15 - 17), desenvolveram um sistema para resfriamento rápido de ligas fundidas, à varias taxas, pela imersão das amostras em vários banhos de resfriamento como mostra a figura 4.7. As amostras das ligas fundidas, colocadas num tubo capilar de quartzo com um fino termopar cromel-alumel, foram ensaiadas e a variação da temperatura da amostra com o tempo durante o resfriamento foi registrada num osciloscópio com câmara. As taxas de resfriamento foram obtidas a partir das curvas de resfriamento usando a análise de Predeck, onde a taxa de resfriamento é definida como  $dT/dt = -2,3 (T-T_b) \frac{d \log (\theta/dt)}{dt}$ , com  $\theta = (T-T_b)/(T_i-T_b)$ . T, T<sub>i</sub>, e T<sub>b</sub> são as temperaturas da amostra, a temperatura inicial e a temperatura do banho, respectivamente e  $d \log \theta/dt$  é obtido a partir do log  $\theta$  plotado em função de t. A variação da estrutura foi observada com relação a variação do meio de resfriamento, isto é, com relação a variação da taxa de resfriamento. Como esperado, a quantidade de fase amorfa na estrutura resultante aumentou com o aumento da taxa de resfriamento. Estruturas completamente amorfas foram observadas em amostras com taxas acima de  $1 \times 10^3$  K/s. A maior limitação nessa técnica é a impossibilidade de impor pequenas variações na taxa de resfriamento para a determinação acurada de T<sub>c</sub> /62/.

D. G. Morris /63/, estudou a estrutura resultante do resfriamento rápido de ligas Ni Si B, utilizando o processo "Melt-Spinning" para produzir fitas de 1-2 mm de largura e de

espessura variada. A maioria dos testes foram executados com a solidificação sendo feita na superfície interior da cavidade do volante de cobre, entretanto, um pequeno número de teste foi também executado usando-se a superfície externa do volante, e em alguns casos a fita foi resfriada na água e ar. As taxas de resfriamento para a formação de estrutura amorfa foram estimadas em função da espessura máxima de metal amorfo existente na fita. Segundo C. S. Kiminami /62/, a determinação de  $\dot{T}_c$  por esse método é imprecisa devido as aproximações envolvidas no cálculo de transmissão de calor no processo.

De forma similar a D. G. Morris, W. Hug /64/ determinou a taxa crítica de resfriamento em função da espessura máxima de metal amorfo, produzido em "Melt-Spinning".  $\dot{T}_c$  de  $3,5 \times 10^6$  K/s para a liga  $Fe_{40} Ni_{40} B_{20}$  e  $2,7 \times 10^6$  K/s para a liga  $Fe_{39} Ni_{39} M_{04} Si_6 B_{12}$  foram determinados.

W. Hug e P. R. Sahm /65/ desenvolveram um sofisticado equipamento fotoelétrico para medição da variação rápida de temperaturas, com o qual foi possível medir com bastante precisão taxas de resfriamento na faixa de  $10^5$  a  $10^6$  K/s. A liga estudada foi  $Fe_{40} Ni_{40} B_{20}$ , a qual foi solidificada pelo processo de escoamento planar, onde foram obtidas fitas com um limite de espessura variando entre 20 e 250  $\mu m$ . A taxa crítica de resfriamento obtida para tal liga foi de  $1,8 \times 10^5$  K/s /66/.

Solidificação Direcional Rápida, é um processo de

solidificação que permite a variação precisa da taxa de resfriamento, devido ao controle da velocidade de solidificação  $v_c$  e do gradiente de temperatura na frente de solidificação  $Gr$ . Assim, através de um bom controle de  $v_c$  e  $Gr$  é possível determinar a taxa crítica de resfriamento ( $\dot{T} = v_c \times Gr$ ). Uma alta taxa de resfriamento pode ser conseguida no processo de solidificação direcional rápida, através de uma velocidade de solidificação  $v_c$  alta e/ou por um alto gradiente de temperatura na frente de solidificação  $Gr$ . Com a finalidade de investigar a relação entre a solidificação eutética e a fácil formação de estrutura amorfa, W. J. Boettinger e colaboradores /67,68/, mediram a taxa crítica de resfriamento  $\dot{T}_c = 125 \text{ K/s}$  para a liga  $\text{Pd}_{77,5} \text{ Si}_{16,5} \text{ Cu}_6$ , produzida através do processo de solidificação direcional rápida.

Também usando a técnica de solidificação direcional rápida, C. S. Kiminami e P. R. Sahm /62,70/, mediram a taxa crítica de resfriamento, em função da velocidade de solidificação e do gradiente de temperatura de amostras das liga  $\text{Pd Cu Si}$  e  $\text{Pd Ni P}$ . Para as ligas  $\text{Pd}_{79} \text{ Cu}_4 \text{ Si}_{17}$  e  $\text{Pd}_{77,5} \text{ Cu}_6 \text{ Si}_{16,5}$  os valores de  $\dot{T}_c$  foram  $411 \text{ K/s}$  e  $22 \text{ K/s}$  respectivamente, e para a liga  $\text{Pd}_{40} \text{ Ni}_{40} \text{ P}_{20}$  foi de  $35 \text{ K/s}$ .

A. J. Drehman e D. Turnbull /69/ determinaram experimentalmente a taxa crítica de resfriamento para a liga  $\text{Pd Si}$ , pela técnica de queda livre. A liga fundida foi dispersa por um atomizador de grafite, e solidificada em queda livre num tubo



piróx com 1,22 m de altura, como mostra a figura 4.8. No tubo sobre vácuo a uma pressão de  $10^{-6}$  Torr e preenchido com uma mistura de He 2H, foram produzidas esferas de 50 a 370  $\mu$ m de diâmetro, as quais foram divididas em grupos de acordo com o diâmetro. A partir de uma equação empírica, as taxas de resfriamento para esferas obtidas em queda livre no dispositivo utilizado, foram obtidas e os valores de  $\dot{T}_c$  para esferas de Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> foram de  $5 \times 10^3$  K/s para  $\varnothing = 60 \mu$ m e  $1,3 \times 10^4$  K/s para  $\varnothing = 330 \mu$ m. Em outras experiências os mesmos autores /70/, usando também o mesmo aparelho sob vácuo a pressão de  $5 \times 10^{-12}$  Torr e preenchido com gás hélio, obtiveram esferas de Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> com diâmetro variando entre 0,7 a 1 mm. A menor taxa onde se obteve amorfo foi de 760 K/s, para esfera com diâmetro igual a 1mm. Diante desse resultado, A. J. Drehman e D. Turnbull /70/ chegaram a conclusão de que as taxas críticas de resfriamento obtidas no trabalho anterior /69/ foram resultados de nucleação heterogênea devido a atmosfera do tubo.

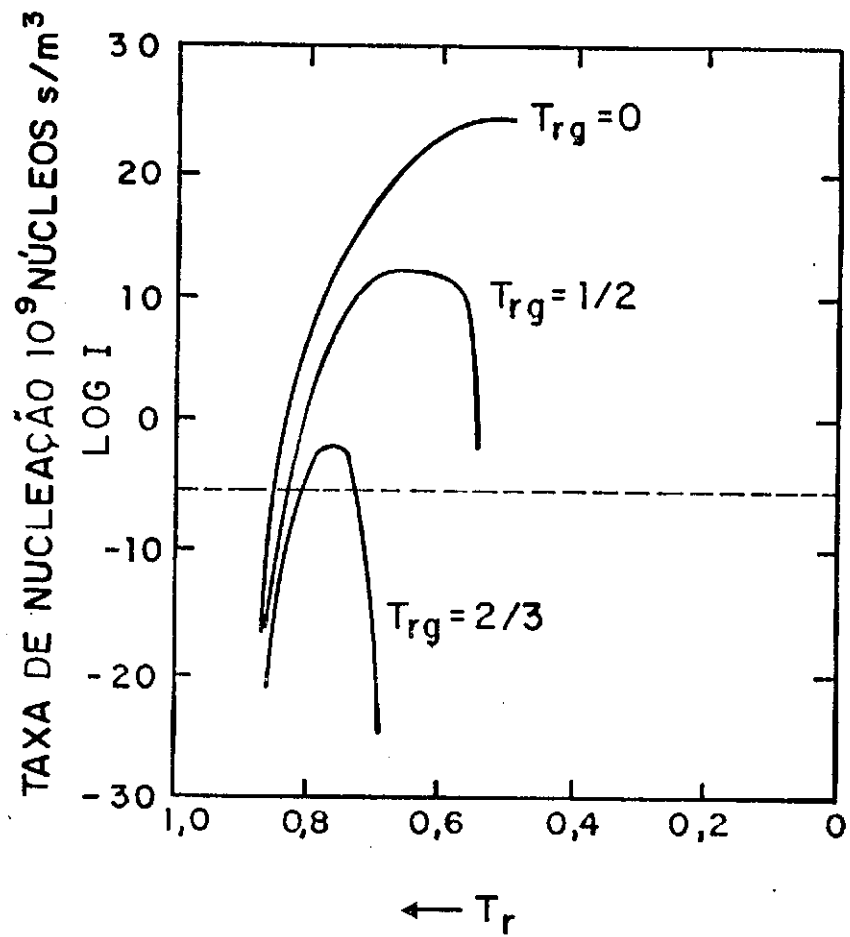


Figura 4.1 - Variação da taxa de nucleação homogênea com a temperatura reduzida. A formação da estrutura amorfa é facilmente obtida para  $T_{rg} = 2/3$ . (D. Turnbull /377).

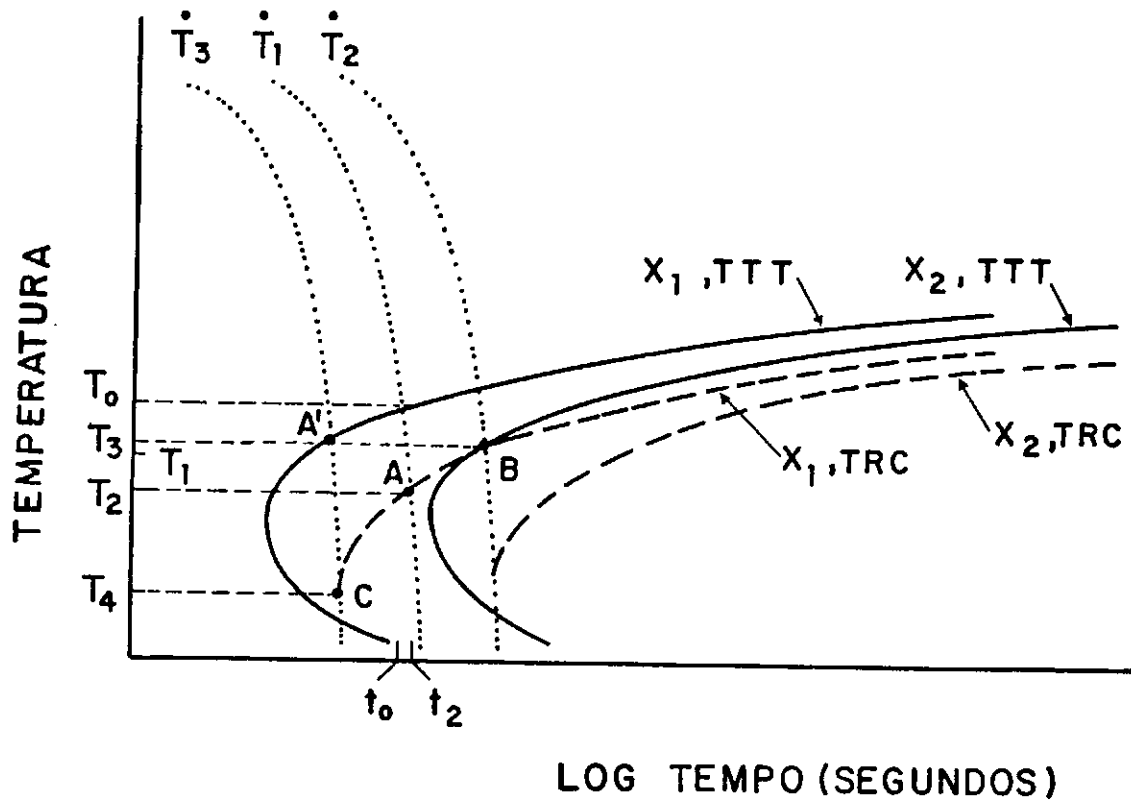


Figura 4.2 - Cálculo da curva de Transformação em Resfriamento Contínuo (TRC), a partir da curva de Transformação Tempo-Temperatura (TTT). O local dos pontos A, B, C define a curva TRC para uma fração cristalizada  $X_1$ , obtidos através dos pontos da curva TTT. (P. I. K. Dnorato, D. R. Uhlmann /44/).

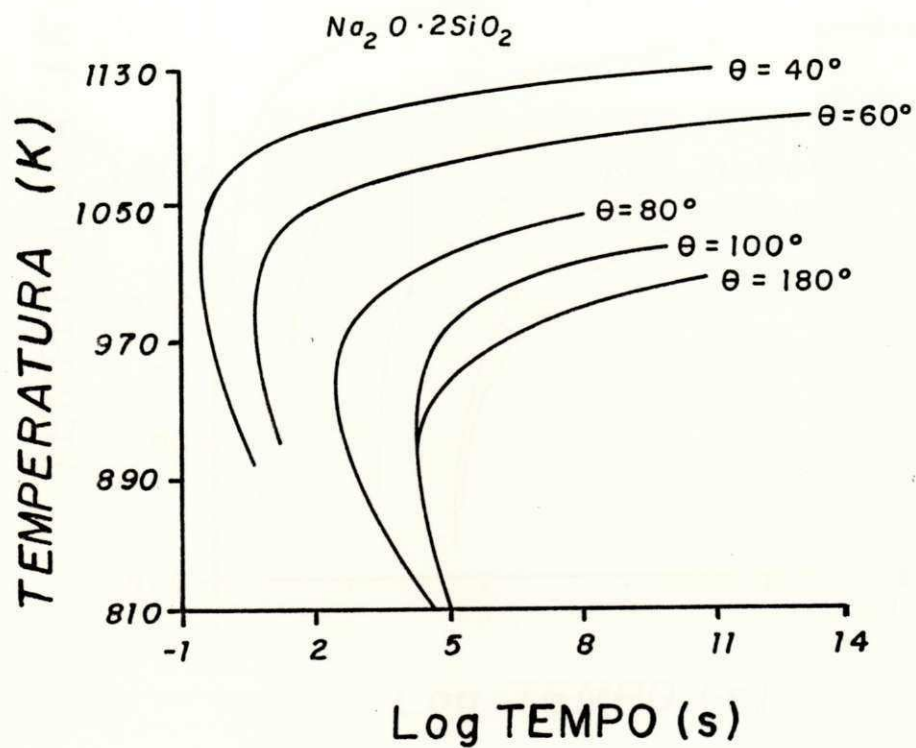


Figura 4.3 - Curvas TTT para  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  correspondendo a uma fração de volume cristalizada de  $10^{-6}$  para vários ângulos de molhamento  $\theta$ . (P. I. K. Onorato e D. R. Uhlmann /44/).

