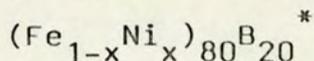


10,00
te do recebimento: 10,08,99

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO E ESTABILIDADE

TÉRMICA DE LIGAS AMORFAS DO TIPO



Marcos Antonio Zen Vasconcellos

Dissertação realizada sob a orientação dos Drs. Mario N. Baibich e Rogério P. Livi, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.



* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes Instituições: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES).

Porto Alegre, 1985



RESUMO

Foi medida a resistência elétrica das ligas amorfas pseubinárias do tipo $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x})\text{B}_{20}$ ($x=40, 50, 60, 70$ e 80) durante a cristalização isotérmica. Os dados experimentais, assumindo uma relação linear entre a resistência elétrica e a fração volumétrica de material transformado, se ajustam à equação de JOHNSON-MEHL-AVRAMI. Supondo que o mecanismo de cristalização é semelhante ao de uma reação química, obtivemos valores dos parâmetros cinéticos para o processo de transformação da fase amorfa para a fase cristalina. As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, utilizando taxas de aquecimento constantes, permitiram a obtenção de parâmetros cinéticos e sua comparação à aqueles obtidos por métodos isotérmicos. Finalmente estudamos a estabilidade térmica destas ligas, analisando a contribuição eletrônica para esta estabilidade.

ABSTRACT

We have measured the electrical resistance of amorphous alloys type $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x})\text{B}_{20}$ ($x=40,50,60,70$ e 80) during isothermal crystallization. The obtained data fits a Johnson-Mehl-Avrami equation, assuming a linear relation between the electrical resistance of the sample and the transformed material volumetric fraction (x). Assuming a crystallization mechanism similar to that of a chemical reaction, we have obtained values for the kinetic parameters for the transformation process. Temperature dependent measurements of the resistivity, at constant heating rates, allowed for the obtention of kinetic parameters and its comparison to those obtained above. Finally, we have studied the thermal stability of these alloys, analyzing the electronic contribution to this stability.

AGRADECIMENTOS

Aos Profs. MARIO N. BAIBICH e ROGÉRIO P. LIVI, pela orientação e apoio dados no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. WIDO H. SCHREINER, de modo especial, tanto pelas valiosas discussões, quanto pelo apoio material recebido na automação do equipamento.

A MAURO FIN, pela dedicada e incansável atuação na construção de equipamentos eletrônicos.

A FERNANDO OGIBA, pelo aprendizado na área de computação.

A CESAR VASCONCELLOS, pelas frutíferas discussões na elaboração desta Tese.

A OTELO MACHADO, pela significativa contribuição em várias etapas deste trabalho.

Aos Técnicos da Oficina, em especial a ROBERTO BAUM FILHO e IRAÍ CARLOTTO;

Aos bolsistas MARCO IDIART, GELSON LÜTZ, GILBERTO WEISSMÜLLER e, em especial, ao colega PAULO FICHTNER.

Aos Professores TARCISIO GRANDI e R.MAY PELAS medidas de DSC em uma de nossas amostras ($\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{B}_{20}$).

À LIÉGE B. HILGERT e VERA LUCIA F. FEIL, pela datilografia.

A minha esposa MARTA, cujo amor e incentivo foram essenciais para conclusão deste trabalho.

A todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para este trabalho.

Í N D I C E

	pág.
I - INTRODUÇÃO	.1
II - CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA: A EQUAÇÃO DE AVRAMI	
II.1 - Introdução	.10
II.2 - Classificação das transformações de fase	.12
II.3 - A Equação de Avrami	.15
III - CRISTALIZAÇÃO ISOCRÔNICA: MÉTODO DE KISSINGER	
III.1 - Método de Kissinger	.28
III.2 - Variações do Método de Kissinger	.35
III.3 - Comentários	.40
IV - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	
IV.1 - Ligas Cristalinas	.44
IV.2 - Ligas Amorfais	
IV.2.1 - Descrição do Método de obtenção das ligas amorfais	.46
IV.2.2 - Confeção das fitas amorfais	.49
IV.3 - Equipamento de medida de Resistência Elé- trica	
IV.3.1 - Medidas Isotérmicas de Resistên- cia Elétrica	.50
IV.3.2 - Medidas Isocrônicas de Resistên- cia Elétrica	.58

	pág.
V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
V.1 - Medidas Isotérmicas	.66
V.2 - Medidas Isocrônicas	.96
V.3 - Estabilidade	.130
VI - CONCLUSÕES	.151
APÊNDICE A	
Resistência Elétrica em Misturas Binárias	.155
APÊNDICE B	
Listagem de Programas	.161
APÊNDICE C	
Figuras Adicionais	.177
BIBLIOGRAFIA	.183

I - INTRODUÇÃO

Os metais amorfos têm despertado grande interesse nos últimos anos, tanto científico quanto tecnológico. Estes metais, ao contrário dos metais cristalinos, não possuem ordem atômica periódica. Sua estrutura interna é bastante desordenada, embora apresentem certo grau de ordem de curto alcance. Uma visão grossa de um metal amorfo é a de um sólido que representa uma "fotografia" do estado líquido. Na figura I - 1 podemos visualizar como a distribuição dos átomos em uma substância pode ser inferida a partir dos resultados de difração de Raios - X, comparando os vários estados da matéria. Destes resultados podemos esperar uma forte semelhança entre a ordem de curto alcance dos líquidos e dos metais amorfos.

A composição dos vidros metálicos é, geralmente, classificada em dois grupos:

- a) ligas de metais nobres ou metais de transição com um metalóide dos grupos IV ou V agindo como um formador do vidro metálico.

Exemplo: $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ e $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$

- b) ligas que não contêm metalóide:

Exemplo: CuZr e MgZn

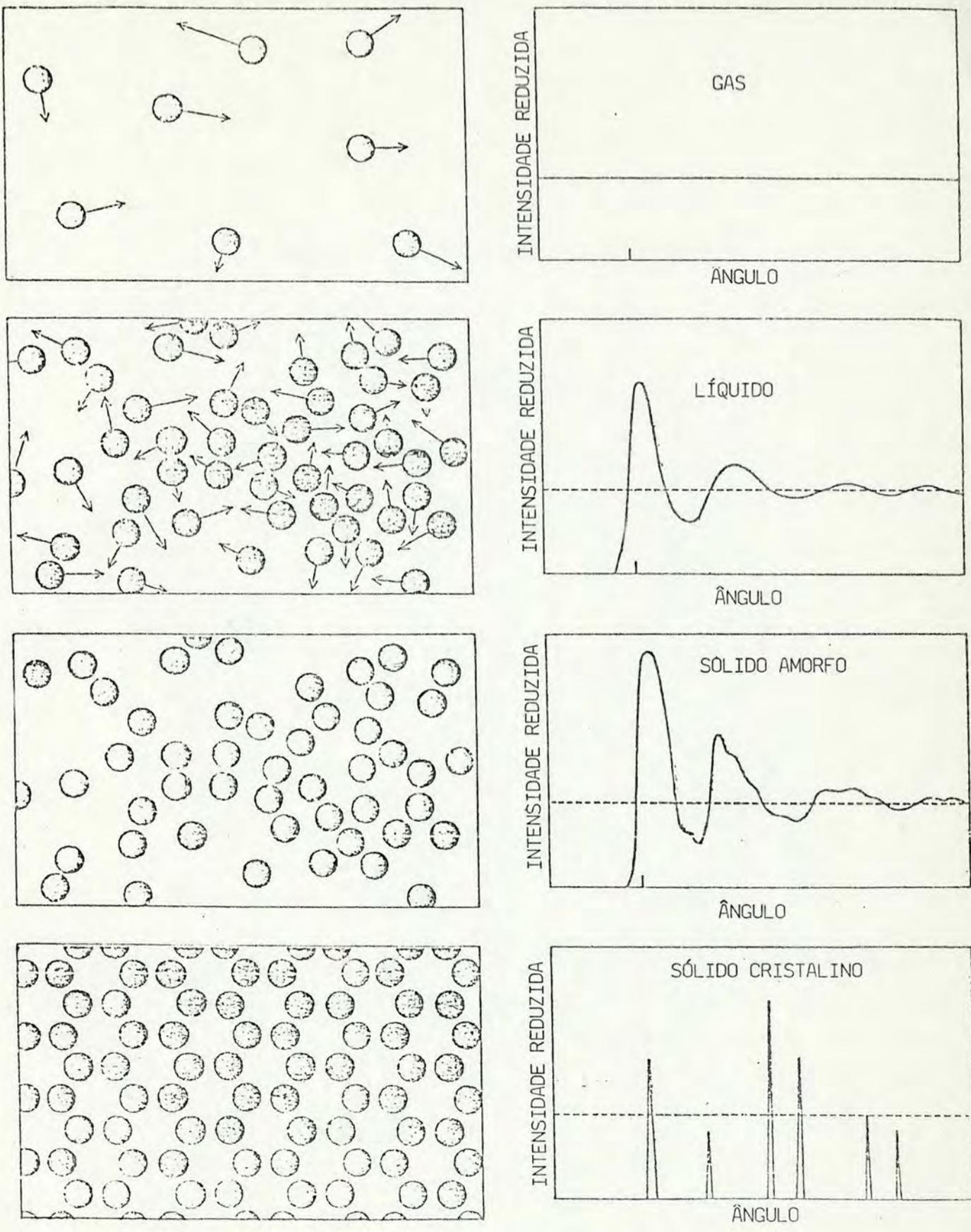


Figura I 1 - Distribuição dos átomos em uma substância inferida a partir de resultados de difração de Raios-X. Os gráficos à direita apresentam a intensidade reduzida da radiação espalhada como função do ângulo de espalhamento [CGT 80].

Para obtermos um material no estado amorfo, necessitamos resfriar este material no estado líquido abaixo de uma temperatura, chamada temperatura de vidro, a qual varia de elemento para elemento. Abaixo desta temperatura, a configuração dos átomos forma uma estrutura congelada no estado amorfo. A temperatura T_g é geralmente definida como correspondente a variação brusca que ocorre no calor específico em função de temperatura (figura I.2), durante a transição de líquido para vidro.

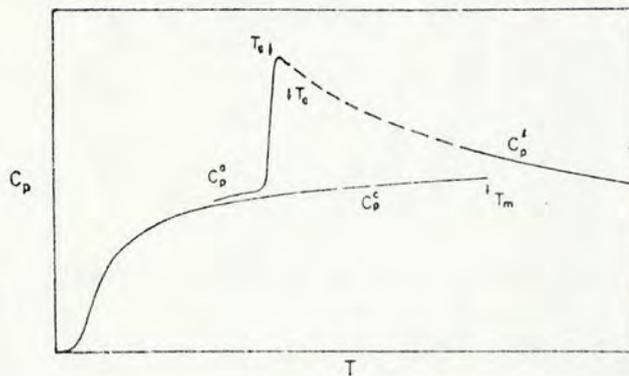


Figura I.2 - Relação esquemática entre o calor específico do cristal, C_p^c ; do sólido amorfo, C_p^a e do líquido, C_p^l . T_g é a temperatura de vidro e T_c é a temperatura de cristalização.

O tempo necessário a uma variação na configuração atômica é estimado experimentalmente da viscosidade, que é uma medida da resistência do material a uma modificação na sua forma. A viscosidade de líquidos, como água ou mercúrio, é da ordem de $10^{-2}P$, enquanto que vidros metálicos na temperatura T_g , alcançam valores de $\sim 10^{13}P$. Para estes últimos valores de viscosidade, os movimentos atômicos são retardados e o tempo de relaxação para rearranjos atômicos torna-se suficientemente grande para permitir medidas experimentais.

Entretanto, não basta resfriar o material líquido abaixo de T_g , mas também resfriar suficientemente rápido, evitando, desta forma, a formação e o crescimento de centros de nucleação. Estes centros de nucleação são formados por agregados de átomos que se juntam em uma configuração cristalina.

Os principais métodos de obtenção de materiais amorfos são:

- a) deposição de vapor
- b) resfriamento por ejeção sobre uma superfície em movimento ("melt-spinning")
- c) deposição química
- d) pulverização fina ("sputtering")
- e) implantação de íons
- f) vitrificação por pulso de laser
- g) danos de radiação

Os materiais amorfos utilizados neste estudo, foram obtidos usando a técnica de "melt-spinning", que permite taxas de resfriamento de $\sim 10^6$ K/s.

Os metais obtidos por estas técnicas apresentam propriedades potencialmente interessantes para aplicações tecnológicas. Os metais amorfos apresentam alta dureza aliada a uma significativa ductilidade. A resposta da magnetização a um campo aplicado é substancial, isto é, os metais amorfos podem ser muito "macios" ("soft") do ponto de vista magnético, o que é desejável em aplicações industriais (transformadores, por exemplo). Um dos reflexos desta propriedade é a forma quadrada que assumem as curvas de histerese, como pode ser visto na figura I.3. São também materiais mais resistentes à corrosão que os materiais cristalinos

(figura I.4). Outra categoria de aplicações potenciais, refere-se a possibilidade de obter materiais com microestruturas altamente controladas.

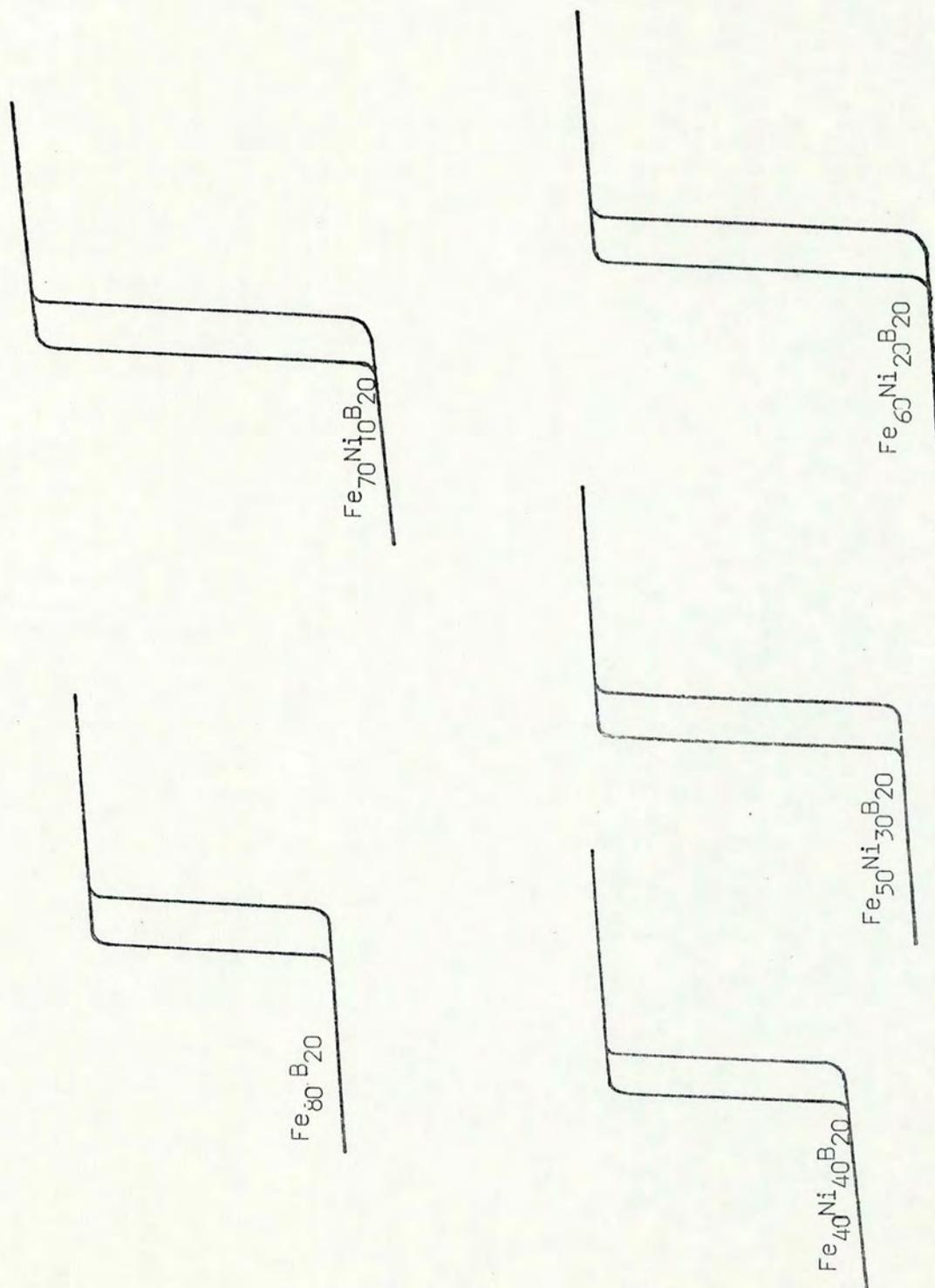


Fig I.3 - Curvas de Histerese das Amostras Pseudobinárias do tipo $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{80}\text{B}_{20}$ [VFL + 85].

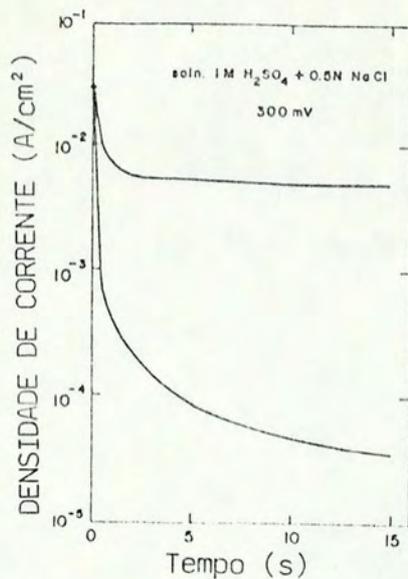


Figura I.4.a - Densidade de corrente (que serve como medida de razão de corrosão) em função do tempo para a liga amorfa $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ e para o aço 18Cr-8Ni. [PG 76]

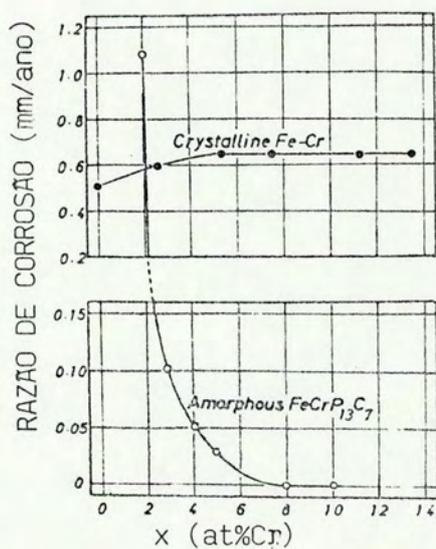


Figura I.4.b - Comparação entre a razão de corrosão entre a liga amorfa Fe-Cr-13P-7C e a liga cristalina Fe-Cr. [MHN 78]

Entretanto, os metais amorfos são obtidos em um estado metaestável. Este caráter metaestável pode ser verificado quando o vidro é aquecido. Inicialmente o metal diminuirá sua energia, relaxando para um estado vítreo mais estável, e com o aumento da temperatura ocorrerá o processo de cristalização.

Várias propriedades sofrem variações consideráveis durante a formação do metal amorfo. A figura I.5 apresenta um diagrama esquemático do volume específico em função da temperatura. O amorfo possui um volume específico maior quando é produzido com uma taxa de resfriamento maior, \dot{T} . Na figura I.5, G_1 e G_2 correspondem, respectivamente a estados vítreos obtidos com taxas de aquecimento $\dot{T}_1 > \dot{T}_2$. Taxas de resfriamento diferentes produzem estruturas amorfas que se encontram em estados configuracionais diferentes. O aquecimento a baixa temperatura ($T \ll T_g$) induz a um processo de relaxação estrutural que ocorre por variação na ordem topológica de curto alcance e também na ordem composicional. Este processo de relaxação é representado pela linha hachurada na figura I.5.

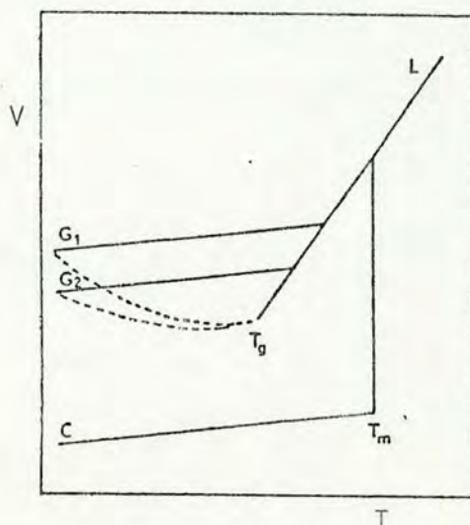


Figura I.5 - relação entre o volume específico e a temperatura.

[Sc 78]

A cristalização é o estágio final no aquecimento do amorfo. Em experiências calorimétricas com taxas de aquecimento constante, um ou mais eventos exotérmicos são observados. Estes eventos são acompanhados por variações abruptas na resistividade elétrica (figuras V.2-V.7, seção V.2) e magnetização de saturação, entre outras. A temperatura para a qual ocorrem estas modificações é chamada temperatura de cristalização (T_c). Contudo, a cristalização em vidros metálicos pode ocorrer para temperaturas menores que T_c , quando estes materiais são tratados isotermicamente. Muitas das propriedades relacionadas anteriormente, interessantes do ponto de vista tecnológico, são drasticamente perdidas durante o processo de cristalização. Desta forma, o processo de cristalização nos metais amorfos é de interesse não apenas científico como também tecnológico, uma vez que o estudo da estabilidade térmica contra a cristalização deve determinar seu limite efetivo de trabalho.

O objetivo deste trabalho pode ser subdividido, fundamentalmente em dois aspectos:

a) o estudo comparativo da cinética da cristalização por métodos isotérmicos e isocrônicos, através dos parâmetros obtidos em cada um destes métodos;

b) observação da estabilidade contra a cristalização por meio da análise dos parâmetros cinéticos (energia de ativação e temperatura de cristalização) em função da composição das ligas em estudo.

No Capítulo II apresentamos uma classificação das transformações de fase e também a obtenção da equação de Avrami. Esta equação descreve a cinética da transformação sob condições

isotérmicas e permite avaliar os parâmetros cinéticos associados à transformação.

Técnicas de análise não isotérmica são mais vantajosas do que análises isotérmicas pois permitem a observação das transformações em regiões de temperatura não acessíveis através de medidas isotérmicas, bem como a obtenção mais rápida de dados cinéticos relativos à transformação da fase amorfa para a fase cristalina. Estes métodos são apresentados no Capítulo III.

O parâmetro utilizado neste trabalho para observar a transição de fase nos metais amorfos foi a RESISTÊNCIA ELÉTRICA em função do tempo para uma dada temperatura (medidas isotérmicas) e da temperatura para uma dada taxa de aquecimento (medidas isocrônicas). O equipamento construído para realizar estas experiências encontra-se descrito no Capítulo IV.

No Capítulo V apresentamos os resultados e procedemos a discussão relativa às medidas isotérmicas, não isotérmicas e também alguns aspectos relativos ao conceito de estabilidade térmica das ligas estudadas.

As conclusões deste trabalho são apresentadas no Capítulo VI.

II - CRISTALIZAÇÃO ISOTÉRMICA: A EQUAÇÃO DE AVRAMI

II - 1 - Introdução

Os metais amorfos encontram-se em um estado metaestável, possuindo algumas propriedades de grande interesse científico e tecnológico. Estas propriedades, como por exemplo, o excelente comportamento magnético, a alta dureza aliada à grande ductilidade e, ainda, uma grande resistência contra a corrosão, desaparecem completamente quando do processo de cristalização.

Nos metais amorfos, a cristalização é um processo de transformação da fase amorfa para a fase cristalina. Consideremos um sistema constituído por um conjunto de átomos ou moléculas que, atingido o estado de equilíbrio termodinâmico, ocupam uma ou mais regiões fisicamente distintas. Cada região pode ser caracterizada por uma variedade de parâmetros, tais como densidade, composição química e arranjo estrutural. Estabelecemos em nosso caso, que o termo "fases diferentes" é equivalente à expressão "diferentes arranjos estruturais", resultantes de modificações nos vínculos externos.

Duas abordagens são possíveis neste tipo de processo: a busca de causas da ocorrência de uma particular mudança de fase e o estudo dos mecanismos responsáveis pela transição de fase. Para esclarecer satisfatoriamente o primeiro aspecto seria necessário investigar todos os estados quânticos possíveis do sistema e determinar sua configuração de equilíbrio. Um sistema de N partículas, contido em um volume finito, pode ocupar um número significativo de estados discretos. Estes estados podem ser obtidos através da equação de Schrödinger.

$$H_n \Psi_i(\vec{r}_n) = E_i \Psi_i(\vec{r}_n)$$

Nesta expressão H_n, Ψ_i e E_i representam, respectivamente, o operador Hamiltoniano, as funções de onda, dependentes das coordenadas de posição no espaço de configuração usual e os autovalores de energia do sistema. O símbolo i caracteriza todos os níveis quânticos necessários para especificar-se completamente o estado quântico em que se encontra o sistema. Como estamos frente a um problema de muitos corpos com uma quantidade extremamente significativa de graus de liberdade, a viabilidade desta abordagem depende da escolha de modelos fenomenológicos apropriados. Neste trabalho restringiremos nosso enfoque ao estudo dos mecanismos responsáveis pela transição de fase, a partir do estudo da cinética da transição. Para este fim, utilizando-nos de teorias cinéticas as quais incorporam, implicitamente, alguns modelos dos processos atômicos envolvidos. É conveniente citar que tais modelos são de dois tipos; enquanto um deles exige uma estrutura ideal, produzindo aproximações para as forças interatômicas, o outro estuda os desvios desta estrutura ideal.

Baseado no trabalho de CHRISTIAN [Cr 75], apresentamos inicialmente uma classificação das transformações de fase e após exibimos a obtenção de uma equação que descreva a transformação do ponto de vista cinético.

II - 2 - Classificação das Transformações

Embora existam outras formas de classificação das transformações de fase, utilizamos neste trabalho aquela que qualifica as transformações como homogêneas ou heterogêneas.

Uma transformação de fase homogênea é aquela que ocorre simultaneamente em todas as partes do sistema.

Uma transformação de fase heterogênea é aquela que permite distinguir, com o processo de transição em andamento, do ponto de vista microscópico, regiões que sofrem transformações e regiões que permanecem inalteradas. Esta transformação pode ser subclassificada em dois grupos: Transformações de nucleação e crescimento e transformações martensíticas.

Os dois grupos podem ser distinguidos pelas diferentes dependências em temperatura de aquecimento e tempo de transformação, materializadas nas diferentes quantidades de material transformado e nas diferentes velocidades de transformação.

A seguir apresentamos algumas características das reações acima referidas.

a) Característica das Transformações de Nucleação e Crescimento

Este tipo de transformação se caracteriza pelo crescimento de uma "nova fase", associado ao decréscimo da fase original, que resulta da transferência de átomo por átomo, através do contorno que separa as duas fases, levando o contorno a mover-se lentamente.

Os contornos no estado sólido, podem ser divididos em duas categorias. Em uma delas, os contornos podem se mover sob a ação de forças diretoras adequadas, como por exemplo, uma deformação plástica resultante da aplicação de uma compressão ou tração. Este movimento pode ocorrer mesmo para baixas temperaturas, ou seja, não exige ativação térmica. Na outra categoria, os contornos podem se mover somente se o sistema passar por estados intermediários de mais alta energia livre que os estados inicial e final. O sistema deve, então, ultrapassar uma barreira de energia, no espaço de configuração, para poder alcançar um estado final mais estável. Este movimento exige ativação térmica. Pode ocorrer ainda, que haja variação da composição química através do contorno. Se não houver, a transformação é polimórfica.

Em transformações de nucleação e crescimento, os átomos se movem independentemente uns dos outros, com uma velocidade de que depende da temperatura ou então do tempo, se a transformação for isotérmica.

A quantidade de material transformado, a temperatura constante, aumenta com o tempo até que seja alcançado um mínimo na energia livre do sistema. Pode ocorrer que a temperatura seja baixa, tal que produza uma transformação extremamente lenta a qual não possa ser observada, ao menos para períodos de tempo que permitam uma resolução apreciável do ponto de vista experimental.

As transformações de nucleação e crescimento são irreversíveis. Isto porque os átomos individuais se movem de maneira aleatória, independentemente uns dos outros, não havendo, por

tanto, correlação entre as posições final e inicial dos átomos ao voltar para a fase original. As referidas transformações podem ocorrer em todas as fases metaestáveis. A composição, a forma e o volume atômico da fase resultante da transformação, por outro lado, não necessitam ter qualquer relação com a fase original.

b) Características das Reações Martensíticas

As reações martensíticas são possíveis somente no estado sólido e são caracterizadas pelo movimento cooperativo de muitos átomos. Estes átomos mantêm os mesmos primeiros vizinhos na nova fase, porém, diferentemente arranjados. A quantidade de material transformado não depende do tempo, isto é, mantida a temperatura constante, uma fração da fase original se transforma muito rapidamente. Novas transformações só se dão à medida em que a temperatura for sendo modificada. Quando a temperatura final for alcançada, a transformação estará completa.

Estas transformações são reversíveis no que se refere à configuração atômica. A composição química da fase resultante da transformação é idêntica à da fase original. Modificações no volume atômico podem ocorrer, mas são, em geral, muito pequenas.

Com relação aos metais amorfos, a prática mostra que só através dos resultados experimentais é possível enquadrar estes sistemas em alguma das classificações apresentadas. Estes resultados mostram ainda, como será discutido no capítulo V, que a transição da fase amorfa para a fase cristalina tem todas as características de uma transformação heterogênea de nucleação e

crescimento. Buscamos no que segue, uma equação que possa descrever a cinética desta transformação.

II - 3 - A Equação de Avrami

Nas transformações homogêneas, a probabilidade de ocorrer uma transição local, para intervalos infinitesimais de tempo, é a mesma em todo o volume não transformado do sistema. O volume da região transformada, neste intervalo de tempo, é proporcional ao volume da região não transformada no início deste intervalo. Sendo V o volume total do sistema e V^1 o volume da região transformada, podemos representar a variação infinitesimal da região transformada pela expressão.

$$\frac{dV^1}{dt} = k(V - V^1) \quad (\text{II-1})$$

ou integrando,

$$\frac{V^1}{V} = 1 - \exp(-kt) \quad (\text{II-2})$$

onde k representa a "constante de razão". O processo considerado é de primeira ordem e decresce continuamente no tempo, como pode ser verificado na figura II.1.

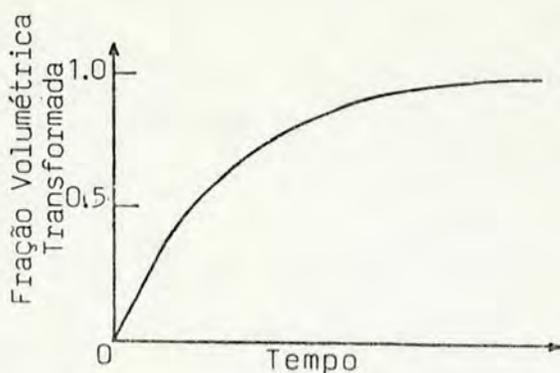


Fig. II.1 - Curva de reação para uma transformação homogênea

Objetivando a obtenção de uma relação entre a fração volumétrica de material transformado e o tempo, semelhante àque la obtida para transformações homogêneas, para as transformações heterogêneas de nucleação e crescimento, introduzimos uma quantidade denominada de razão de nucleação por unidade de volume, representada por I . Esta quantidade caracteriza o número de núcleos que se formam no sistema por unidade de volume, por unidade de tempo.