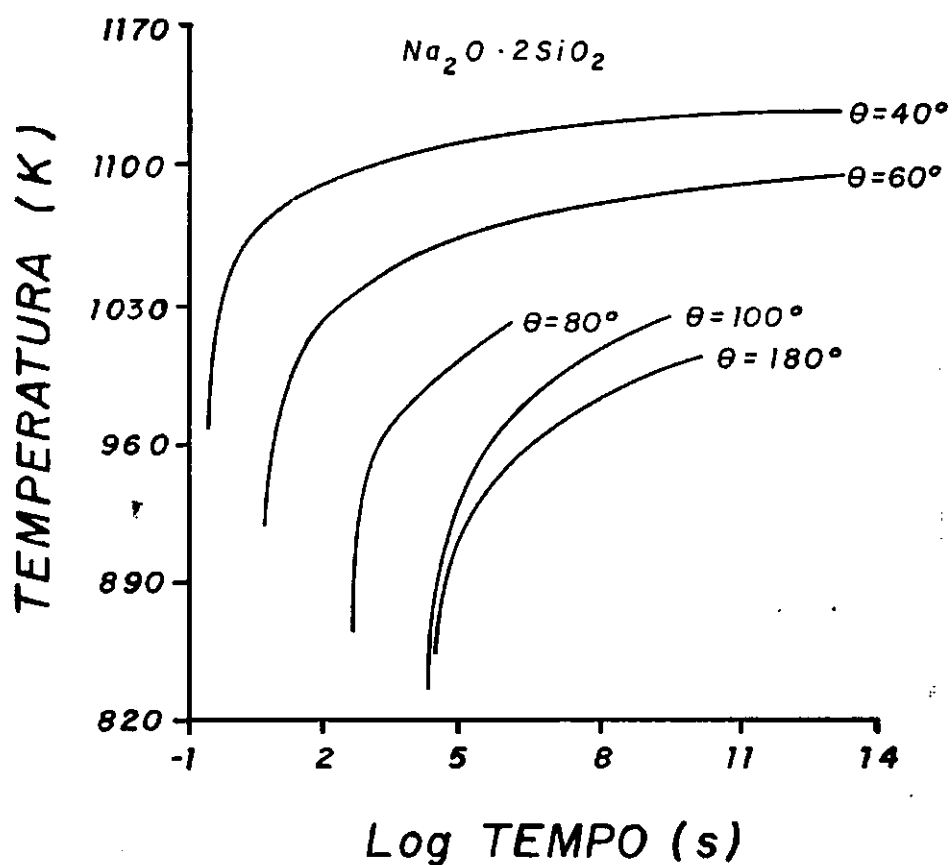


Figura 4.4 - Curvas TRC para  $Na_2O \cdot 2SiO_2$  correspondendo a uma fração de volume cristalizada de  $10^{-6}$  para vários ângulos de molhamento  $\theta$ . (P. I. K. Onorato e D. R. Uhlmann /44/).

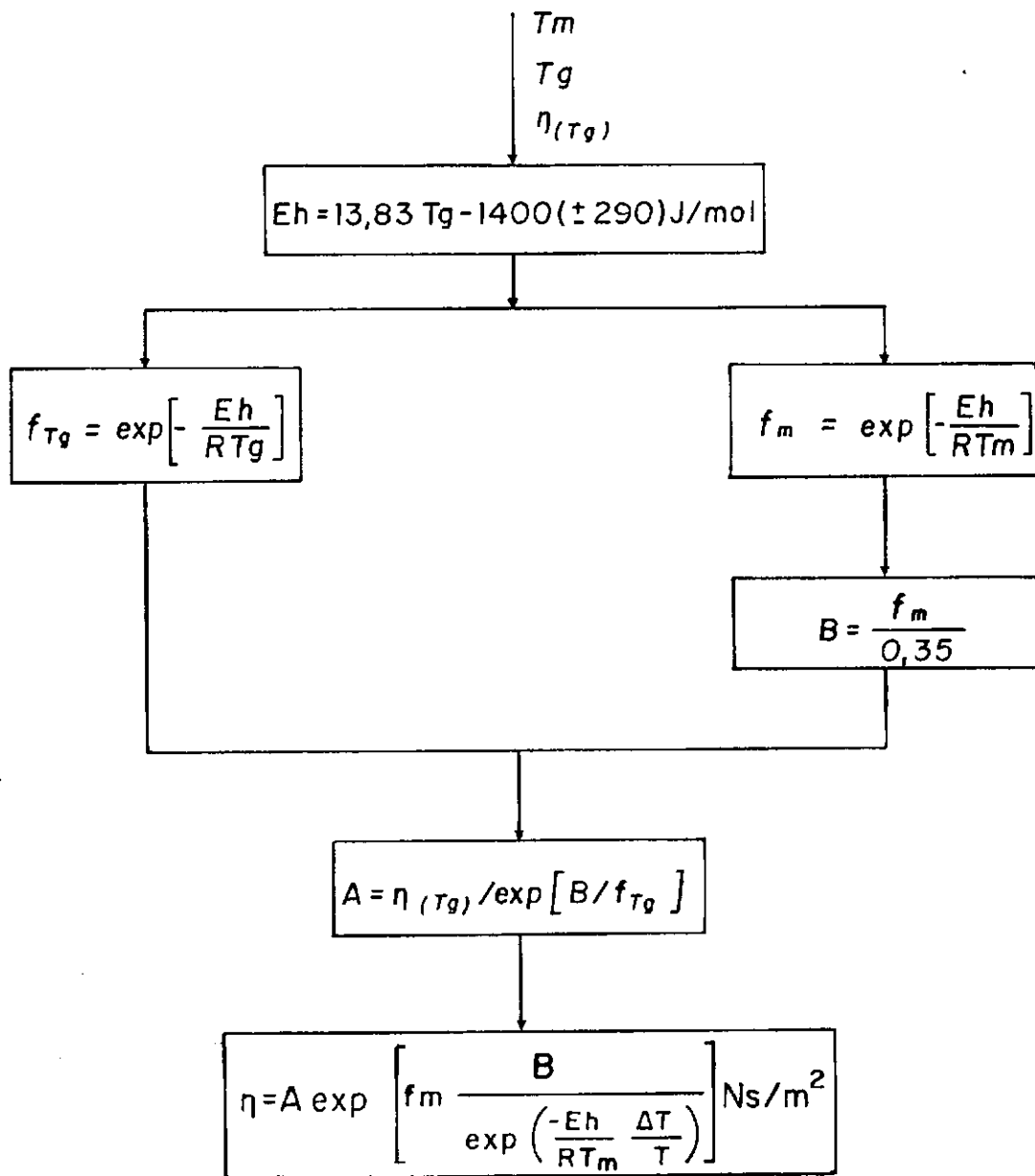


Figura 4.5 - Fluxograma para o cálculo da viscosidade usando o Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /42,50/.

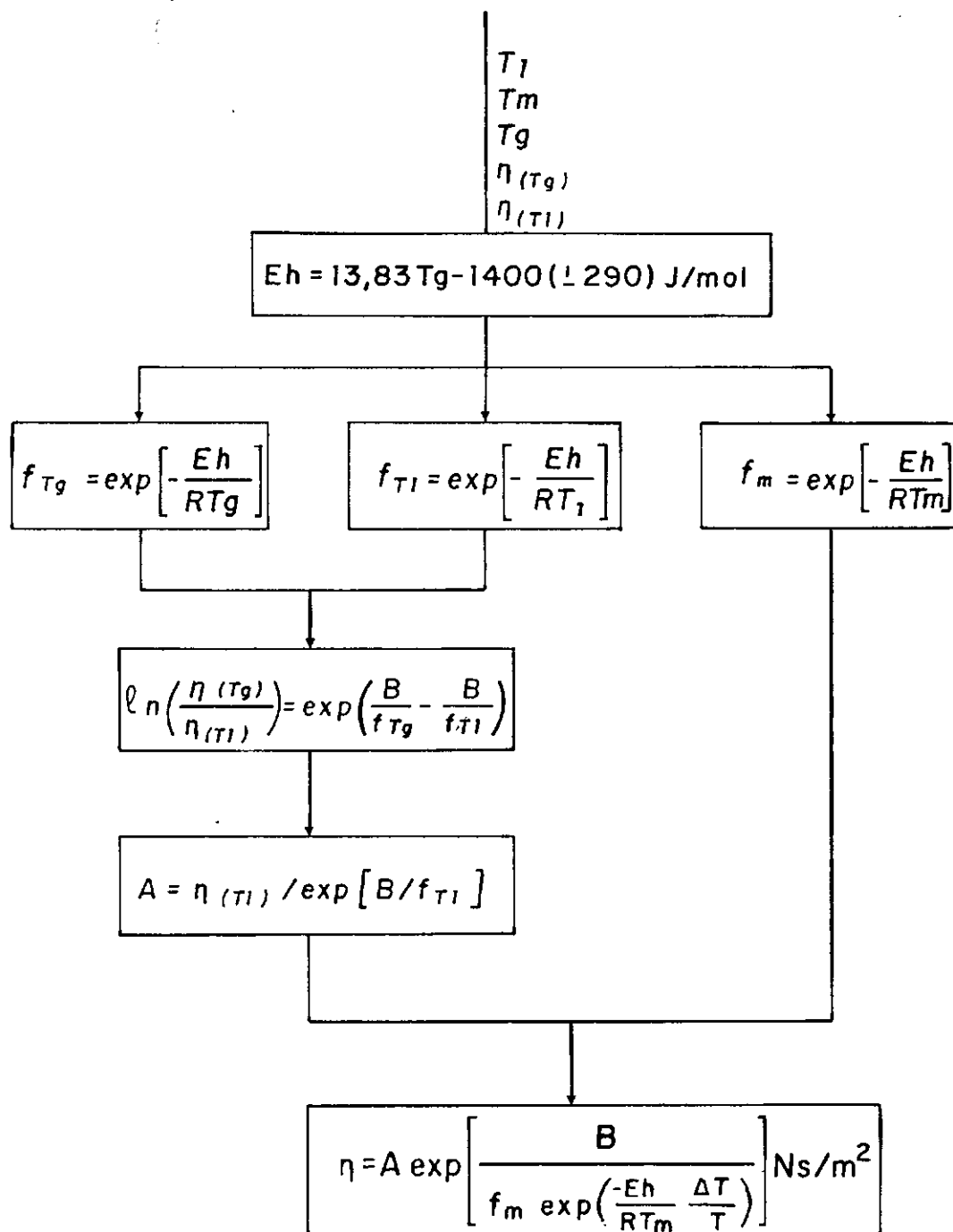


Figura 4.6 - Fluxograma para o cálculo da viscosidade usando o Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/ combinado à dados experimentais.  $\eta(T_g)$  e  $\eta(T_1)$  são viscosidades medidas experimentalmente à  $T_g$  e à  $T_1$  ( $T_1 > T_m$ ) respectivamente.

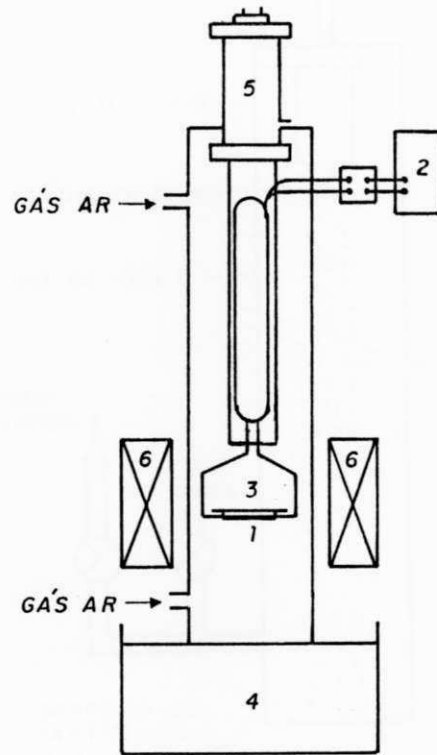


Figura 4.7 - Esquema do sistema para resfriamento rápido utilizado por N. Naka e colaboradores /61/.  
 1 - Termopar, 2 - Osciloscópio, 3 - Amostra em tubo capilar, 4 - Banho de resfriamento, 5 - Pistão de ar, 6 - Forno.



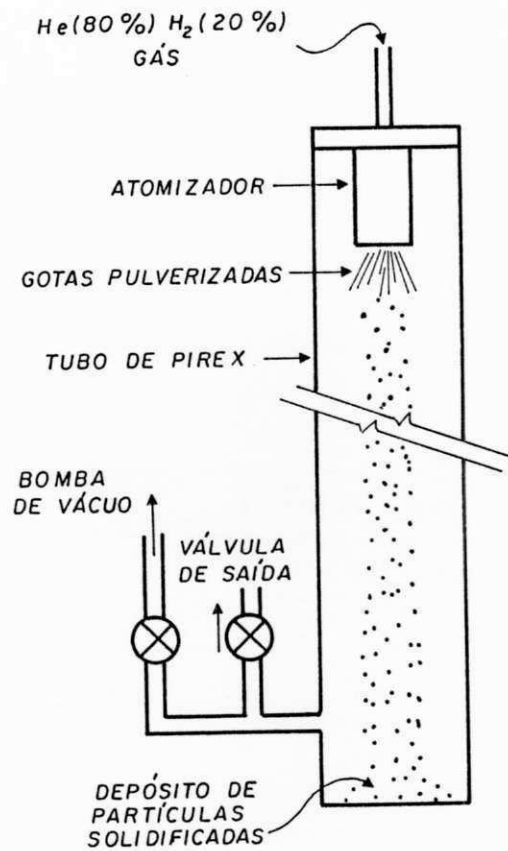


Figura 4.8 - Esquema do tubo usado para solidificação das gotículas pulverizadas de Pd Si (A. J. Drehmann e D. Turnbull /69/).

Material	$\dot{T}_c$ (TTT) K/s	$\dot{T}_c$ (TRC) K/s
Pd <sub>77,5</sub> Si <sub>16,5</sub> Cu <sub>6</sub>	$1 \times 10^3$	$4 \times 10^2$
Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub>	$2 \times 10^4$	$8 \times 10^3$
Au <sub>77,8</sub> Ge <sub>13,8</sub> Si <sub>8,4</sub>	$4 \times 10^7$	$2 \times 10^7$
Ni	$5 \times 10^9$	$2,4 \times 10^9$

Tabela 4.1 - Comparação entre os resultados das Taxas Críticas de Resfriamento calculadas a partir das curvas TRC e TTT (P. I. K. Onorato e D. R. Uhlmann /44/).

$\Delta G^*$ -- KT	$\Delta T_r$	$\Delta G_v$	Hoffmann	Thompson-Spaepen	Turnbull	Jones-Chadwick		Dubey-Ramachandrarao	
		$K_H$	$K_{TS}$	$K_T$	$K_{SC1}$	$K_{SC2}$	$K_{DR1}$	$K_{DR2}$	
		Equação [70]	Equação [71]	Equação [69]	Equação [72]		Equação [73]		
40	0.20	0.189	0.2528	1.60	40	0.20	40	0.20	
50	0.18	0.893	0.2696	1.62	50	0.18	50	0.18	
45	0.20	0.921	0.2844	1.80	45	0.20	45	0.20	
50	0.20	1.024	0.3160	2.00	50	0.20	50	0.20	
60	0.18	1.041	0.3236	1.944	60	0.18	60	0.18	
55	0.20	1.126	0.3476	2.20	55	0.20	55	0.20	
60	0.20	1.229	0.3792	2.40	60	0.20	60	0.20	
65	0.20	1.331	0.4108	2.60	65	0.20	65	0.20	

Tabela 4.2 - O valor das constantes para as equações [69], [70], [71], [72], [73], para diferentes valores da variação de energia livre crítica para nucleação ( $\Delta G^*$ ) e para aproximações da Variação de Energia Livre de Volume de Gibbs entre as fases líquido e o sólido ( $\Delta G_v$ ) (C. S. Kiminami /41/).

CAPÍTULO - 5

CÁLCULO DE  $\dot{T}_c$  PARA LIGA Pd-Si

## 5 - Cálculo de $T_c$ para Liga Pd-Si

### 5.1 - A Liga Pd-Si.

A liga Pd-Si composta de um metal de transição Pd, e de um metalóide Si é particularmente muito usada em estudos sobre a capacidade de formação, propriedades e estabilidade da estrutura amorfa, em virtude da facilidade com que essa estrutura amorfa é formada dentro de um limite de composição relativamente largo nessa liga /71, 72/. Segundo J. Steinberg e colaboradores /73/, a explicação para isso reside no fato da liga Pd-Si possuir um baixo ponto eutético aliado a uma viscosidade extraordinariamente alta, que é cerca de duas ordens de magnitude maior que a de outras ligas metálicas.

A estabilidade da fase amorfa em ligas metal-metalóide, tem sido analisada em termos da composição. D. Turnbull e colaboradores /74/, estudaram a influência desses elementos metalóides na formação de metais amorfos a partir do modelo da estrutura de empacotamento randômico. Baseados na distribuição de tamanho dos interstícios em várias unidades poliédricas, eles propuseram que muitas configurações estáveis de ligas amorfas ocorrem nas vizinhanças de 20% de metalóide. E de acordo com seus argumentos, concluíram que os tamanhos intersticiais na estrutura amorfa pode mudar com o tamanho atômico dos elementos constituintes, de modo que o número total de átomos de metalóide

que ocupam os intertícios varia com o tipo de elemento metal-metalóide /71, 75/.

H. A Davies e colaboradores /76/ reportaram que a alta estabilidade e fácil formação de estrutura amorfa das ligas metal-metalóide são devidas ao preenchimento dos vazios dentro da estrutura de empacotamento fechado dos átomos metálicos, por átomos menores de metalóide em quantidade e dimensões corretas. Esse preenchimento dos vazios foi postulado como sendo maior no limite de composição entre 15 e 20% de metalóide /76/.

A presença de estrutura amorfa nas ligas metal-metalóide foi detectada microscópicamente no limite de composição entre 5 e 25% de metalóide. Macroscopicamente, a fase amorfa, só está presente nas composições onde a porcentagem de metalóide varia entre 15 e 20%. Isso ocorre exatamente nas composições da liga localizadas próximas do ponto eutético, onde a temperatura de transição vítrea reduzida  $Trg$  é muito alta por causa da alta estabilidade térmica da fase líquida /71/.

No sistema Pd-Si, ligas com composição eutética entre 16 e 20% de Si são facilmente vitrificadas à taxas menores ou iguais a  $10^4$  K/s. O valor dessa taxa depende muito da temperatura de fusão pois ela eleva-se rapidamente em cada lado do ponto eutético cuja composição contém 18% de Si. Isso ocorre porque  $Tg$  é praticamente constante durante o intervalo entre 16 e 20% de Si e o  $Trg$  varia praticamente apenas em função de  $Tm$ . Esse fato foi comprovado por H. G. Lewis e H. A. Davies /71/, que usando um

analisador térmico diferencial mediram as temperaturas de transição vítrea  $T_g$  e de cristalização  $T_c$ , como mostra a figura 5.1.

A viscosidade da liga Pd-Si foi estudada por vários autores. J. Steinberg e colaboradores /73/, usando um viscosímetro de copo oscilante, mediram a viscosidade da liga  $Pd_{82,8} Si_{17,2}$  na região entre 1073 e 1273K, e reportaram que ela pode ser representada pela relação de Arrhenius na forma:

$$\eta = 2,26 \times 10^{-2} \exp \left[ \frac{1,193 \times 10^4}{T} \right] \quad [74]$$

onde a viscosidade é obtida em  $Ns/m^2$ . Na região do regime superresfriado, esses autores /73/ mediram a viscosidade encontrando:  $\eta = 7,6 Ns/m^2$  para  $T = 1053 K$  e  $\eta = 8,9 Ns/m^2$  para  $T = 1038 K$ .

Também para a mesma liga, P. Ramachandrarao e colaboradores /45, 50/, desenvolveram um modelo para a viscosidade baseada na expressão de Doolittle, como apresentado no Capítulo 4.

H. A. Davies e B. G. Lewis /77/, mediram a viscosidade no ponto de fusão para a liga  $Pd_{82} Si_{18}$ , obtendo  $\eta = 0,19 Ns/m^2$  para  $T_m = 1071 K$ .

Usando a técnica vibracional, Y. Nishi e colaboradores /78, 79/ mediram a viscosidade da liga Pd<sub>84</sub> Si<sub>16</sub> nas temperaturas entre 1150 e 1500K ambas acima de T<sub>m</sub>, representando a variação da viscosidade em Ns/m<sup>2</sup> na forma:

$$\eta = 6,1 \times 10^{-6} \exp \left[ \frac{5,82 \times 10^3}{T} \right] \quad [75]$$

T. Masumoto e colaboradores /80/, também mediram a viscosidade da liga Pd<sub>84</sub> Si<sub>16</sub>, usando um viscosímetro rotacional, entre as temperatura 1173 e 1473 K, e obtiveram a expressão:

$$\eta = 6,21 \times 10^{-3} \exp \left[ \frac{5,81 \times 10^3}{T} \right] \quad [77]$$

onde  $\eta$  é obtida em Ns/m<sup>2</sup>.

N. Naka e colaboradores /61/, usando um viscosímetro de copo oscilante, mediram para liga Pd<sub>84</sub> Si<sub>16</sub> a viscosidade no líquido a alta temperatura. Admitindo  $\eta(T_g) = 10^{12}$  Ns/m<sup>2</sup>, representaram a variação da viscosidade com a temperatura no líquido superresfriado como sendo:

$$\eta = - 3,96 \exp \left[ \frac{1,97 \times 10^{-3}}{T - 551} \right] \quad [78]$$

onde  $\eta$  é obtido em Ns/m<sup>2</sup>.



As temperaturas de fusão e transição vítrea para a liga Pd-Si também foram medidas por vários autores. Para liga Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>, E. Roschel e G. J. Raub /81/, mediram a temperatura de fusão, sob uma taxa de aquecimento de 0,33 K/s e obtiveram 1071 K. H. S. Chen e D. Turnbull /82/, mediram T<sub>g</sub> de 648 K, para referida liga, usando uma taxa de aquecimento de 0,33 K/s. Ainda para mesma liga, H. A. Davies e colaboradores /40/ mediram T<sub>g</sub> de 657 K, com taxa de aquecimento de a 1,33 K/s.

Para a liga Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub> a temperatura de fusão foi medida por N. Naka e colaboradores /61/, os quais obtiveram T<sub>m</sub> = 1082 K através da média entre os valores das temperaturas de fusão encontradas durante o resfriamento e aquecimento da liga a uma taxa de 0,1 K/s usando um analisador térmico diferencial. A temperatura de transição vítrea T<sub>g</sub> para essa liga, foi medida por H. S. Chen e colaboradores /82/ e N. Naka e colaboradores /61/, os quais obtiveram respectivamente T<sub>g</sub> de 635 K e T<sub>g</sub> de 617 K, ambos usando uma taxa de aquecimento de 0,33 K/s. H. Baxis e T. B. Massalski /83/ mediram T<sub>g</sub> para liga Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub>, usando várias taxas de aquecimento, sendo o resultado de T<sub>g</sub> de 624 K 630 K, 635 K e 641 K para taxas de aquecimento de 0,16 0,33 0,66 e 1,3 K/s respectivamente.

A temperatura de transição vítrea também foi medida para liga Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> por H. S. Chen e D. Turnbull /82/, que obtiveram T<sub>g</sub> de 655 K para uma taxa de aquecimento de 0,33 K/s.

A taxa de resfriamento crítico para liga Pd-Si foi medida e calculada usando o modelo de Uhlmann, por vários autores. N. Naka e colaboradores /61/ calcularam  $\dot{T}_c$  para liga Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub> usando a curva TRC, aplicando os seguintes valores para os parâmetros principais:  $\Delta H_m^f = 8170$  J/mol,  $T_m = 1082$  K,  $T_g = 617$  K,  $\Delta G^* = 50$  KT para  $\Delta Tr = 0,2$ , a equação [77] para representar a viscosidade, e a aproximação de Hoffmann para  $\Delta G_v$ . O valor de  $\dot{T}_c$  calculado foi de  $10^4$  K/s. Os mesmos autores /61/ mediram experimentalmente  $\dot{T}_c$  para essa liga, usando técnica descrita em 4.4, e obtiveram  $\dot{T}_c$  de  $4 \times 10^4$  K/s, cuja ordem de grandeza foi a mesma do  $\dot{T}_c$  calculado.

Também para a liga Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub> Y. Nishi e colaboradores /78/, usando uma curva TTT, calcularam  $\dot{T}_c$  de  $4 \times 10^4$  K/s usando  $\Delta H_m^f = 467$  J/mol,  $T_m = 1082$  K,  $\Delta G^* = 50$  KT para  $\Delta Tr = 0,2$ , a aproximação de Hoffmann para  $\Delta G_v$ , e a equação [75] para viscosidade.

Para liga Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>, H. A. Davies e colaboradores /76/ calcularam  $\dot{T}_c$  de  $7 \times 10^3$  K/s, usando curvas TTT com  $\Delta H_m^f = 8170$  J/mol,  $T_g = 648$  K,  $\Delta G^* = 50$  KT para  $\Delta Tr = 0,2$ , a aproximação de Hoffmann para  $\Delta G_v$ , e para viscosidade uma expressão resultante da extrapolação linear do Ni. Em outro trabalho H. Davies /40/ calculou para mesma liga  $T_c$  de  $1,8 \times 10^3$  K/s, a partir da curva TRC com  $\Delta H_m^f = 8170$  J/mol,  $T_m = 1071$  K,  $T_g = 657$  K,  $\log \eta = 6,32 \exp [3730 / T - 557]$ ,  $\Delta G^* = 60$  KT para  $\Delta Tr = 0,18$ , e aproximação para  $\Delta G_v$  de Hoffmann.

J. Steinberg e colaboradores /84/, também calcularam  $\dot{T}_c$  para liga Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>, a partir de curvas TTT e TRC, obtendo  $\dot{T}_c$  de  $2 \times 10^4$  K/s e  $\dot{T}_c$  de  $8 \times 10^3$  K/s respectivamente. Os valores dos parâmetros usados foram  $\Delta G^* = 50$  KT para  $\Delta Tr = 0,2$ , aproximação de Hoffmann para  $\Delta G_v$ , e para expressar a viscosidade foi usado o modelo geral de R. Ramachandrarao e colaboradores.

Um valor experimental de  $\dot{T}_c$  para liga Pd<sub>82</sub>Si<sub>16</sub>, foi determinado por A. J. Drehmann e D. Turnbull /69, 70/, os quais resfriaram em queda livre esferas da liga com vários diâmetros, obtendo um  $\dot{T}_c = 760$  K/s para composição Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>.

Essas informações estão resumidas nas Tabelas 5.3 e 5.4.

## 5.2 - Desenvolvimento do Programa Computacional

Um programa computacional foi desenvolvido para o cálculo das curvas TTT e TRC a partir da equação [48], visando a obtenção do valor de  $\dot{T}_c$  a partir do critério de D. Uhlmann /2/. Foi utilizado como linguagem de programação o Turbo Pascal 3.0 e o Sistema Operacional MS-DOS, em um micro computador Prológica SP16, compatível com IBM PC. O programa foi desenvolvido de tal maneira, que dispensa ao usuário maiores conhecimentos computacionais. O seu fluxograma está apresentado na figura 5.2.

As variáveis utilizadas no programa são variáveis

inteiras e variáveis reais, cuja precisão é de dez dígitos para as inteiras, e de vinte e cinco dígitos para as reais, onde quinze deles são decimais. O tempo de computação muda de acordo com a faixa de temperatura desejada, e para este trabalho o tempo para cada uma das combinações de  $\eta(T)$  com  $\Delta G_v$  usadas, atingiu cerca de 3 minutos.

O cálculo de  $\dot{T}_c$  através das curvas TTT e TRC não é feito diretamente no programa. Ele é calculado manualmente após a análise das tabelas de pontos (T,t) fornecidas pelo programa para cada uma dessas curvas de onde é retirado o par de ponto cujo tempo t atinge o menor valor em toda faixa de temperatura. Esse ponto, o qual representa o tempo e a temperatura no nariz da curva, é substituído na equação [49] fornecendo a taxa crítica de resfriamento.

### 5.3 - Cálculo de $\dot{T}_c$

Duas composições da liga Pd-Si, Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> e Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub>, foram selecionadas para o desenvolvimento deste presente estudo, devido a disponibilidade na literatura de estudos prévios relativos às medidas de viscosidade, temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, além de cálculos e determinações experimentais da taxa crítica de resfriamento.

As taxas críticas de resfriamento para formação de

estrutura amorfa  $T_c$  para essas duas ligas foram calculadas no presente trabalho, usando o método de D. Uhlmann /2/ apresentado no Capítulo 4, considerando apenas a nucleação homogênea, (equação [49]). Os cálculos foram realizados usando o programa computacional descrito na seção 5.2 deste capítulo.

Para ambas as composições da liga, dentre várias aproximações para  $\Delta G_v$ , apresentadas na literatura, como mostrado no capítulo anterior, foram selecionadas as aproximações de Hoffmann /57/ e de Thompson Spaepen /59/. Já a variação da energia livre de ativação para a formação de um núcleo crítico, foi selecionada, dentro dos muitos valores apresentado na literatura (tabela 4.2), o valor de  $\Delta G^* = 65 \text{ KT}$  para  $\Delta T_r = 0,2$ . Esses valores para  $\Delta G_v$  e  $\Delta G^*$  foram sugeridos por C. S. Kiminami /41/, após estudo detalhado com todas as aproximações propostas e dados experimentais disponíveis para as ligas Pd Cu Si e Au Ge Si.