Experimentalmente se observa que, não havendo modificação da composição do sistema ao passar de uma fase a outra, qualquer dimensão da região transformada é função linear do tempo (Fig. II.2). Neste tipo de processo, a razão de crescimento é determinada pelos processos atômicos que ocorrem na vizinhança imediata da interface que separa as duas regiões. Neste caso nos referimos ao crescimento como sendo "controlado pela interface". A modificação da composição química, por outro lado, faz com que qualquer dimensão linear da região, produto da transformação, apresente uma dependência parabólica no tempo ($t^{\frac{1}{2}}$). Para este processo, o contorno que separa as duas fases se move muito rapidamente e a razão de crescimento é determinada pelas condições de difusão. Dizemos que este processo é "controlado por difusão".

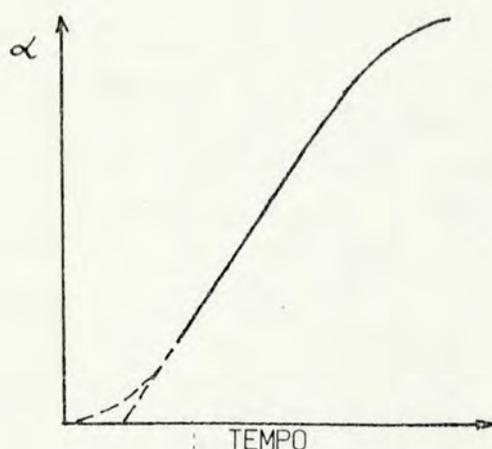


Fig. II.2 - representa uma dimensão linear de crescimento em função do tempo.

A linha reta pontilhada na Fig. II.2, representa uma extrapolação para um crescimento controlado pela interface. A intersecção da abcissa na origem, corresponde a um tempo T denominado de período de indução (alguns autores preferem a nomenclatura "tempo de incubação". (ver por exemplo [AGS + 81]). O parâmetro T representa o tempo necessário para que uma região alcance um tamanho mínimo para a nucleação e posterior crescimento. A extrapolação para $t = 0$, mostra-se mais adequada para transformações "controladas por difusão".

Em um intervalo de tempo infinitesimal entre T e $T + dT$, serão nucleadas uma quantidade $V^0 dT$ de novas regiões, sendo V^0 o volume da região não transformada do sistema no tempo $t = T$. Nestas novas regiões supomos que se dará um processo de crescimento isotrópico. As regiões transformadas terão, neste caso, forma esférica, cujo volume em um tempo $t = T$ é dado por

$$\begin{cases} \psi = \frac{4\pi}{3} z(t-\tau) & (t > \tau) \\ \psi = 0 & (t < \tau) \end{cases} \quad (\text{II-3})$$

Nesta expressão, Z é a razão de crescimento isotrópico, isto é, a razão de crescimento de uma dimensão linear qualquer em função do tempo. Assim, o volume infinitesimal de uma região nucleada, no intervalo de tempo entre τ e $\tau + d\tau$, é

$$dV^L = \psi I V^0 d\tau \quad (\text{II-4})$$

ou inserindo (II-3) em (II-4),

$$dV^L = \frac{4\pi}{3} z(t-\tau)^3 I V^0 d\tau \quad (\text{II-5})$$

A redução na razão de crescimento da figura (II-2) deve-se às colisões que ocorrem entre as regiões transformadas. Este problema foi contornado por JOHNSON, MEHL e AVRAMI, através da criação de um modelo baseado em "núcleos fantasmas". Na transformação de uma fase sólida para outra, ao ocorrer uma colisão entre duas ou mais regiões na porção já transformada, estas regiões desenvolvem um contorno comum. Sobre este contorno o crescimento cessa, continuando a crescer, entretanto, em outras direções. Em um intervalo de tempo infinitesimal $d\tau$, $I V^0 d\tau$ novas regiões serão nucleadas no volume não transformado. Podemos imaginar que na região já transformada, $I V^1 d\tau$ regiões sofreram um processo de nucleação - estes são os "núcleos fantasmas".

Desta forma, teremos processos de nucleação tanto na região transformada, quanto na região não transformada. Como consequência, resulta um volume transformado maior do que o real, pois os mesmos elementos foram considerados mais de uma vez. Como a superfície limite da amostra não sofre modificação, a única maneira deste volume estendido (a soma do volume real mais o "volume fantasma") ser maior do que o volume real é que o processo de nucleação e crescimento na região transformada ocorra como se cada região crescesse através da outra. Se pudermos estabelecer uma relação entre o volume estendido e o real, teremos contornado o problema das colisões.

Dado um intervalo de tempo infinitesimal dT , a região estendida aumentou por um fator dV_e^1 e o volume transformado real por um fator dV^1 . A região estendida é formada por elementos da região não transformada e por elementos da região já transformada. Se o elemento de volume da região "fantasma" estiver localizado aleatoriamente, a relação entre as duas regiões pode ser escrita como

$$dV^1 = (1 - V^1/V) dV_e^1 \quad (\text{II-6})$$

ou

$$V_e^1 = -V \ln(1 - V^1/V) \quad (\text{II-7})$$

Isto equivale a dizer que o volume da região transformada real é uma fração do volume estendido.

O volume infinitesimal estendido leva em conta, como visto anteriormente, tanto núcleos formados na região já transformada, quanto núcleos formados na região não transformada. Este volume é dado por

$$dV_e^1 = v [(IV^0 d\tau) + (IV^1 d\tau)] \quad (\text{II-8})$$

Integrando-a resulta

$$V_e^1 = \frac{4\pi}{3} V \int_0^t z^3 I(t-\tau) d\tau \quad (\text{II-9})$$

Combinando as expressões (II-7) e (II-9), obtemos

$$-\ln(1-X) = \frac{4\pi}{3} z^3 \int_0^t I(t-\tau)^3 d\tau \quad (\text{II-10})$$

onde $X (= V^1/V)$ representa a fração volumétrica transformada.

A equação II-10 não pode ser integrada sem hipótese para a razão de nucleação. Para resolver este problema, AVRAMI supôs que a nucleação ocorria em sítios preferenciais do sistema. Estes sítios iriam, então, se exaurir gradativamente. Inicialmente, existiriam N_0 sítios na fase não transformada. Após um tempo t , restariam N destes sítios, tal que um número dN de sítios desaparecerão em um intervalo infinitesimal de tempo dt , isto é

$$dN = -Nm dt \quad (\text{II-11})$$

Nesta expressão, m é a freqüência que caracteriza a razão de transformação de um sítio em um núcleo. Esta relação, após integração, fornece

$$N = N_0 \exp(-mt) \quad (\text{II-12})$$

Assim, a razão de nucleação é dada por

$$I = - \frac{dN}{dt} = N_0 m \exp(-mt) \quad (\text{II-13})$$

Inserindo (II-13) em (II-10), temos

$$\chi = 1 - \exp \left\{ \left(\frac{8\pi N_0 Z^3}{m^3} \right) \left[\exp(-mt) - 1 + mt - \frac{m^2 t^2}{2} + \frac{m^3 t^3}{6} \right] \right\} \quad (\text{II-14})$$

O comportamento desta equação no limite $mt \rightarrow 0$, mostra que a razão de nucleação se dá de maneira constante, levando à seguinte expressão para a fração transformada,

$$\chi = 1 - \exp \left(- \frac{\pi Z^3 I t^4}{3} \right) \quad (\text{II-15})$$

No limite $mt \rightarrow \infty$, a equação (II-14) mostra que há um decréscimo muito rápido na razão de nucleação, implicando em

$$\chi = 1 - \exp \left(- \frac{4\pi N_0}{3} Z^3 t^3 \right) \quad (\text{II-16})$$

Com base nestes resultados, AVRAMI propôs para um processo de nucleação e crescimento tridimensional, uma expressão de forma

$$\chi = 1 - \exp \left(- (kt)^n \right) \quad (\text{II-17})$$

com $3 \leq n \leq 4$. Esta expressão descreve o comportamento cinético de todas as transformações nas quais a razão de nucleação e crescimento seja constante ou então numa função decrescente do tempo.

Para aquelas transformações que ocorram em materiais, cuja espessura seja muito reduzida, como é o caso das amostras consideradas neste trabalho (espessura típica $\sim 20 \mu m$), o crescimento continua até alcançar a superfície limite do sistema. O

crescimento, então, se dá de maneira bidimensional. O volume de uma região transformada individual deve, neste caso, ser modificado para

$$v = \pi d^2 (t - \tau)^2$$

onde d é a espessura da amostra. Da mesma forma, o crescimento pode se dar em uma dimensão apenas, como por exemplo, em um fio de diâmetro reduzido. A equação de AVRAMI permanece válida com n (o fator de dimensionalidade) assumindo os valores

$2 \leq n \leq 3$ - crescimento bidimensional e

$1 \leq n \leq 2$ - crescimento tridimensional.

Na equação de AVRAMI, o valor de n fornece informação sobre a dimensionalidade do crescimento e, a constante de razão, possibilita a obtenção da energia de ativação para o processo de transformação. A seguir, passamos a uma análise mais detalhada dos termos acima mencionados.

Supomos o crescimento de uma nova fase mais estável como uma combinação de um processo de transporte (difusão atômica) com uma reação química (formação da nova fase), sendo comum também considerar o processo de transporte como uma série de reações químicas. Assim, em vista da analogia entre fenômenos de transporte e de reações químicas, podemos invocar teorias desenvolvidas para descrever a cinética química e estendê-la aos fenômenos de transporte. Esta descrição é baseada na teoria estatística desenvolvida por EYRING [Cr 75]. Esta teoria foi aplicada com muito sucesso na descrição de problemas químicos, porém, deve-se ter cuidado para aplicá-la a processos físicos que envolvem sistemas metálicos.

As suposições básicas da teoria de EYRING são as seguintes:

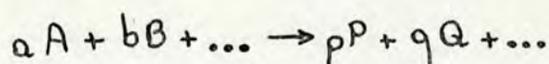
1 - A reação é caracterizada por uma variação contínua de coordenadas quando o sistema vai de uma configuração inicial para uma configuração final. Esta variação constitui os passos unitários do processo. Assim, a reação completa consiste na repetição de um passo unitário fundamental ou de uma série destes passos. Cada passo unitário consiste na interação de um pequeno número de átomos ou moléculas que vão formar a nova configuração. As configurações inicial e final são estados estáveis situados em mínimos relativos de energia, sendo que quando o sistema se encontrar em um destes estados, qualquer deslocamento pequeno não retira o sistema desta configuração original.

2 - Existe uma barreira de energia entre os estados inicial e final, qualquer que seja o caminho escolhido de reação. A reação mais favorável será aquela para a qual a barreira de energia é menor.

3 - Existe uma configuração crítica, intermediária entre os estados final e inicial, que deve ser superada para atingir o estado final. Esta configuração é chamada um complexo ativado. Existe assim, uma energia de ativação para o processo que deve ser fornecida ao sistema a fim de atingir esta configuração crítica.

Considera-se em geral, apenas as duas primeiras condições como restritivas. Quando estas duas condições são satisfeitas, a teoria pode ser aplicada a transformação de nucleação

e crescimento, visto que estas transformações podem ser divididas em passos unitários. Os passos unitários em uma reação química podem ser representados pela equação



onde os sistemas reagentes (átomos ou moléculas) são representados por A, B, ..., os produtos por P, Q, ... e os números a, b, ..., p, q, ... são inteiros. A razão de reação é especificada pela constante de velocidade ou constante de razão específica - k , definida de maneira que o número de sistemas - produto formados por unidade de volume, por unidade de tempo, é igual a k multiplicado por alguma função de concentração dos reagentes. Experimentalmente se verifica que para um grande número de reações, a constante de razão pode ser colocada na forma

$$\ln k = \ln C - \frac{E}{RT}$$

ou

$$k = C \exp(-E/RT) \quad (\text{II-18})$$

onde C é uma constante e E a energia de ativação experimental por mol. Esta expressão é conhecida como equação de ARRHENIUS.

A figura II-3 apresenta um diagrama esquemático da energia do sistema durante a reação. De acordo com a teoria de EYRING, os estados inicial e final são estáveis e correspondem a um mínimo relativo de energia. Em algum estágio intermediário a energia alcança um valor igual ao da altura da barreira de energia, que corresponde ao complexo ativado. Uma interpretação grossa da expressão de ARRHENIUS, pode ser a de que o termo ex-

ponencial fornece a probabilidade que um determinado número de sistemas reagentes tenha suficiente energia para suplantare a barreira de energia, enquanto a constante C fornece o número de sistemas que tentam concluir a reação.

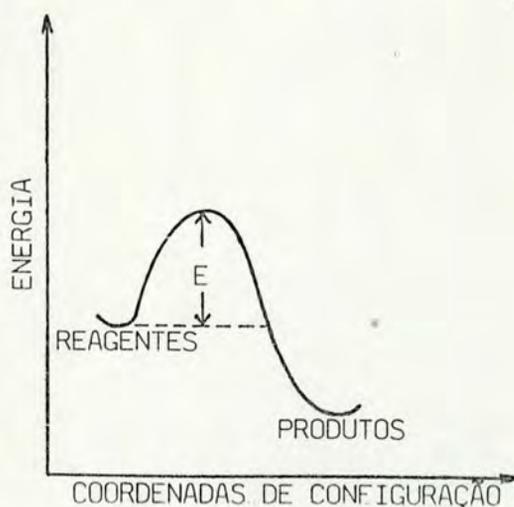


Figura II.3 - Diagrama esquemático da energia

Uma dificuldade que se faz presente nos sólidos é que os átomos ou moléculas não podem ser tratados como um conjunto de sistemas quânticos independentes, especialmente em problemas onde ocorre ativação térmica. A forma mais simples da teoria da razão de reação considera a energia térmica do movimento de um sólido como sendo a energia de um grande número de osciladores atômicos ou moleculares independentes. Assim, a probabilidade de um pequeno número de átomos ou moléculas suplantarem a barreira de energia, pode ser entendida como um aumento na energia devido a uma concentração local de fonons, causada pela interferência do pacote de ondas.

A energia de ativação pode ser obtida experimentalmente a partir da equação de razão de reação de JMA, isto é, a derivada da equação (II.17), dada por

$$\frac{dx}{dt} = (1-x)nk_t^{n-1} \quad (\text{II.19})$$

Medidas calorimétricas mostram a existência de um máximo na razão de reação durante transformações isotérmicas [GH72]. Assim, a condição de extremo aplicada à equação (II.19) resulta em

$$(kt_{\text{máx}})^n = \left(\frac{n-1}{n}\right) \quad (\text{II.20})$$

onde nesta expressão, $t_{\text{máx}}$ é o tempo necessário para que o sistema atinja o máximo na razão de reação. Inserindo (II.18) em (II.20) e rearranjando os termos, obtemos

$$\ln t_{\text{máx}} = \frac{E}{RT} + \ln \frac{1}{c} \left(\frac{n-1}{n}\right)^{1/n} \quad (\text{II.21})$$

Desta forma, um gráfico de $\ln t_{\text{máx}}$ em função do inverso da temperatura de tratamento isotérmico, possibilita a obtenção dos valores da energia de ativação envolvida no processo de transformação de fase.

O expoente de AVRAMI fornece, como referido anteriormente, informação sobre a dimensionalidade do crescimento e pode ainda dar indicações sobre a morfologia do processo de crescimento. A tabela I.1 apresenta os valores de n encontrados sob várias condições experimentais.

T A B E L A II.1

Resumo dos valores de n encontrados sob várias condições de transformação [Cr 75]

Valores de n na Lei Cinética $x(t) = 1 - e^{-[kt]^n}$

I - Transformações polimórficas, transformações eutéticas, crescimento controlado pela interface, etc.

CONDIÇÕES DE TRANSFORMAÇÃO	n
Razão de nucleação aumentando	> 4
Razão de nucleação constante	4
Razão de nucleação decrescendo	3 - 4
Razão de nucleação nula (saturação)	3
Nucleação das fronteiras de grão após a saturação	2
Nucleação dos contornos de grão após a saturação	1
II - Crescimento controlado por difusão	
CONDIÇÕES DE TRANSFORMAÇÃO	n
Todas as configurações crescendo a partir de pequenas dimensões, razão de nucleação aumentando	$> 2,5$
Todas as configurações crescendo a partir de pequenas dimensões, razão de nucleação constante	2,5
Todas as configurações crescendo a partir de pequenas dimensões, razão de nucleação decrescendo	1,5 - 2,5
Todas as formas decrescendo a partir de pequenas dimensões, razão de nucleação nula	1,5
Crescimento de partículas de apreciável volume inicial	1 - 1,5
Crescimento de regiões em forma de agulha e em forma de placas, pequenas comparadas a sua separação	1
Engrossamento das regiões em forma de agulha	1/2
Engrossamento de largas placas (estágios iniciais)	$\sim 2/3$

III - CRISTALIZAÇÃO ISOCRÔNICA: MÉTODO DE KISSINGER

III - 1 - Método de Kissinger

Em 1957, Kissinger [Ki 57] propôs um método para avaliar a transformação de fase em materiais sólidos através de análise térmica. Este método tem como base fundamental a semelhança destes processos com os processos que envolvem reações químicas. Estes últimos processos são caracterizados pela razão de transformação dada pela forma generalizada

$$\frac{dx}{dt} = f(x)g(T) \quad (\text{III-1})$$

Nesta expressão, dx/dt denota a razão instantânea de variação da fração transformada com o tempo, sob condições isotérmicas e não isotérmicas e é definida pelo produto de duas funções, $f(x)$ e $g(T)$, dependentes da fração transformada e da temperatura, respectivamente.

Kissinger observou que ao mudar-se a taxa de aquecimento em uma análise termodiferencial (ATD), o pico resultante da máxima diferença de temperatura sofre um deslocamento em relação à temperatura. Uma ATD é realizada através da comparação de temperatura da amostra considerada e de uma amostra de referência, escolhida de maneira que não apresente a mudança de fase na faixa de temperatura de interesse. A figura III.1 mostra um gráfico típico de uma medida com ATD.

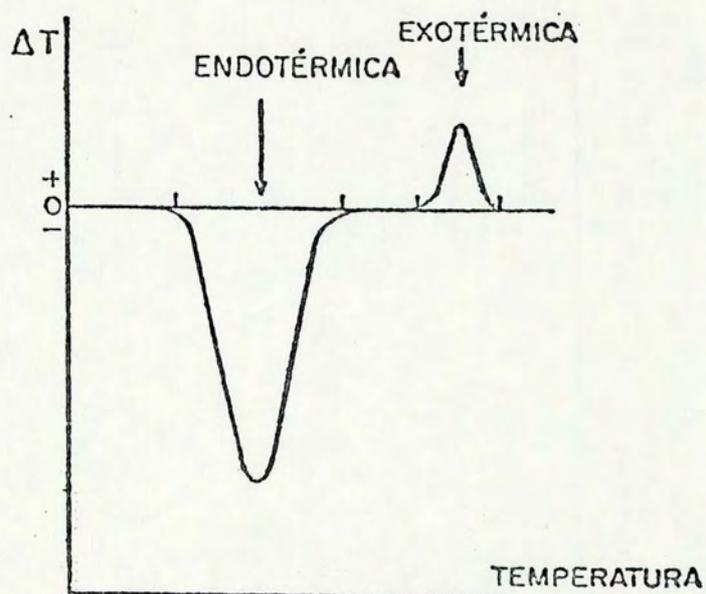


Figura III.1 - Esquema da curva de ATD.

Com o objetivo de saber como se relaciona a máxima diferença de temperatura com a razão de transformação, Kissinger utilizou a equação de fluxo de calor da amostra considerada, dada por

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{K}{DC} \nabla^2 T = \frac{1}{DC} \frac{dq}{dt} \quad (\text{III-2})$$

onde T é a temperatura, t o tempo, k a condutividade térmica, D a densidade, C o calor específico e dq/dt a razão de geração de calor por unidade de volume dentro da amostra. A amostra de referência, supondo-se que dentro da mesma não ocorrem reações químicas, obedece a equação.

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{K}{DC} \nabla^2 T = 0 \quad (\text{III-3})$$

Supondo que a amostra de referência possua forma cilíndrica com comprimento infinito e raio a , e utilizando os limites adequados, pode-se integrar a equação III-3, de forma que a temperatura no centro da referida amostra é dada por

$$T_R = T_0 + \phi t - \frac{\phi DC a^2}{4K} \quad (\text{III-4})$$

Nesta equação, ϕ é a taxa de aquecimento, suposta constante (consideramos apenas o caso de aumento linear da temperatura - $T = T_0 + \phi t$). A equação (III-4) não permite uma resolução analítica simples como a equação (III-3). Utilizando argumentos de simetria e, considerando, portanto, que a solução tenha uma forma que se assemelhe a da amostra de referência, obtemos

$$T_A = T_0 + \phi t - f\left(\frac{dq}{dt}\right) \quad (\text{III-5})$$

Definindo a diferença de temperatura no centro das duas amostras como

$$\theta = T_R - T_A = f\left(\frac{dq}{dt}\right) - \frac{\phi D c a^2}{4k} \quad (\text{III-6})$$

a condição de que a máxima diferença de temperatura corresponde a um pico na ATD, pode ser descrita como:

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 \quad (\text{III-7})$$

Uma vez que

$$\frac{d\theta}{dt} = f'\left(\frac{dq}{dt}\right) \frac{d^2q}{dt^2}$$

a condição expressa na equação (III-7) implica que a razão de geração de calor por unidade de volume assume valor máximo. Como a razão de geração de calor é diretamente proporcional à razão de transformação (dx/dt), está é máxima no pico. Como conseqüência, pode-se relacionar o pico do ATD com a máxima quantidade de material transformado por unidade de tempo (máxima velocidade de transformação).

Aplicando a condição de máximo à expressão (III-1), resulta

$$\frac{df(x_c)}{dx_c} + \frac{\phi}{[g(\tau)]} \frac{dg(\tau)}{d\tau} = 0 \quad (\text{III-8})$$

Desta forma, se a escolha de uma expressão para a razão de reação, expressa no produto $f(x)g(\tau)$, adequada à descrição da trans

formação de fase levar a equação (III-8) a uma dependência apenas da fração volumétrica transformada independente da taxa de aquecimento, então isto garantirá que, atingida a máxima razão de reação, o sistema possuirá a mesma quantidade de material transformado. Desta forma, pode-se analisar os efeitos da modificação da taxa de aquecimento sobre o sistema, uma vez que o mesmo se encontrará sempre no mesmo estado quando da máxima razão de reação.

A razão de transformação proposta por KISSINGER [Ki 57], característica das reações químicas do tipo SÓLIDO → SÓLIDO + GÁS, é dada por

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n \exp(-E/RT) \quad (\text{III-9})$$

onde

$$f(x) = (1-x)^n \quad (\text{III-10})$$

e

$$g(T) = A \exp(-E/RT) \quad (\text{III-11})$$

A equação (III-11) representa a expressão ARRHENIUS. Supondo n constante e aplicando a condição de extremo à equação III-9. obtemos

sendo esta expressão válida para $n \neq 0$ e $n \neq 1$. No caso onde $E \gg RT_c$, pode-se escrever

$$n(1-x)_c^{n-1} \sim 1 \quad (\text{III-16})$$

De (III-16) e (III-12) temos

$$\frac{E\phi}{RT_c^2} = A e^{-E/RT_c} \quad (\text{III-17})$$

ou ainda

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_c^2}\right) = -\frac{E}{RT_c} + \ln A - \ln\left(\frac{E}{A}\right) \quad (\text{III-18})$$

Desta forma, do gráfico $\ln \phi/T_c^2$ em função do inverso da temperatura ($1/T_c$), uma reta é esperada, cuja inclinação permite determinar a energia de ativação para o processo, enquanto o coeficiente linear fornece o fator de freqüência.

Conhecendo a forma da razão de transformação e como a mesma se relaciona com o máximo valor da diferença de temperatura no gráfico ATD, pode ser analisado se a fração transformada correspondente à máxima razão de transformação é a mesma para todas as taxas de aquecimento. Integrando a equação (III-1), resulta

$$\int_0^{x_c} \frac{dx}{f(x)} \equiv h(x_c) = \int_0^{t_c} g(\tau) d\tau \quad (\text{III-19})$$

A integral à esquerda do sinal de igualdade é uma função somente da fração transformada. Disso decorre que se pode equacionar

a expressão (III-19) como

$$h(x_c) = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^{T_c} \exp^{-E/RT} dT \sim \frac{RT_c^2 A}{E\phi} \exp^{-E/RT_c} \quad (\text{III-20})$$

onde, na resolução da integral foram utilizadas as condições de que $E \gg RT$ e $T_0 \rightarrow 0$.

Com base nestes resultados podemos escrever a equação (III-8) como

$$\frac{df(x_c)}{dx_c} + \frac{E\phi}{RT_c^2 A} \exp^{-E/RT_c} \sim 0 \quad (\text{III-21})$$

Inserindo nesta expressão a relação (III-20), resulta

$$\frac{df(x_c)}{dx_c} + \frac{1}{h(x_c)} \sim 0 \quad (\text{III-22})$$

Esta expressão é função somente de x_c , sendo sua solução independente de ϕ , o que implica em que o máximo para T_c sempre corresponde a igual fração transformada.

III - 2 - Variações do Método de Kissinger

A idéia fundamental de Kissinger foi a da busca da determinação da razão de transformação. As variações deste método têm sido consideradas sempre em relação a esta razão. Isto foi feito por AUGIS & BENNET [AB 78] e posteriormente corrigido por BOSWELL [Bo 80]. Estes autores propuseram uma razão de transformação baseada na expressão de JOHNSON-MEHL-AVRAMI para transformações isotérmicas. Esta idéia está fundamentada no fato de

que a transformação isocrônica pode ser pensada como uma sucessão infinitesimal de isotermas. Isto significa que para cada temperatura, o sistema pode ser caracterizado por uma fração transformada, dada pela equação de transformação isotérmica, porém caracterizada por diferentes parâmetros. Neste caso a razão de transformação é dada por

$$\frac{dx}{dt} = \dot{u} n u^{n-1} (1-x) \quad (\text{III-23})$$

e a derivada da razão de transformação por

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \left[\ddot{u} u - \dot{u}^2 (nu^n - n + 1) \right] n u^{n-2} (1-x) \quad (\text{III-24})$$

onde, nessas expressões

$$x = 1 - e^{-(kt)^m} \quad (\text{III-25})$$

e

$$u \equiv kt$$

sendo a constante de razão representada por

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

A expressão (III-25) é a equação de JOHNSON-MEHL-AVRAMI [Cr 75].

A condição de extremo aplicada à equação (III-24), sabendo que

$$\dot{u} = u \left(\frac{1}{t} + a \right)$$

$$\ddot{u} = \dot{u} \left(\frac{1}{t} + a \right) - u \left(\frac{1}{t^2} + \dot{a} \right)$$

e

$$a = \frac{E\phi}{RT^2}$$

implica em

$$u^m = 1 - \frac{1}{u(1+at^2)^2} - \frac{2\phi a}{nT\left(\frac{1}{T} + a\right)^2} \quad (\text{III-26})$$

Substituindo o valor de u na expressão acima, e rearranjando os termos do lado direito da equação, teremos

$$k_0^n e^{-En/AT_c} = \frac{1}{t^n} \left\{ 1 - \frac{1}{n \left[1 + \frac{E}{AT_c} \left(\frac{T_c - T_0}{T_c} \right)^2 \right]^2} - \frac{\frac{2E}{AT_c} \left(\frac{T_c - T_0}{T_c} \right)}{\frac{nT_c}{T_c - T_0} \left[1 - \frac{E}{AT_c} \left(\frac{T_c - T_0}{T_c} \right) \right]^2} \right\} \quad (\text{III-27})$$

Esta equação analisada frente à condição

$$\frac{E}{AT_c} \left(\frac{T_c - T_0}{T_c} \right)^2 \gg 1$$

leva à expressão

$$k_0^n e^{-En/AT_c} \sim \frac{1}{t^n}$$

ou, em vista do aquecimento linear ($T = T_0 + \phi t$),

$$k_0^n e^{-En/AT_c} \sim \left(\frac{\phi}{T_c - T_0} \right)^n$$

ou, ainda,

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_c - T_0} \right) \sim - \frac{E}{RT_c} + \ln k_0$$

Como visto anteriormente, da inclinação desta reta, um valor para a energia de ativação pode ser obtido bem como para o fator de frequência .

Pode-se verificar agora, se a condição de que a fração transformada é independente da taxa de aquecimento, também permanece válida como no método de KISSINGER. Para isto, utilizamos a equação (III-23) que pode ser escrita como

$$\frac{dx}{dt} = \left\{ k_0 e^{-E/RT} \left[1 + \frac{E(T-T_0)}{RT^2} \right] \right\} n(1-x)(kt)^{n-1} \quad (\text{III-28})$$

A equação (III-25) pode ser reescrita como

$$kt = \left[-\ln(1-x) \right]^{1/n}$$

Esta expressão inserida em (III-28), resulta

$$\frac{dx}{dt} = n \left[-\ln(1-x) \right]^{\frac{n-1}{n}} (1-x) k_0 e^{-E/RT} \left[1 + \frac{E(T-T_0)}{RT^2} \right] \quad (\text{III-29})$$

Nesta equação, podemos identificar

$$f(x) = n \left[-\ln(1-x) \right]^{\frac{n-1}{n}} (1-x) \quad (\text{III-30})$$

$$g(T) = k_0 \left[1 + \frac{E(T-T_0)}{RT^2} \right] e^{-E/RT} \quad (\text{III-31})$$

Novamente, a condição de extremo aplicada à razão de reação escrita como o produto das funções $f(x)$ e $g(T)$, resulta

$$\frac{df(x_c)}{dx_c} + \frac{\phi}{[g(T)]^2} \frac{dg(T)}{dT} \Big|_{T=T_c} = 0 \quad (\text{III-32})$$

Usando a equação (III-31) nessa expressão, temos

$$\frac{df(x_c)}{dx_c} + \frac{\phi}{k_0 \left[1 + \frac{E(T_c - T_0)}{RT_c^2} \right]^2} e^{-E/RT_c} \left[\left(\frac{E}{RT_c^2} \right)^2 (T_c - T_0) \right] = 0$$

Considerando as situações em que $T_0 \rightarrow 0$ e $E \gg RT_c$,

$$\frac{df(x_c)}{dx_c} + \frac{\phi}{T_c k_0} e^{-E/RT_c} \sim 0 \quad (\text{III-33})$$

De maneira semelhante ao método de KISSINGER (ver equação III-19 da seção anterior), podemos escrever

$$h(x_c) = \frac{1}{\phi} \int_{T_0}^{T_c} g(T) dT = \frac{k_0}{\phi} \int_{T_0}^{T_c} \left[1 + \frac{E(T - T_0)}{RT^2} \right]^2 e^{-E/RT} dT$$

onde, para resolver a integral, são tomadas as aproximações que $E \gg RT$ e $T_0 \sim 0$, resultando em

$$h(x_c) \approx \frac{T_c k_0}{\phi} e^{-E/RT_c} \quad (\text{III-34})$$

Das equações (III-32) e (III-34), segue que a equação (III-33) pode ser reescrita como

$$\frac{df(x_c)}{dx_c} + \frac{1}{h(x_c)} \sim 0 \quad (\text{III-35})$$

Desta forma, a equação (III-35) garante que a condição de extremo aplicada à razão de reação sugerida por AUGIS & BENNET, resulta em uma expressão que depende somente da fração transformada, independente da taxa de aquecimento. Assim, para qualquer taxa de aquecimento, quando a análise experimental apresentar um pico na medida feita por ATD, o sistema deverá apresentar a mesma quantidade de material transformado para este ponto. Esta análise é usada tanto para os resultados de ATD como para outros métodos semelhantes, tais como DSC, resistividade elétrica e medidas de difração de Raios-X, entre outras.