Para liga Pd<sub>82</sub> Si<sub>18</sub>, o valor da temperatura de fusão e da temperatura de transição vítrea foram tomados como  $T_m = 1071 \text{ K}$  /81/ e  $T_g = 648 \text{ K}$  /82/, ambos obtidos à uma taxa de aquecimento de 0,33 K/s. Já para liga Pd<sub>82</sub> Si<sub>16</sub>, foram considerado  $T_m = 1082 \text{ K}$  /61/ e  $T_g = 630 \text{ K}$  /81/. Ambas as temperaturas foram medidas também a uma taxa de aquecimento de 0,33 K/s. O valor de  $T_g = 617 \text{ K}$  /61/ foi usado quando a expressão da viscosidade apresentada por Y. Nishi e colaboradores /78/, foi aplicada devido a esses dois valores

estarem vinculados.

Para representar a viscosidade na região do líquido superresfriado para a liga  $Pd_{82}Si_{18}$ , foram empregadas as equações propostas por P. Ramachandrarao e colaboradores /50/, e o Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/, considerando dados experimentais de J. Steinberg e colaboradores /73/, de acordo com o apresentado no Capítulo 4. O dado experimental de J. Steinberg e colaboradores usado para representar a viscosidade em  $T_m$  foi  $\eta = 7,6 \text{ Ns/m}^2$  para  $T = 1053 \text{ K}$ . A viscosidade em  $T_g$  foi considerada como sendo da ordem de  $10^{10} \text{ Ns/m}^2$ , baseado nos resultados experimentais obtidos por H. S. Chen /85/ para liga  $Pd Ni P$  e por H. S. Chen e M. Goldstein /86/ para liga  $Pd Cu Si$ , contrariando o valor clássico de  $\eta = 10^{13} \text{ Ns/m}^2$  proposto por vários autores /50, 61, 73, 77/.

Para liga  $Pd_{84}Si_{16}$  a viscosidade na região superresfriada foi apresentada pela equação sugerida por Y. Nishi e colaboradores /75/ e pelo Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/, considerando dados experimentais de vários autores. A viscosidade em  $T_g$  para todas as aproximações, pelas mesmas razões colocadas acima para a liga  $Pd_{82}Si_{18}$ , foi admitida como sendo  $10^{10} \text{ Ns/m}^2$ . Os valores de  $\eta$  em  $T_m$  foram:  
 $\eta(T_m) = 0,19 \text{ Ns/m}^2$  em  $T_m = 1082 \text{ K}$  /77/,  $\eta(T_m) = 6,3 \text{ Ns/m}^2$   
para  $T_m = 1082 \text{ K}$  /73/,  $\eta(T_m) = 1,3 \times 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$  para  
 $T_m = 1071 \text{ K}$  /78/ e finalmente  $\eta(T_m) = 2,03 \text{ Ns/m}^2$  para

$T_m = 1082K$  /61, 73, 80/. As seis diferentes equações para a viscosidade consideradas neste trabalho para liga  $Pd_{84}Si_{16}$ , estão apresentadas na tabela 5.1.

Os dados utilizados para o cálculo de  $\dot{T}_c$ , para ambas as composições da liga Pd Si, estão apresentadas na Tabela 5.2.

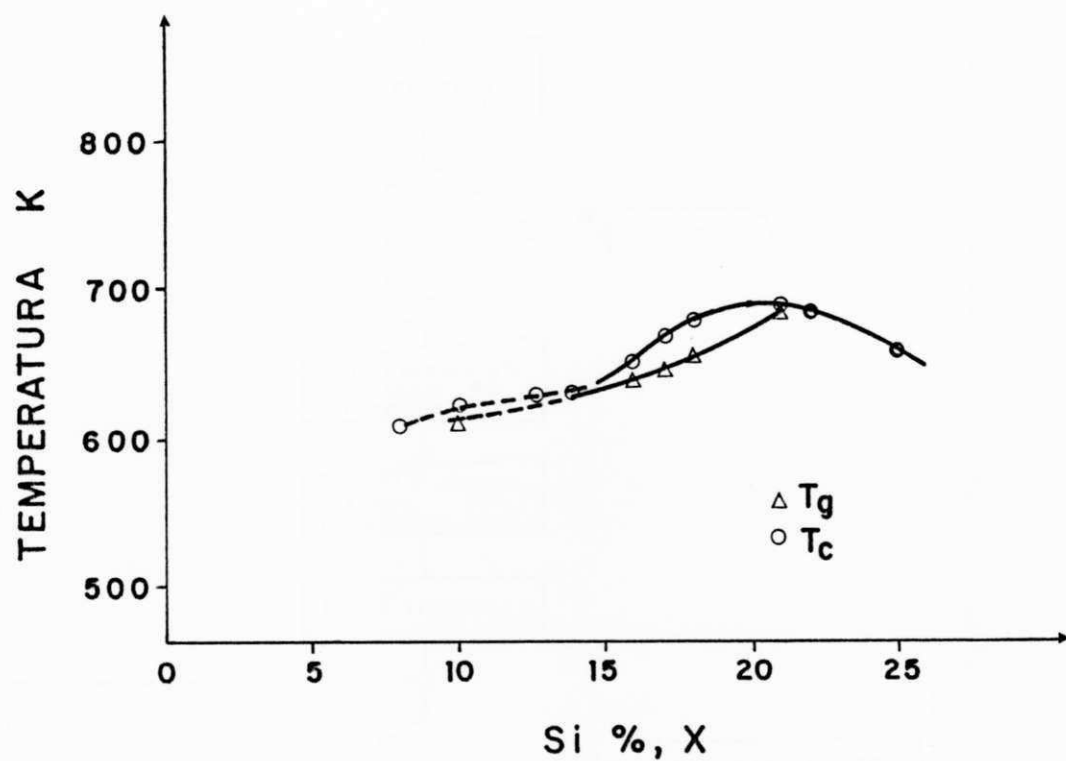


Figura 5.1 - Medidas experimentais da temperatura de transição vítrea  $T_g$ , e da temperatura de cristalização  $T_c$ , em função do teor de Si, para liga Pd-Si. (B. G. Lewis e H. A. Davies /71/).



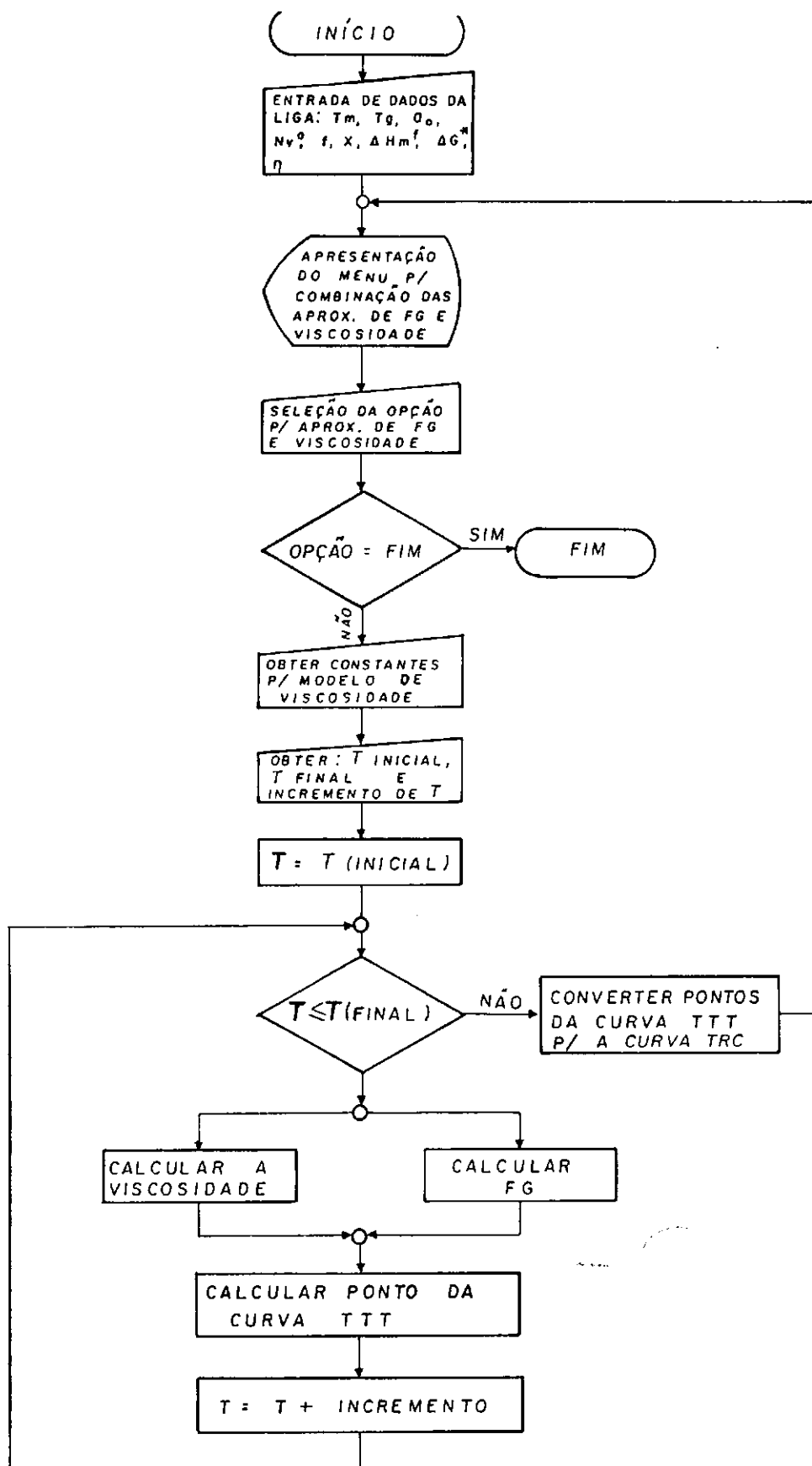


Figura 5.2 - Fluxograma do programa computacional, desenvolvido no presente trabalho para o cálculo das curvas TTT e TRC.

LIGA	T <sub>g</sub> (K)	Ȧ. DE AQUECIMENTO (K/s)	REF.	T <sub>m</sub> (K)	Ȧ. DE AQUECIMENTO (K/s)	REF.
Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub>	648	0,33	82	1071	0,33	81
	657	1,33	40			
Pd <sub>84</sub> Si <sub>16</sub>	635	0,33	82	1082	0,1	61
	617	0,33	61			
	624	0,16	83			
	630	0,33	83			
	635	0,66	83			
	641	1,33	83			

Tabela 5.1 - Dados experimentais de T<sub>g</sub> e T<sub>m</sub> reportados na literatura.

LIGA	$\dot{T}_c$ CALCULADO (K/S)	REF.	$\dot{T}_c$ EXPERIMENTAL (K/s)	REF.
Pd <sub>84</sub> Si <sub>16</sub>	$10^4$	61	$4 \times 10^4$	61
	$4 \times 10^4$	78		
Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub>	$7 \times 10^3$	76	760	69,70
	$1,8 \times 10^3$	40		
	$2 \times 10^4$	84		
	$8 \times 10^3$	84		

Tabela 5.2 - Dados sobre  $\dot{T}_c$  reportados na literatura.

VISCOSIDADE	EXPRESSION [Ns/m <sup>2</sup> ]	VISCOSIDADE A T <sub>m</sub> e T <sub>g</sub> (Ns/m <sup>2</sup> )
EQUAÇÃO DE Y.NISHI E COLABORADORES /78/	$\eta_{1(T)} = 3,801 \times 10^{-4} \exp\left[\frac{8,58 \times 10^2}{(T - 551)}\right]$	$\eta_{(T_m)} = 0,0156$ $\eta_{(T_g)} = 0,38 \times 10^{10}$
MODELO GERAL DE P. RAMACHANDRARAO E COLABORADORES /50/	$\eta_{2(T)} = 5,33 \times 10^{-5} \exp[0,095/FT]$ $FT = 0,03327 \exp[-3,402 \Delta T/T]$	$\eta_{(T_m)} = 9,80 \times 10^{-4}$ $\eta_{(T_g)} = 0,99 \times 10^{10}$
MODELO GERAL DE P. RAMACHANDRARAO E COLABORADORES /50/ APLICANDO DADOS EXPERIMENTAIS DE Y. NISHI /78/	$\eta_{3(T)} = 9,91 \times 10^{-4} \exp[0,086/FT]$ $FT = 0,0332 \exp[-3,402 \Delta T/T]$	$\eta_{(T_m)} = 0,013$ $\eta_{(T_g)} = 1 \times 10^{10}$
MODELO GERAL DE P. RAMACHANDRARAO E COLABORADORES /50/ APLICANDO DADOS EXPERIMENTAIS DE J. STEINBERG E COLABORADORES /73/	$\eta_{4(T)} = 0,826 \exp[0,0769/FT]$ $FT = 0,0332 \exp[-3,402 \Delta T/T]$	$\eta_{(T_m)} = 6,23$ $\eta_{(T_g)} = 0,99 \times 10^{10}$
MODELO GERAL DE P. RAMACHANDRARAO E COLABORADORES /50/ APLICANDO DADOS EXPERIMENTAIS DE H.A. DAVIES E B.G. LEWIS /77/	$\eta_{5(T)} = 0,0188 \exp[0,0769/FT]$ $FT = 0,0332 \exp[-3,402 \Delta T/T]$	$\eta_{(T_m)} = 0,189$ $\eta_{(T_g)} = 0,6 \times 10^{10}$
MODELO GERAL DE P. RAMACHANDRARAO E COLABORADORES /50/ APLICANDO DADOS EXPERIMENTAIS DE M. MASUKOTO E COLAB. /80/	$\eta_{6(T)} = 0,1535 \exp[0,07210/FT]$ $FT = 0,0332 \exp[-3,402 \Delta T/T]$	$\eta_{(T_m)} = 2,0315$ $\eta_{(T_g)} = 0,99 \times 10^{10}$

Tabela 5.3 - Aproximações usadas para descrever a viscosidade da liga Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub> na região do líquido superresfriado.

DADOS	Pd <sub>84</sub> Si <sub>16</sub>	Ref.	Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub>	Ref.
T <sub>m</sub> (K)	1082	/61/	1071	81
T <sub>g</sub> (K)	630	/83/	648	82
a <sub>0</sub>	2,724 x 10 <sup>-10</sup>	/a/	2,722 x 10 <sup>-10</sup>	a
N <sub>V</sub> <sup>0</sup> (atm.m <sup>-3</sup> )	6,8 x 10 <sup>28</sup>	/41,a/	6,8 x 10 <sup>28</sup>	/41,a/
f	1	/2/	1	/2/
X	10 <sup>-6</sup>	/2/	10 <sup>-6</sup>	/2/
H <sub>m</sub> <sup>f</sup> (J.mol <sup>-1</sup> )	8176	/40/	8176	/40/
G*	65 KT para T = 0,2	/41/	65 KT para T = 0,2	/41/
(Ns m <sup>-2</sup> )	$\eta_1(T) = 3,801 \times 10^{-4} \exp\left[-\frac{8500}{T-551}\right]$ $\eta_2(T) = 5,33 \times 10^{-5} \exp[0,095/fT]$ $fT = 0,0332 \exp[-3,4029 T/T]$ $\eta_3(T) = 9,919 \times 10^{-4} \exp[0,086/fT]$ $fT = 0,0332 \exp[-3,402 T/T]$ $\eta_4(T) = 0,8266 \exp[0,0672/fT]$ $fT = 0,0332 \exp[-3,402 T/T]$ $\eta_5(T) = 0,0188 \exp[0,0769/fT]$ $fT = 0,0332 \exp[-3,402 T/T]$ $\eta_6(T) = 0,1535 \exp[0,07210/fT]$ $fT = 0,03327 \exp[-3,402 T/T]$	78	$\eta_1(T) = 0,338 \exp[0,0647/fT]$ $fT = 22,76 \times 10^{-3} \exp\left[-\frac{3,789 T}{T}\right]$ $\eta_2(T) = 0,657 \exp[0,0658/fT]$ $fT = 0,0285 \exp[-3,554 T/T]$	50

/a/ - Calculado neste trabalho

Tabela 5.4 - Tabela dos dados usados para o cálculo de T<sub>c</sub> para as duas composições da liga Pd-Si.

CAPÍTULO - 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 6 - Resultados e Discussões

Os resultados das taxas críticas de resfriamento para as ligas  $Pd_{20}Si_{18}$  e  $Pd_{84}Si_{16}$ , são apresentadas nas tabelas 6.1 e 6.2. As figuras 6.1, 6.2 e 6.3 mostram as curvas TRC típicas obtidas.

Os valores dos  $\dot{T}_c$  calculados para a liga  $Pd_{82}Si_{18}$  são menores que os calculados para  $Pd_{84}Si_{16}$ . Esse resultado era esperado considerando que a liga  $Pd_{82}Si_{18}$ , estando exatamente na composição eutética, possui uma temperatura de fusão mais baixa e um valor de  $Trg$  igual a 0,60, mais alto que o da liga  $Pd_{84}Si_{16}$  cujo  $Trg$  é 0,58, o que facilita a formação de estrutura amorfa, como foi discutido nos capítulos anteriores.

Os valores de  $\dot{T}_c$  também decrescem cerca de duas ordens de grandeza, quando a aproximação de Hoffmann para  $\Delta G_v$  /57/ é aplicada. Isso está de acordo com os resultados obtidos anteriormente por C. S. Kiminami /41/ para as ligas Pd Cu Si e Au Ge Si, pois a aproximação de Hoffmann /57/ gera menores valores para  $G_v$ , do que a aproximação de Thompson-Spaepen /59/, provocando uma diminuição da taxa de nucleação I.

Para a liga  $Pd_{82}Si_{18}$  as equações de viscosidade consideradas foram as devidas a P. Ramachandrarao e colaboradores /50/, e calculadas pelo Modelo Geral de P. Ramachandrarao /50/ considerando dados experimentais, denominados  $\eta_1(T)$  e  $\eta_2(T)$  respectivamente, os quais estão representados na figura 6.4.

Embora os valores de  $\eta(T_m)$  em ambas equações estejam relativamente próximos, em  $T_g$  a viscosidade  $\eta_1(T)$  é quatro ordens de grandeza maior que em  $\eta_2(T)$ , como mostra também a Tabela 6.3. Os resultados dessa diferença, leva à diferentes taxas críticas de resfriamento, cujo menor valor foi obtido usando a equação de viscosidade  $\eta_2(T)$ .

Os valores calculados de  $\dot{T}_c$  devem ser necessariamente menores ou iguais aos valores obtidos experimentalmente, visto que eles foram calculados considerando somente a nucleação homogênea /2/, e nas experiências a nucleação heterogênea não pode ser descartada. Assim sendo, nas experiências, caso haja heterogeneidades presentes, uma maior taxa de resfriamento seria necessário para evitar a cristalização.

Comparando os valores dos  $\dot{T}_c$  calculados com  $\dot{T}_c$  medido de 760 K/s /69,70/, para liga  $Pd_{82}Si_{18}$ , cujos detalhes experimentais foram apresentados no Capítulo 5, conclui-se que as taxas críticas de resfriamento coerentes com o  $\dot{T}_c$  experimental são aquelas calculadas a partir da aproximação de Hoffmann para  $\Delta G_v$  (Tabela 6.1).

Considerando que o valor da viscosidade em  $T_g$  para  $\eta_1(T)$  foi superestimado, levando a um  $\dot{T}_c$  subestimado, a equação mais razoável para representar a viscosidade do líquido superresfriado para liga  $Pd_{82}Si_{18}$ , é  $\eta_2(T)$  cuja aplicação gera um  $\dot{T}_c$  calculado de 260 K/s, como mostra a Tabela 6.1. Assim, o valor calculado de  $\dot{T}_c$  para liga  $Pd_{82}Si_{18}$ , que apresentou



melhor concordâncias com o valor experimental, dentre os analisados no presente trabalho, foi aquele obtido quando usamos o Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /45,50/ considerando dados experimentais para representar a viscosidade na região do líquido superresfriado, e a aproximação de Hoffmann /57/ para representar  $\Delta G_v$ . Esse resultado concorda com o sugerido por C. S. Kiminami /41/, para as ligas Pd Cu Si e Pd Ni P.

Assim, para a liga Pd<sub>82</sub> Si<sub>18</sub>, estrutura amorfa pode ser virtualmente obtida à taxas de resfriamento na ordem de 260 K/s, e considerando que o valor de  $\dot{T}_c$  calculado levou em conta somente a nucleação homogênea, conclui-se que o valor experimental de  $\dot{T}_c = 760$  K/s /62,70/, foi certamente resultado de um processo envolvendo nucleação heterogênea.

Comparando os valores calculados da taxa crítica de resfriamento com o valor medido  $\dot{T}_c = 4 \times 10^4$  K/s, para liga Pd<sub>84</sub> Si<sub>16</sub>, cujos detalhes experimentais foram apresentados no Capítulo - 5, o  $\dot{T}_c$  está coerente quando calculado empregando as equações de viscosidade  $\eta_4(T)$ ,  $\eta_5(T)$  ou  $\eta_6(T)$ , se a aproximação de Hoffmann para  $\Delta G_v$  for usada, já que o valor calculado deve ser menor ou igual ao valor de  $\dot{T}_c$  medido experimentalmente.

O valor de  $\dot{T}_c$  calculado para liga Pd<sub>84</sub> Si<sub>16</sub>, usando as equações de viscosidade  $\eta_1(T)$ ,  $\eta_2(T)$  ou  $\eta_3(T)$  é

maior do que o  $\dot{T}_c$  medido experimentalmente, certamente devido ao valor muito baixo da viscosidade em  $T_m$ , como mostra a Tabela 5.1 e a figura 6.5 o que facilitaria a cristalização. O valor de  $\eta(T_m)$  para as três aproximações  $\eta_4(T)$ ,  $\eta_5(T)$  e  $\eta_6(T)$ , está compátivel com as medidas experimentais para liga Pd-Cu-Si, apresentados na Tabela 6.4, a qual segundo alguns autores /71, 41/ deve possuir a magnitude da viscosidade bastante semelhante a da liga Pd-Si.

A forte influência da viscosidade no cálculo de  $\dot{T}_c$  fica bastante evidente quando observadas as tabelas 5.1 e 6.2, e a figura 6.5. Embora todas as equações de viscosidade, exceto  $\eta_1(T)$ , baseam-se no Modelo Geral de P. Ramachandrarao, o valor de  $\dot{T}_c$  calculado varia muito em função dos dados experimentais da viscosidade. Um valor de  $\eta(T_m)$  substimado leva a um  $\dot{T}_c$  superestimado, demonstrando a grande sensibilidade dos dados experimentais da viscosidade, à  $T_m$  na expressão de A. Doolittle /49/.

Para a liga Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub>, assim como para a liga Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>, os valores calculados de  $\dot{T}_c$  apresentaram concordância com o valor experimental quando, dentro das aproximações analisadas no presente estudo, o Modelo Geral de Ramachandrarao e colaboradores /45, 56/ considerando dados experimentais para representar a viscosidade na região superresfriada, e a aproximação de Hoffmann /57/ para representar  $\Delta G_v$  foram aplicados. Esse resultado também concorda com o sugerido por C. S. Kiminami /41/

para as ligas Pd Cu Si e Pd Ni P.

Assim, para a liga Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub>, estrutura amorfa pode ser obtida à taxa de resfriamento na ordem de 896 K/s, e admitindo que o valor de  $\dot{T}_c$  calculado considera somente a nucleação homogênea, conclui-se que o valor experimental de  $\dot{T}_c = 4 \times 10^4$  K/s [61] foi certamente resultado de um processo envolvendo nucleação heterogênea.



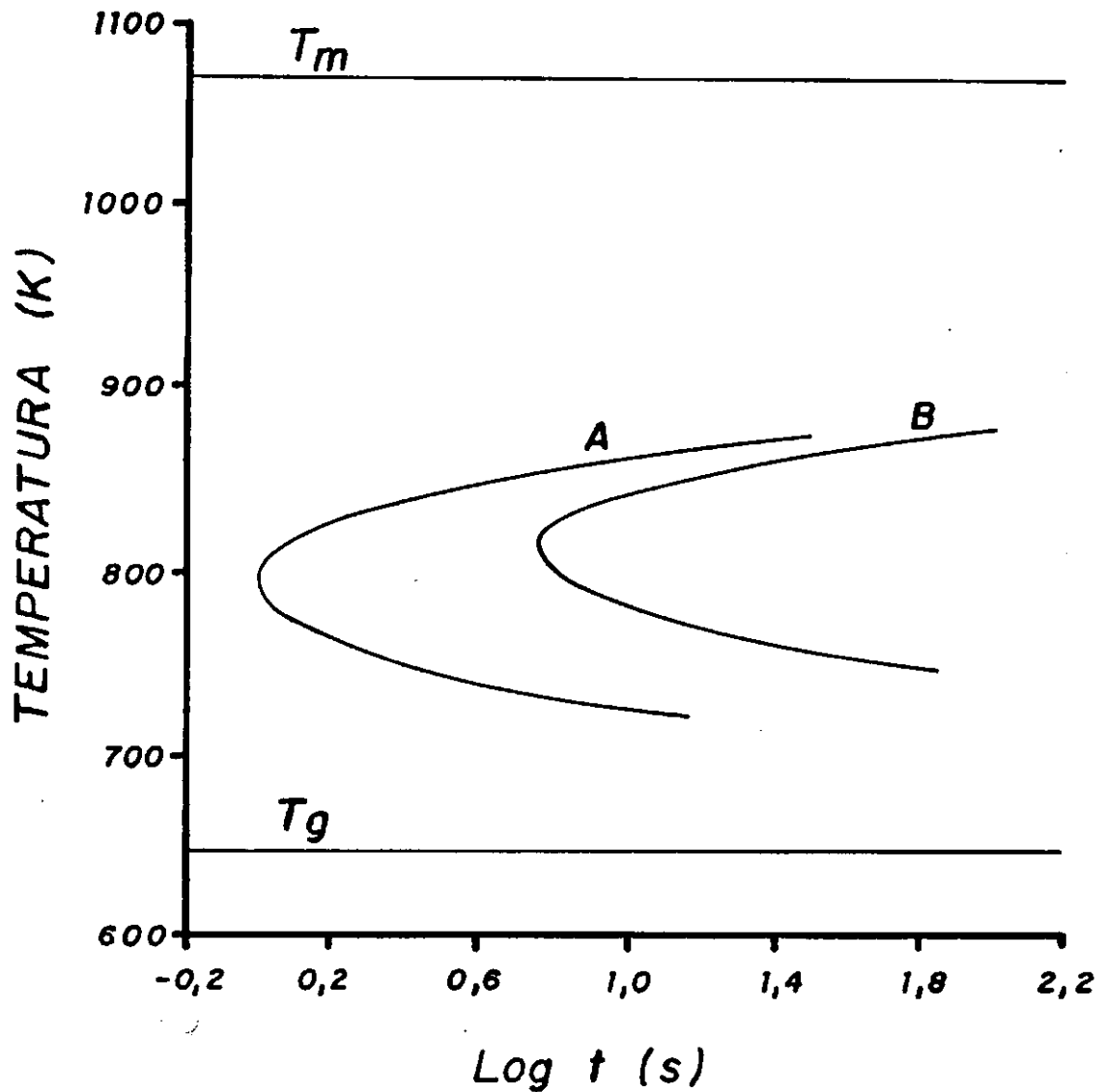


Figura 6.1 - Diagramas TRC para a liga Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>, calculados pelo programa computacional desenvolvido neste trabalho, usando os dados da tabela 5.2. A curva A foi obtida usando a equação  $\eta_1(T)$  para representar a viscosidade, enquanto que a curva B foi obtida usando a equação de viscosidade  $\eta_2(T)$ , ambos usando a aproximação de Hoffmann para  $\Delta G_v$ .