III -3 - Comentários

O trabalho de AUGIS & BENNET [AB 78] sugere que a fração transformada não depende da história térmica e assim a equação de JOHNSON-MEHL-AVRAMI, dada por

$$x = 1 - \exp\left\{-[g(\tau)t]^m\right\} \quad (\text{III-36})$$

é válida tanto para a descrição cinética isotérmica quanto para a não-isotérmica. A razão de reação para o caso não-isotérmico é obtida diferenciando a equação (III-36) em relação ao tempo considerando, porém, $g(\tau)$ como uma função dependente do tempo através da temperatura $T(t)$. A razão de reação é dada por

$$\frac{dx}{dt} = n(1-x) \left[-\ln(1-x) \right]^{\frac{n-1}{n}} \left[1 + \frac{E(T-T_0)}{RT^2} \right] k_0 \Omega^{-E/RT} \quad (\text{III-37})$$

A condição de extremo, proposta por KISSINGER, aplicada à equação (III-37) resulta na expressão

$$\ln \frac{\phi}{T_c} = -\frac{E}{RT_c} + \ln k_0 \quad (\text{III-38})$$

De um gráfico de $\ln \phi/T_c$ em função de $(1/T_c)$, resulta uma reta, cuja inclinação e coeficiente linear permitem obter os valores de energia de ativação e fator de frequência, respectivamente. Henderson [He 79 He 79A], por outro lado, chama a atenção que em transformações não isotérmicas a razão de nucleação I e a razão de crescimento z (SEÇÃO II-3) não podem mais ser consideradas como constantes (ou então funções que decrescem rapidamente no tempo, de acordo com CHRISTIAN [Cr 75]). Em geral, I e z são funções que podem variar muito rapidamente com a temperatura e, em princípio, a dependência de temperatura de uma e de outra pode ser completamente diferente. Sugere, ainda, que a razão de reação deve ser dada pela derivada da equação (III-36) em relação ao tempo, sem considerar, entretanto, $g(\tau)$ como dependente do tempo através da temperatura, isto é

$$\frac{dx}{dt} = n [g(\tau)]^n t^{n-1} (1-x) \quad (\text{III-39})$$

ou usando a relação explícita entre x e t da equação (III-36), podemos escrever a equação (III-39) como

$$\frac{dx}{dt} = n(1-x) \left[-\ln(1-x) \right]^{\frac{n-1}{n}} g(\tau) \quad (\text{III-40})$$

O uso da suposição de Kissinger (razão de reação é máxima no pico), na equação (III-40). leva à expressão

$$\ln \frac{\phi}{T_c^2} = -\frac{E}{RT_c} + \ln \frac{k_0 R}{E} \quad (\text{III-41})$$

onde T_c é a temperatura de cristalização e corresponde à máxima diferença de temperatura em uma medida de ATD. Esta equação é semelhante àquela obtida no método de KISSINGER. Novamente, de um gráfico de $\ln \phi / T_c^2$ contra $1/T_c$, podemos obter os valores de energia de ativação e fator de freqüência.

Henderson observou que a equação (III-40), chamada equação de razão de transformação de JMA, só pode ser aplicada a transformações envolvendo nucleação e crescimento em um número limitado de casos sob condições não-isotérmicas. Quando a razão de nucleação é proporcional à razão de crescimento ou quando ocorre a saturação de sítio (quando toda a nucleação ocorre nos estágios iniciais do processo de transformação), então a razão de transformação será uma função somente de x e t e a equação (III-40) pode ser usada. A última condição significa que a razão de crescimento depende somente da temperatura, isto é, a temperatura controla a razão com que a transformação se desenvolve. Contudo, os modelos cinéticos descritos neste trabalho parecem não permitir a determinação da razão de nucleação e da razão de

crescimento como função da temperatura, a partir dos resultados experimentais de resistência elétrica em função da temperatura.

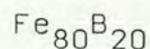
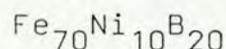
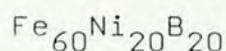
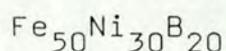
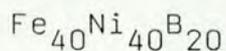
A razão de reação proposta por Henderson é válida para descrever os processos cinéticos isotérmicos e não isotérmicos. Desta forma, a razão de reação não depende da história térmica e, assim, a fração transformada deve ser diferente da equação (III-36) para o caso não-isotérmico [LG 85]. Na seção V.2 será discutido, com base nos resultados experimentais, qual das razões de reação se mostra mais adequada à descrição da cinética não-isotérmica para os metais amorfos.

IV - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

IV - 1 - Amostras Cristalinas

A obtenção de metais amorfos pelo método de resfriamento rápido ("MELT-SPINNING") exige a preparação prévia da liga cristalina com a estequiometria desejada. Para a confecção das amostras cristalinas foram escolhidos componentes com pureza da ordem de 99,9%, sendo o Ferro na forma de fio (com diâmetro de ~1mm), o Boro na forma de grânulos e o Níquel na forma de pequenos pedaços.

As estequiometrias escolhidas inicialmente para estudar as ligas pseudobinárias baseadas nos metais de transição Fe e Ni, formam a série



onde as quantidades de cada um dos elementos são representadas em "atômico por cento". Para obtermos a estequiometria desejada procedemos da seguinte maneira: A massa de cada uma das amostras foi fixada, inicialmente, em cerca de 2g. Colocava-se um cadinho de alumina, previamente limpo, no prato da balança anotando o valor de sua massa. Em seu interior foram colocados os elementos Fe, Ni e B, com os valores de massa correspondendo àqueles calculados a priori. No caso da amostra $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, os

pedaços de Ni disponíveis não permitiam um controle preciso dos valores de massa que correspondessem aos valores calculados. Neste caso, colocou-se no cadinho pedaços de Ni e a partir da massa obtida foram refeitos os cálculos para obter a estequiometria desejada. O cadinho era levado a um forno de indução, onde se procedia a pré-fusão em atmosfera de Argônio. Este procedimento mostrou-se necessário para a eliminação de perdas em B. Estas perdas seriam significativas se a fusão fosse feita diretamente em forno a arco, conforme foi constatado em experiência anterior [Fi 82].

Finalmente, as amostras foram levadas a um forno a arco a fim de ser completada a fusão com o boro, uma vez que, na pré-fusão a temperatura atingida era suficiente apenas para fundir o Fe e o Ni. Em cada estágio, tivemos sempre o cuidado de fundir as amostras quatro vezes de cada lado, e em fluxo constante de Argônio, a fim de homogeneizar as ligas.

Na tabela IV.1 são apresentadas as massas das amostras com as perdas observadas após as fusões.

TABELA IV.1

LIGAS	m(g)	perda (%)
$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$	3.8437	0.02
$Fe_{50}Ni_{30}B_{20}$	1.9989	0.05
$Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$	1.9980	0.1
$Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$	1.9996	0.02
$Fe_{80}B_{20}$	1.976	1.2

IV - 2 - Amostras Amorfas

IV - 2.1 - Descrição do Método

O processo de obtenção de ligas metálicas amorfas é realizado, essencialmente, pela ejeção de um material no estado líquido sobre uma superfície girante que se encontra à temperatura ambiente. Isto é feito de tal forma que o contato térmico é o mais eficiente de maneira que ocorra um resfriamento suficientemente rápido, fazendo com que a liga retorne ao estado sólido, mas aprisionando a configuração característica de seu estado líquido, isto é, uma estrutura atômica completamente desordenada. O método utilizado é conhecido como "MELT-SPINNING" e apresenta uma taxa de resfriamento de $\sim 10^6$ K/s. Seu controle depende basicamente dos seguintes parâmetros: velocidade tangencial do cilindro, dos materiais que formam o cilindro e o líquido, da superfície de contato (acabamento) do cilindro, da temperatura do líquido e fluxo de material líquido. Este último parâmetro depende, por sua vez, da diferença de pressão dentro e fora da ampola em que o material líquido se encontra, bem como do diâmetro do orifício da mesma. Um diagrama esquemático do processo é mostrado na figura IV-1. A idéia fundamental do processo baseia-se em estabilizar a gota líquida que se forma sobre o substrato frio, de tal forma que a quantidade de material que atinge esta superfície é a mesma extraída da gota líquida, em virtude do resfriamento rápido que se processa junto ao substrato.

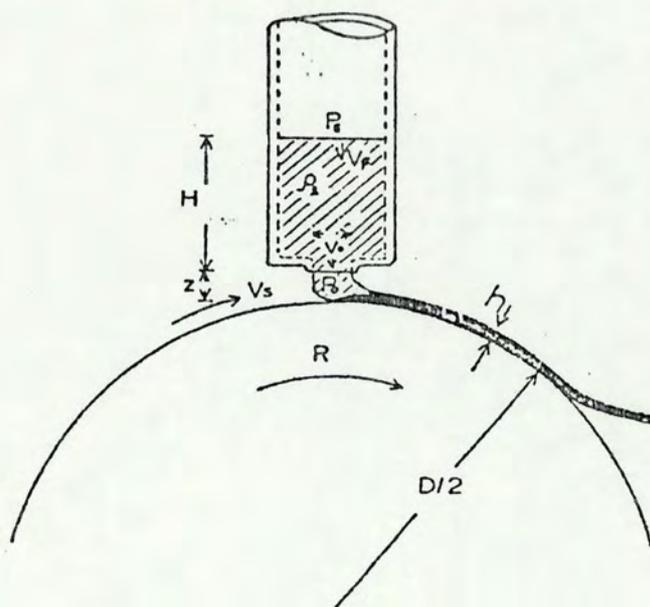


Figura IV.1 - Diagrama esquemático do processo de resfriamento rápido.

Supondo o líquido como incompressível podemos usar a equação da continuidade para o material fundido, ou seja,

$$\rho_l v_F A_F = \rho_l v_0 A_0 \quad (\text{IV-1})$$

onde ρ_l é a densidade do líquido, v_F e v_0 são as velocidades médias da superfície do líquido dentro da ampola e do jato, e A_F e A_0 são as áreas seccionais internas da ampola e do orifício, respectivamente. Aplicando o teorema de BERNOULLI, a velocidade do jato é

$$v_0 = \left\{ \left(\frac{2(P_E - P_0)}{\rho_l} + 2gH \right) \left[1 - \left(\frac{A_0}{A_E} \right)^2 \right]^{-1} \right\}^{1/2} \quad (\text{IV-2})$$

Nesta expressão, P_e é a pressão de ejeção do material líquido, P_0 é a pressão externa a da ampola e H a altura da coluna líquida. No presente estudo, $P_e - P_0 \sim 1.5 \text{ atm}$, $H \sim 5 \text{ mm}$, $A_0 \sim 0.3 \text{ mm}^2$ e $A_f \sim 0.7 \text{ mm}^2$ e, assim, podemos considerar as seguintes aproximações:

$$\frac{2(P_e - P_0)}{\rho_l} \gg 2gH$$

$$1 - \left(\frac{A_0}{A_e}\right)^2 \approx 1$$

Para produzir fitas amorfas continuamente, a quantidade de material ejetado do orifício deve ser igual a quantidade de material sólido produzido no substrato frio, ou seja,

$$V_0 A_0 \rho_l = V_s w h \rho_s \quad (\text{IV-3})$$

onde w e h são a largura e a espessura da fita, respectivamente, V_s é a velocidade do rolo de cobre e ρ_s é a densidade da fita amorfa. Consideramos que a densidade do material amorfo é aproximadamente igual a densidade do líquido. Combinando (IV.2) e (IV.3) e fazendo as aproximações consideradas anteriormente, reescrevemos

$$V_s = \frac{A_0}{wh} \left\{ \left(\frac{2(P_e - P_0)}{\rho_l} \right) \right\}^{1/2}$$

Transformando esta equação de modo a torná-la operacionalmente mais simples, podemos escrever, em função das dimensões e parâmetros mais adequados ao uso em laboratório, a expressão

$$R(\text{RPS}) \sim \frac{27560,17}{wh} \sqrt{\frac{\Delta P}{\rho_l}} d^2 \quad (\text{IV-4})$$

Nesta expressão, R é o número de rotações por segundo e os valores de ΔP , h , ρ_l , d e w são dados, em particular, nas unidades atm , μm , g/cm^3 , mm e mm , respectivamente.

IV - 2.2 - Confeção das Fitas

Utilizando a tecnologia desenvolvida em trabalho anterior [Fi 82] e ainda, fazendo várias ejeções com diferentes valores de ΔP (a diferença de pressão entre a pressão da campânula e a pressão de ejeção) e d (o diâmetro do orifício da ampola), chegou-se à obtenção de condições de controle que se mostraram as mais adequadas para atingir amostras na forma amorfa. Estes parâmetros podem ser vistos na tabela II.2.

Antes de cada ejeção, era feito vácuo de aproximadamente 10^{-5} TORR intercalado por sucessivas "lavagens" com argônio e então estabelecida a diferença de pressão desejada.

TABELA IV.2

AMOSTRA	ÂNGULO	DIÂMETRO ORIFÍCIO AMPOLA (mm)	DISTÂNCIA DO ROLO (mm)	PRESSÃO (atm)	V (RPS)	T (°C)
$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$	14°	0.30	1.5	1.5	66	1200
$Fe_{50}Ni_{30}B_{20}$	14°	0.32	1.5	1.5	70	1200
$Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$	14°	0.32	1.5	1.5	70	1200
$Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$	14°	0.32	1.5	1.5	70	1200
$Fe_{80}B_{20}$	14°	0.32	1.5	1.5	70	1200

As fitas obtidas apresentaram comprimentos entre 6 e 10 m, largura de 0,7 mm e espessura de $20 \mu m$, possuindo significativa uniformidade tanto em largura quanto em espessura.

Cabe ressaltar que a expressão (IV-4) é uma equação empírica e vale somente para as condições de estabilidade da gota líquida sobre o substrato frio.

IV - 3 - Equipamento de Medida de Resistência Elétrica

IV - 3.1 - Equipamento Utilizado para as Medidas Isotérmicas

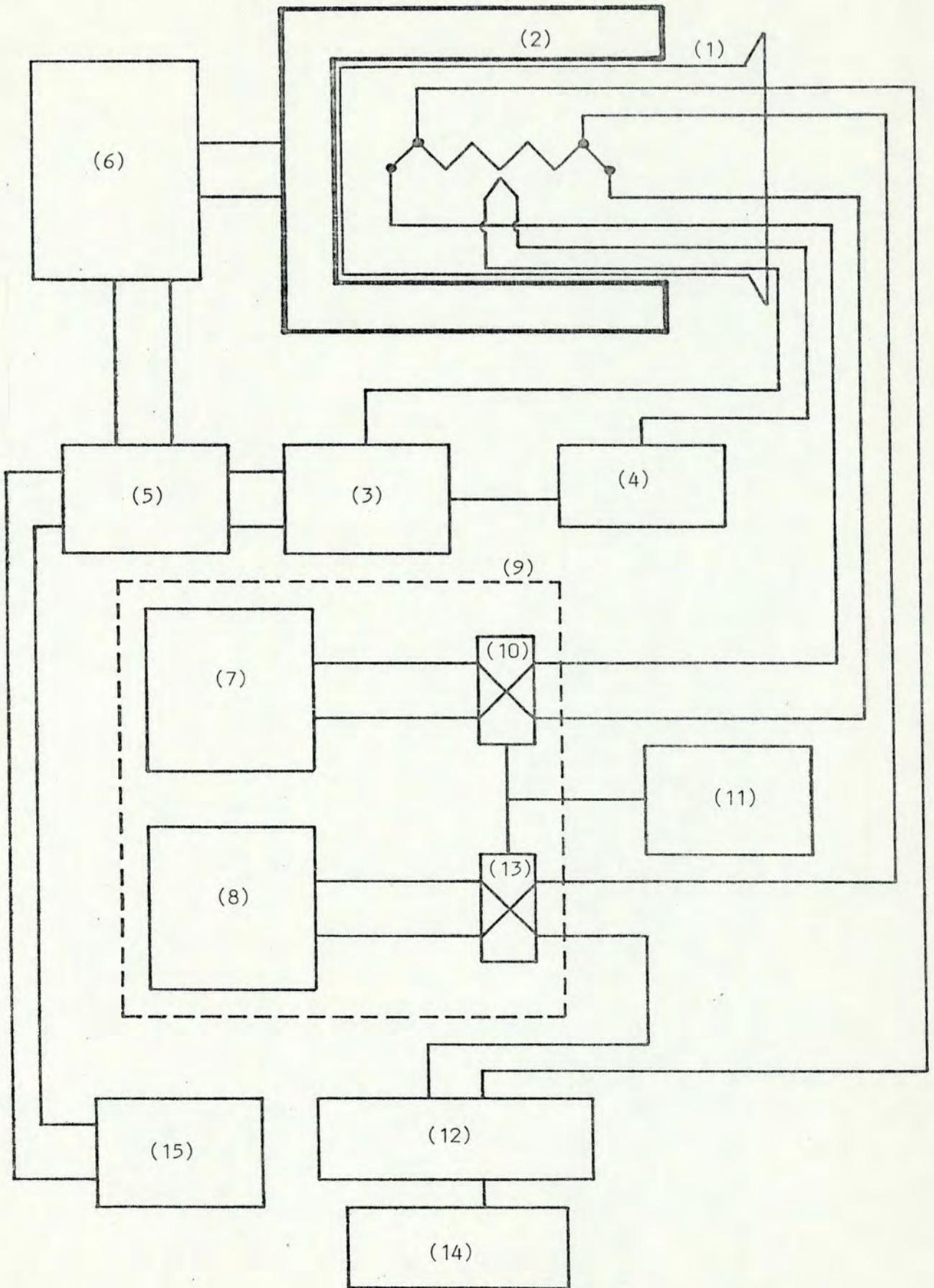
As medidas de resistência elétrica em função do tempo, à temperatura constante, foram feitas utilizando-se o método de quatro pontas, em corrente contínua.

A figura IV-2 apresenta, esquematicamente, o equipamento experimental utilizado.

As amostras, seccionadas em pedaços, com comprimentos da ordem de 5 cm, foram colocadas em uma mesa de cristalização (figura IV-3) moldada em PIROFILITE. A amostra, fixada à mesa por uma presilha do mesmo material, sofria um processo de soldagem a ponto, em uma das extremidades, sendo esse processo realizado por meio de um dispositivo de descarga capacitiva, com fio de cobre (#39AWG) do qual se removia o verniz. Na outra extremidade foi feita a fixação dos referidos fios através de porca e contraporca, estabelecendo-se assim os contatos de corrente e tensão. Os fios responsáveis por esta função eram de Fe e possuíam pureza de 99,9% e diâmetro de ~1 mm. Os mesmos eram introduzidos em capilares de quartzo e então colocados em um tubo de aço inóx, em cuja extremidade externa foi feita vedação para vácuo com PITSEINA.

Figura IV-2 - Diagrama esquemático do equipamento utilizado nas medidas isotérmicas, sendo

- 1 - tubo de quartzo
- 2 - forno
- 3 - simulador eletrônico de 0°C
- 4 - comparador de temperatura ambiente
- 5 - controlador de temperatura
- 6 - fonte Sorensen (40 V/18 A)
- 7 - fonte de corrente
- 8 - fonte de tensão
- 9 - isolamento térmico
- 10 - chave inversora
- 11 - fonte de acionamento das chaves inversoras
- 12 - nanovoltímetro digital
- 13 - chave inversora
- 14 - registrador X - T
- 15 - multímetro digital para controle de temperatura



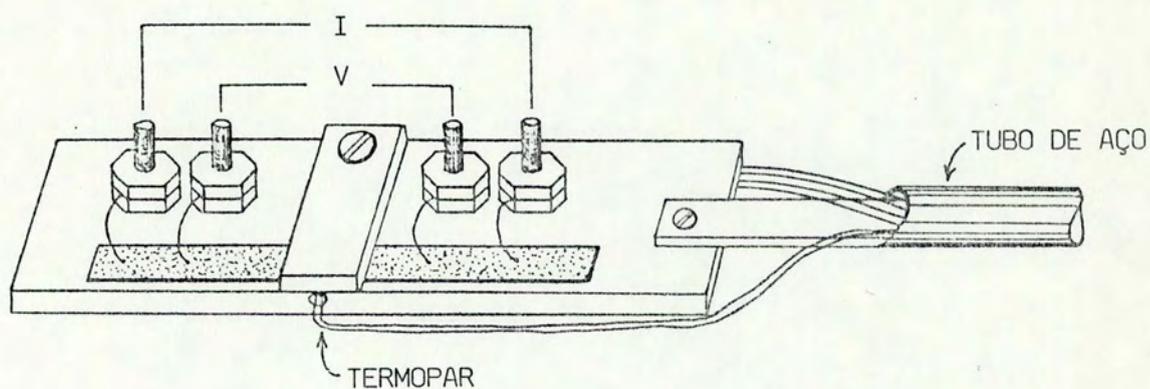


Figura IV-3 - Mesa de cristalização utilizada tanto nas medidas isotérmicas quanto nas medidas isocrônicas, através do método de quatro-pontas.

Concluído o processo de soldagem a ponto, introduzia-se o sistema em tubo de quartzo (1-Fig IV-2), no qual se estabelecia alto vácuo. O processo de alto vácuo era intercalado por sucessivas lavagens com Argônio. Finalmente, estabelecia-se uma pressão interna de 0,3 atm estando o sistema, neste estágio, pronto para sofrer o processo de aquecimento. Isto era conseguido levando-se o sistema a um forno (2-Fig IV-2), no qual dois cuidados foram tomados: o forno foi completamente envolvido por uma camada de ~5 cm de material isolante a fim de reduzir as perdas de calor nas medidas isotérmicas e introduziu-se um tubo de cobre ajustado ao de cerâmica para que a temperatura fosse homogênea sobre toda a extensão da amostra. As resistências que compõem o forno foram enroladas sobre o tubo de cerâmica de forma a garantir a não existência de campos magnéticos (forno compensado).

A medida de temperatura foi feita através de um termopar do tipo CROMEL-CONSTANTÃ colocado junto à amostra (figura IV-3). O banho de gelo tradicional, necessário para a leitura de temperatura com termopar, foi evitado através de um simulador eletrônico (3-Fig IV-2), onde um LED à temperatura ambiente (4-Fig IV-2) fornecia um sinal de tensão que devia ser dividido adequadamente e adicionado ao valor de leitura do termopar a fim de obter a leitura correta de temperatura. Após, o sinal de tensão correspondendo à temperatura era levado a um controlador proporcional de temperatura (5-Fig IV-2). Este, depois da comparação entre o valor de tensão corrigida do termopar e um valor de referência, previamente fixado, enviava um sinal de tensão para a fonte SORENSEN (6-Fig IV-2), proporcional a esta di-

ferença, para alimentar o forno. Nas medidas isotérmicas observou-se que a variação máxima de temperatura era da ordem de $\pm 0,5K$.

A fonte de corrente (7-Fig IV-2), assim como a fonte de tensão (8-Fig IV-2) foram isoladas termicamente (9-Fig IV-2) e colocadas dentro de um forno, mantido a uma temperatura constante de $45^{\circ}C$, controlada por um dispositivo semelhante ao descrito acima. Para a fonte de corrente, foram verificadas variações de ordem de $10^{-3}mA$. O valor típico utilizado era de $1mA$. A esta fonte de corrente era acoplada uma chave inversora (10-Fig IV-2), acionada por uma fonte (11-Fig IV-2) que possibilitava o controle de tempo para o referido acionamento. Esse procedimento de inversão da corrente se faz necessário a fim de eliminar os efeitos termoelétricos presentes em experiências deste tipo.

A fonte de tensão (8-Fig IV-2) foi usada para maior precisão na leitura de resistência elétrica. Assim, o sinal de tensão proveniente dos contatos retirados da fita, antes de chegar ao NANOVOLTIÍMETRO (12-Fig IV-2), era subtraído ou somado, dependendo do sentido da corrente, de um valor previamente ajustado e cuja inversão era feita eletronicamente (13-Fig IV-2). Conseguimos assim, a utilização de uma escala bem mais sensível no registrador gráfico X - T (14-Fig IV-2), onde um resultado típico pode ser visto na figura IV-4. A temperatura foi monitorada através de um milivoltímetro digital (15-Fig IV-2).

O cálculo da resistência elétrica foi feito utilizando-se a seguinte equação

$$R = \left(\frac{V_+ - V_-}{I} \right) \frac{1}{I} (CT)(AE) \quad (IV-5)$$

Nesta expressão, V_+ representa o sinal positivo de tensão, adicionado ao sinal de tensão relativo aos efeitos termoelétricos, V_- o sinal negativo de tensão, também adicionado ao sinal referente aos efeitos termoelétricos, sendo a diferença estabelecida pela distância em centímetros gravada no papel milimetrado do registrador; I é a corrente, CT representa a conversão de centímetros para volts e é dada por

$$CT = \frac{EXT}{LP} \quad (IV-6)$$

onde EXT é a escala utilizada no registrador gráfico e LP a largura do papel em centímetros e, finalmente, AE refere-se a amplificação do sinal de saída do nanovoltímetro e é representada por

$$AE = \frac{EN}{SN} \quad (IV-7)$$

sendo EN e SN , a escala utilizada e a amplificação de saída do nanovoltímetro, respectivamente. Substituindo na equação (IV-5), as equações (IV-6) e (IV-7) com valores típicos usados nas experiências, resulta

$$R = \left(\frac{\Delta V}{2} \right) \frac{1}{I} \left(\frac{120 \text{ mV}}{12 \text{ cm}} \right) \left(\frac{10 \text{ mV}}{1000 \text{ mV}} \right)$$

onde ΔV é mostrado na figura IV-4.

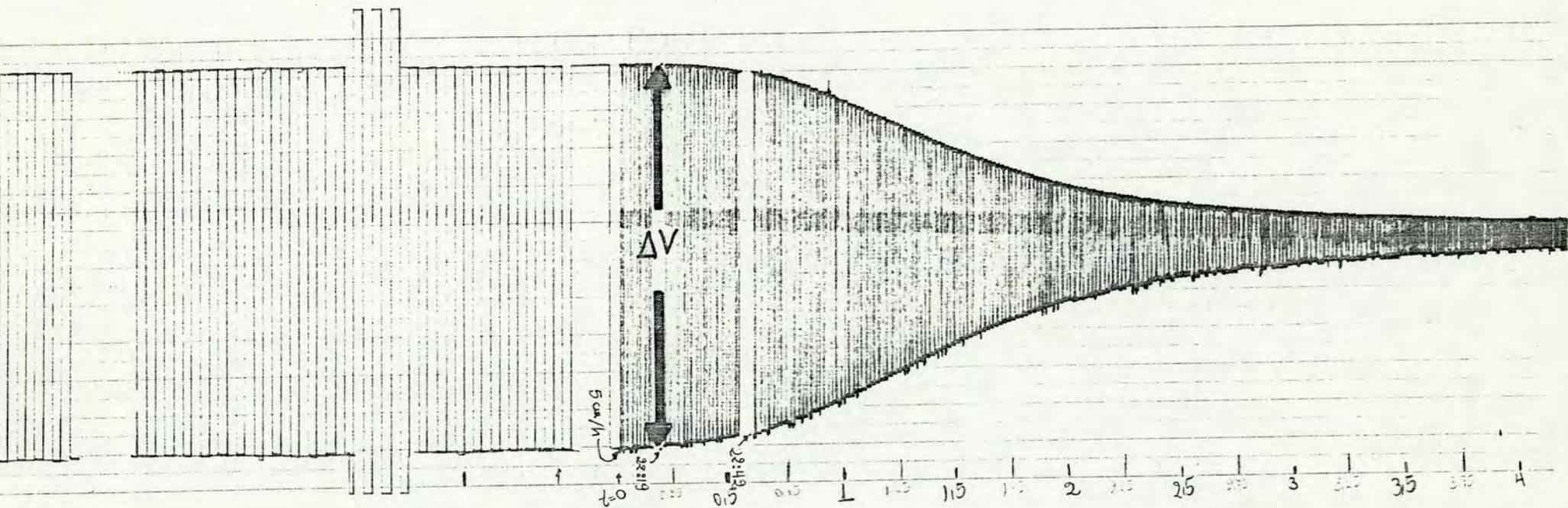


Figura IV.4 - Medida característica de resistência elétrica em função do tempo de tratamento isotérmico.

IV - 3.2 - Equipamento Utilizado nas Medidas Isocrônicas

As medidas de resistividade elétrica (ρ) em função da temperatura (T) foram feitas utilizando-se, basicamente, o mesmo dispositivo descrito anteriormente (ver fig IV-2). A diferença, neste caso, consiste na adição de um sistema automatizado [OFV 85] que permite a obtenção direta dos gráficos de $\rho \times T$ armazenando, simultaneamente, os dados em fita magnética. Um diagrama do sistema utilizado é apresentado na fig IV-5.

Na obtenção das medidas $\rho \times T$, procedemos da mesma maneira que nos casos anteriores. Concluído o processo de soldagem a ponto, foi utilizado um microscópio de deslocamento para determinar a distância entre os contatos de tensão, necessária para a obtenção da resistividade elétrica. O processo de alto vácuo era intercalado com sucessivas lavagens com Argônio e finalmente era estabelecida uma pressão interna de 0,3 atm, ficando, o sistema, pronto para o processo de aquecimento. Desta feita, foi utilizado um forno (1-Fig IV-5) de baixa inércia térmica com respostas mais rápidas aos sinais de tensão da fonte (2-Fig IV-5). Para obter uma taxa de aquecimento isócrona foi utilizado o mesmo sistema já descrito anteriormente. Neste caso, porém, o sinal enviado para a fonte (2-Fig IV-5) que atua sobre o forno (1-fig IV-5) não resultava da diferença de sinal entre a referência fixada no controlador de temperatura (3-Fig IV-5) e o sinal - amplificado - relativo ao sinal do termopar, mas sim da diferença entre um sinal de tensão originário de uma rampa eletrônica (4-Fig IV-5), tal que dV/dt é constante, e aquele sinal associado ao valor de tensão do termopar. Um sinal amplifi-

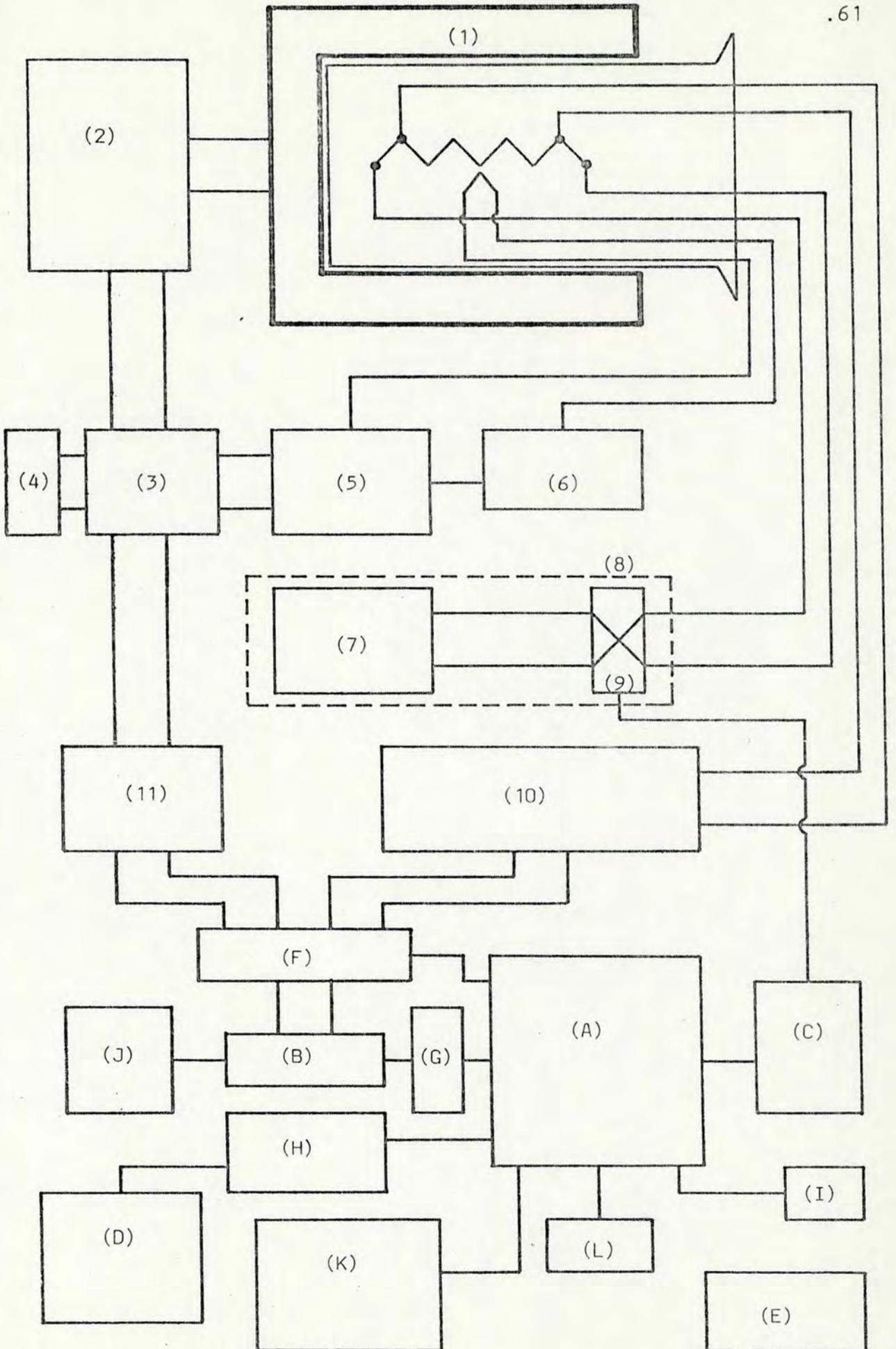
cado, proporcional a esta diferença, era levado à fonte via controlador proporcional de temperatura (3-Fig IV-5). Em outras palavras, a rampa, que permitia selecionar a taxa de aquecimento do forno, funcionava como uma referência externa do controlador.

Estabelecida a taxa de aquecimento desejada, o sistema encontrava-se pronto para iniciar o processo de medida através do microprocessador (A-Fig IV-5), sendo esse responsável pelo acionamento de vários dispositivos, tais como MILIVOLTÍMETRO (B-Fig IV-5), FONTE RESPONSÁVEL PELA INVERSÃO DE CORRENTE (C-Fig IV-5), REGISTRADOR GRÁFICO X-Y (D-Fig IV-5), GRAVADOR DE FITA MAGNÉTICA (E-Fig IV-5) e CHAVE INVERSORA (CHAVE "H") (F-Fig IV-5) conectada ao milivoltímetro digital responsável ora pela leitura de tensão associada ao valor de temperatura, ora pelos valores de tensão ligados à resistividade elétrica, através de um ADC (ANALOG DIGITAL CONVERTER) (G-Fig IV-5).

Novamente, usando o método de quatro pontas em corrente contínua, uma fonte de corrente (7-Fig IV-5), protegida termicamente (8-Fig IV-5), enviava uma corrente típica de 1 mA para a amostra. O processo de inversão da corrente de modo a eliminar os efeitos termoelétricos que se fazem presentes nestas experiências, foram feitas pelo microprocessador, através do acionamento de uma fonte (C-Fig IV-5) que atua sobre uma chave inversora (9-Fig IV-5). A diferença de potencial era então levada ao nanovoltímetro digital (10-Fig IV-5). Iniciado o processo de aquecimento, o microcomputador acionava a chave "H" (F-Fig IV-5) para a leitura de tensão em um multímetro digital (11-Fig IV-5), correspondente à temperatura, através do milivoltímetro digital (B-Fig IV-5). Este sinal era convertido imediatamente ao valor

Figura IV-5 - Diagrama esquemático do equipamento utilizado nas medidas isocrônicas, sendo

- 1 - forno
- 2 - fonte Sorensen (40 V/18A)
- 3 - controlador de temperatura
- 4 - rampa ($dV/dt = \text{constante}$)
- 5 - simulador eletrônico de 0°C
- 6 - comparador de temperatura ambiente
- 7 - fonte de corrente
- 8 - isolamento térmico
- 9 - chave inversora
- 10 - nanovoltímetro digital
- 11 - multímetro para leitura de temperatura
- A - microprocessador Z-80
- B - milivoltímetro digital
- C - fonte de acionamento da chave inversora
- D - registrador X - Y
- E - gravador de fita magnética
- F - chave seletora (chave "H")
- G - "ANALOG DIGITAL CONVERTER" (ADC)
- H - "DIGITAL ANALOG CONVERTER" (DAC)
- I - acoplador ótico
- J - fonte de alimentação de B
- K - vídeo
- L - fonte de alimentação de A



de temperatura em graus KELVIN. O acionamento da chave H, bem como de todos os outros dispositivos, realizava-se através do microcomputador utilizando-se um programa em linguagem "ASSEMBLER", o qual, por sua vez, era controlado por programa em linguagem BASIC. Pela segunda vez acionava-se a chave H. Isto permitia a leitura, também no milivoltímetro, do valor de tensão correspondente ao sentido positivo da corrente, seguido, então, do acionamento da fonte (C-Fig IV-5). Esta, atuando sobre a chave inversora (9-Fig IV-5) permitia a leitura de tensão correspondente, agora, aos valores negativos de corrente. Sempre que ocorre o acionamento da chave H, o microprocessador "aguarda" um intervalo de tempo, para a estabilização dos equipamentos de leitura. Após, o microprocessador iniciava um número de leituras - estipulado no programa - sobre as quais se procedia uma média aritmética.

O microprocessador, depois de fazer a conversão interna dos valores de tensão aos correspondentes valores de resistividade e temperatura, enviava um sinal ao DAC ("DIGITAL ANALOG CONVERTER") (H-Fig IV-5) e este ao registrador X-Y (D-Fig IV-5). Após a leitura de um conjunto de 20 dados de ρ e T , gravavam-se esses valores em fita magnética. Para isto, foi utilizado um gravador do tipo cassete, cujo funcionamento era controlado pelo microprocessador através de um acoplador ótico (I-Fig IV-5). O armazenamento dos dados permitiu a análise de determinadas regiões do gráfico, principalmente a região de transição amorfo-cristal. Estas regiões, em escala ampliada, aparecem no apêndice C.

No cálculo da resistividade elétrica utilizamos a e-quação

onde ρ é a resistividade, R a resistência elétrica, A a área seccional da fita e l o comprimento entre os contatos de tensão de amostra (Fig IV-3, Seção IV.3.1). Da mesma forma que nas medidas isotérmicas, a resistência elétrica foi determinada eliminando-se a tensão espúria originada por efeitos termoelétricos inevitáveis. As fitas amorfas obtidas neste trabalho foram analisadas em um microscópio de varredura eletrônica sendo observado um arredondamento em suas bordas causado pela formação da gota líquida sobre a superfície do rolo de cobre. Uma vez que este fato estabelece uma certa dificuldade em determinar a seção reta da amostra, o valor de A/l foi obtido a partir da densidade das amostras.

podemos escrever

ou

então

Para isto, estamos pressupondo uma amostra homogênea. Resulta, finalmente, que a resistividade pode ser escrita como

ou, como foi descrito na seção anterior

Os valores de tensão associados ao termopar foram convertidos aos respectivos valores de temperatura, através de regressão linear de regiões separadas cujos coeficientes angular e linear estavam inseridos no programa de controle do microprocessador. Este e outros programas usados neste trabalho podem ser vistos no apêndice B.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

V - 1 - Medidas Isotérmicas

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na análise isotérmica das amostras amorfas. O equipamento utilizado neste estudo está descrito na seção IV-3-1. As amostras foram submetidas a tratamento isotérmico para uma série de temperaturas entre 620 K e 667 K (346°C e 393°C). Durante este recocimento foi medida a resistência elétrica em função do tempo de tratamento térmico até completar-se integralmente o processo de cristalização, isto é, até cessarem todas e quaisquer variações na resistência elétrica das fitas inicialmente amorfas.

Supomos, para efeito de análise dos resultados, que a relação entre a resistência elétrica e a fração volumétrica de material transformado do estado amorfo para o cristalino é aproximadamente linear a partir da forma proposta por LANDAUER [LA 52] para a resistência elétrica de misturas binárias:

$$\sigma_m = \frac{1}{4} \left\{ (3x_a - 1)\sigma_a + (3x_c - 1)\sigma_c + \left[((3x_a - 1)\sigma_a + (3x_c - 1)\sigma_c)^2 + 8\sigma_a\sigma_c \right]^{1/2} \right\} \quad (V-1)$$

Nesta expressão σ_m , σ_c e σ_a representam, respectivamente, as condutividades da mistura, da fase cristalina e da fase amorfa e x_a e x_c denotam as frações do volume total ocupado pelas fases amorfa e cristalina na mistura binária. Como as condutividades na fase amorfa e cristalina têm a mesma ordem de grandeza, a suposição de linearidade acima é justificada [BMW 81].

A fração de material cristalizado é dada então por (APÊNDICE A),

$$x_c = \frac{R_a - R_t}{R_a - R_c} \quad (V-2)$$

onde R_t é a resistência elétrica da mistura para cada instante, R_c a resistência do material completamente cristalino e R_a o maior valor que a resistência elétrica da amostra amorfa apresenta, atingida a temperatura desejada de aquecimento isotérmico. A figura V-1 apresenta a resistência elétrica normalizada em função do tempo a partir da imersão da amostra $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ no banho térmico. As setas indicam os tempos em que as amostras apresentaram o maior valor de resistência elétrica -

As amostras levaram, devido à inércia térmica do forno utilizado, entre 20 e 30 minutos para atingir a temperatura desejada. Esta mesma inércia térmica aliada ao controle proporcional de temperatura, garantiram, por outro lado, a estabilidade térmica do sistema, durante o processo de tratamento isotérmico das ligas em estudo ($|T| \leq_{\text{máx}} 0.5 \text{ K}$).

Da figura V-1, pode-se notar a existência de um intervalo de tempo - denominado tempo de incubação [AGS + 81] - contado a partir de 20 minutos, durante o qual a resistência elétrica não sofre variações consideráveis. Esta escolha é arbitrária, pois a nucleação pode estar ocorrendo logo no início do aquecimento. O equipamento utilizado não permite, ainda, uma resolução precisa deste tempo de incubação τ . Entretanto, podemos ter uma noção da ordem de grandeza de τ . Para isto, consideramos o início do intervalo de tempo em 20 minutos e o término correspondendo ao tempo em que 0.98 da fração não transformada

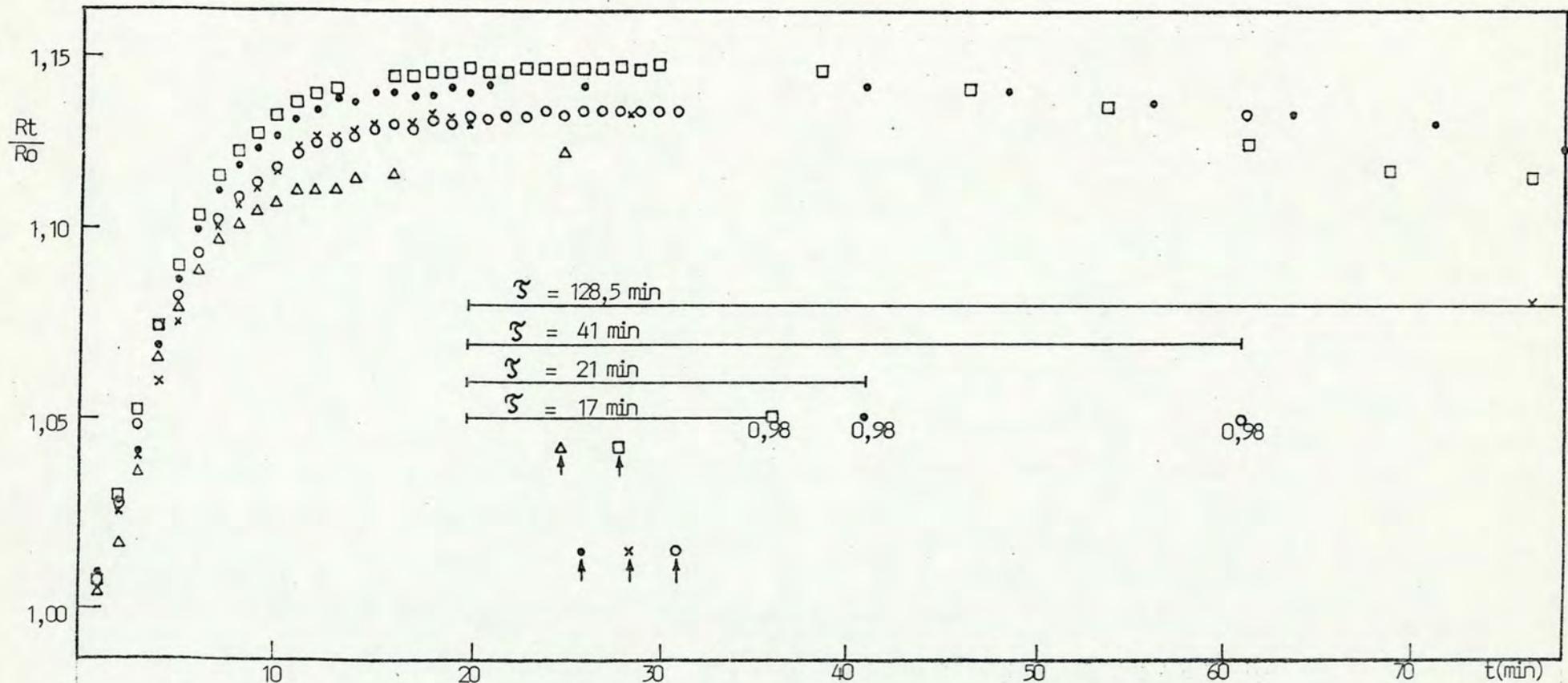


Figura V.1 - Resistência elétrica normalizada em função do tempo para a amostra $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ (R_0 é a resistividade elétrica da liga "as-quenched", na temperatura ambiente. As setas indicam os tempos em que as amostras apresentaram o maior valor de resistência elétrica - R_a). Δ - 624 K; \times - 641 K; \circ - 652 K; \bullet - 663K; \square - 669 K.

é atingida (o valor da fração transformada é obtido usando a equação (V-2) com o valor de R_a tomado como indicado na figura V.1). Os valores de T são mostrados na figura V.1.

As figuras V.2 - V.6 apresentam a variação fracional de material não cristalizado em função do tempo, representado por $(1 - x_c)$, para cada uma das amostras. Podemos ver destas figuras que a cristalização de todas as ligas, exceto a liga $Fe_{50}Ni_{30}B_{20}$, sugere um processo simples e contínuo, que pode ser descrito pela teoria de transformação de fase apresentada no Capítulo II. De acordo com esta teoria a fração de material transformado é descrita pela equação

$$x_c = 1 - \exp(-[kt]^n) \quad (V-3)$$

Combinando (V-2) e (V-3), obtemos

$$\ln \left[\ln \left(\frac{R_a - R_c}{R_t - R_c} \right) \right] = n \ln t + n \ln k \quad (V-4)$$

As figuras V.7 - V.11 apresentam os resultados da utilização da equação (V.4). As tabelas V.1 - V.5, que acompanham cada um dos gráficos, exibem as inclinações (o expoente de Avrami) obtidas através do processo de regressão linear por mínimos quadrados. Os intervalos de confiança foram obtidos através do uso da distribuição t [Kr69], com nível de confiança de 0.95 para todas as amostras. São mostradas ainda, nas referidas tabelas, os erros-padrão da estimativa (EPE), erro padrão corrigido (EPC) e o coeficiente de correlação (CC).

QUADRO FNC X TEMPO (MIN)

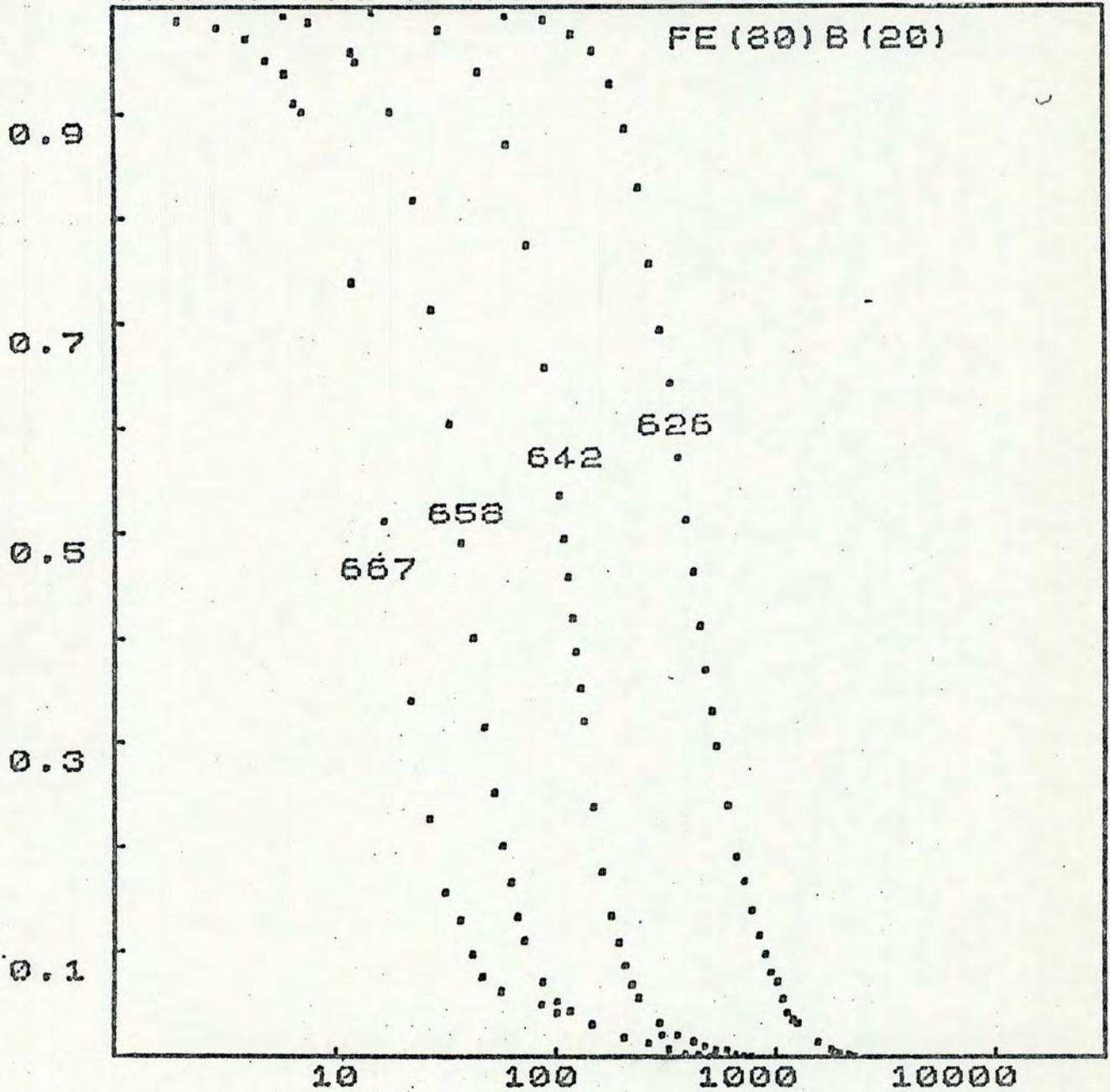


Figura V.2 - Gráfico da fração volumétrica de material não cristalizado em função do tempo (em minutos) para a amostra $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$. No centro são indicadas as temperaturas de tratamento isotérmico (em graus Kelvin).

QUADRO FNC X TEMPO (MIN)

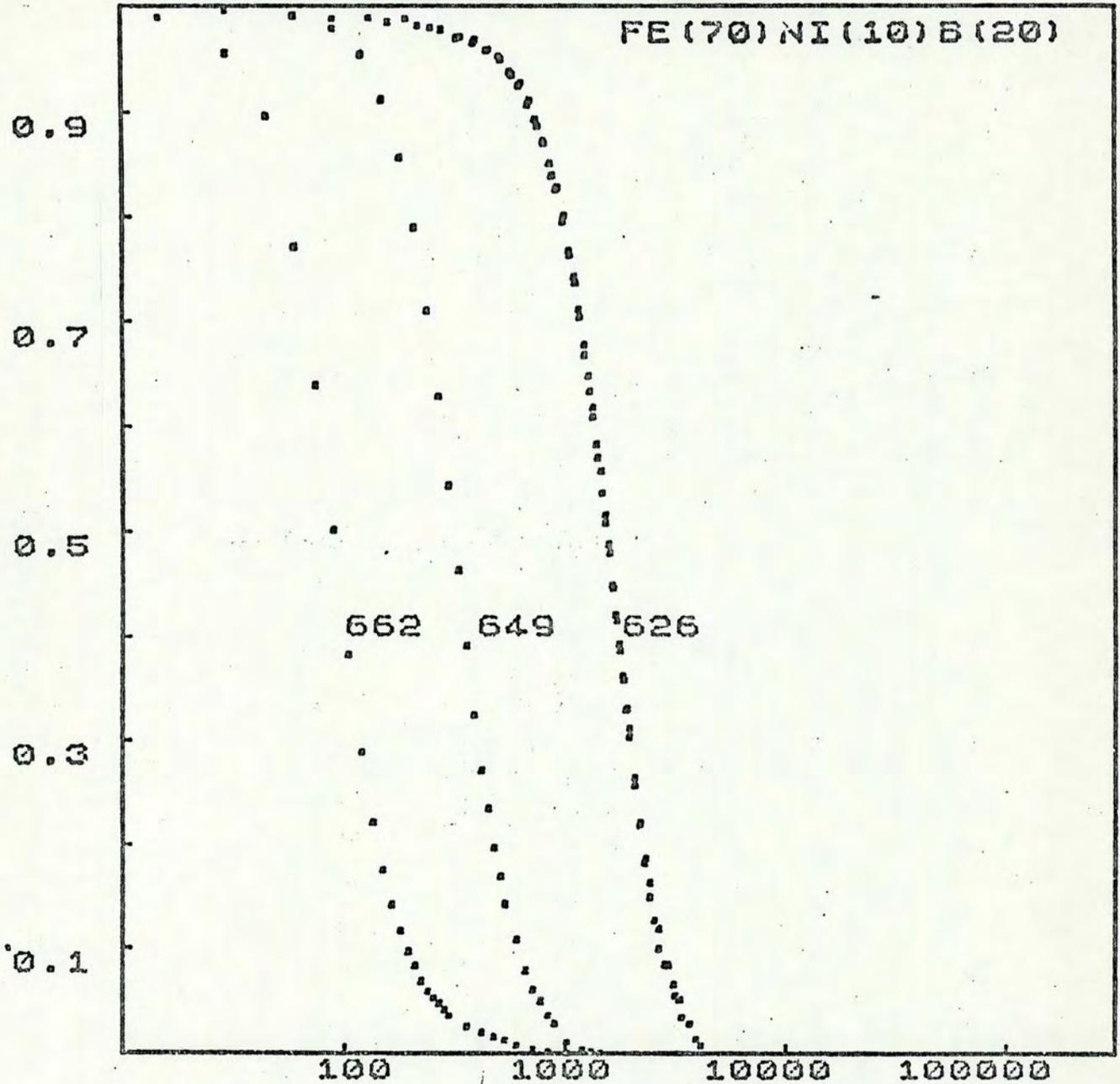


Figura V.3 - Gráfico da fração volumétrica de material não cristalizado em função do tempo (em minutos) para a amostra $Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$. A curva correspondendo a 626 k apresenta duas medidas a esta temperatura, mostrando a reprodutibilidade das experiências.

QUADRO FNC X TEMPO (MIN)

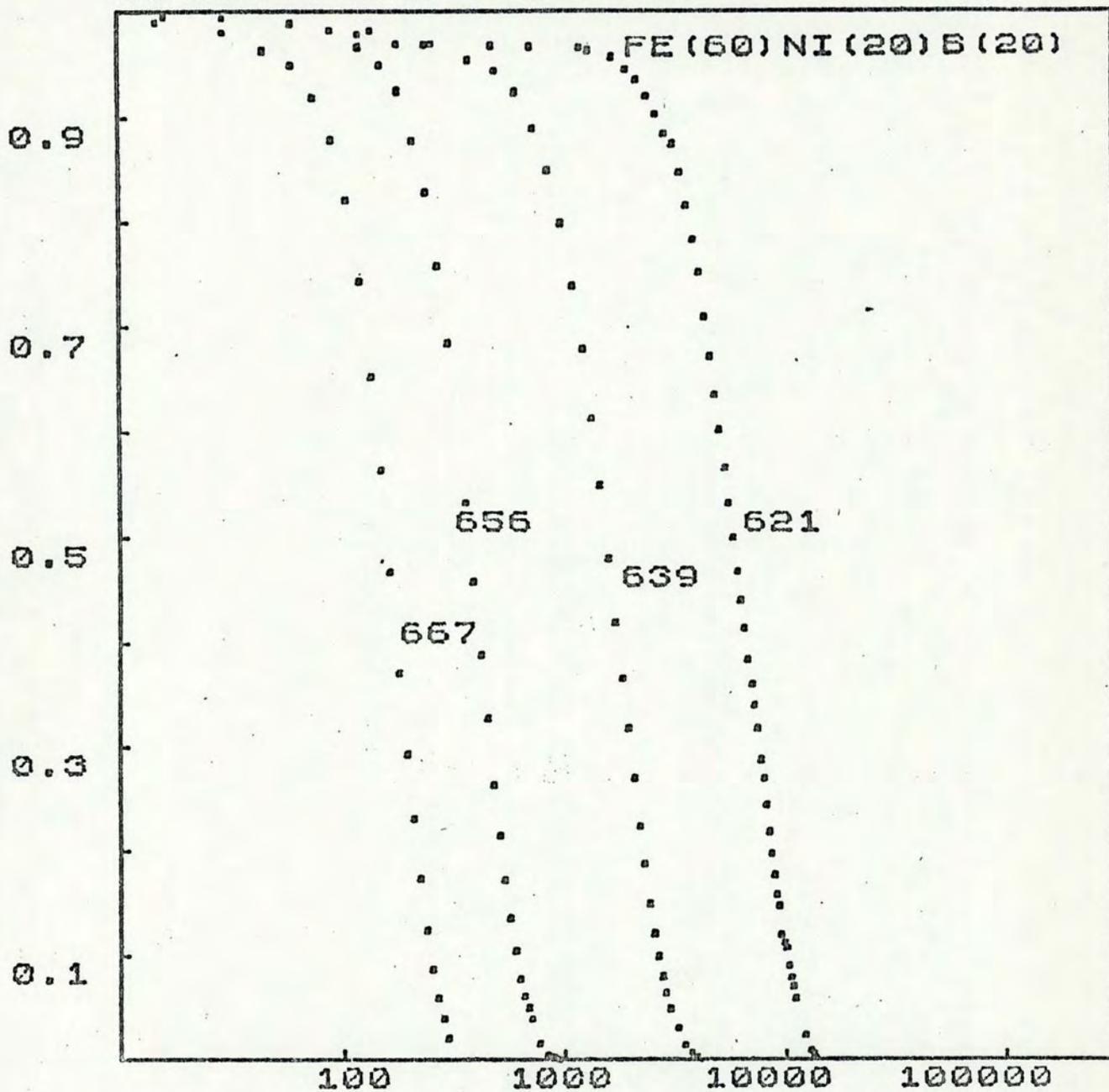


Figura V.4 - Gráfico da fração volumétrica de material não cristalizado em função do tempo (em minutos) para a mostra $Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$.

UFRGS
Instituto de Física
Biblioteca

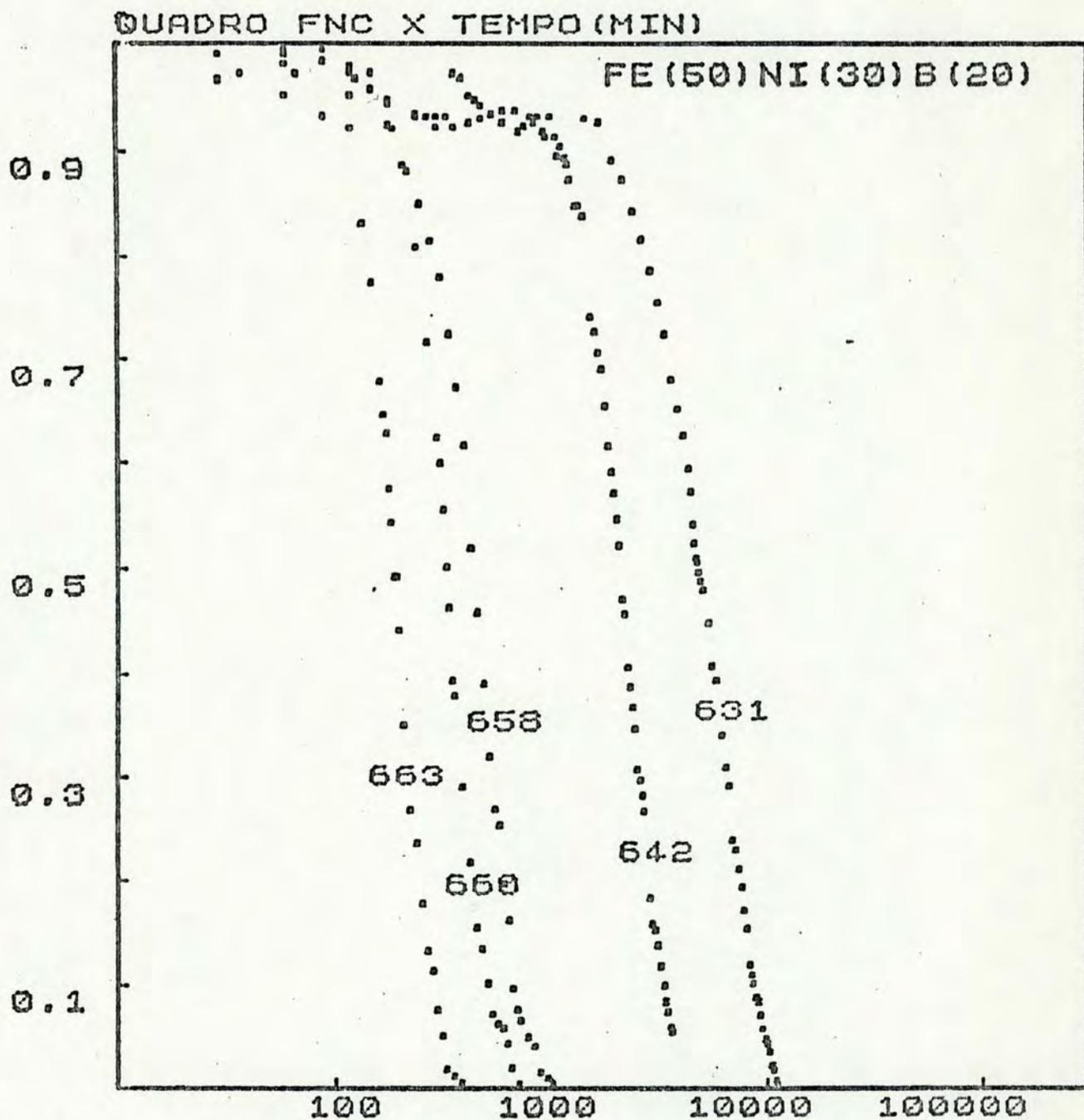


Figura V.5 - Gráfico da fração volumétrica de material não cristalizado em função do tempo (em minutos) para a amostra $Fe_{50}Ni_{30}B_{20}$. Estas medidas apresentaram alguns transientes no início do processo de cristalização ainda não entendidos.