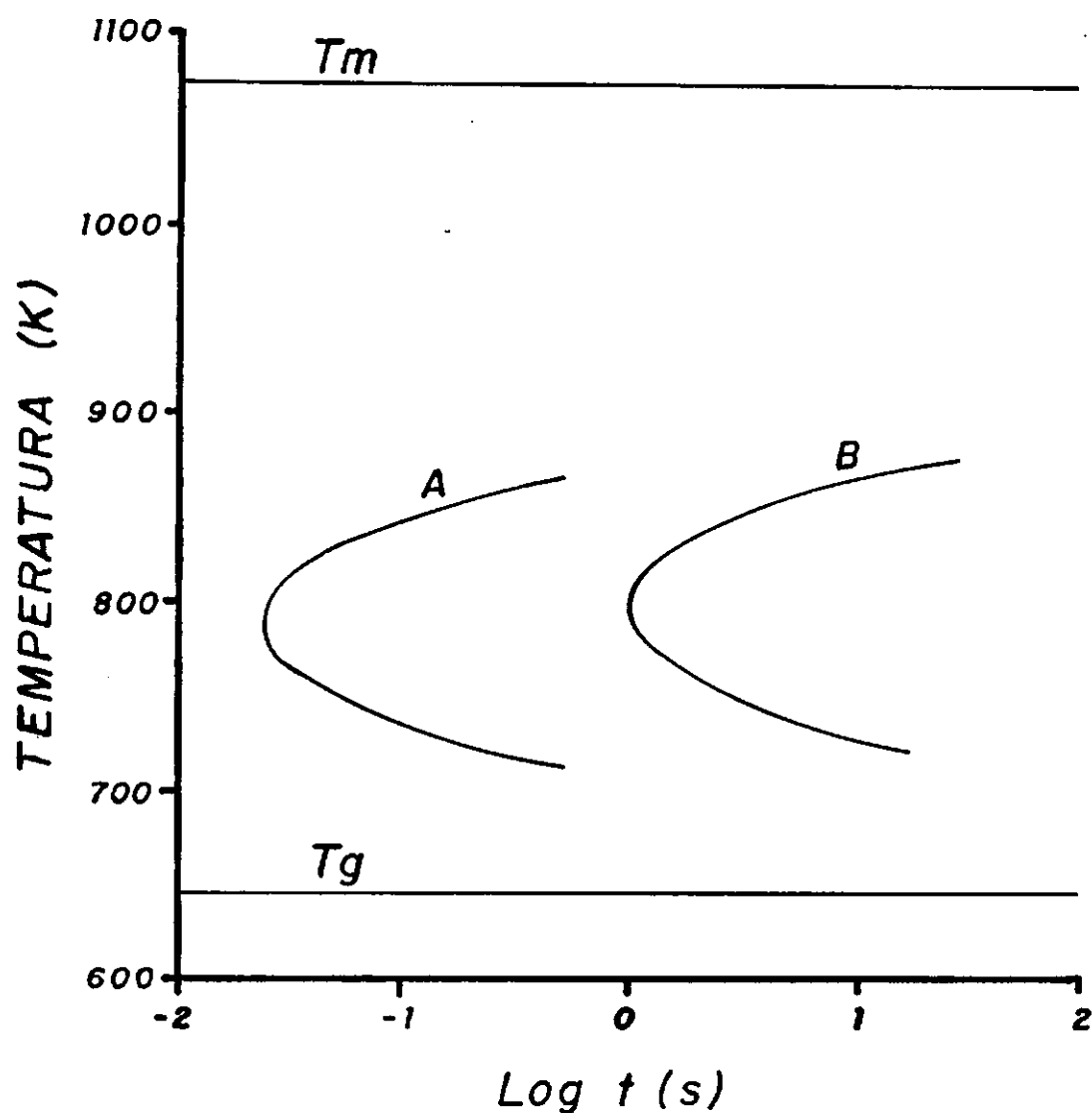


Figura 6.2 - Diagramas TRC para a liga Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>, calculados pelo programa computacional desenvolvido neste trabalho, usando dados da Tabela 5.2. A curva A foi obtida usando a aproximação de Thompson-Spaepen para  $\Delta G_v$ , e a curva B foi obtida usando a aproximação de Hoffmann, usando a equação de viscosidade  $\eta_2(T)$ .

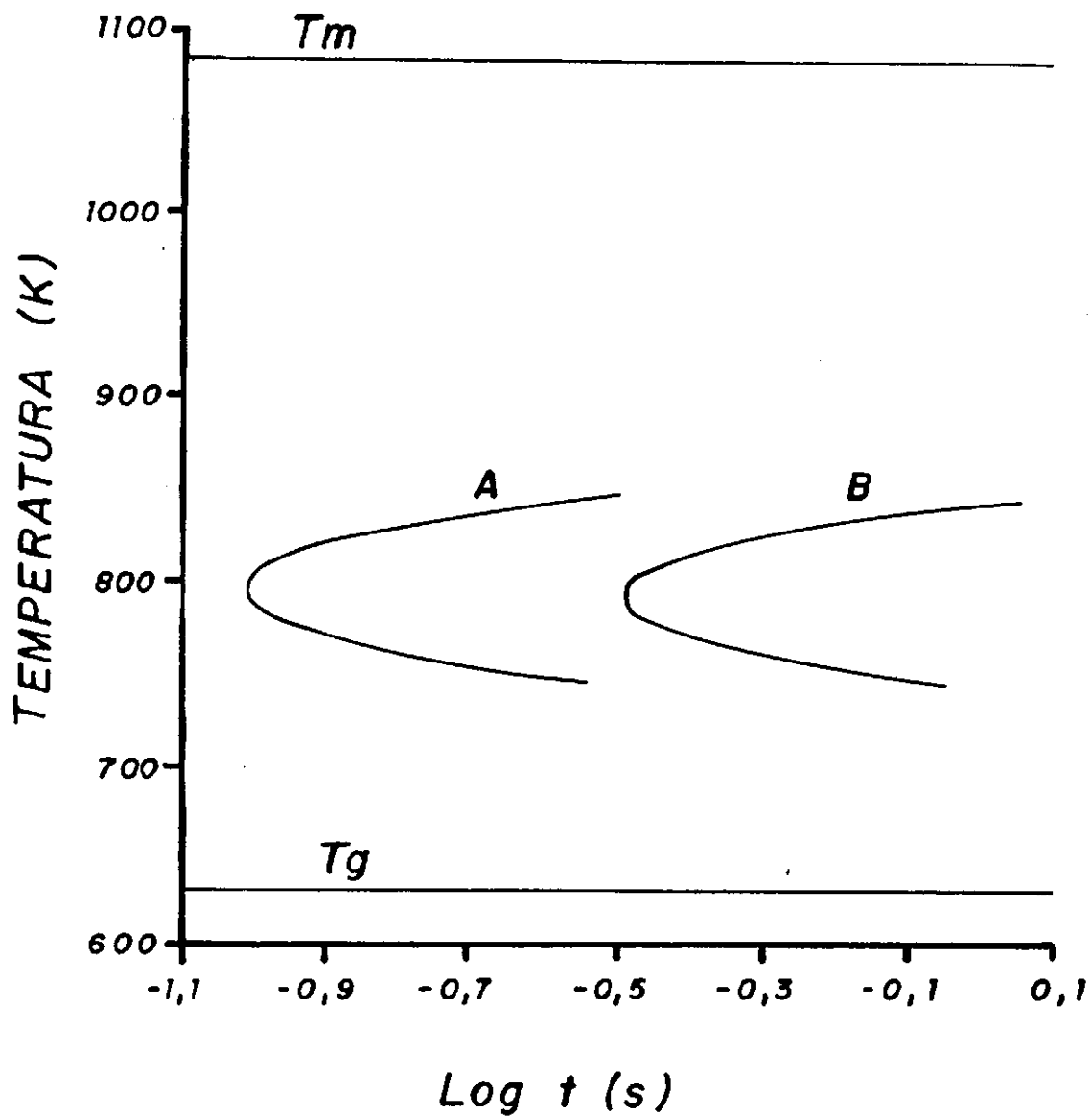


Figura 6.3 - Diagramas TRC para a liga  $Pd_{84}Si_{16}$ , calculados pelo programa computacional desenvolvido neste trabalho, usando os dados da tabela 5.2. A curva A foi obtida usando a equação  $\eta_4(T)$  para viscosidade e a curva B foi obtida usando a equação  $\eta_6(T)$ , ambas usando a aproximação de Hoffmann para  $\Delta G_v$ .

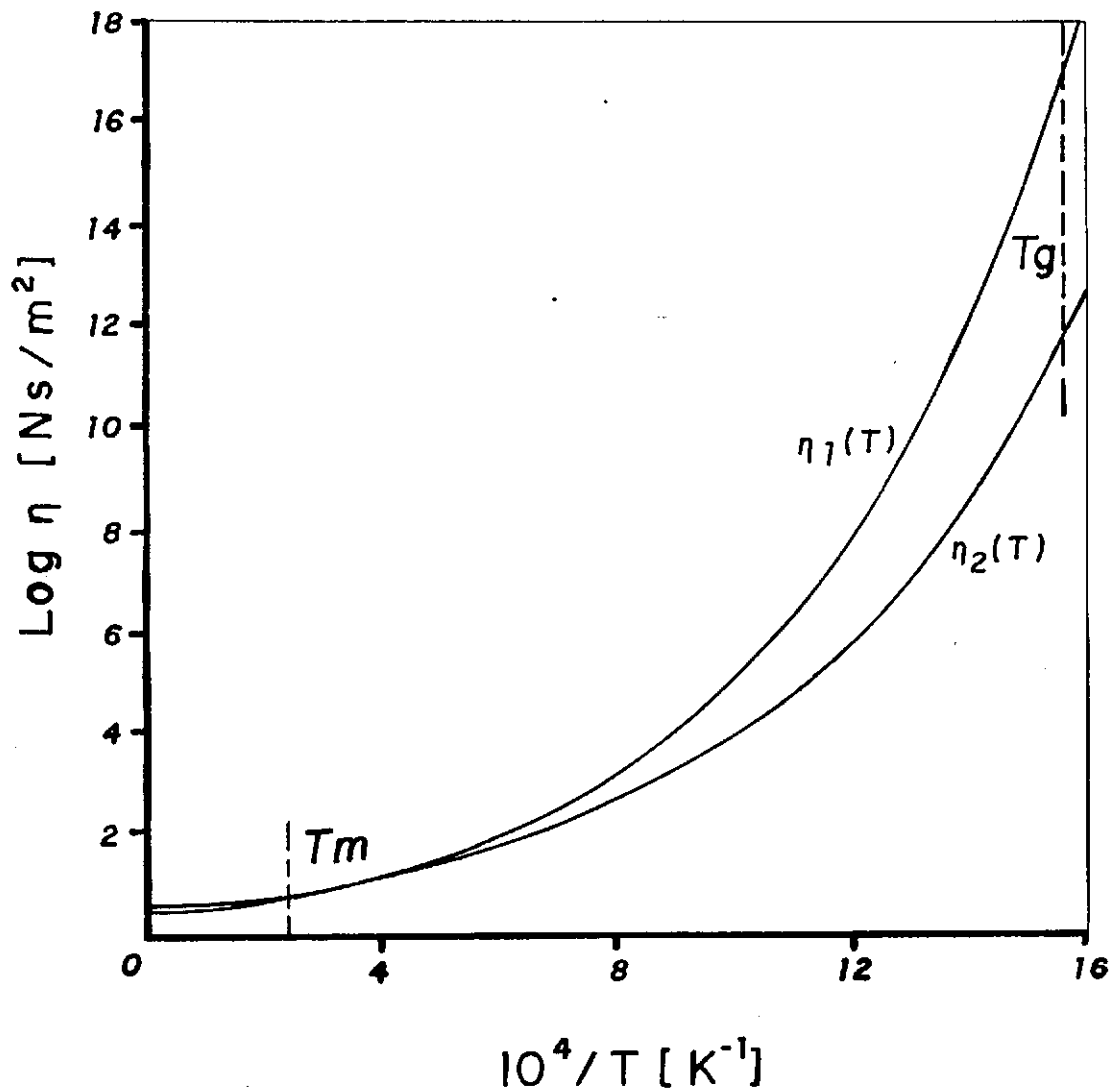


Figura 6.4 - Variação da viscosidade com a temperatura para liga Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>.  $\eta_1$  é o Modelo Geral e R. Ramachandrarao e colaboradores /50/.  $\eta_2$  é Modelo Geral de R. Ramachandrarao e colaboradores aplicando dados experimentais de J. Steinberg e colaboradores /73/.

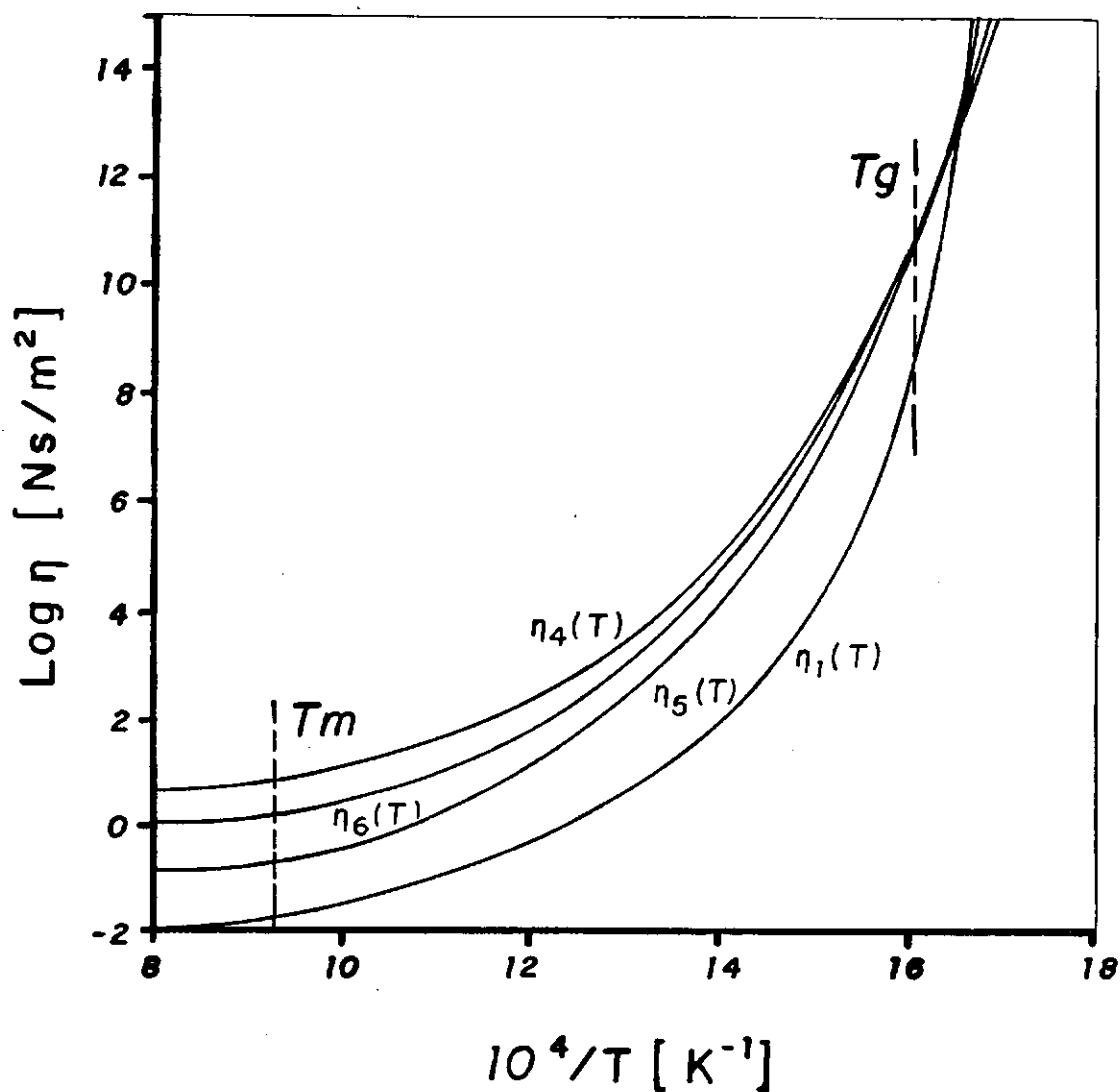


Figura 6.5 - Variação da viscosidade com a temperatura para as aproximações  $\eta_1$ ,  $\eta_4$ ,  $\eta_5$ ,  $\eta_6$ .  
 $\eta_1$  é a equação de Y. Nishi e colaboradores /78/.  
 $\eta_4$  é o Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/ com dados experimentais de J. Steinberg /73/.  
 $\eta_5$  é Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/ com os dados experimentais de H. A. Davies e B. G. Lewis /77/.  
 $\eta_6$  é o Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/ com dados experimentais de M. Masumoto e colaboradores /80/.