QUADRO FNC X TEMPO (MIN)

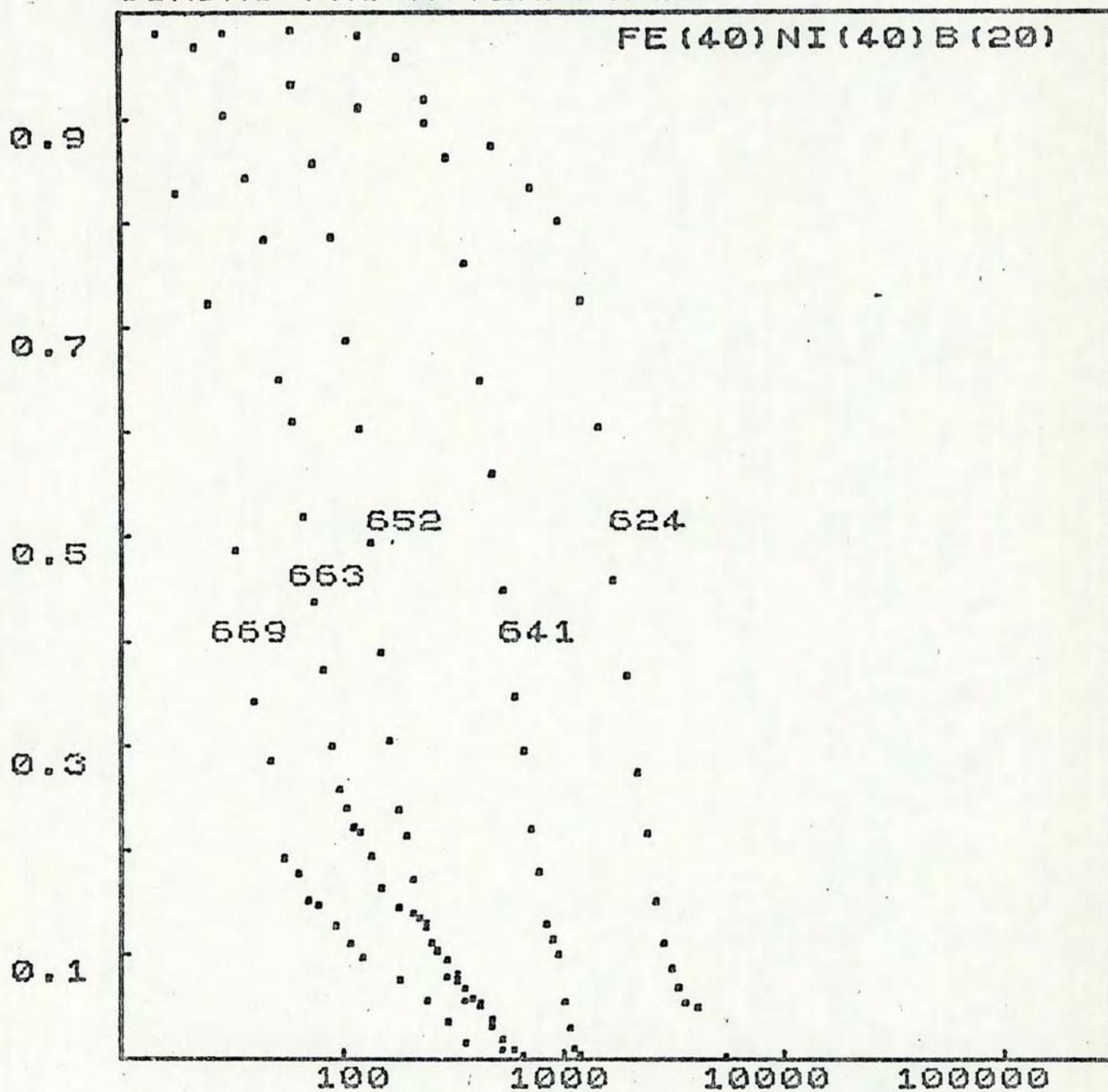


Figura V.6 - Gráfico da fração volumétrica de material não cristalizado em função do tempo (em minutos) para a amostra $Fe_{40}Ni_{20}B_{20}$.

TABELA V.1 - Valores dos coeficientes angular e linear por regressão linear por mínimos quadrados, utilizando a equação V-4. (EPE) é o erro padrão da estimativa, (EPC) é o erro padrão corrigido e (CC) é o coeficiente de correlação.

AMOSTRA : Fe(80)B(20)						
T(K)	INCLINACAO	COEF. LINEAR	GL	EPE	EPC	CC
667	(A) = 2.017 (+/- 0.068)	1.888	8	0.060	0.067	0.999
	(B) = 0.910 (+/- 0.278)	1.092	4	0.045	0.055	0.977
	(C) = 0.208 (+/- 0.026)	1.025	3	0.011	0.014	0.998
658	(D) = 2.383 (+/- 0.049)	0.583	11	0.053	0.058	0.999
	(E) = 1.229 (+/- 0.215)	0.534	3	0.016	0.021	0.996
	(F) = 0.472 (+/- 0.041)	0.802	8	0.030	0.034	0.994
642	(G) = 2.799 (+/- 0.087)	-2.078	12	0.084	0.091	0.999
	(H) = 1.326 (+/- 0.155)	-0.770	4	0.014	0.017	0.996
	(I) = 0.658 (+/- 0.067)	0.152	7	0.026	0.030	0.994
626	(J) = 2.855 (+/- 0.123)	5.662	9	0.074	0.082	0.998
	(K) = 1.755 (+/- 0.130)	-3.662	5	0.016	0.018	0.998
	(L) = 1.094 (+/- 0.034)	-2.117	16	0.026	0.027	0.998

Figura V.7 - Gráfico $\ln(\ln(I/FNC)) \times \ln t$, para a amostra Fe₈₀B₂₀

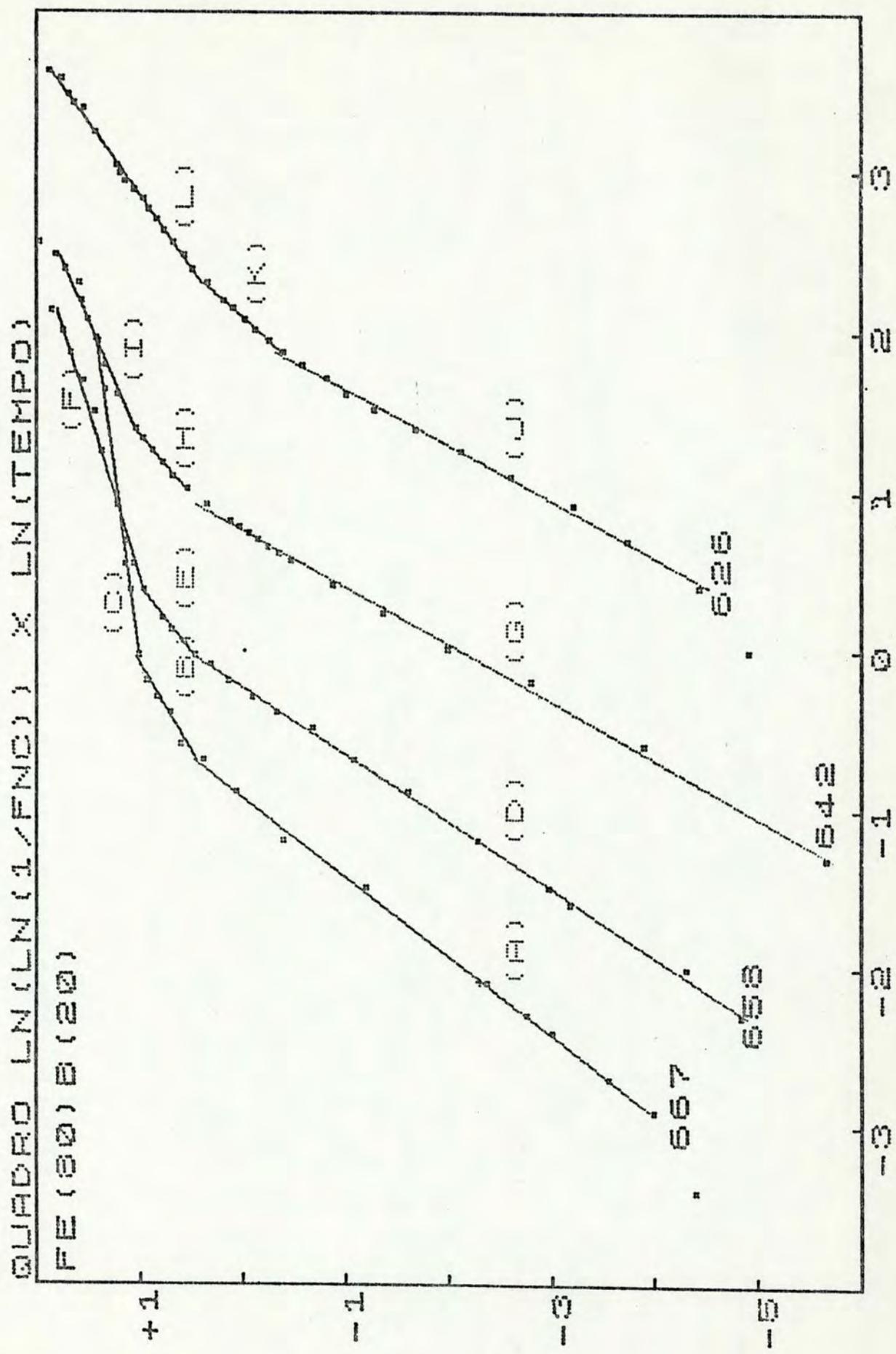


TABELA V.2 - Valores dos coeficientes angular e linear obtidos por regressão linear por mínimos quadrados, utilizando a equação V-4. (EPE) é o erro padrão da estimativa, (EPC) é o erro padrão corrigido e (CC) é o coeficiente da correlação.

AMOSTRA : Fe(70)Ni(10)B(20)							
T(K)	INCLINACAO	COEF. LINEAR	GL	EPE	EPC	CC	
	(A) = 2.414 (+/- 0.207)	-1.451	7	0.148	0.168	0.995	
662	(B) = 0.964 (+/- 0.079)	-0.319	10	0.028	0.030	0.993	
	(C) = 0.479 (+/- 0.082)	0.427	4	0.014	0.017	0.993	
	(D) = 2.632 (+/- 0.115)	-4.745	9	0.083	0.091	0.998	
649	(E) = 1.683 (+/- 0.132)	-3.019	4	0.010	0.013	0.998	
	(F) = 1.133 (+/- 0.124)	-1.795	4	0.012	0.015	0.997	
	(G) = 0.783 (+/- 0.133)	-4.911	6	0.111	0.128	0.986	
633	(H) = 2.424 (+/- 0.040)	-8.259	23	0.036	0.038	0.999	
	(I) = 1.840 (+/- 0.073)	-6.219	6	0.012	0.014	0.999	

Figura V.8 - Gráfico de $\ln(\ln(1/FNC)) \times \ln t$, para a amostra Fe₇₀Ni₁₀B₂₀.

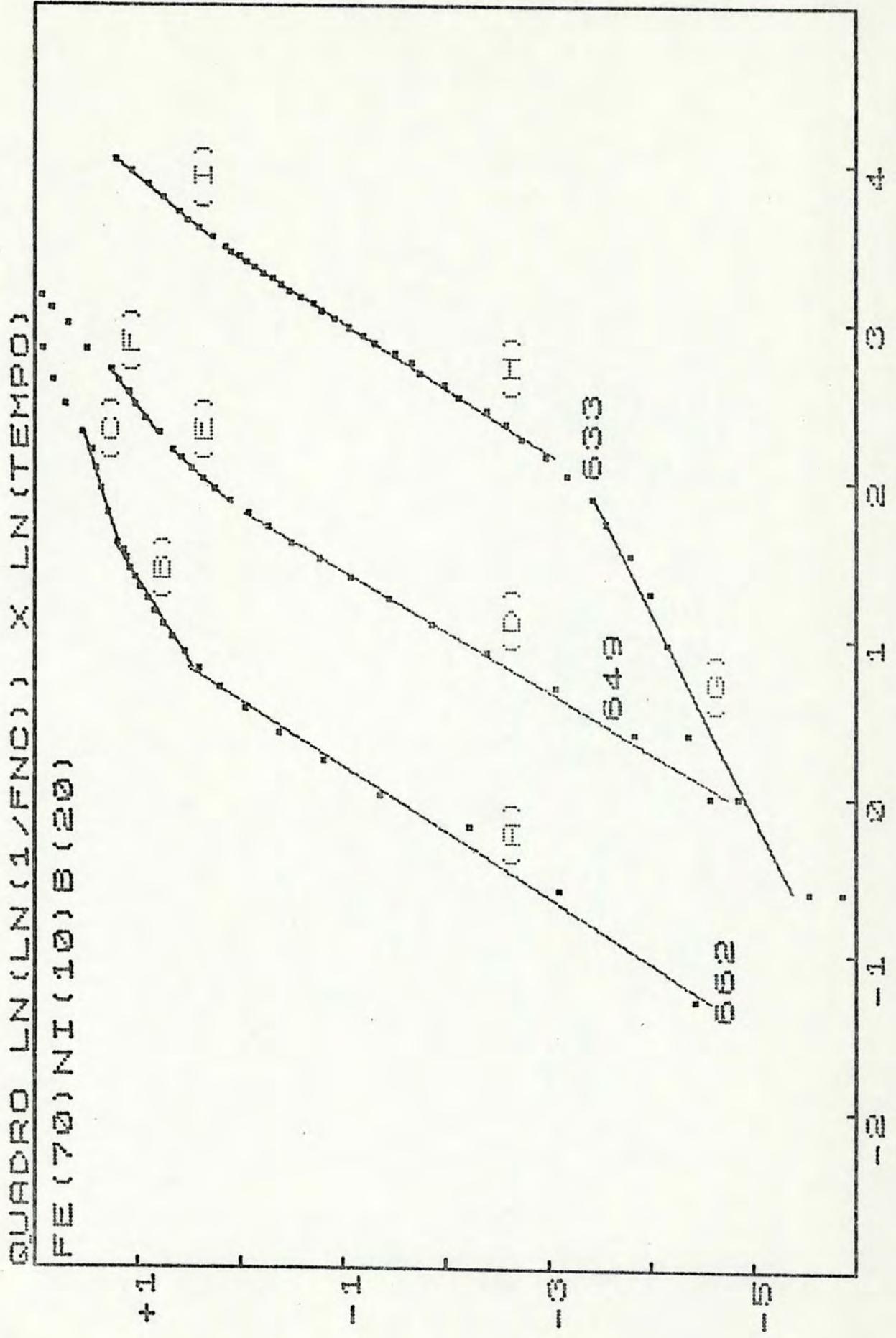


TABELA V.3 - Valores dos coeficientes angular e linear obtidos por regressão linear por mínimos quadrados, utilizando a equação V-4. (EPE) é o erro padrão da estimativa, (EPC) é o erro padrão corrigido e (CC) é o coeficiente de correlação.

AMOSTRA : Fe(60)Ni(20)B(20)							
T(K)	INCLINACAO	COEF. LINEAR	GL	EPE	EPC	CC	
667	(A)= 1.350 (+/- 0.419)	-3.046	2	0.069	0.097	0.995	
	(B)= 2.758 (+/- 0.048)	-3.079	15	0.041	0.043	0.999	
655	(C)= 2.876 (+/- 0.072)	-5.637	9	0.036	0.039	0.999	
	(D)= 2.205 (+/- 0.163)	-4.273	6	0.018	0.021	0.997	
639	(E)= 0.989 (+/- 0.137)	-4.908	3	0.040	0.052	0.997	
	(F)= 2.301 (+/- 0.023)	-7.873	24	0.029	0.030	0.999	
621	(G)= 0.088 (+/- 0.037)	-3.618	4	0.020	0.025	0.956	
	(H)= 2.318 (+/- 0.052)	-11.00	29	0.064	0.067	0.998	

Figura V.9 - Gráfico de $\ln(\ln(I/FNC)) \times \ln t$ para a amostra $Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$

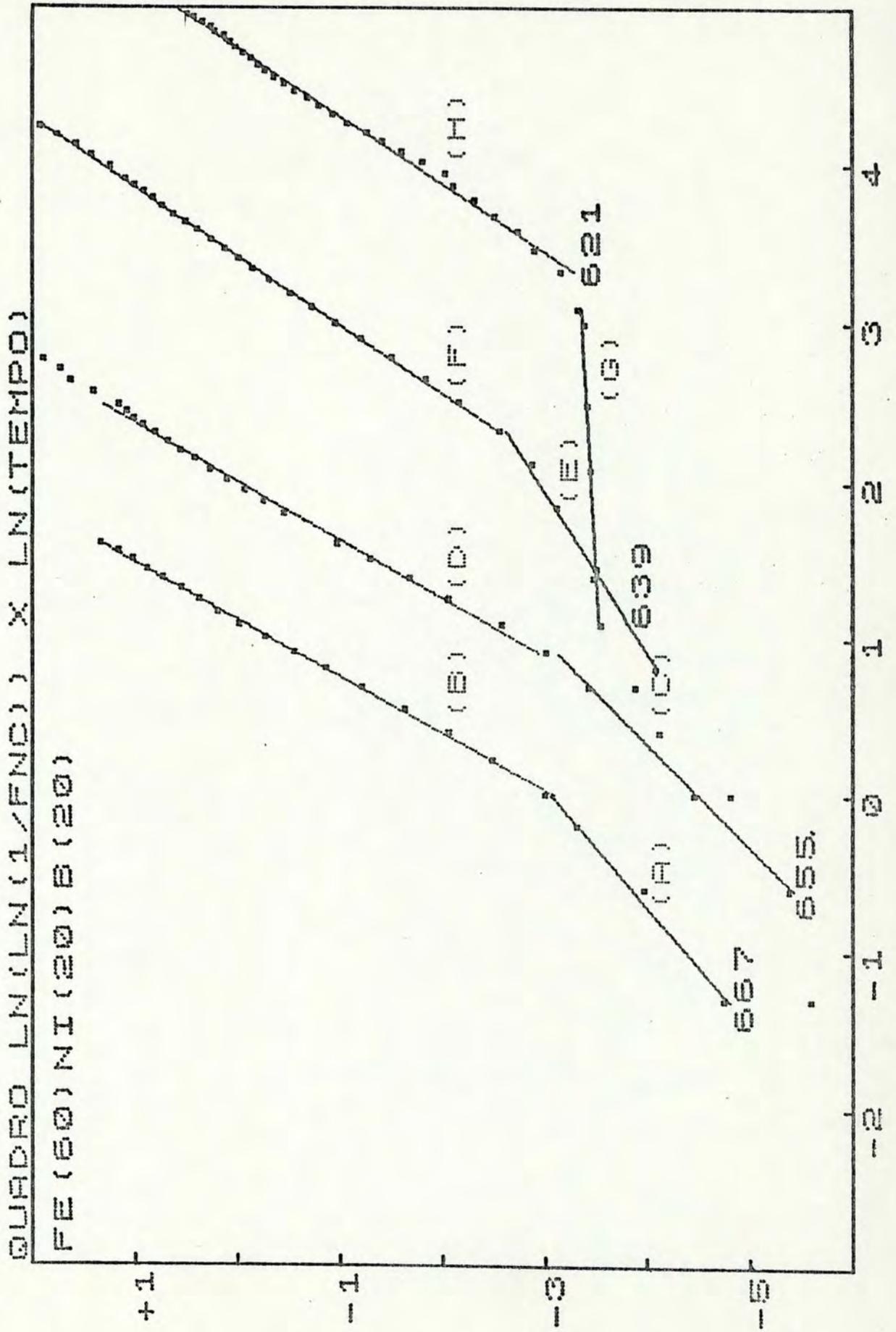


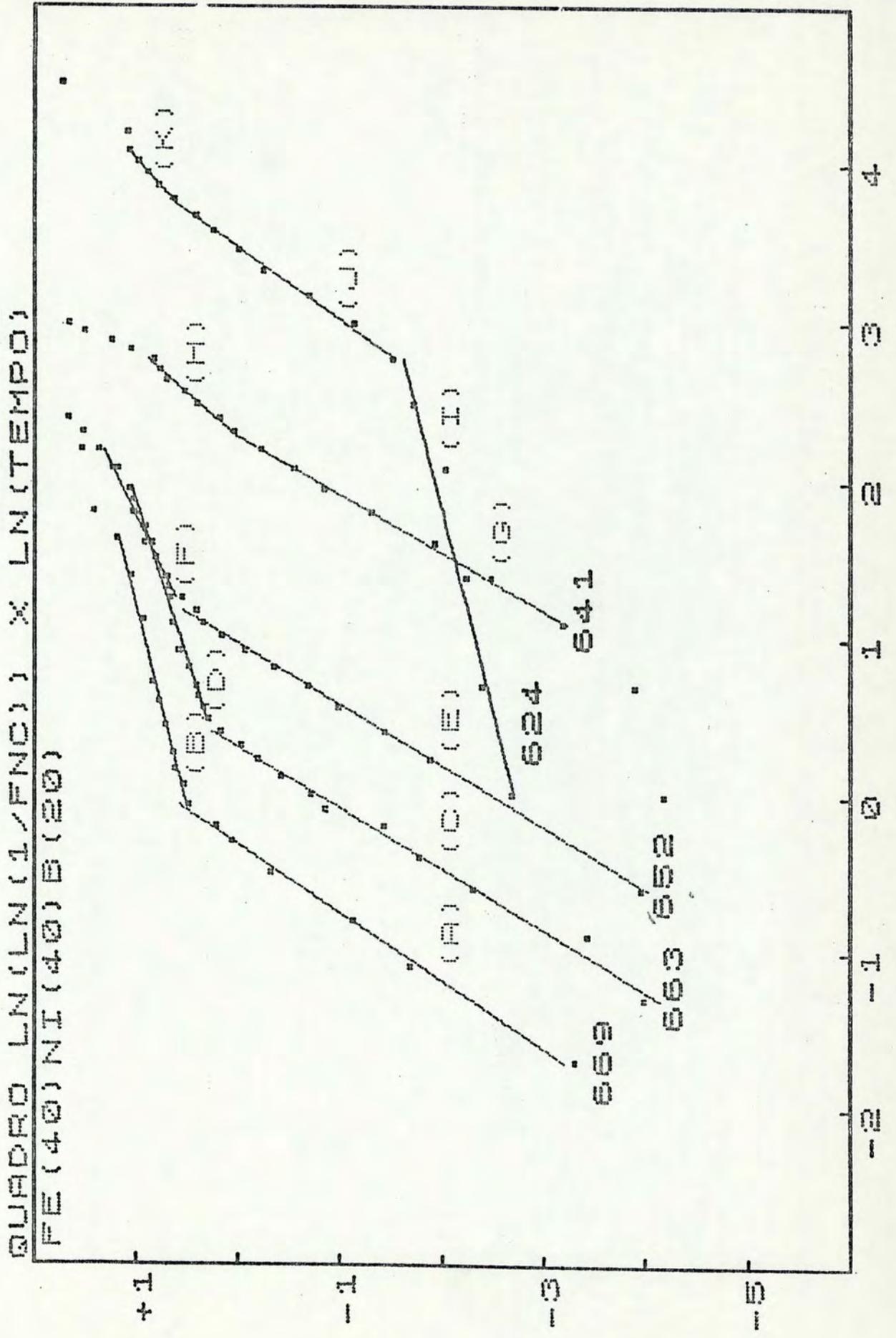
TABELA V.4 - Valores dos coeficientes angular e linear obtidos por regressão linear por mínimos quadrados, utilizando a equação V-4.(EPE) é o erro padrão da estimativa,(EPC) é o erro padrão corrigido e (CC) é o coeficiente de correlação

AMOSTRA : Fe(50)Ni(30)B(20)						
T(K)	INCLINACAO	COEF. LINEAR	GL	EPE	EPC	CC
660	(A) = 0.712 (+/- 0.223)	-3.020	2	0.036	0.050	0.995
	(B) = 3.982 (+/- 0.196)	-4.963	9	0.032	0.035	0.998
	(C) = 2.525 (+/- 0.185)	-3.101	6	0.024	0.028	0.997
658	(D) = 0.252 (+/- 0.156)	-3.639	2	0.052	0.074	0.980
	(E) = 2.527 (+/- 0.067)	-5.395	23	0.083	0.087	0.998
642	(F) = 0.580 (+/- 0.188)	-4.086	21	0.333	0.348	0.815
	(G) = 2.894 (+/- 0.078)	-10.69	34	0.075	0.077	0.997
631	(H) = 0.211 (+/- 0.125)	-3.062	14	0.160	0.171	0.697
	(I) = 1.993 (+/- 0.030)	-9.120	30	0.032	0.033	0.999

TABELA V.5 - Valores dos coeficientes angular e linear obtidos por regressão linear por mínimos quadrados, utilizando a equação V-4. (EPE) é o erro padrão ds estimativa, (EPE) é o erro padrão corrigido e (CC) é o coeficiente de correlação.

AMOSTRA : Fe(40)Ni(40)B(20)						
T(K)	INCLINACAO	COEF. LINEAR	GL	EPE	EPC	CC
669	(A) = 2.315 (+/- 0.177)	0.738	5	0.082	0.098	0.998
	(B) = 0.393 (+/- 0.033)	0.538	8	0.022	0.025	0.995
663	(C) = 2.596 (+/- 0.196)	-0.774	9	0.132	0.146	0.995
	(D) = 0.498 (+/- 0.035)	0.079	13	0.029	0.031	0.993
652	(E) = 2.585 (+/- 0.121)	-2.476	9	0.082	0.091	0.998
	(F) = 0.758 (+/- 0.094)	-0.332	9	0.037	0.041	0.987
641	(G) = 2.730 (+/- 0.115)	-6.203	6	0.045	0.052	0.999
	(H) = 1.743 (+/- 0.276)	-3.942	5	0.037	0.044	0.991
	(I) = 0.394 (+/- 0.108)	-2.703	4	0.076	0.094	0.981
624	(J) = 2.175 (+/- 0.130)	-7.562	6	0.043	0.049	0.998
	(K) = 1.406 (+/- 0.165)	-4.675	3	0.010	0.013	0.998

Figura V.11 - Gráfico de $\ln(\ln(I/FNC)) \times \ln t$, para a amostra Fe₄₀Ni₄₀B₂₀.



Duas constatações são aparentes das figuras apresentadas. A primeira, que os pontos experimentais se ajustam bem a uma reta, como pode ser verificado através das tabelas V.1 - V.5, principalmente na região onde $0.2 \leq (1 - x_c) \leq 0.8$ ($-1.5 \leq \ln(\ln(1/1-x_c)) \leq 0.48$). Assim, o uso da Equação de Johnson-Mehl-Avrami é adequada no presente caso. As inclinações destas retas fornecem, como já citado anteriormente, os valores de n (o expoente de Avrami). A segunda é a mudança da inclinação presente em quase todos os gráficos. Esta variação na inclinação [Cr 75], denominada saturação de sítio, ocorre porque a fração de área transformada para este estágio é maior do que a fração de volume transformado. O crescimento cessa, então, em uma determinada direção. As amostras utilizadas neste trabalho, na forma de fitas, têm espessura de $\sim 20 \mu\text{m}$, largura de 0.7mm e comprimento utilizado nas medidas de resistência elétrica de $\sim 20\text{mm}$. Em virtude da pequena espessura das amostras e do tempo relativamente grande, comparativamente a outras experiências apresentadas na literatura [AGS + 81], para alcançar-se a temperatura desejada de tratamento térmico, o crescimento neste primeiro estágio fica encoberto dentro do tempo de aquecimento. Assim, podemos registrar apenas os crescimentos bidimensional ($2 \leq n \leq 3$) e unidimensional ($1 \leq n \leq 2$). As amostras $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{30}\text{B}_{20}$ e $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{B}_{20}$ (figuras V-9 e V-10) apresentam uma pequena inclinação inicial em todas as temperaturas e que tende a aumentar conforme aumentamos a temperatura. Uma vez que estas são as amostras que apresentam os maiores tempos para alcançar a metade da fração transformada (figura V-12), estas inclinações poderiam estar refletindo os estágios finais do processo de nucleação ou então poderiam ser consequência de uma trans-

formação de dois estágios [LDW 78]. Esta última parece ser a hipótese mais viável como pode ser concluído a partir da figura V.13.

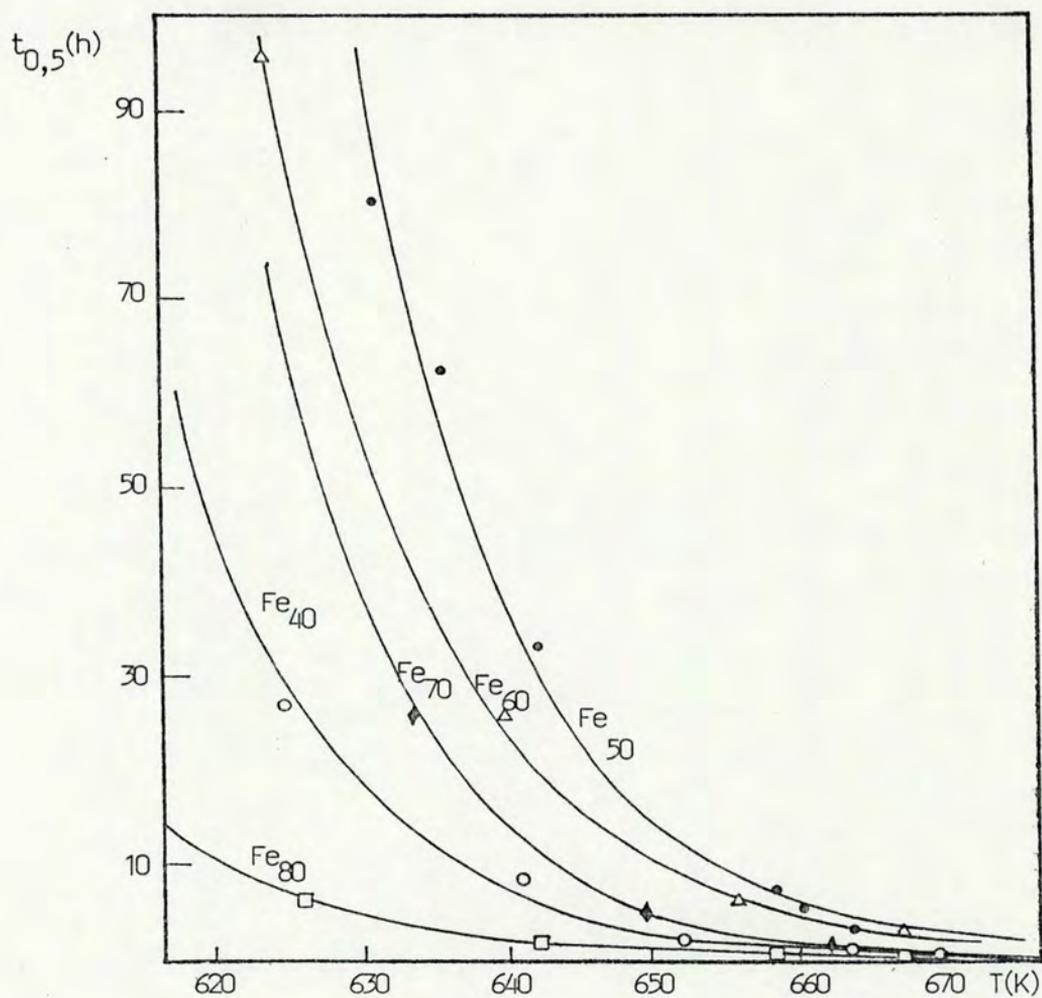


Figura V-12 - Tempo para atingir a metade da fração transformada em função da temperatura de tratamento isotérmico.

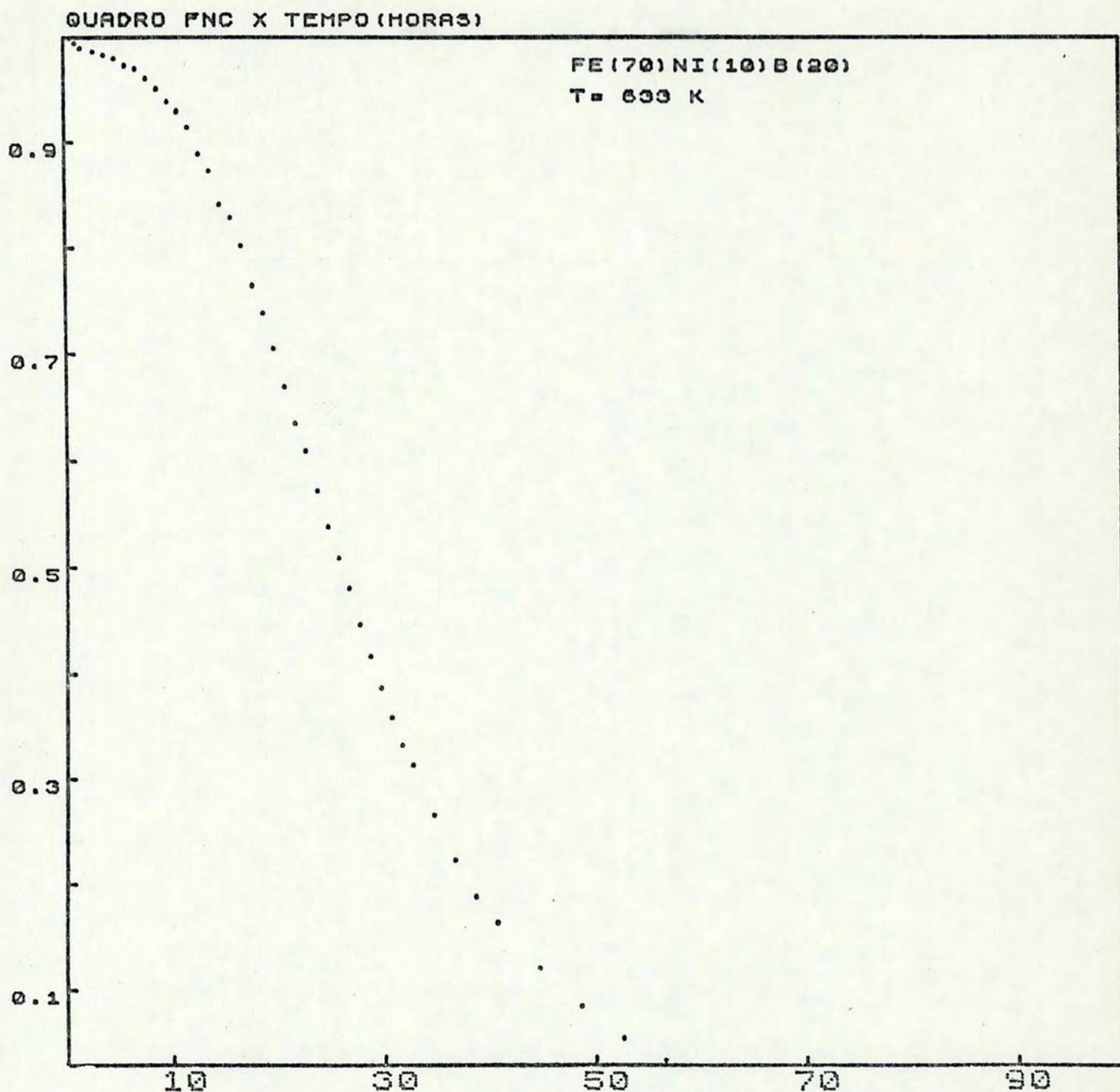


Figura V.13 - Gráfico da fração não cristalizada em função do tempo para a amostra $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{10}\text{B}_{20}$. Uma pequena queda na FNC pode ser observada nos estágios iniciais da transformação.

A última figura apresenta uma escala ampliada em tempo, tornando visível uma pequena queda na resistência elétrica, no estágio inicial da transformação.

O expoente da equação de JMA pode fornecer indicações sobre o tipo de reação que ocorre na transição da fase amorfa metaestável para a fase cristalina. A tabela I apresentada na seção II.3, exibe um resumo dos valores de n encontrados para várias condições de transformação. A referida tabela leva em conta apenas o processo de transformação tridimensional. Considerando-se os efeitos de superfície da amostra, n pode decrescer por um fator 1 ou 2, como por exemplo para amostras em forma de lâminas ou fios, respectivamente. Estes fatos permitem a obtenção da tabela V.6.

T A B E L A V.6

$$-[kt]^n$$

Valores de "n" na lei cinética $x = 1 - e^{-[kt]^n}$

- transformações polimórficas, primárias, eutéticas, crescimento controlado pela interface e etc.

D significa a dimensão de crescimento (1, 2 ou 3)

RAZÃO DE NUCLEAÇÃO	VALORES DE "n"		
	D = 1	D = 2	D = 3
AUMENTANDO	> 2	> 3	> 4
CONSTANTE	2	3	4
DECRESCENDO	1-2	2-3	3-4
ZERO (saturação)	1	2	3

A partir dos valores de n obtidos para as amostras estudadas, conforme tabelas V.1 - V.5, pode-se observar que na região correspondendo ao tempo para atingir-se a metade da fração transformada, todas as ligas apresentaram um valor médio para $n \sim 2.5$. Conforme os argumentos apresentados anteriormente, este valor corresponde ao crescimento bidimensional. De acordo com a tabela V.6, este fato indica uma razão de nucleação decrescendo em direção à saturação ($n = 2$) ao mesmo tempo em que os grãos cristalinos crescem na direção da largura da fita amorfa. A tendência é de crescimento unidimensional com razão de nucleação saturada ($n = 1$).

Herold e Koster [HK 78] estudando a influência de adição de metal ou metalóide em ligas amorfas baseadas em Fe-B, observaram nas amostras $Fe_{80}B_{20}$ e $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ que a transição da fase amorfa metaestável para a fase cristalina ocorre por uma reação de cristalização eutética, isto é, uma cristalização simultânea de duas fases cristalinas. Na amostra $Fe_{80}B_{20}$ inicialmente ocorre a decomposição de $\alpha - Fe + Fe_3B$ dentro da matriz amorfa e após um tratamento térmico mais prolongado, o material cristalino é composto de $\alpha - Fe + Fe_2B$. A amostra amorfa $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ se decompõem em uma fase $FeNi$ (fcc) + $(Fe,Ni)_3B$ (ortorrômbico). Esta classificação (transformação eutética) se enquadra naquelas transformações observadas para os valores de n (o expoente de Avrami) apresentados na tabela V.6. O crescimento da fase cristalina é controlado por difusão. Entretanto, apenas usando a tabela V.6, não é possível distinguir entre as várias reações de decomposição que ocorrem, bem como se a difusão que ocorre durante o processo de cristalização é de curto alcance (crescimen

to controlado pela interface) ou de longo alcance (crescimento controlado por difusão), uma vez que estes autores verificaram que o processo de cristalização eutética envolve a difusão de longo alcance devido aos gradientes de concentração que se formam, ao contrário das transformações polimórficas onde a difusão é de curto alcance. Assim, uma completa identificação dos mecanismos envolvidos no processo de cristalização deve exigir a utilização de outras técnicas, tais como difração de Raios-X e microscopia por transmissão de elétrons.

Na figura V-14, os valores de n em função da temperatura são comparados com alguns valores encontrados na literatura, para a amostra $Fe_{80}B_{20}$. O aumento de n em função da temperatura para a amostra $Fe_{83}B_{17}$ indica, de acordo com a tabela V.6, aumento na razão de nucleação. A região de temperatura entre 620 K e 670 K, sugere uma situação de maior estabilidade ou até mesmo um mínimo no valor de n . Abaixo de 620 K ocorre o processo de cristalização a baixa temperatura com energia de ativação entre 40 e 60 kJ/mol, sugerindo um crescimento de núcleos já existentes dentro da matriz amorfa [Sc 78]. O valor médio de n (~2.5) obtido no presente estudo concorda com outros trabalhos [KVF + 78, Sh 78, KVS + 82].

Na figura V.15 são apresentados os valores do expoente de Avrami em função da temperatura, para as amostras pseudo-binárias. Também são apresentados alguns resultados encontrados na literatura para fins de comparação.

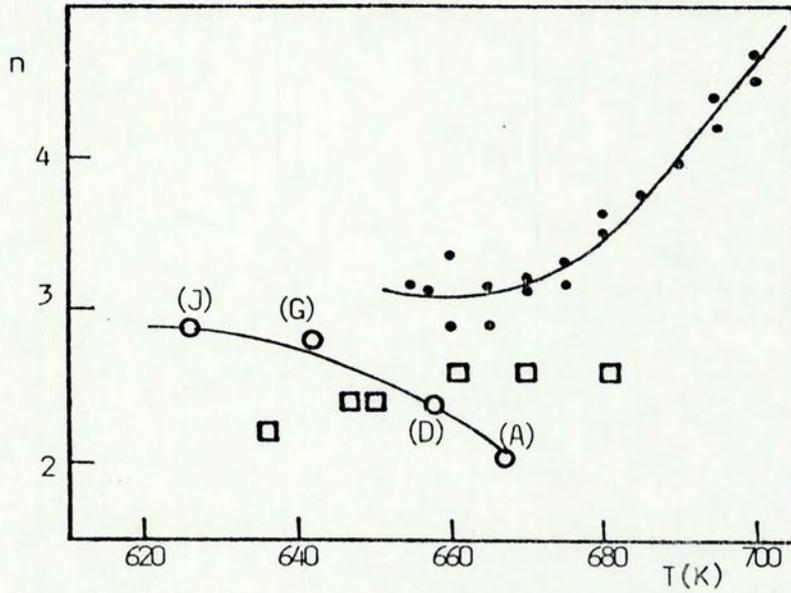


Figura V.14 - Valores de n em função da temperatura para a amostra $Fe_{80}B_{20}$ (TABELA V.1).

- \circ $Fe_{80}B_{20}$ [PRESENTE TRABALHO]
- \square $Fe_{80}B_{20}$ [AFK + 82]
- \bullet $Fe_{83}B_{17}$ [LDW 78]

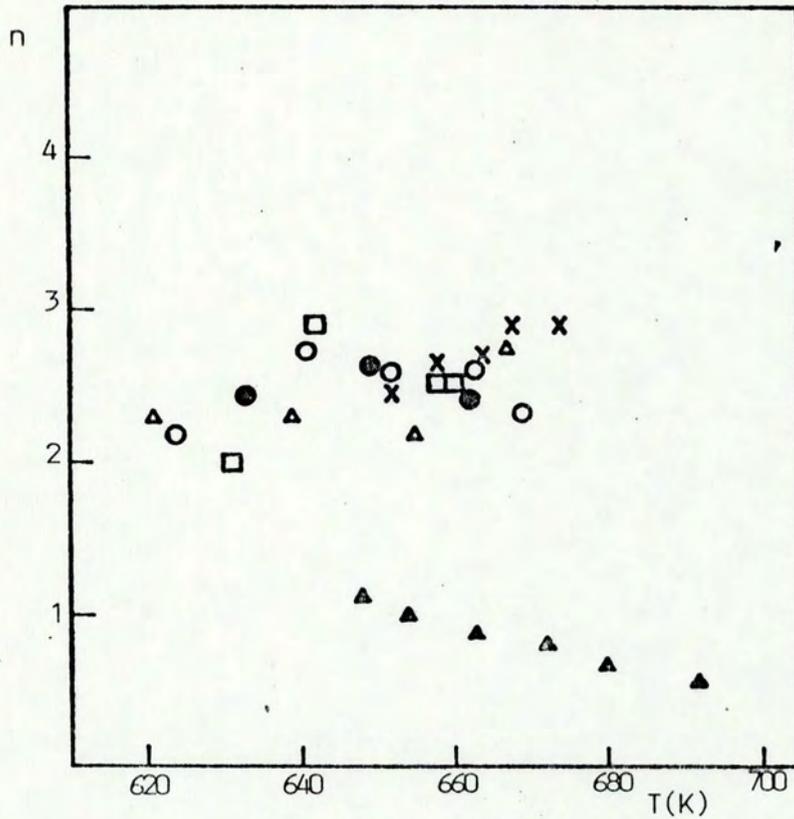


Figura V.15 - Valores de n em função da temperatura, para as amostras pseudobinárias

- Fe₄₀Ni₄₀B₂₀; □ Fe₅₀Ni₃₀B₂₀;
 ● Fe₇₀Ni₁₀B₂₀; × Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ [GDK84];
 ▲ Fe₆₀Ni₂₀B₂₀ [Or82] △ Fe₆₀Ni₂₀B₂₀

Na região de temperatura estudada os valores de n se mantêm entre 2 e 3, com a amostra $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ exibindo uma tendência de aumento neste valor em função da temperatura. Na amostra $Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$, os valores do expoente de Avrami são bastante diferentes dos valores obtidos por OREHOTSKY [Or 82]. Entretanto, os valores médios do expoente n obtidos por este autor para a amostra $Fe_{80}B_{20}$ também são consideravelmente menores que os encontrados na literatura ($n \sim 1.3$). Este pode ser um efeito de diferentes taxas de resfriamento na obtenção do material amorfo [Sh 78].

Na seção II.3, mostrou-se que as medidas isotérmicas feitas através de DTA (ou DSC) apresentam um máximo na razão da reação, que, juntamente com a condição de máximo resultou em

$$\ln t_m = \frac{E}{RT} + cte \quad (V-5)$$

Nesta equação, t_m denota o tempo para alcançar a máxima razão de reação, E representa a energia de ativação para o processo, R é a constante dos gases e T é a temperatura utilizada no processo de tratamento isotérmico. Consideramos neste trabalho que o tempo para alcançar a máxima razão de reação é igual ao tempo para atingir a metade da fração transformada ($t_{0.5}$).

Na figura V.12, o gráfico do tempo para atingir a metade da fração transformada em função da temperatura utilizada, obtido a partir dos dados de resistência elétrica exhibe o comportamento exponencial previsto pela equação (V.5). Obtemos, assim, mais um argumento favorável à teoria de transformação de fase utilizada para descrever o comportamento cinético dos metais amorfos em questão.

Apresentamos na figura V-16 os valores experimentais de $t_{0.5}$ e temperatura, usados na equação (V.5). Na regressão linear utilizou-se o método dos mínimos quadrados. As inclinações das retas permitem, como citado anteriormente (CAP.III), a obtenção da energia de ativação para o processo de transformação.

Segundo ALTOUNIAN [AGS + 81], a equação (V.5) deveria ser reescrita como

$$\ln \left[\ln \left(\frac{R_0 - R_c}{R_t - R_c} \right) \right] = n \ln \frac{(t - \zeta)}{K} \quad (V.6)$$

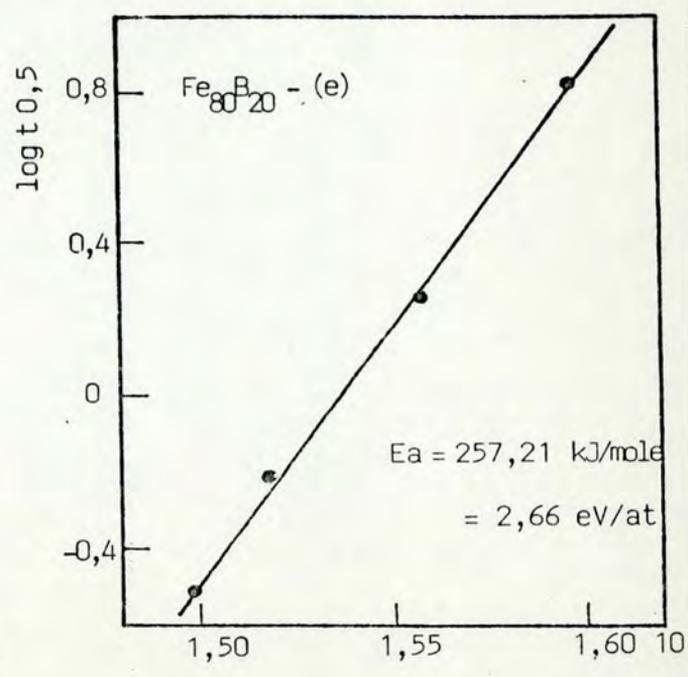
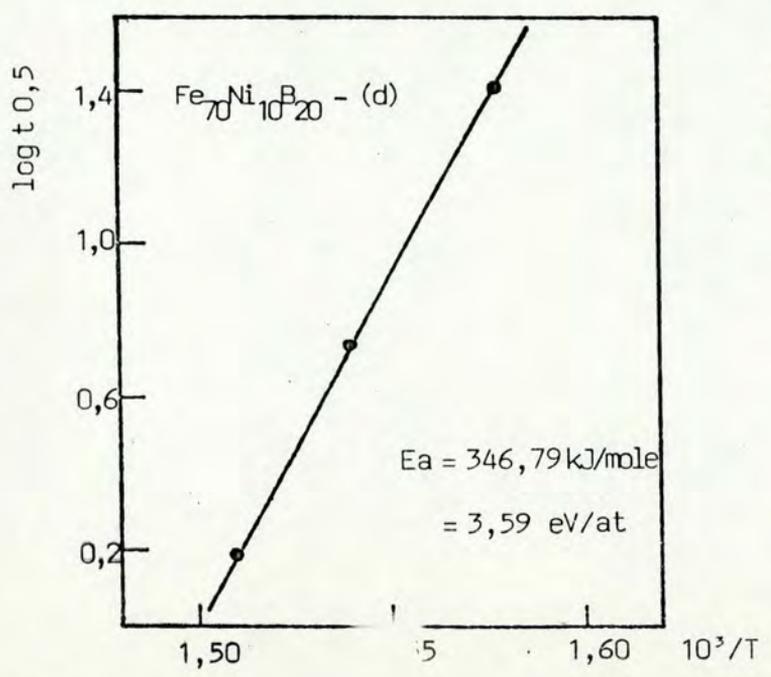
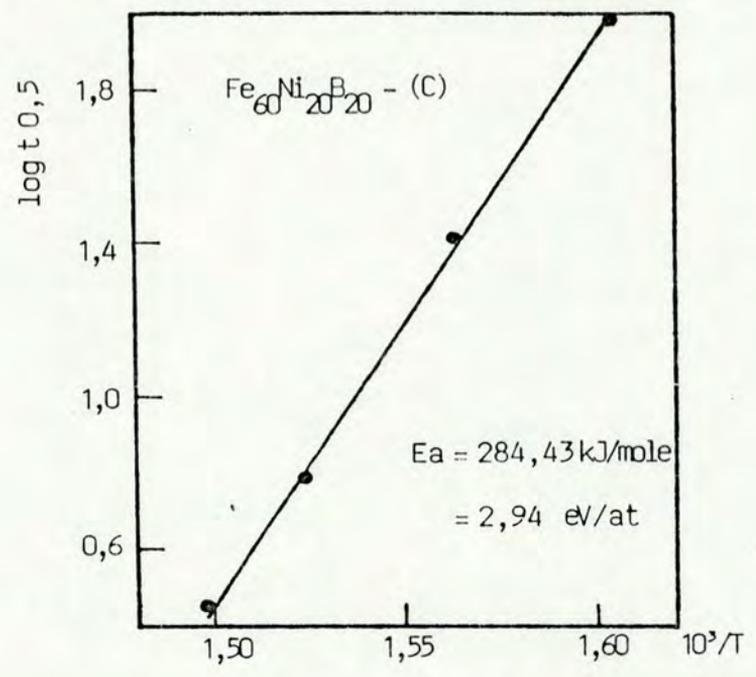
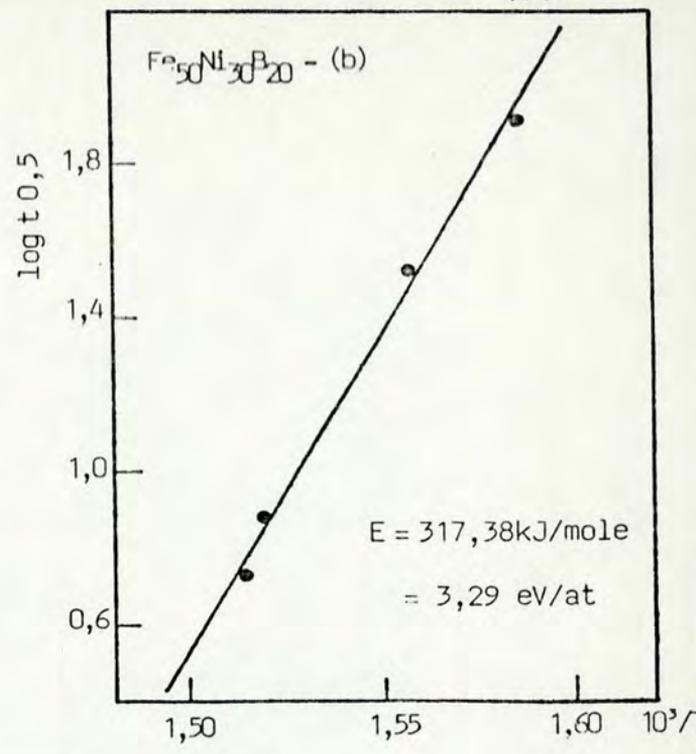
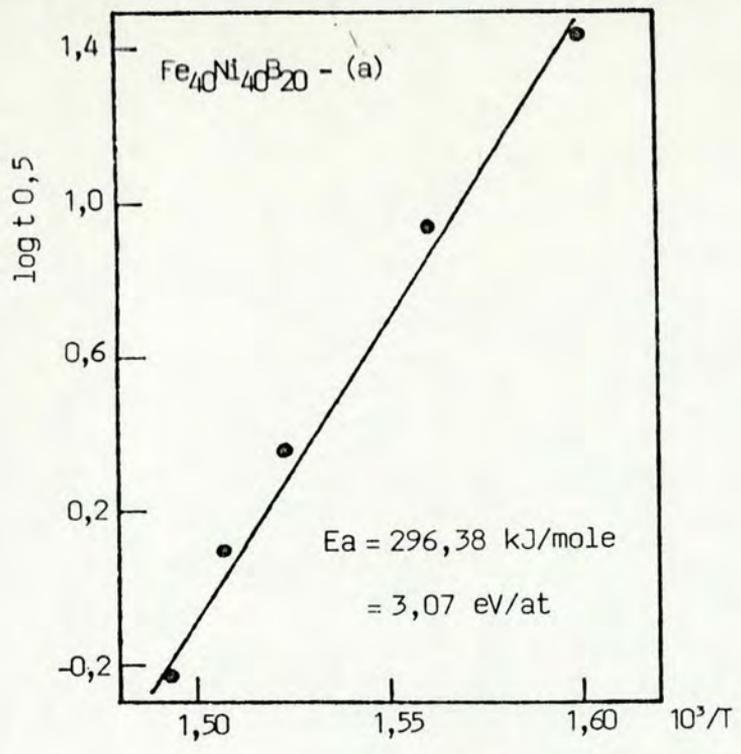
onde ζ é o tempo de incubação. O tempo de incubação pode ser interpretado como uma medida do tempo necessário para o processo de transformação produzir núcleos de tamanho suficiente para iniciar o crescimento. A partir do conhecimento deste, uma energia de ativação pode então, ser obtida.

Os valores de ζ referentes a amostra $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ são apresentados na figura V.1. Apesar destes valores não exibirem uma maior confiabilidade, quantitativamente falando, por motivos já referidos, permitem, entretanto, estabelecer-se uma ordem de grandeza para a energia de ativação. A energia assim obtida através de uma equação da forma de Arrhenius, isto é

$$\zeta = \zeta_0 e^{\frac{E}{RT}} \quad (V.7)$$

foi de 267.49 kJ/mol. Esta energia, apesar do erro na determinação de ζ , é semelhante à do processo de cristalização. Isto sugere que tanto a nucleação quanto o crescimento dos núcleos seguem o mesmo processo.

Figura V.16 - Valores experimentais do tempo para atingir a metade da fração transformada e temperatura de tratamento isotérmico utilizados na equação (V.5), para as amostras $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ (a), $Fe_{50}Ni_{30}B_{20}$ (b), $Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$ (c), $Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$ (d) e $Fe_{80}B_{20}$ (e).



V - 2 - Medidas Isocrônicas

A resistividade elétrica é uma propriedade muito sensível a mudanças estruturais de um sistema. A obtenção dos parâmetros cinéticos associados ao processo de transformação de uma liga da fase amorfa para a fase cristalina, através do método isocrônico, exige a determinação da temperatura de cristalização. Para sua obtenção utilizamos o equipamento descrito na seção IV.3.2, através de medidas de resistividade elétrica da amostra em função da temperatura. Vale lembrar que as medidas calorimétricas (DSC) e de resistividade elétrica, no que se refere à determinação da temperatura de cristalização são equivalentes (figura V-17).

As figuras V-18 - V-21 mostram as variações percentuais da resistividade elétrica da amostra em função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento ($TA = 1, 4, 6.5 \text{ e } 22 \text{ K/min}$). A variação abrupta que ocorre na resistividade elétrica da amostra com o aumento da temperatura, reflete o processo de transformação da fase amorfa para a fase cristalina. Nota-se claramente, pelas diferenças significativas entre os valores de resistividade da fase amorfa e cristalina, a dependência crescente da composição na diminuição da resistividade. A figura V-22 mostra que esta diferença diminui rapidamente com a adição crescente de Ni à amostra. Este fato está diretamente relacionado com o processo de cristalização e também foi observado por New [NAL + 79]. Isto ocorre porque a adição de Ni à amostra aumenta a desordem química, que é proporcionalmente mais importante na fase cristalina.

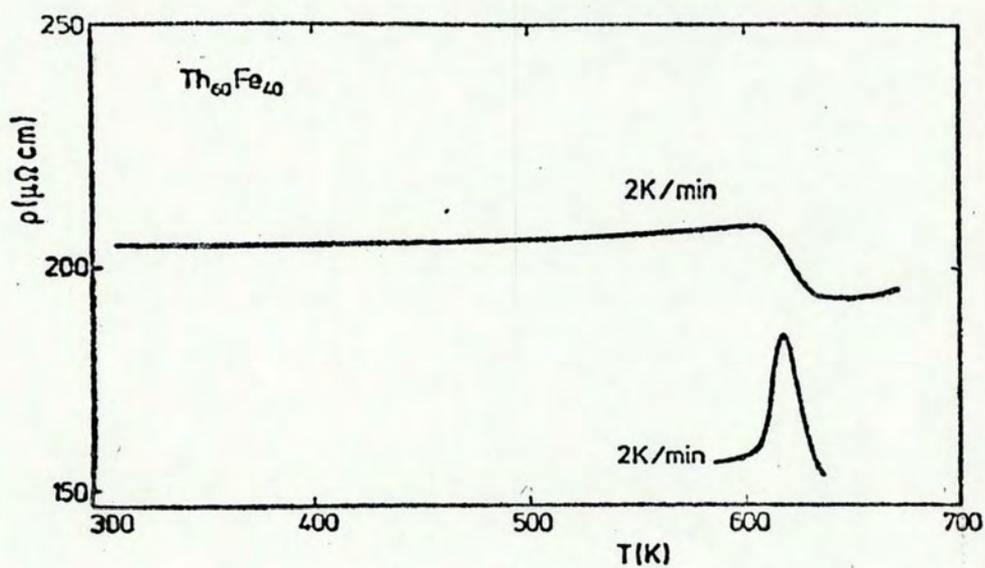


Figura V-17. Dependência em temperatura da resistividade elétrica da liga amorfa $\text{Th}_{60}\text{Fe}_{40}$, comparada com o efeito exotermico de uma medida com DSC, utilizando a mesma taxa de aquecimento (2K/min) [Bu 83]

Figura V.18 - Gráfico da variação percentual da resistividade elétrica (DELRO) em função da temperatura (T), para uma taxa de aquecimento (TA) de 1K/min. Os números que identificam cada uma das curvas referem-se à quantidade de ferro na liga amorfa pseudobinária do tipo $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{B}_{20}$.

Figura V.19 - Gráfico da variação percentual da resistividade elétrica (DELRO) em função da temperatura (T), para uma taxa de aquecimento (TA) de 4 K/min. Os números que identificam cada uma das curvas refeltem a quantidade de Ferro na liga amorfa pseudobinária do tipo $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{B}_{20}$.

Figura V.20 - Gráfico da variação percentual da resistividade elétrica (DELRO) em função da temperatura (T), para uma taxa de aquecimento (TA) de 6,5 K/min. Os números que identificam cada uma das curvas refletem a quantidade de Ferro na liga amorfa pseudobinária do tipo $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{B}_{20}$.

Figura V.21 - Gráfico da variação percentual da resistividade elétrica (DELRO) em função da temperatura (T), para uma taxa de aquecimento (TA) de 22 K/min. Os números que identificam cada uma das curvas refletem a quantidade de Ferro na liga amorfa pseudobinária do tipo $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{B}_{20}$.

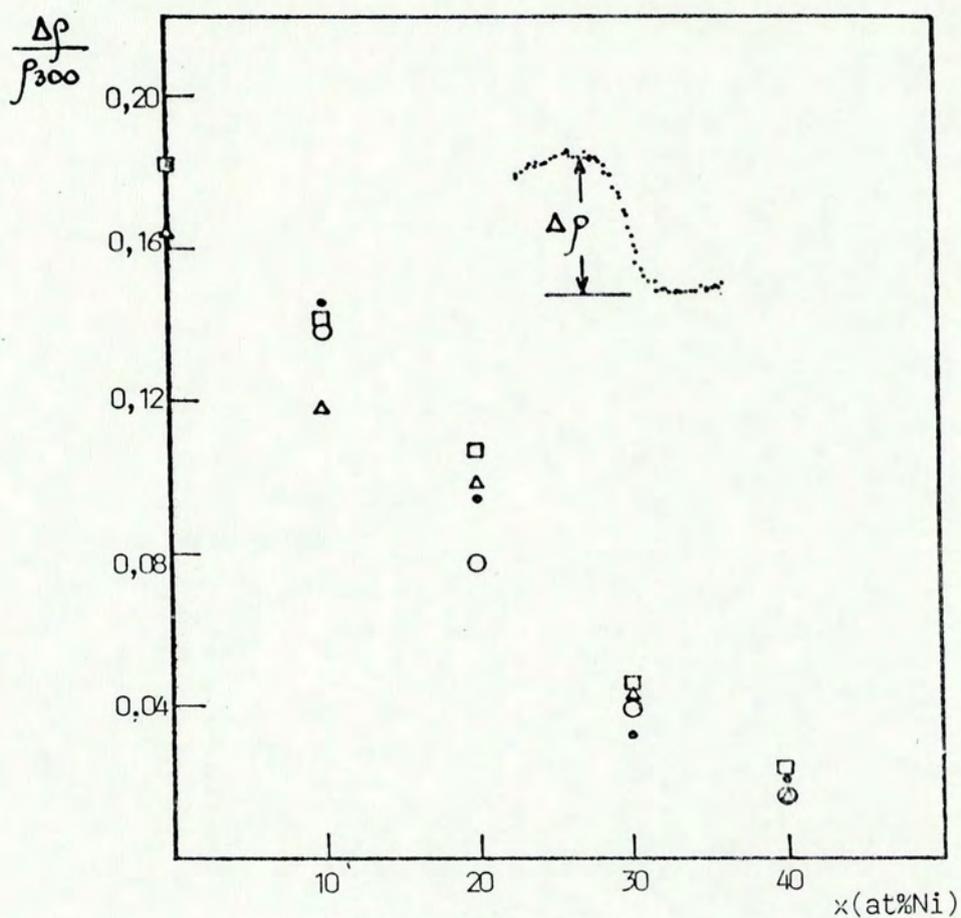


Figura V-22 - Variação percentual da resistividade elétrica, durante o processo de cristalização, em função do aumento da composição de Níquel na amostra, para cada taxa de aquecimento: ● TA = 1; □ TA = 4; ○ TA = 6,5 e ▲ TA = 22 K/min

A temperatura de cristalização foi tomada no ponto mé dio da diferença entre os valores máximos e mínimos da variação percentual da resistividade, conforme ilustra a figura V-23. Este ponto corresponde à máxima razão de reação nas medidas calorimétricas (figura V-17)

A modificação na temperatura de cristalização (T_c), para quatro taxas de aquecimento diferentes, é ilustrada na figura V-24. Esta modificação em T_c é conseqüência da formação e crescimento de núcleos na matriz amorfa devido ao processo de aquecimento. Um aquecimento lento permite que os centros de nucleação alcancem um tamanho crítico em região de baixa temperatura. Um aquecimento rápido, por outro lado, só permitirá que tais centros de nucleação atinjam o mesmo tamanho crítico em um tempo posterior, que será tanto maior quanto maior for a taxa de aquecimento.