Aproximação para $\Delta G_v$  Equação $\eta(T)$	Hoffmann /57/	Thompson - Spaepen /59/
$\eta_1(T)$ Equação Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/	$T_c = 4,7 \times 10^2$ K/s	$T_c = 1,8 \times 10^3$ K/s
$\eta_2(T)$ Equação Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/ aplicando medidas experimentais de  $\eta(T_m) = 7,6 \text{ Ns/m}^2$ /73/ e  $\eta(T_g) = 10^{10} \text{ Ns/m}^2$ /85,86/.	$T_c = 2,6 \times 10^2$ K/s	$T_c = 1,1 \times 10^4$ K/s

Tabela 6.1 - Resultados de  $T_c$  calculados para liga  $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ .

Equação $\eta$ (T)	Aproximação para $\Delta G_v$	Hoffmann /57/ (K/s)	Thompson - Spaepen /59/ (K/s)
Equação de Y. Nishi e colaboradores /78/		$T_c = 6,25 \times 10^5$	$T_c = 3,12 \times 10^7$
Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/		$T_c = 7,97 \times 10^5$	$T_c = 3,26 \times 10^7$
Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/ aplicando medidas experimentais $\eta$ (Tm) = $0,01343 \text{ Ns/m}^2$ /78/, $\eta$ (Tg) = $10^{10} \text{ Ns/m}^2$ /85,86/		$T_c = 7,97 \times 10^{10}$	$T_c = 3,26 \times 10^7$
Modelo Aplicado de Ramachandrarao e colaboradores /50/ aplicando medidas experimentais $\eta$ (Tm) = $6,33 \text{ Ns/m}^2$ /61/, $\eta$ (Tg) = $10^{10} \text{ Ns/m}^2$ /85,86/		$T_c = 8,96 \times 10^2$	$T_c = 4,18 \times 10^4$
Modelo Aplicado de Ramachandrarao e colaboradores /50/ aplicando medidas experimentais $\eta$ (Tm) = $0,19 \text{ Ns/m}^2$ /77/, $\eta$ (Tg) = $10^{10} \text{ Ns/m}^2$ /85,86/		$T_c = 1,44 \times 10^4$	$T_c = 6,40 \times 10^5$
Modelo Aplicado de Ramachandrarao e colaboradores /50/ aplicando medidas experimentais $\eta$ (Tm) = $2,0310 \text{ Ns/m}^2$ /80/, $\eta$ (Tg) = $10^{10} \text{ Ns/m}^2$ /85,86/		$T_c = 2,91 \times 10^3$	$T_c = 1,32 \times 10^5$

Tabela 6.2 - Resultados de  $T_c$  calculados para liga  $\text{Pd}_{84}\text{Si}_{16}$

Viscosidade	Expressão	Viscosidade a T <sub>m</sub> e T <sub>g</sub> (Ns/m <sup>2</sup> )
Equação de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/	$\eta_1 = 0,338 \exp [0,0647/f_T]$ $f_T = 22,76 \times 10^{-3} \exp [-3,789 \quad T/T]$	$\eta_{Tg} = 1,49 \times 10^{14}$ $\eta_{Tm} = 5,80$
Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /50/ aplicando dados experimentais de J.Steinberg e colaboradores /73/ para (T <sub>m</sub> ), e (T <sub>g</sub> ) de 1010 Ns/m <sup>2</sup> /85,86/	$\eta_1 = 0,657 \exp [0,0658/f_T]$ $f_T = 0,0285 \exp [-3,554 \quad T/T]$	$\eta_{Tg} = 1 \times 10^{10}$ $\eta_{Tm} = 6,6$

Tabela 6.3 - Expressões usadas para descrever a viscosidade da liga Pd<sub>82</sub> Si<sub>18</sub> na região do líquido superesfriado.

LIGA	$\eta$ (T) [NS/m <sup>2</sup> ]	$\eta$ (T <sub>m</sub> )	Ref.
Pd <sub>77,5</sub> Cu <sub>16,5</sub> Si <sub>0,6</sub>	$\eta$ (1015) = 0,138	~ 0,138	77
(T <sub>m</sub> = 1016K)	$\log \eta = -5,23 + \frac{3510}{T}$ 1150K a 1500K	0,1677	78
	$\eta$ (1017) = 6,93	6,93	85
	$\eta$ (644) = 1,29x10 <sup>9</sup>	-	85
	$\log \eta = -2,226 - \frac{3515}{T}$	17,0	61

Tabela 6.4 - Dados experimentais da viscosidade encontrados na literatura para a liga Pd Cu Si.

CAPÍTULO - 7

CONCLUSÕES

## 7 - Conclusões

- O cálculo da taxa crítica de resfriamento para formação da estrutura amorfa,  $\dot{T}_c$ , é muito sensível aos parâmetros usados na solução da equação que determina a curva TTT. Comparando os resultados obtidos para o  $\dot{T}_c$  calculado neste trabalho, com dados experimentais de  $\dot{T}_c$  existentes na literatura /61, 69, 70/, para as ligas Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub> e Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>, obtem-se valores calculados de  $\dot{T}_c$  mais coerentes com os experimentalmente determinados, quando são usados a aproximação de J. D. Hoffmann /57/, para descrever  $\Delta G_v$ , e o Modelo Geral de P. Ramachandrarao e colaboradores /45, 50/ para expressar a viscosidade do metal líquido superresfriado.

- A equação que descreve o comportamento da viscosidade na região do líquido superresfriado é muito sensível aos dados experimentais de viscosidade na temperatura de fusão e transição vítrea. Assim é impressindível para que se possa descrever de forma mais precisa o comportamento da viscosidade na região superresfriada, a confiabilidade de dados experimentais de viscosidade, nas temperaturas próximas do ponto de fusão e transição vítrea.

- Como resultado dos estudos feitos nesse trabalho, foi verificado que formações amorfas podem ser obtidas a taxas de resfriamento de 260 K/s e 896 K/s, para as ligas Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> e Pd<sub>84</sub>Si<sub>16</sub> respectivamente.

CAPÍTULO - 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - Duwez, P., Trans. Am. Soc., Metals, 60, 607, (1967). Citado por Liebermann, H. H., Amorphous Metallics Alloys, Ed. F. E. Luborsky, Butterworths Monographs in Materials, London, pp. 5-7, (1983).
- 02 - Uhlmann, D.R., "A Kinetics Treatment of Glass Formation", Journal of Non-Crystalline Solids, vol 7, pp. 337 - 348, (1972).
- 03 - Campus Filho, M. P., Solidificação e Fundição de Metais e suas Ligas, São Paulo, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2<sup>a</sup> Edição, (1970).
- 04 - Flemings, M. C., Solidification Processing, Massachusetts - U.S.A. - Mc Graw - Hill, 3<sup>a</sup> Edição, (1974).
- 05 - Chalmers, B., Principles of Solidification, New York, U.S.A., Robert E. Krieger Publishing Company, 2<sup>a</sup> Edição, (1977).



- 06 - Hatsopoulos, G. N., Principles of General Thermodynamics, New York, John Wiley & Sons, 2<sup>a</sup> Edição, (1965).
- 07 - Reed-Hill, R. E., Princípios de Metalurgia Física, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois S. A., 2<sup>a</sup> Edição, (1982).
- 08 - Volmer, M., Weber, A., Z Phys. Chem, 119, 227, (1926). Citado por Reed-Hill, R. E., Princípios de Metalurgia Física, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois S. A., 2<sup>a</sup> Edição, (1982).
- 09 - Becker, R., Doring, W., Ann Phys, 24, 719, (1935). Citado por Reed-Hill, R. E., Princípios de Metalurgia Física, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois S. A., 2<sup>a</sup> Edição, (1982).
- 10 - Kiminami, C. S., "Ciência e Tecnologia dos Metais Superresfriados (Solidificação Rápida)". Seminário proferido no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos - São Paulo - 10/1987.
- 11 - Davies, H. A., "Metallic Glass Formation", Ed. F. E. Luborsky Butterworths Monographs in Materials, London, pp. 8-25, (1983).

- 12 - Turnbull, D., Cech, R. E., "Macroscopic Observation of the Solidification of Small Metal Droplets", Journal of Applied Physics. V. 21, pp. 804 - 819, (1950).
- 13 - Perepezko, J. H., "Nucleation in Undercooled Liquids", in Workshop: Nucleation - Rapid Solidification, Ed by P. R. Sahm, RWTH Aachen, pp. 9 - 19, (1983).
- 14 - Sahm, P.R., Hansen, P. N., "Numerical Simulation and Modelling of Casting and Solidification Process for Foundry and Cast House", IATF, Switzerland, (1984).
- 15 - Kurz, W., Fisher, D. J., "Fundamentals of Solidification", Trans Tech Publication, Switzerland, (1984). Citado por Kiminami, C. S., "Ciência e Tecnologia dos Metais Superresfriados (Solidificação Rápida)". Seminário proferido no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos - São Paulo - 10/1987.
- 16 - Chaudhari, P. Giessen, B. C., Turnbull, D. "Metallic Glasses", Sci Am Apr, vol 242, pp. 87 - 117, (1980).
- 17 - Krammer, J., Annln Phys 19.37 (1934). Citado por Liebermann, H. H., Amorphous Metallics Alloys, Ed. F. E. Luborsky, Butterworths Monographs in Materials, London, pp. 5-7, (1983).

- 18 - Brenner, A., Cauch, D. E., Williams, E. K., J. Resnatn. Brer. Stand., 44, 109, (1950). Citado por Liebermann, H. H., Amorphous Metallics Alloys, Ed. F. E. Luborsky, Butterworths Monographs in Materials, London, pp. 5-7, (1983).
- 19 - Pond, R., Maddin, R., TMS - AIME, 245, 2475, (1969). Citado por Liebermann, H. H., Amorphous Metallics Alloys, Ed. F. E. Luborsky, Butterworths Monographs in Materials, London, pp. 5-7, (1983).
- 20 - Gubanov, A. I., Fizika, 2, 502, (1960). Citado por Liebermann, H. H., Amorphous Metallics Alloys, Ed. F. E. Luborsky, Butterworths Monographs in Materials, London, pp. 5-7, (1983).
- 21 - Mader, S., Nowick, A. S., J. Vac, Soc. & Technol., 2, 35, (1965). Citado por Liebermann, H. H., Amorphous Metallics Alloys, Ed. F. E. Luborsky, Butterworths Monographs in Materials, London, pp. 5-7, (1983).
- 22 - Tseui, C. L., Duwez, P, Journal of Applied Physics, 37, 435, (1966). Citado por Liebermann, H. H., Amorphous Metallics Alloys, Ed. F. E. Luborsky, Butterworths Monographs in Materials, London, pp. 5-7, (1983).

- 23 - Giessen, B. C., Willens R. H., "Use of Phase Diagrams in Ceramic Glass and Metal Technology", Ed. Alper A. M., vol 3, pp. 103 - 106, Academic Press, New York, (1970). Citado por Liebermann, H. H., Amorphous Metallics Alloys, Ed. F. E. Luborsky, Butterworths Monographs in Materials, London, pp. 5-7, (1983).
- 24 - Jones, H., Suryanarayana, C., Journal Mater Sci, 8, 705, (1973). Citado por Liebermann, H. H., Amorphous Metallics Alloys, Ed. F. E. Luborsky, Butterworths Monographs in Materials, London, pp. 5-7, (1983).
- 25 - Chen, H. S., "Metallic glasses", Materials Science and Engineering, No 25, pp. 59-69, (1976).
- 26 - Kubel Jr., E. J., "All Eyes on Metallic Glasses", Metal Progress, May, pp. 61 - 70, (1986).
- 27 - Anantharann, T. R., Suryanarayana, C., "Rapidly Solidified Metals and Technological Overview", Trans Tech Publications, (1987). Citado por Jones, H., "Rapid Solidification of Metals and Alloys", Monograph No 8, The Institution of Metallurgists, London, (1982).

- 28 - Jones, H., "Rapid Solidification of Metals and Alloys", Monograph No 8, The Institution of Metallurgists, London, (1982).
- 29 - Pontes, L. R. A., "Fabricação e Estudo da Magnetização de ligas Amorfas Fe - Be, Fe - B - C". Dissertação de Mestrado para Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba - 1988 - Cap III.
- 30 - Chen, H. S., Graham, C. D., IEEE Trans. Mag, Mag 12, 921, (1976). Citado por Jones, H., "Rapid Solidification of Metals and Alloys", Monograph No 8, The Institution of Metallurgists, London, (1982).
- 31 - Sepold, G., Becker, R., "Rapid Solidification by Beam Techniques", in Science and Technology of Undercooled Melt, Ed P. R. Sahm, H. Jones and C. M. Adam, Martinus Nijhoff, Dordrecht, The Netherlands, pp. 112, (1986). Citado por Jones, H., "Rapid Solidification of Metals and Alloys", Monograph No 8, The Institution of Metallurgists, London, (1982).
- 32 - Cahn, R. W. "Metallic Glasses", Contemp Phys, vol 21, No 1, pp. 43 - 75, (1980).

- 33 - Guintherodt, H. J. "Metallic glasses - Preparations, Unique Properties, Applications and Experimental Results".
- 34 - Gilmar, J. J., "Metallic Glasses", Science, vol. 208, 23 May, pp. 856 - 861, (1980).
- 35 - Graham, D. C., Egami Jr., T., "Magnetic Proprieties of Amorphous Materials", Metals Technology, June, pp.244 - 247, (1980).
- 36 - Turnbull, D., Cohen, M. M., Chem Phys 34, 120, (1961).  
Citado por Chaudhari, P., Giessen, B. C., Turnbull, D., "Metallic Glasses", Sci -Am Apr, vol 242, pp. 87 - 117, (1980).
- 37 - Turnbull, D., "Under What Conditions Can a Glass be Formed", Contemp. Phys, vol. 10, No. 5, pp. 473 - 488, (1969).
- 38 - Vreeswijk, J. C. A., Gossink, R. G., Stevels, J. M., "Nucleation Kinetics and Critical Cooling Rate of Glass Forming Liquids", Journal Non - Crystalline Solids, No 16, pp. 15 - 26, (1974).
- 39 - Sarjeant, P. T., Roy, R., "A New Approach to the Predictions of Glass Formation", Mat Res. Bull, vol 3, pp. 265 - 280, (1968).