A figura V-25 apresenta o comportamento da temperatura de cristalização em função da composição química das amostras para as taxas de aquecimento utilizadas neste trabalho. São apresentados, também, alguns dados encontrados na literatura. Nota-se um comportamento similar da temperatura de cristalização em função da composição química, tanto para as amostras utilizadas neste estudo, quanto para aquelas encontradas na literatura. Um máximo entre $20 \leq x \leq 30$ é visível nas amostras do tipo $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$. As diferenças nos valores de T_c , relativo a outros trabalhos, ocorrem porque diferentes taxas de resfriamento na preparação das amostras amorfas podem levar a diferentes estados metaestáveis. Durante o processo de resfriamento, o material fundido deve alcançar a temperatura ambiente sem cristalização. O processo de transferência do calor se dá através da uti

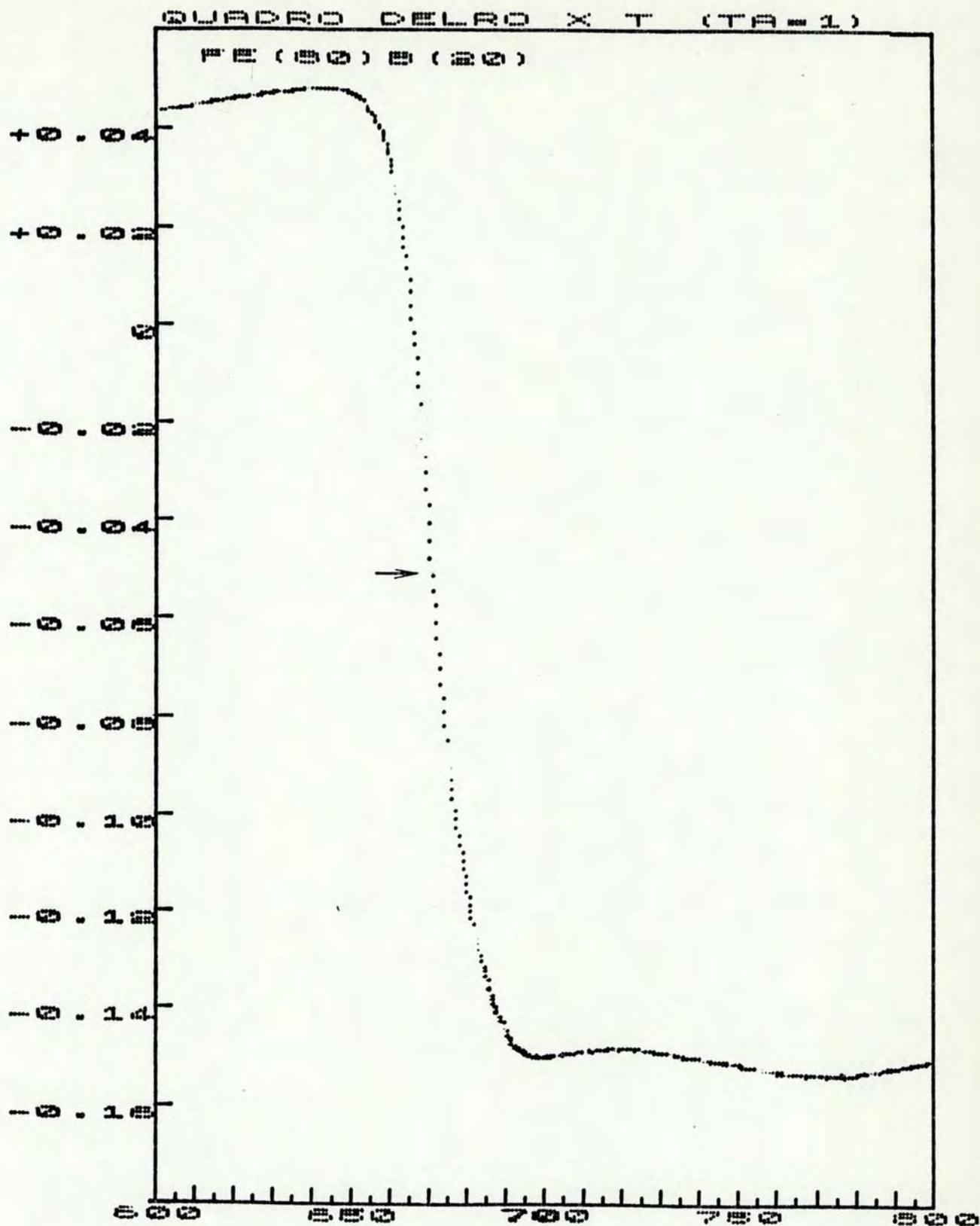


Figura V-23 - Ampliação do gráfico da variação percentual da resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra Fe₈₀B₂₀, ilustrando a obtenção da temperatura de cristalização (T_c).

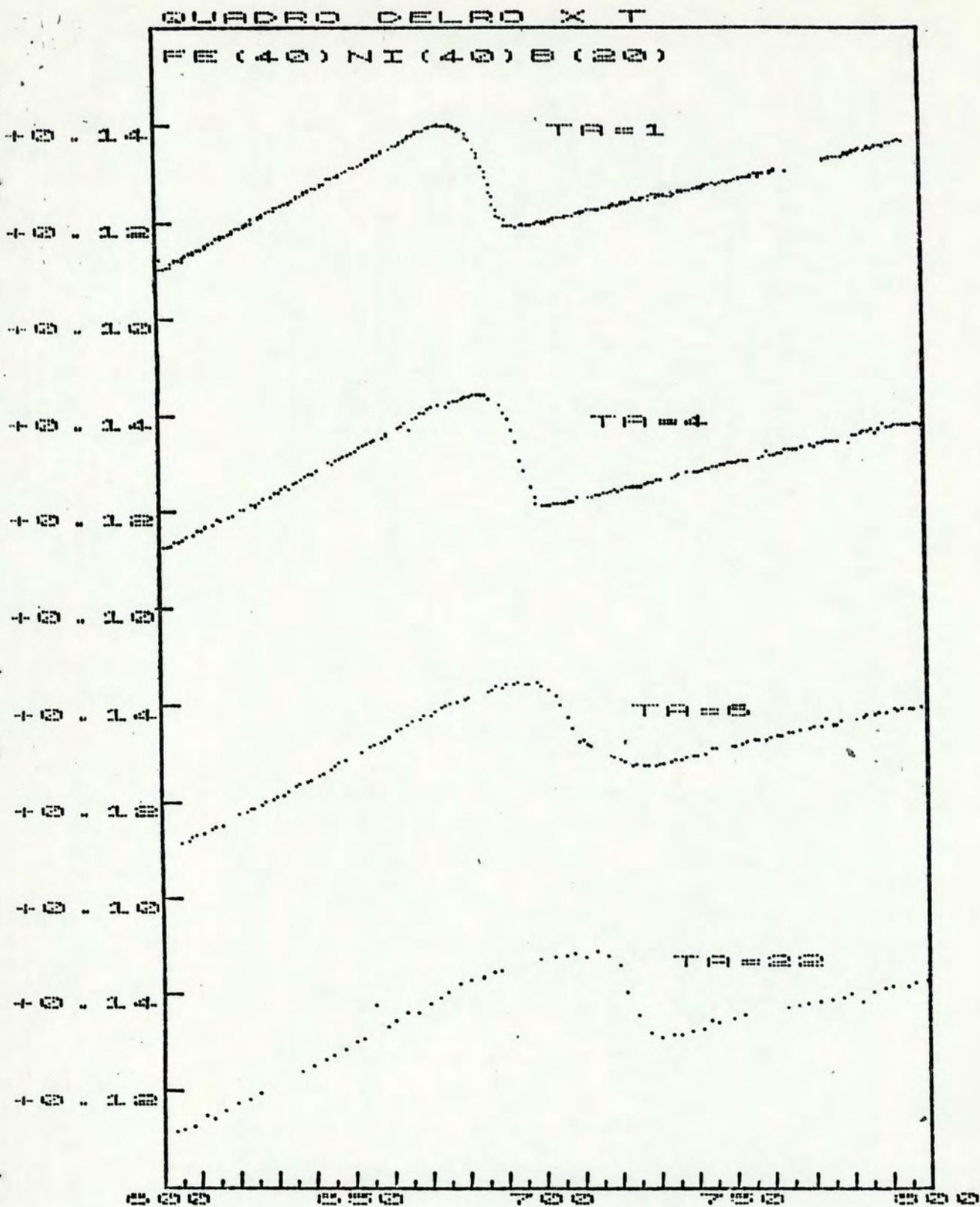


Figura V-24 - Gráfico da variação percentual da resistividade em função da temperatura, para quatro taxas de aquecimento (TA) diferentes.

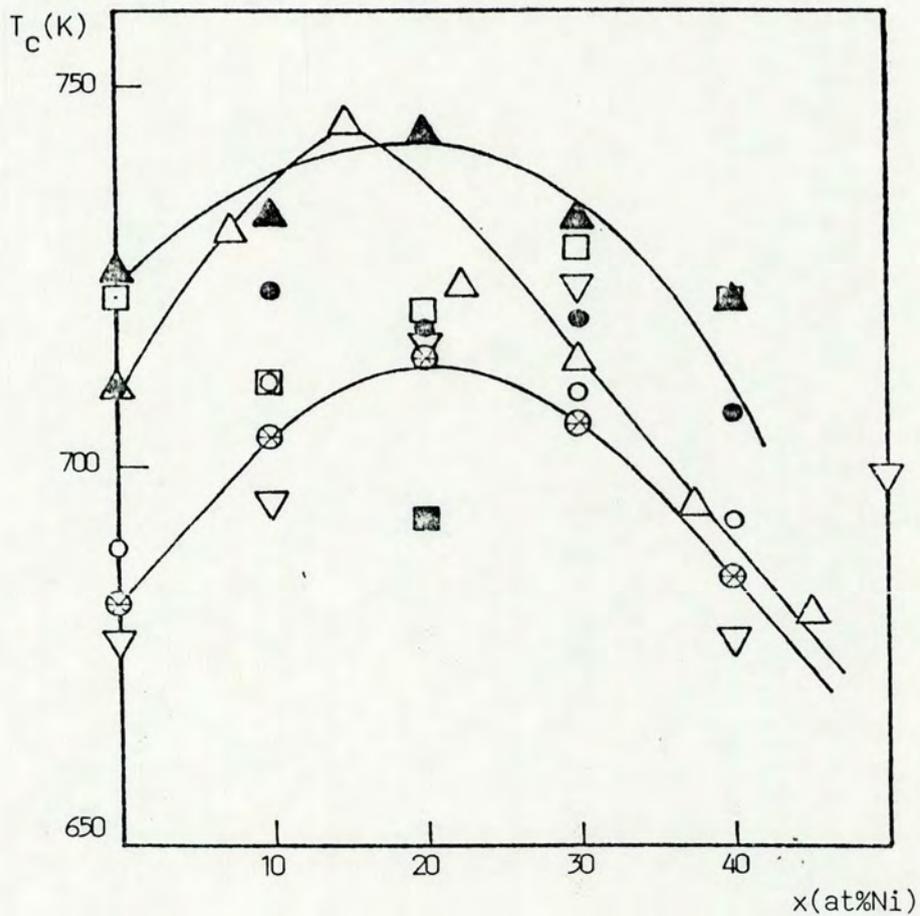


Figura V-25 - Temperatura de cristalização em função da concentração de Ni, para várias taxas de aquecimento (TA): ■ -TA=0,84 K/min; ● -TA=1 K/min; ○ -TA=4 K/min; ● -TA=6,5 K/min; ▲ -TA=22 K/min; △ -TA=5 K/min [Cha 82]; □ -TA=40 K/min [LDW 78]; ▽ -TA=20 K/min [NGG81].

As linhas contínuas servem apenas como guias para os olhos.

lização de um substrato. Este, por sua vez, fornece também uma interface onde pode ocorrer o processo de nucleação. Dependendo da taxa de resfriamento, a liga pode conter um número maior ou menor de núcleos, ou até mesmo formar uma estrutura microcristalina. Neste último caso, o sistema terá um grande número de núcleos pré-existentes que, durante o aquecimento tenderão a crescer. No caso em que é obtida uma taxa de resfriamento suficientemente alta de forma a evitar a presença de núcleos, pelo menos, diminuir a probabilidade de sua existência, podemos esperar valores mais altos de temperatura de cristalização para uma mesma taxa de aquecimento. Embora não tenhamos condições de medir precisamente a taxa de resfriamento, (TR), este foi estimado para ser da ordem de 10^5 K/s. Valores de TR desta grandeza, aliado a nossa preocupação de ejetar todas as amostras sob as mesmas condições, devem diminuir muito a probabilidade de existência de núcleos, uma vez que a não ocorrência de estruturas microcristalinas é garantida pelas medidas de Raios-X.

Conforme foi discutido no Capítulo III, o método de Kissinger permite avaliar os parâmetros cinéticos associados ao processo de transformação da fase amorfa para a fase cristalina.

Como visto anteriormente, os métodos de Kissinger e de Augis & Bennet diferem fundamentalmente na forma da razão de reação proposta. Para um estudo comparativo entre os dois métodos referidos, consideramos x , a fração transformada, dada pela equação de JOHNSON=MEHL-AVRAMI [Cr75].

$$x = 1 - e^{-[g(\tau)t]^n}$$

No método de Kissinger, a parte dependente da temperatura da expressão

$$\frac{dx}{dt} = f(x)g(T) \quad (V.8)$$

tem uma forma do tipo Arrhenius, ou seja,

$$g_k(T) = v_k \exp \left\{ -\frac{\Delta E}{RT} \right\} \quad (V.9)$$

No método de Augis & Bennet, $g(T)$ tem uma dependência implícita do tempo na temperatura, resultando da equação (V.8) que

$$g_{AB}(T) = \left[1 + \frac{\Delta E(T-T_0)}{RT^2} \right] g_k(T) \quad (V.10)$$

A suposição da condição de extremo aplicada na equação (V.8) , combinada com a equação (V.9) e supondo que

$$\frac{\Delta E}{RT_c} \gg 1 \quad (V.11)$$

leva à expressão

$$\ln \frac{\phi}{T_c} = -\frac{\Delta E}{RT_c} + \ln \frac{v_k R}{\Delta E} \quad (V.12)$$

sendo T_c a temperatura de cristalização e ϕ a taxa de aquecimento. Como se verificará mais tarde, os valores de energia de ativação são independentes do método utilizado para sua obtenção. A tabela V.7 mostra os valores de energia de ativação obtidos pelo método isotérmico e os valores de RT_c tirados das medidas de resistividade em função da temperatura, sendo que a comparação destes valores permite constatar a validade da suposição apresentada na equação (V.11).

O mesmo procedimento anterior mas utilizando-se a expressão proposta por Augis & Bennet para $g(T)$, juntamente com a suposição

$$\frac{\Delta E}{RT_c^2} (T_c - T_0) \gg 1 \quad (V.13)$$

leva a seguinte expressão

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_c - T_0} \right) = - \frac{\Delta E}{RT_c} + \ln \nu_{AB} \quad (V.14)$$

TABELA V.7 - Valores de energia de ativação obtidos do método isotérmico e comparados com os valores de RT_c obtidos das medidas não isotérmicas:

AMOSTRA	E ISOTERMAS KJ/mol	RT_c ISOCRÔNICAS J/mol	$\frac{E}{RT_c} \times 10^3$
Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	296.389	5995.67	49.43
Fe ₅₀ Ni ₃₀ B ₂₀	317.380	6078.77	52.21
Fe ₆₀ Ni ₂₀ B ₂₀	284.437	6190.95	45.94
Fe ₇₀ Ni ₁₀ B ₂₀	346.798	6091.23	56.93
Fe ₈₀ B ₂₀	257.215	6037.22	42.60

sendo T_0 a temperatura em que é iniciada a medida. A suposição (V.13) é essencialmente a mesma apresentada em (V.11), uma vez que para fins práticos, $T_0 \ll T$.

As figuras (V.26) e (V.27) apresentam o resultado da utilização dos valores experimentais da taxa de aquecimento (ϕ) e temperatura de cristalização (T_c), inseridos nas equações (V.12) e (V.14), respectivamente. Em todas as figuras constata-se a concordância dos dados a uma reta, como era de se esperar. As barras de erro, relativamente grandes para algumas medidas, resultaram da utilização de um forno para o aquecimento com alta inércia térmica na obtenção destes pontos. Este problema foi mais tarde contornado com a utilização de um forno com menor inércia térmica (Seção IV.3.2) que o anterior.

Nas tabelas V.8 e V.9 são apresentados os valores dos pontos, calculados a partir das equações (V.12) e (V.14), representados na forma de gráficos nas figuras (V.26) e (V.27), bem como os coeficientes angular, linear e de correlação.

A tabela V.10 ilustra a comparação entre os parâmetros cinéticos obtidos nos métodos isotérmico e isocrônico. No que se refere à energias de ativação os resultados mostram uma equivalência entre os métodos utilizados. Entretanto, no que se refere aos fatores de frequência há diferenças apreciáveis. Este é um resultado interessante, pois era esperada a equivalência entre todos os métodos. Como já foi salientado anteriormente, os dois métodos considerados diferem na forma da razão de reação. No método Kissinger a velocidade de transformação é

$$\frac{dx}{dt} = n(1-x) [-\ln(1-x)]^{\frac{n-1}{n}} g_K(T) \quad (V.15)$$

Figura V.26 - Obtenção da energia de ativação e fator de frequência pelo método de Kissinger.

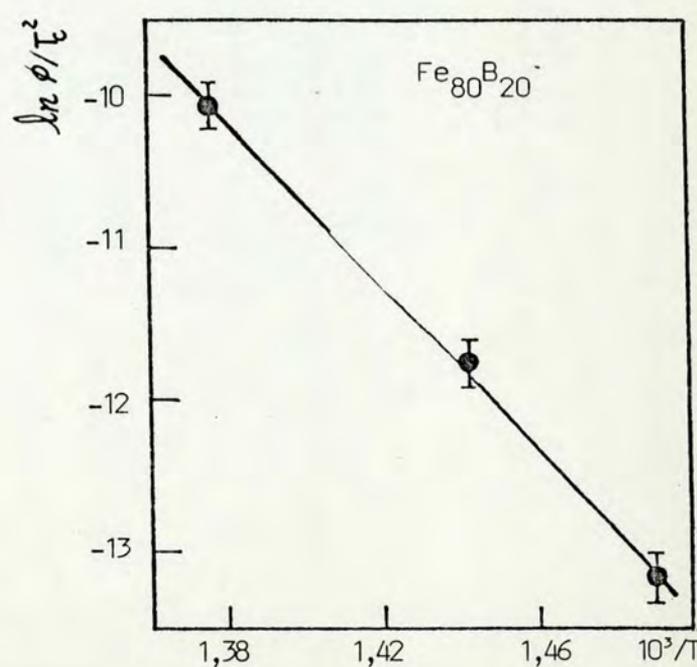
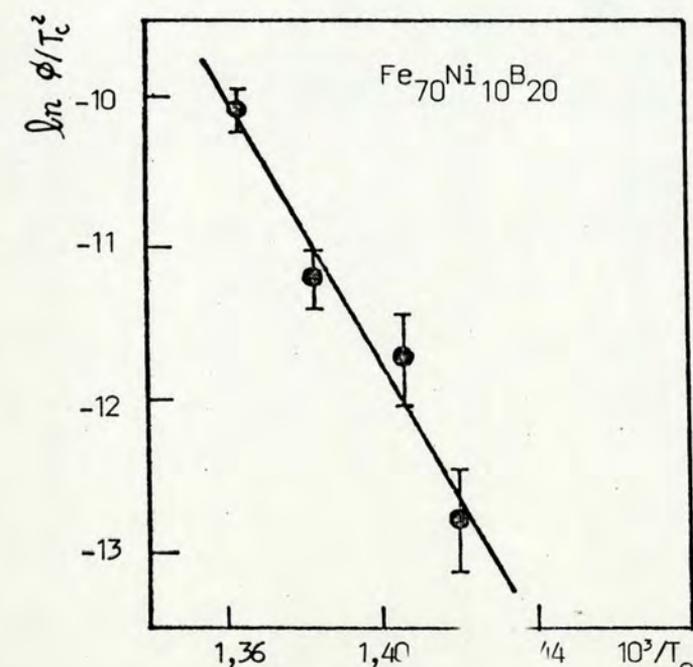
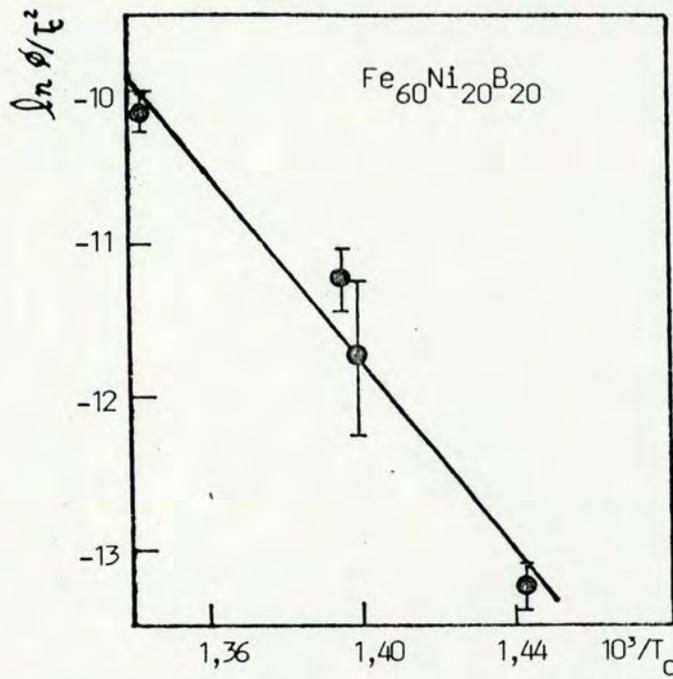
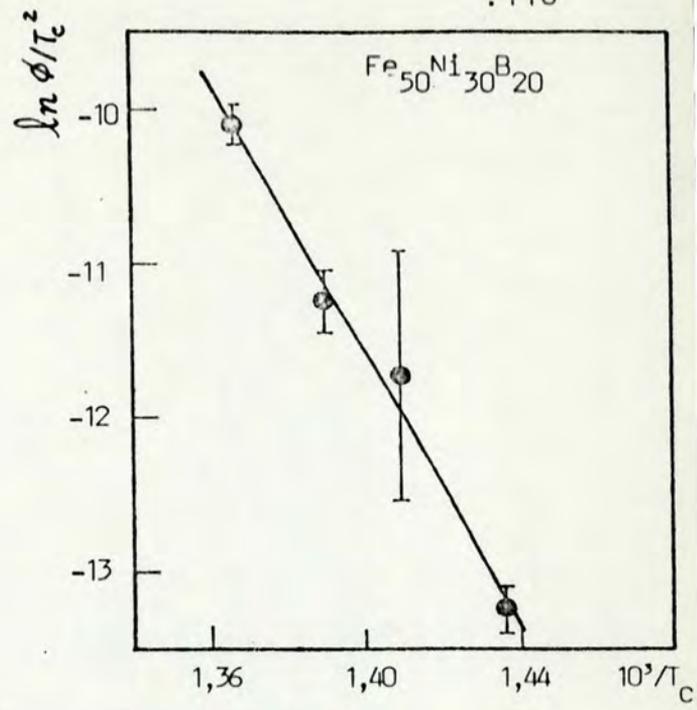
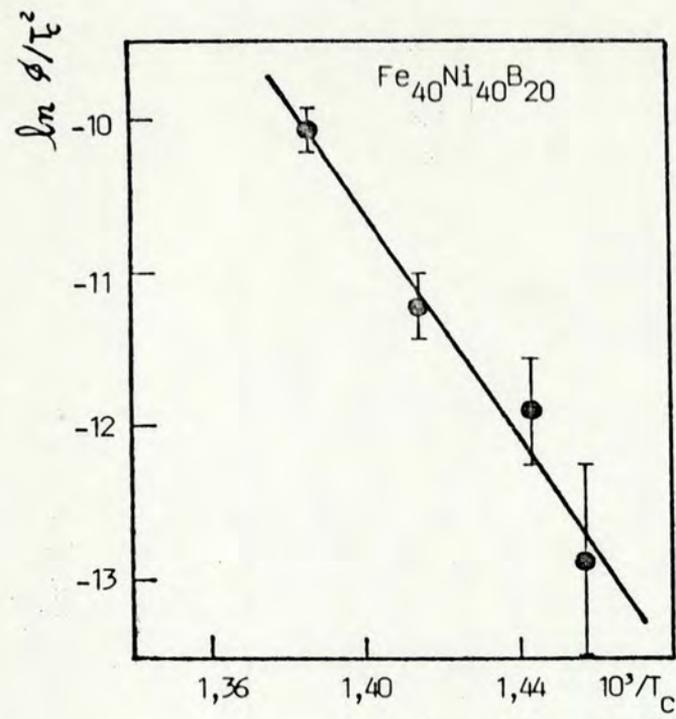


Figura V.27 - Obtenção de energia de ativação e fator de frequência pelo método de Augis & Bennet

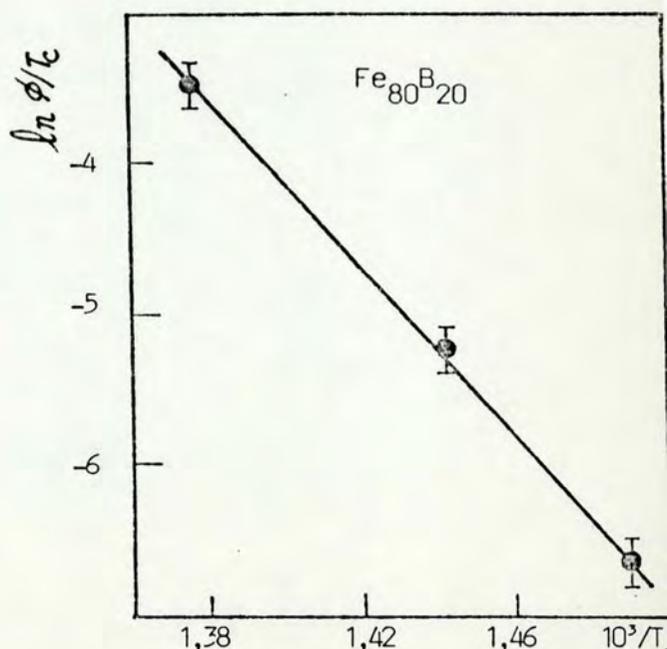
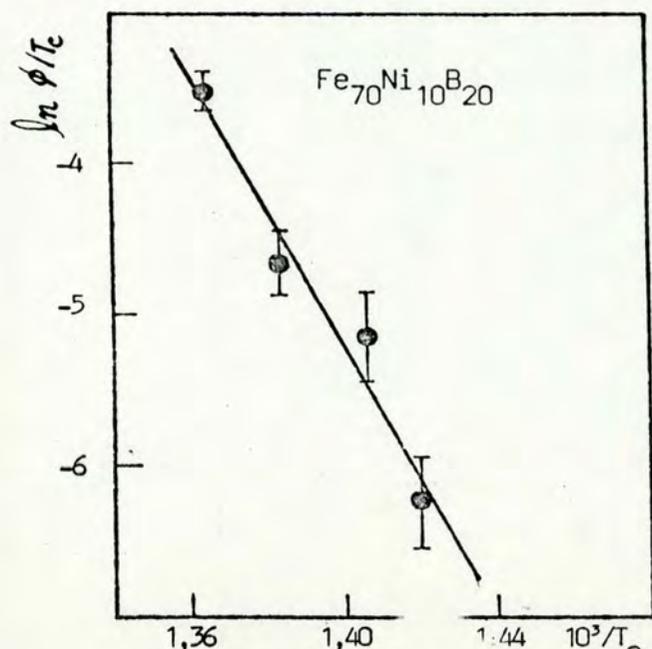
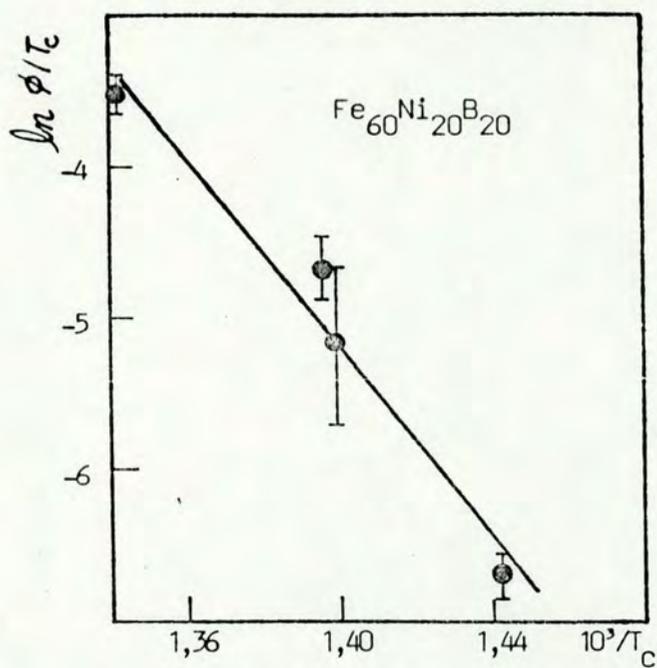
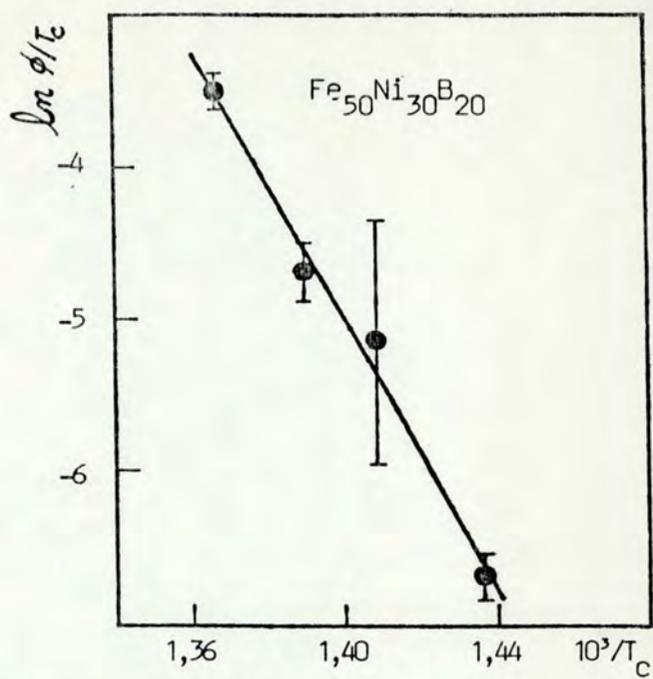
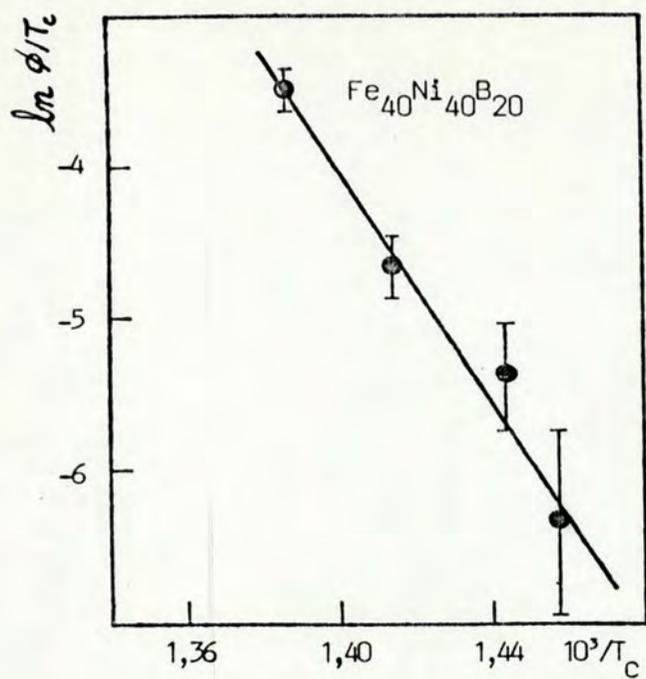


TABELA V.8 - Pontos experimentais calculados a partir da equação V.12 - Método de Kissinger. Coeficientes angular, linear e de correlação obtidos destes pontos por meio de regressão linear pelo método de mínimos quadrados.