- 40 - Davies, H. A., "Rapid Quenching Techniques and Formation of Metallic Glasses", Proceed. of the Third International Conference on Rapid Quenched Metals, vol 1, The Metal Society, London, (1978).
- 41 - Kiminami, C. S., Tese de Doutorado, RWTH Germany, Aachen, W. Germany, (1986).
- 42 - Grange, R. A., Kieffer, J. M., "Transformation of Austenite on Continuous Cooling and its Relation to Transformation at Constant Temperature" Twenty Second Annual Convention of the Society, Cleveland, October 21 to 25, (1940).
- 43 - Anderson III, P. M., Steinberg, J., Lord Jr, A. E., "Continuous Cooling (CT) Versus Isothermal Transformation (TTT) Diagrams in Metallic Alloy Glasses, Journal of Non - Crystalline Solids No 34, pp. 267 - 272, (1979).
- 44 - Onorato, P. I. K., Uhlmann, D. R. "Nucleating Heterogeneities and Glass Formation", Journal of Non - Crystalline Solids No12, pp. 367 - 378, (1976).
- 45 - Ramachandrarao, P., Cantor, B., Chan, R. W., "Viscous Behaviour of Undercooled Metallic Melts", Journal of Non - Crystalline Solids, No 24, pp. 109 - 118, (1977).

- 46 - Vogel, H., Phys. Z. 22, 645 (1921). Citado por Ramachandrarao, P., Cantor, B., Chan, R. W., "Viscous Behaviour of Undercooled Metallic Melts", Journal of Non - Crystalline Solids, No 24, pp. 109 - 118, (1977).
- 47 - Fulcher, G. S., J. Am. Cer. Soc. 6, 339 (1952). Citado por Ramachandrarao, P., Cantor, B., Chan, R. W., "Viscous Behaviour of Undercooled Metallic Melts", Journal of Non - Crystalline Solids, No 24, pp. 109 - 118, (1977).
- 48 - Polk, D. E., Turnbull, D., "Flow of Melt and Glass Forms of Metallic Alloys", Acta Metallurgica, vol 20, April, pp. 493 - 498, (1972).
- 49 - Doolittle K. A., Journal of Applied. Physics, 22, 1471 (1951). Citado por Ramachandrarao, P., Cantor, B., Chan, R. W., "Viscous Behaviour of Undercooled Metallic Melts", Journal of Non - Crystalline Solids, No 24, pp. 109 - 118, (1977).
- 50 - Ramachandrarao, P., Cantor, B., Cahn, R. W., "Free Volume Theories of the Glass Transition and the Special Case of Metallic Glasses", Journal of Materials Science No 12 pp. 2488 - 2502, (1977).



- 51 - Chen, H. S., Turnbull, D., Journal Chem Physics 48 (1968) 2560. Citador por Polk, D. E., Turnbull, D., "Flow of Melt and Glass Forms of Metallic Alloys", Acta Metallurgica, vol 20, April, pp. 493 - 498, (1972).
- 52 - Reeve, J., Davies, H. A., Donald, L., Proceeding of Fourth International Conference on Rapidly Quenched Metals, Sendai, Japan, pp. 221 - 226, (1981). Citado por Kiminami, C. S., Tese de Doutorado, RWTH Germany, Aachen, W. Germany, (1986).
- 53 - Davies, H. A., Phys and Chem of Glass 17, 159 (1976). Citado por Kiminami, C. S., Tese de Doutorado, RWTH Germany, Aachen, W. Germany, (1986).
- 54 - Anderson III, P. M., Lord Jr., A. E., Journal of Non-Crystalline Solids", 37, 219 (1980). Citado por Kiminami, C. S., Tese de Doutorado, RWTH Germany, Aachen, W. Germany, (1986).
- 55 - Tanner, L.E., Roy R., Acta Metallurgica - 27 (1979) 1727. Citado por Kiminami, C. S., Tese de Doutorado, RWTH Germany, Aachen, W. Germany, (1986).
- 56 - Turnbull, D., Journal Appl Phys, 21, 1022, (1950). Citado por Kiminami, C. S., Tese de Doutorado, RWTH Germany, Aachen, W. Germany, (1986).

- 57 - Hoffmann, J. D., Journal Chem Phys, 29, 1192, (1958). Citado por Kiminami, C. S., Tese de Doutorado, RWTH Germany, Aachen, W. Germany, (1986).
- 58 - Jones, D. R. H., Chadwick, G. A., "An Expression for the Free Energy of Fusion in the Homogeneous Nucleation of Solid from Pure Melts", Phil. Mag. Sev. vol 8, No 24, pp. 22 - 28, (1971).
- 59 - Thompson V. C., Spaepen P., Acta Metallurgica 27, 1855, (1979). Citado por Kiminami, C. S., Tese de Doutorado, RWTH Germany, Aachen, W. Germany, (1986).
- 60 - Dubey, K. S., Ramachandrarao, P., "On the free Energy Change Accompanying Crystallisation of Undercooled Melts", Acta Metallurgica, vol 32, No 1, pp. 91 - 96, (1984).
- 61 - Naka, N., Nishi, Y., Masumoto, T., "Critical Cooling Rate for Glass Formation of Pd Cu Si Alloys", Proceeding of the Third International Conference on Rapidly Quenched Metal, vol 1, The Metal Society, London, (1978).
- 62 - Kiminami, C. S., Sahm, P. R., "The Formation Kinetics of Pd Cu Si and Pd N P", Science and Technology of the Undercooled Melt, Rapid Solidification Materials and Technologies, Edited by P. R. Sahm, H. Jones, C. M. Adam, pp. 247 - 249, (1986).

- 63 - Morris, D. G., "Glass Formation and Crystallisation in Ni-Si-B Alloys - I. Glass Formation Test of the Avoidance of Crystallisation Approach", *Acta Metallurgica*, vol 31, No 10, pp. 1479 - 1489, (1983).
- 64 - Hug, W. in :Workshop: "Nucleation - Rapid Solidification; ed by P. R. Sahm, RWTH Aachen, pp. 34 - 55, (1983).
- 65 - Hug, E., Sahm, P. R., "Effect of the Cooling rate on the As-Cast Fraction Crystallized", in *Science and Technology of Undercooled Melt*, (eds) P. R. Sahm, H. Jones and C. M. Adam, Martins Nijhoff, Dordrecht, the Netherlands, pp. 240 - 245, (1986).
- 66 - Kiminami, C. S., "A Cinética da Formação de Ligas Amorfas Pd Pd-Si-Cu e Pd-Ni-P", *Anais do 42<sup>o</sup> Congresso Anual ABM, Associação Brasileira de Metais, V 4*, (1987).
- 67 - Boettinger, W. J., "The Effect of Alloy Constitution and Crystallization Kinetics on the Formation of Metallic Glass", *Proc 4 th Int. Conf on Rapidly Quenched Metals, Sendai, Japan*, pp. 99 - 102, (1981).

- 68 - Boettinger, W. J., Biancaneello, F. S., Kalonji, G. M., Cahm, J. W., "Eutetic Solidification of Metallic Glasses", Proceeding of the Second International Conference on Rapidly Quenched Metals, Virginia, U.S.A., pp. 50 - 55, (1980).
- 69 - Drehmann, A. J., Turnbull D., "Solidification Behavior of Undercooled Pd<sub>83</sub> Si<sub>17</sub> and Pd<sub>82</sub> Si<sub>18</sub> Liquid Droplets", Scripta Metallurgica vol 15, pp. 543 - 548, (1981).
- 70 - Drehmann, A. J. Turnbull D., "Crystal Nucleation in Pd - Si Alloy".
- 71 - Lewis, B. G., Davies, H. A., "The Stabilities and Kinetics of Formation of Glass Paladium - Silicon Phases in the Composition Range 5 - 25 At% Si", Materials Science and Engineering, vol 23, pp. 170 - 182, (1976).
- 72 - Calka, A., Radlinski, A. P., DSC Study of Surface Induced Crystallization in Pd - Si Metallic Glasses, Acta Metall, vol 35, No 7, pp. 1823 - 1929, (1987).
- 73 - Steinberg, J., Tyagi, S., Lord Jr., A. E., "The Viscosity of Molten Fe<sub>40</sub> Ni<sub>14</sub> P<sub>14</sub> B<sub>6</sub> and Pd<sub>82</sub> Si<sub>18</sub>", Acta Metallurgica, vol 29, pp. 1309 - 1319, (1981).

- 74 - Bennett, C. H., Polk, D. E., Turnbull, D., Acta Metallurgica, 19 (1971) 1295. Davies, H. A., Aucote, J., Hull, J. B., "The Kinetics of Formation and Stabilities of Metallic Glasses" Scripta Metallurgica, vol 8, pp. 1179 - 1190, (1974).
- 75 - Nishi, Y., Suzuki K., Masumoto, T. "Glass Formation Ability of Transition Metal - Metalloid Type Alloys, Proceeding of the Fourth International Conference on Rapidly Quenched Metals, Sendai, Japan, pp. 202 - 206, (1981).
- 76 - Davies, H. A., Aucote, J., Hull, J. B., "The Kinetics of Formation and Stabilities of Metallic Glasses" Scripta Metallurgica, vol 8, pp. 1179 - 1190, (1974).
- 77 - Davies, H. A., Lewis, B. G., "Metallic Glasses and the Avoidance of crystallization in Metallic Melts".
- 78 - Nishi, Y., Kayma, N., Kiuchi S., Suzuki K. Masumoto, T., "Viscosities and Glass Formation of Pd<sub>84</sub> Si<sub>16</sub> Alloys and Pd<sub>78</sub> Cu<sub>6</sub> Si<sub>16</sub> Alloy", Journal Japan Inst Metals, vol. 44, No 12 pp. 1336 - 1341, (1980).
- 79 - Nishi, Y., Igarashi, A., Kubo, Y., Ninomiga, N, Mikagi, K, "Solid Liquid Interfacial Energy of Pd-16,5 at% Si Glasses", Materials Science and Engineering, No 97 , pp. 199 - 201, (1988).

- 80 - Masumoto, T., Private Communication. Citado por Naka, N., Nishi, Y., Masumoto, T., "Critical Cooling Rate for Glass Formation of Pd-Cu-Si Alloys", Proceeding of the Third International Conference on Rapidly Quenched Metal, vol 1, The Metal Society, London, (1978), e por Steinberg, J., Tyagi, S., Lord Jr., A. E., "The Viscosity of Molten  $Fe_{40}Ni_{14}P_{14}B_6$  and  $Pd_{82}Si_{18}$ ", Acta Metallurgica, vol 29, pp. 1309 - 1319, (1981).
- 81 - Roschel, E., Raub, C. J., Z. Metallk., 62, 840 (1971). Citado por Lewis, B. G., Davies, H. A., "The Stabilities and Kinetics of Formation of Glass Palladium - Silicon Phases in the Composition Range 5 - 25 At% Si", Materials Science and Engineering, vol 23, pp. 170 - 182, (1976).
- 82 - Chen, H. S., Turnbull, D., "Formation Stability and Structure of Palladium - Silicon Basead Alloy Glasses" Acta Metallurgica, vol 17, August, pp. 1021 - 1031, (1969).
- 83 - Baxis, H., Massalski, T. B., "Measurements and Interpretation of Glass Transition Temperature  $T_g$  in a Number of Metallic Systems", Materials Science and Engineering, vol 97, pp. 291 - 196, (1988).

- 84 - Steinberg, J., Tyagi, S., Lord Jr., A. E., "Calculation of the Critical Cooling Rate For Amorphous  $\text{Pd}_{77,5} \text{Si}_{16,5} \text{Cu}_6$ ", Applied Physics Letter, vol 30, June, pp. 878 - 880, (1981).
- 85 - Chen H. S., "A Method For Evaluating Viscosities of Metallic Glasses from the Rate of Thermal Transformations", Journal of Non - Crystalline Solids vol 27, pp. 257 - 263, (1978).
- 86 - Chen H. S., Goldstein M., "Anomalous Viscoelastic Behavior of Metallic Glasses of Pd-Si - Based Alloys", Journal Appl Phys, vol 43, No 4, April, pp. 1642 - 1648, (1972).

CAPÍTULO - 9

ANEXO



## ANEXO

Dedução da equação da energia de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Tomando:

$$\partial W = \partial Q - dU \rightarrow \text{Primeira lei da termodinâmica.}$$

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \rightarrow \text{Segunda lei da termodinâmica}$$

onde  $W$  é o trabalho de saída do sistema,  $Q$  é o valor fornecido ao sistema e  $T$  temperatura do sistema,  $dU$  variação de energia interna,  $dS$  variação de entropia.

Se  $W \leq dS \cdot T - dU$ , o trabalho máximo de saída à temperatura constante é:

$$W_{\text{máx}} = dS \cdot T - dU$$

Admitindo que uma fronteira qualquer se move contra pressão constante  $p$ , o trabalho executado pelo sistema é  $p(V_2 - V_1)$ . Assim o trabalho máximo líquido do sistema, é o trabalho total menos o trabalho executado sobre a vizinhança à pressão constante  $p$ .

$$W(T,p) \text{ max} = [-U_1 - TS_1 - (U_2 - TS_2)] - [p(V_2 - V_1)]$$

onde  $p$  é a pressão  $V$  e o volume.

É de acordo com a primeira lei da termodinâmica:

$$H = U + pV$$

onde  $H$  é entalpia.

Então:

$$W(T, p) \text{ max} = (H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2) = - \Delta G$$

$$W(T, P) \text{ max} = - \Delta G = - \Delta H + \Delta ST$$

ou

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

CAPÍTULO - 10

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

## 10 - Sugestões para Trabalhos Futuros

O aperfeiçoamento do programa computacional, desenvolvido neste trabalho com finalidade de calcular a taxa crítica de resfriamento,  $\dot{T}_c$ , é uma boa proposta para trabalhos futuros, a medida que, pode-se obter um programa geral, capaz de ser eficientemente aplicado a qualquer tipo de liga.

Além do mais, o programa aqui desenvolvido, não calcula diretamente  $\dot{T}_c$ . Ele apenas determina os pontos da curva TTT, e a partir deles, os da curva TRC. O cálculo de  $\dot{T}_c$ , é feito após a identificação manual do tempo e da temperatura que definem o resfriamento tangente ao nariz da curva TRC, cujos valores são aplicados na equação [44], determinando o valor de  $\dot{T}_c$ .

Assim, para o aperfeiçoamento desse programa, de forma a deixá-lo completo e geral, são necessários dois procedimentos. O primeiro deles, é a inclusão no programa, de todas as outras três aproximações que expressam a variação da energia livre de volume de Gibbs entre as fases líquida e sólida,  $\Delta G_v$ , as quais foram negligenciadas neste trabalho, por razões explicadas no capítulo 5, página 131. O outro procedimento, é a complementação de cálculos computacionais capazes de fornecer diretamente a taxa crítica de resfriamento. Esses cálculos incluem a determinação, pelo programa, do ponto temperatura X tempo que define o nariz da curva TRC, e consecutivamente sua substituição na equação [44], obtendo-se diretamente o valor da taxa crítica de resfriamento  $\dot{T}_c$ .