AMOSTRAS	$\ln \dot{\theta}/T_c^2$	$10^3/T_c$	COEF. LINEAR	COEF. ANGULAR	COEF. CORR.						
Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	-12.881 ±/-0.62	1.457	-11.910 ±/-0.34	1.443	-11.226 ±/-0.20	1.414	-10.084 ±/-0.13	1.386	40.809	-36.726	0.971
Fe ₅₀ Ni ₃₀ B ₂₀	-13.255 +/-0.15	1.436	-11.729 ±/-0.80	1.408	-11.262 ±/-0.20	1.389	-10.112 ±/-0.13	1.367	50.203	-44.138	0.985
Fe ₆₀ Ni ₂₀ B ₂₀	-13.246 ±/-0.15	1.442	-11.748 ±/-0.54	1.399	-11.254 +/-0.20	1.395	-10.149 +/-0.13	1.342	31.307	-30.768	0.961
Fe ₇₀ Ni ₁₀ B ₂₀	-12.821 +/-0.32	1.420	-11.735 ±/-0.31	1.406	-11.271 ±/-0.20	1.383	-10.116 ±/-0.13	1.364	50.012	-44.140	0.951
Fe ₈₀ B ₂₀	-13.180 +/-0.15	1.490	-11.783 ±/-0.16	1.442			-10.098 ±/-0.13	1.376	27.180	-26.992	0.999

TABELA V.9 - Pontos experimentais calculados a partir da equação V.14 - Método de Augis & Bennet. Coeficientes angular, linear e de correlação obtidos destes pontos por meio de regressão linear pelo método de mínimos quadrados.

AMOSTRAS	$\ln \emptyset/T_c$	$-10^3/T_c$	$\ln \emptyset/T_c$	$10^3/T_c$	$\ln \emptyset/T_c$	$10^3/T_c$	$\ln \emptyset/T_c$	$10^3/T_c$	COEF. LINEAR	COEF. ANGULAR	COEF. DE CORRELAÇÃO
Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	$-5,349 \pm 0,62$	1,457	$-5,369 \pm 0,34$	1,443	$-4,665 \pm 0,2$	1,414	$-3,503 \pm 0,13$	1,386	48,348	-37,417	0,972
Fe ₅₀ Ni ₃₀ B ₂₀	$-6,709 \pm 0,15$	1,436	$-5,164 \pm 0,8$	1,408	$-4,683 \pm 0,2$	1,389	$-3,517 \pm 0,13$	1,367	57,77	-44,849	0,985
Fe ₆₀ Ni ₂₀ B ₂₀	$-6,704 \pm 0,15$	1,442	$-5,176 \pm 0,54$	1,399	$-4,679 \pm 0,2$	1,395	$-3,535 \pm 0,13$	1,342	38,888	-31,489	0,963
Fe ₇₀ Ni ₁₀ B ₂₀	$-6,294 \pm 0,15$	1,42	$-5,168 \pm 0,31$	1,406	$-4,687 \pm 0,2$	1,383	$-3,519 \pm 0,13$	1,364	57,588	-44,857	0,953
Fe ₈₀ B ₂₀	$-6,671 \pm 0,15$	1,49	$-5,242 \pm 0,16$	1,442			$-3,51 \pm 0,13$	1,376	34,630	-27,691	0,999

TABELA V.10 - Parâmetros cinéticos obtidos dos métodos isotérmicos e isocrônicos

AMOSTRA	MÉTODO ISOTÉRMICO		MÉTODO DE KISSINGER		MÉTODO DE AUGIS & BENNET	
	ΔE kJ/mole	k_0 (1/h)	ΔE kJ/mole	k_0 (1/h)	ΔE kJ/mole	k_0 (1/h)
Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	296,389	$1,711294 \times 10^{23}$	305,193	$1,1647918 \times 10^{24}$	310,935	$5,962396 \times 10^{22}$
Fe ₅₀ Ni ₃₀ B ₂₀	317,380	$1,815953 \times 10^{24}$	366,786	$1,6820922 \times 10^{28}$	372,695	$7,367892 \times 10^{26}$
Fe ₆₀ Ni ₂₀ B ₂₀	284,437	$5,711160 \times 10^{21}$	255,682	$7,28967 \times 10^{19}$	261,673	$4,645099 \times 10^{18}$
Fe ₇₀ Ni ₁₀ B ₂₀	346,798	$1,249647 \times 10^{27}$	366,803	$1,389642 \times 10^{28}$	372,761	$6,141888 \times 10^{26}$
Fe ₈₀ B ₂₀	257,215	$3,668347 \times 10^{20}$	224,303	$9,334278 \times 10^{17}$	230,112	$6,573084 \times 10^{16}$

enquanto no método de AUGIS & BENNET este parâmetro é dado por

$$\left. \frac{dx}{dt} \right|_{AB} = n(1-x) \left[-\ln(1-x) \right]^{\frac{n-1}{n}} g_{AB}(T) \quad (V.16)$$

A equivalência entre os métodos exigiria que

$$g_K(T) \sim g_{AB}(T) \quad (V.17)$$

Usando as equações (V.9) e (V.10), a relação pode ser reescrita na forma

$$\left[1 + \frac{\Delta E_{AB}}{R} \frac{(T-T_0)}{T^2} \right] \nu_{AB} \exp\left\{-\frac{\Delta E_{AB}}{RT}\right\} \sim \nu_K \exp\left\{-\frac{\Delta E_K}{RT}\right\} \quad (V.18)$$

ou ainda como

$$\left[1 + \frac{\Delta E}{R} \frac{(T-T_0)}{T^2} \right] \nu_{AB} \sim \nu_K \quad (V.19)$$

em vista da equivalência entre os valores de energia de ativação. Uma expressão entre os fatores de frequência é obtido das equações (V.12) e (V.14), isto é,

$$\nu_K = \frac{\Delta E}{R} \frac{T_c - T_0}{T_c^2} \nu_{AB} \quad (V.20)$$

Combinando as equações (V.19) e (V.20) e considerando a equação (V.13), obtemos

$$\left[1 + \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{T-T_0}{T^2} \right) \right] \sim \frac{\Delta E (T_c - T_0)}{RT_c^2} \quad (V.21)$$

Na região em que $(T - T_0) \sim (T_c - T_0)$, a equivalência deveria ser verificada. Entretanto, em vista da diferença apreciável entre os fatores de freqüência, buscamos no que segue, estabelecer, entre os dois métodos considerados, aquele que apresente parâmetros cinéticos coerentes com os obtidos pelo método isotérmico. Para isto invocamos o princípio da transferibilidade proposto por Louis e Garcia-Cordovilla [LG 84, LG 85]. De acordo com este princípio, parâmetros cinéticos obtidos em experiências isocrônicas devem ser válidos na descrição de experiências isotérmicas assim como o oposto deve ser verdadeiro. A análise isotérmica de uma amostra é um método consagrado na determinação de parâmetros cinéticos associados à transformação de fase em metais amorfos. Na seção V.1, a energia de ativação e o fator de freqüência foram obtidos da expressão

$$t_{0,5} = C \exp^{\Delta E/RT} \quad (V.22)$$

onde, nesta equação, $t_{0,5}$ é o tempo necessário para que o sistema atinja metade da fração transformada durante o tratamento isotérmico e C é uma constante dada por

$$C = \left(\frac{n-1}{n} \right)^{1/n} \frac{1}{k_0} \quad (V.23)$$

sendo k_0 o fator de freqüência. Podemos, então, reverter o processo e utilizar os parâmetros cinéticos extraídos dos métodos isocrônicos na equação (V.22) e desta forma, estimar os tempos para que o sistema atinja metade da fração transformada, comparando-os com aqueles obtidos experimentalmente das medidas isotérmicas. Na tabela V.11 são comparados os resultados de $t_{0,5}$ calculados na equação (V.22) e aqueles obtidos experimentalmente. Estes resultados permitem concluir que o método de Kissinger

TABELA V.11 - Valores de tempo para atingir a metade de fração transformada calculados da equação V.32, comparados aos valores de tempo obtidos experimentalmente.

AMOSTRAS	T (K)	$t_{0,5}$ (h) ISOTERMAS	$t_{0,5}$ (h) KISSINGER	$t_{0,5}$ (h) AUGIS & BENNET
$Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$	669,68	0,58	0,46	25,18
	663,46	1,23	0,77	42,52
	652,25	2,25	1,99	112,09
	641,05	8,55	5,32	305,39
	624,86	26,88	23,47	1385,60
$Fe_{50}Ni_{30}B_{20}$	660,27	5,38	5,21	349,51
	658,48	7,38	6,25	420,39
	642,29	33,25	33,88	2340,23
	631,09	80,55	114,71	8080,61
$Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$	667,2	2,75	1,19	55,09
	656	6,25	2,62	123,31
	639	25,88	9,12	442,21
	623,61	95,83	29,92	1492,06
$Fe_{70}Ni_{10}B_{20}$	662,2	1,50	5,21	209,75
	649,7	5,31	18,79	1281,56
	633,6	25,92	105,59	7407,37
$Fe_{80}B_{20}$	667,19	0,30	0,32	13,13
	658,47	0,62	0,55	22,76
	642,29	1,815	1,56	65,64
	626,1	6,62	4,61	200,15

é válido na determinação de parâmetros cinéticos, sendo mais adequado o uso da equação de razão de reação de Johnson-Mehl-Avrami, (Expressão V.15) para a determinação dos parâmetros cinéticos associados ao processo de transformação de fase, como foi proposto teoricamente por Henderson [He 79, He 79A], Meisel e Cote [MC 83] e mais recentemente por Louis e Garcia-Cordovilla [LG 85]. As diferenças encontradas nos valores de tempo para atingir a metade da fração transformada em nossas medidas, podem ser devidas a contribuição do tempo de incubação. A equação de Johnson-Mehl-Avrami, em particular, não leva em conta os efeitos da existência deste tempo de incubação. Este pode retardar a transformação na região de baixa temperatura em experiências em que a razão de aquecimento é mantida constante. Isto resulta em uma temperatura de cristalização mais alta comparativamente a situações em que o efeito do tempo de incubação fosse eliminado (como por exemplo, através de um recozimento). Outra causa das diferenças nos valores de tempo referidas acima, poderia ser a existência de gradientes de temperaturas não eliminados pelo método de medida (inversão da corrente), isto é, a temperatura não seria homogênea sobre toda a amostra. O método de Kissinger, em especial, não pressupõe a presença de gradientes de temperatura.

Observando os valores de energia de ativação determinadas tanto pelo método isotérmico quanto pelo método isocrônico, verifica-se a existência de um mínimo na região de composição química em torno de vinte por cento atômico de Ni, como ilustra a figura V.28. Esta figura mostra também o resultado de energia de ativação obtido através de uma medida de DSC realizada na amostra $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{B}_{20}$, e que comprova o valor obtido por nos

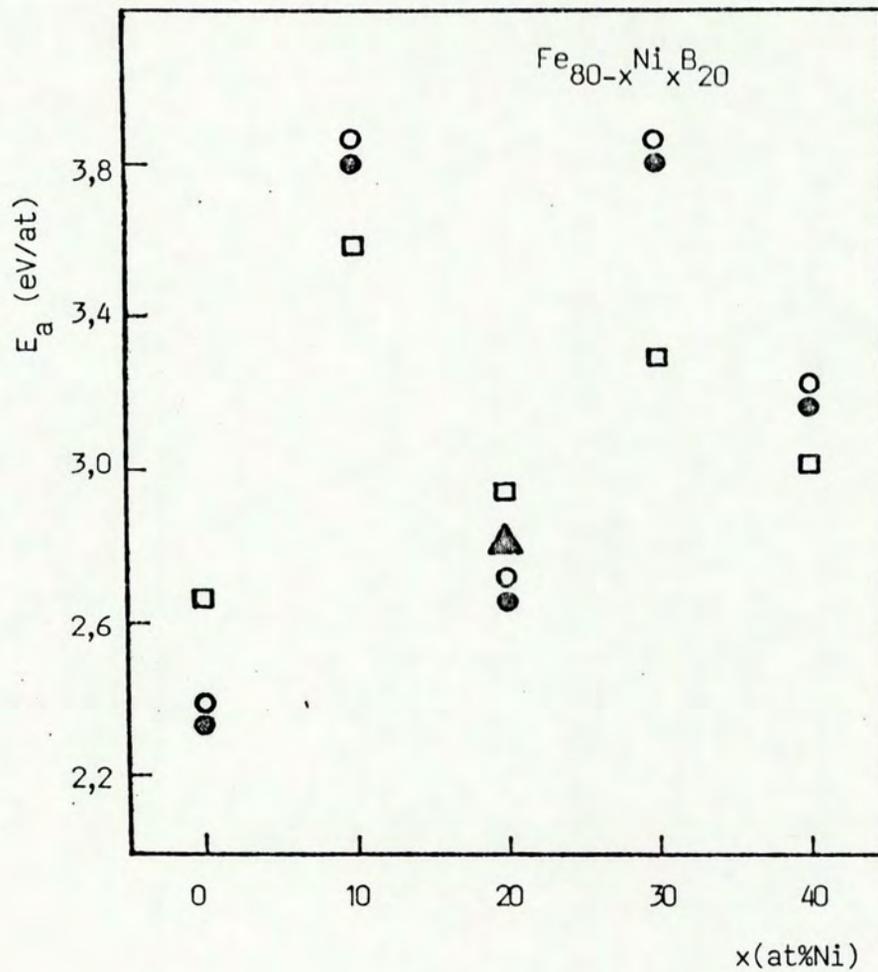


Figura V-28 -Energias de ativação em função da composição. □ - Método Isotérmico, ○ - Método de Augis & Bennet, ● - Método de Kissinger e ▲ -DSC - Método de Kissinger [GM 84]

sas medidas. O valor de energia de ativação obtido para esta amostra foi de $\Delta E = 2.80$ ev/at e está em apreciável concordância com os valores obtidos neste trabalho. Lewis, Davies e Ward [LDW 78] estudaram a cristalização da liga amorfa do tipo $(Fe_{100-x}Ni_x)_{83}B_{17}$ e verificaram a existência de um mínimo na energia de ativação em função da composição química das amostras, como pode ser observado na figura V.29, onde também são apresentados os resultados deste trabalho. Estes autores chamam a atenção que em muitas ligas amorfas o processo de cristalização ocorre em mais de um estágio, sendo que a fase cristalina inicial possui a mesma estrutura cristalina do metal solvente. Assim, ligas com grande concentração de Níquel devem cristalizar primeiro em uma fase fcc e ligas com grande concentração de Ferro cristalizam em uma fase bcc. A observação feita pelos autores referenciados acima foi de que o mínimo na energia de ativação ocorre na região de variação da estrutura do tipo bcc para o tipo fcc. Considerando o "princípio da confusão" que diz ser mais fácil formar um amorfo quando há dois ou mais elementos na liga (levando a uma competição entre duas ou mais fases) deveríamos esperar maior valor de energia de ativação nesta região de variação da estrutura. Entretanto, o valor menor encontrado para ΔE informa que o amorfo nesta composição é menos estável, o que contraria a idéia de correlacionar a facilidade de formação com a resistência a cristalização.

Na figura V-30 apresentamos uma curva típica obtida pelo método DSC [GM 84] para a amostra $Fe_{60}Ni_{20}B_{20}$ estudada neste trabalho. Nesta se verifica a existência de um único pico exotérmico. Não existe um estágio inicial de cristalização ao contrário das observações feitas por Lewis [LDW 78] em li-

gas ternárias do tipo $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{83}\text{B}_{17}$. Isto sugere que a transformação nesta liga seja do tipo polimórfica, embora maior quantidade de dados experimentais utilizando outras técnicas sejam necessários para caracterizar completamente esta transição

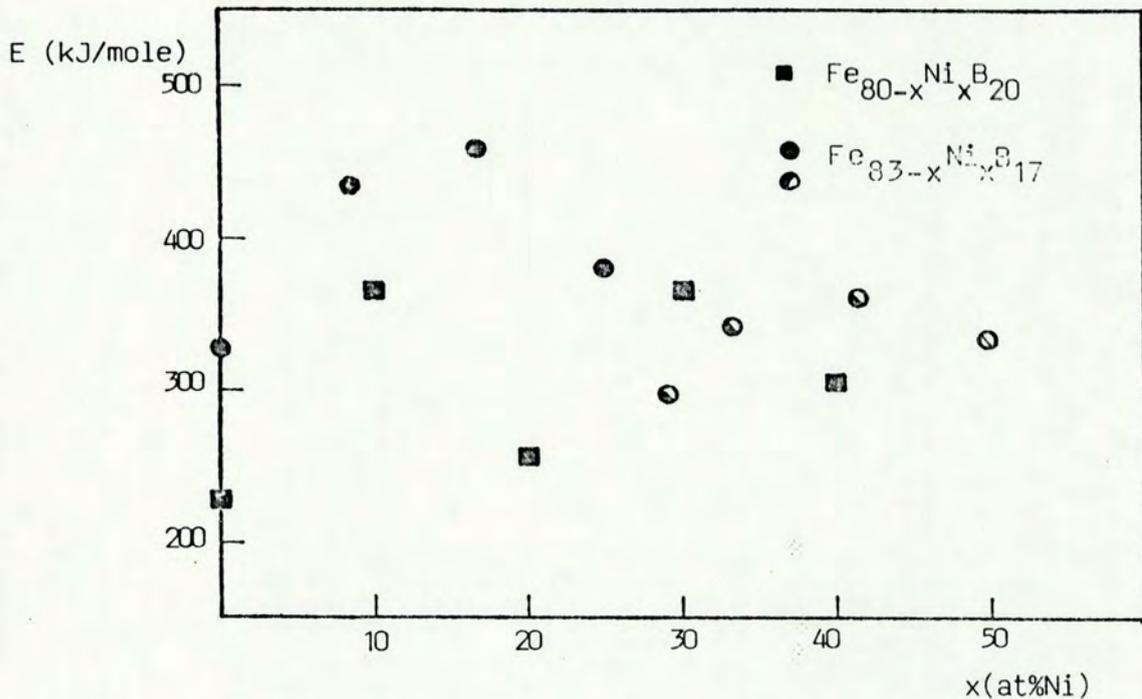


Figura V-29 - Energia de ativação em função da composição. ■ - este trabalho; ● e ◐ [LDW 78]; ● - fase cristalina inicial do tipo bcc; ◐ - fase cristalina inicial do tipo fcc.

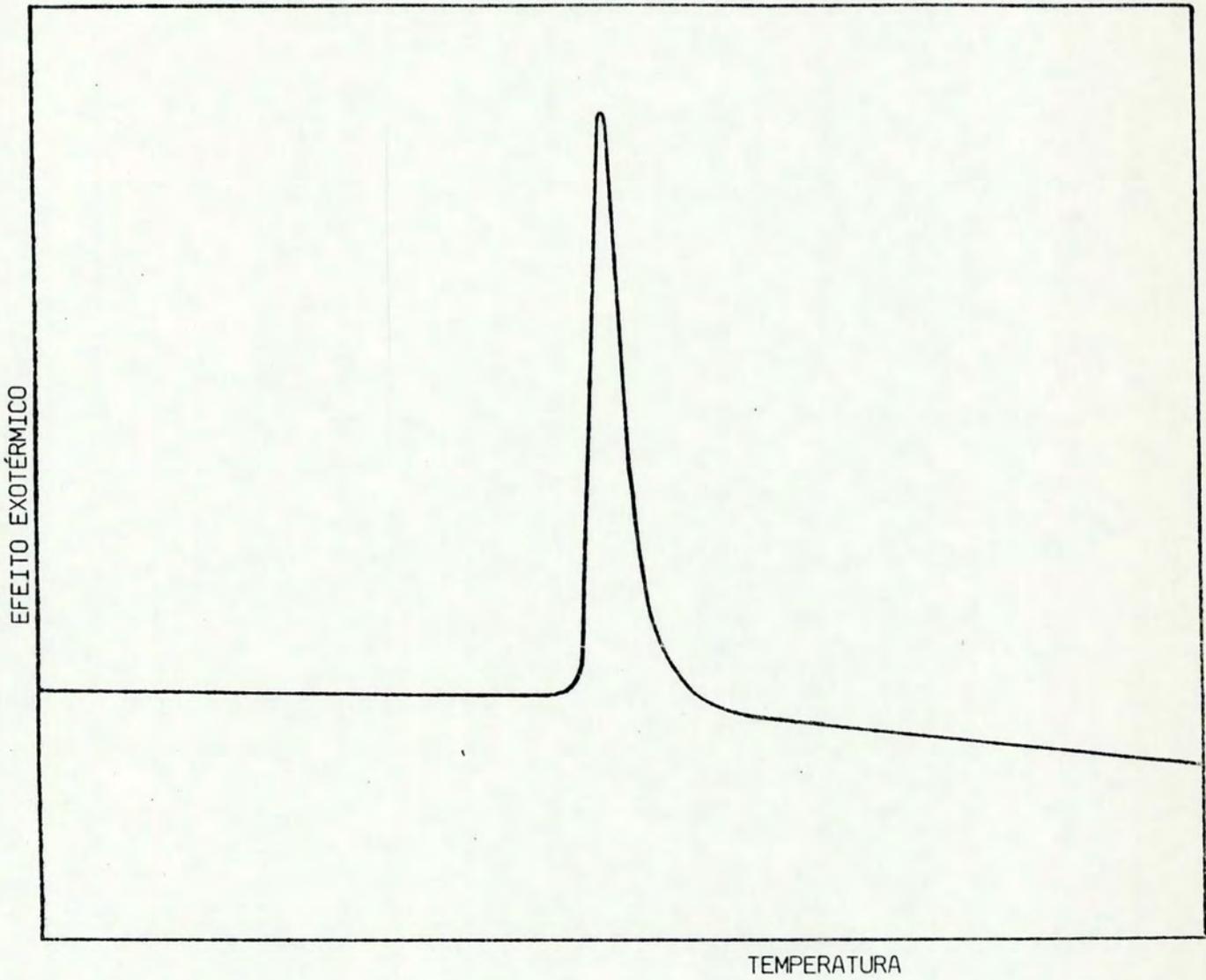


Figura V-30 - Gráfico obtido por DSC, realizado na UFSC na amostra $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{B}_{20}$

V - 3 - Estabilidade

Os vidros metálicos apresentam uma estrutura altamente desordenada. Esta estrutura é metaestável no que se refere não apenas a uma fase cristalina de equilíbrio, como também a outras fases vítreas mais estáveis. Assim, o tratamento térmico induz o sistema a um estado amorfo mais estável e o progressivo aumento da temperatura implica posteriormente no processo de cristalização. Desta forma, como foi mencionado anteriormente, as propriedades apresentadas pelos metais amorfos desaparecem drasticamente. Como conseqüência, o estudo da estabilidade contra a cristalização nestes sistema é de grande interesse tecnológico, pois determina o limite de trabalho efetivo destes materiais.

Além do aspecto tecnológico, o comportamento exibido durante a cristalização tem atraído grande interesse científico. A comparação entre propriedades tais como estrutura, densidade de estados, calor específico, poder termoelétrico, resistividade elétrica a baixa temperatura e assim por diante, são possíveis somente em ligas que cristalizam em uma única fase com a mesma composição. Assim, a determinação de ligas em que a transformação seja polimórfica torna-se importante para estes estudos.

A estabilidade térmica tem sido muito discutida na literatura sem que haja, contudo, um parâmetro que permita medir a estabilidade de maneira única e geral.

A temperatura de cristalização (T_c) tem sido usada como uma medida da estabilidade térmica contra a cristalização da amostra amorfa

[Sc 78, NGG + 81]. Altos valores de T_c , em particular, devem indicar alta estabilidade. Entretanto, algumas objeções tem sido levantadas contra a sua utilização como critério de avaliação da estabilidade térmica, pois que a cinética da cristalização deve depender de muitos outros fatores [KH 81], tais como o modo de cristalização, o número de núcleos que se formam durante o processo de resfriamento rápido, que por sua vez deve depender da taxa de resfriamento e da diferença de energia livre entre as fases amorfa e cristalina. Buschow [Bu 80] propõe um critério de avaliação da estabilidade térmica de uma amostra amorfa partindo da suposição de que o processo de cristalização deve ser controlado por mecanismos de difusão. Nestes, a energia de ativação para a difusão é proporcional à entalpia de formação de um buraco do tamanho do menor tipo de átomo que constitui a liga amorfa. Outro critério proposto associa a "facilidade" que uma determinada liga possui para a formação de vidros metálicos com a resistência contra a cristalização desta liga, isto é, ligas que podem ser facilmente amorfizadas devem possuir alta estabilidade contra a cristalização [HH 78]. Foi sugerido que a formação de vidros metálicos é mais provável em sistemas que apresentam composições químicas que estão no eutético do diagrama de fase, ou muito próximo dele [Tu 74].

As razões microscópicas para a alta tendência de uma liga a formar vidros têm sido explicada por vários modelos. Um destes modelos sugere que a formação de vidros metálicos do tipo $T_{80}M_{20}$, onde T é um metal de transição (Fe, Co, Ni, Pd) e M um metalóide (B, Si, Ge) é conseqüência do preenchimento dos buracos, inevitáveis nestes sistemas, pelos átomos do tipo M, com

a formação de uma estrutura de Bernal. Nesta, os átomos do metal formam um sistema aglutinado (empacotamento compacto de esferas rígidas) [Po 72]. Isto pode explicar a "facilidade" de formação de vidros metálicos em composições químicas onde a quantidade de metal de transição é da ordem de 80%. Entretanto, estudos em ligas compostas de elementos de diferentes raios atômicos contrariam esta hipótese [CP 73]. Um segundo modelo sugere que são as ligações químicas as responsáveis pela estabilização da estrutura desordenada [CP 73]. Existem também evidências contrárias a esta suposição [NFT + 75]. Nagel e Tauc [NT 75], por outro lado, propuseram um modelo que explica porque a estabilidade deve aumentar quando o conteúdo do metal de transição é próximo a 80%, bem como sugerem um processo pelo qual a tendência a formar vidros deve ser elevada, como será visto mais adiante. Um dos objetivos deste trabalho é estudar a estabilidade térmica das ligas em questão, analisando a temperatura de cristalização e a energia de ativação como parâmetros para esta medida e, supondo ainda que a "facilidade" de formação do metal amorfo está associada à estabilidade contra a cristalização, verificar como se comportam os dados experimentais frente a uma análise qualitativa do modelo proposto por Nagel e Tauc. Tendo em vista que este modelo emprega muitos dos conceitos usados na teoria de Ziman, apresentamos um resumo qualitativo desta teoria para a resistividade de metais líquidos [GK 76, Ba 82]. Finalmente, estudamos o comportamento dos dados experimentais frente a estes modelos.

Nos metais cristalinos, a existência de um arranjo periódico permite a resolução da equação de Schrödinger com a utilização de potenciais periódicos e possibilita entender, entre

outras propriedades, a resistividade elétrica. Nos metais amorfos a ausência de periodicidade não possibilita a utilização de nenhum esquema geral para a resolução da equação de Schrödinger. Entretanto, em vista da grande similaridade existente entre os metais amorfos e os metais líquidos, principalmente no que se refere aos altos valores de resistividade elétrica e aos coeficientes de temperatura negativos ($\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$), a teoria de Ziman aplicada àqueles permite entender satisfatoriamente o comportamento destes parâmetros.

De acordo com Ziman [Zi 67], para um metal simples, o metal líquido é constituído de íons distribuídos aleatoriamente e elétrons de condução. Os íons do metal líquido estão posicionados de tal maneira no metal que formam uma distribuição aleatória muito compacta. Este arranjo de íons pode ser descrito em termos da função correlação de par, $g(r)$. Esta função determina a probabilidade de encontrar dois íons separados pela distância r e pode ser deduzida através de medidas de difração de Raio-X. A intensidade do feixe espalhado de um líquido depende do fator de estrutura $a(K)$. O fator de estrutura é obtido da transformada de Fourier da função de correlação de par. A figura V.31 mostra um resultado qualitativo do fator de estrutura para metais líquidos.

O pico principal representa a ordem de curto alcance do metal líquido no espaço K . A posição do pico principal é caracterizada por K_p .

A suposição básica do modelo de Ziman para metais líquidos é de que os elétrons de condução comportam-se como um gás

de elétrons quase-livres degenerados, dentro de uma superfície de Fermi esférica.

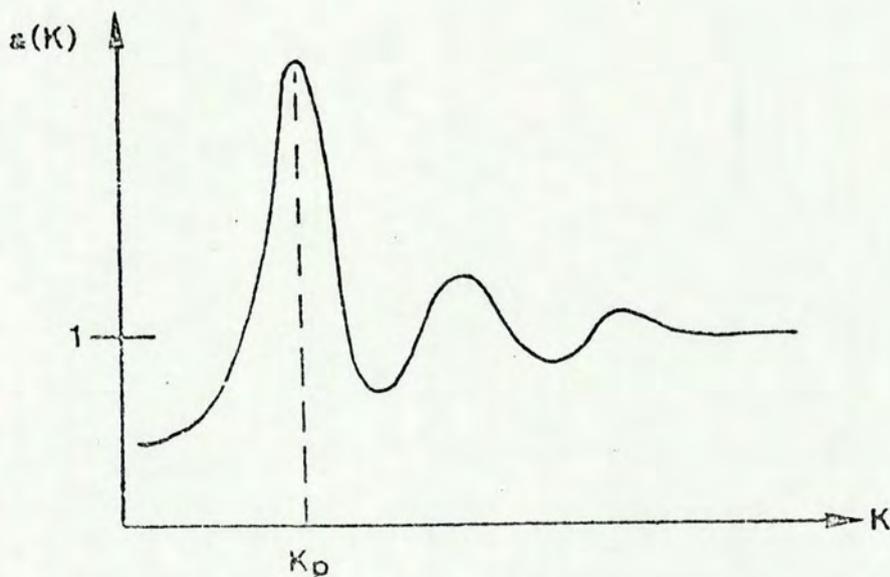


Figura V-31 - Representação esquemática do fator de estrutura para metais líquidos.

A resistividade elétrica pode ser explicada considerando-se somente interações entre os elétrons de condução e os íons. Os elétrons são representados por ondas planas e são espalhados pelo arranjo irregular de íons, os quais agem como espalhadores pouco efetivos. Assim, o potencial efetivo de interação elétron-íon pode ser substituído por um pseudopotencial. A aproximação de tempo de relaxação na equação de transporte de Boltzmann permite escrever a condutividade como

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (\text{V.24})$$

onde o tempo de relaxação τ é calculado por

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos \theta) Q(\theta) d\Omega' \quad (V.25)$$

Nesta expressão, $Q(\theta)$ representa a probabilidade de espalhamento através de um ângulo θ , dentro de um ângulo sólido $d\Omega'$. Na aproximação de Born, $Q(\theta)$ é proporcional ao elemento de matriz $|\langle \vec{k} | V_t | \vec{k}' \rangle|^2$, sendo $|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k_f$. O potencial V_t é o resultado da superposição de todos os potenciais iônicos no ponto r .

$$V_t = \sum_i V(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (V.26)$$

onde R_i é a posição do i -ésimo íon. Usando a transformada de Fourier sobre o elemento de matriz, resulta

$$\begin{aligned} \langle \vec{k} | V_t | \vec{k}' \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int V_t(\vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} d^3r = \\ &= V(K) \frac{1}{N} \sum_i e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_i} \end{aligned} \quad (V.27)$$

para transição com $K = k - k'$. O módulo quadrado da média estatística é

$$|\langle \vec{k} | V_t | \vec{k}' \rangle|^2 = \frac{1}{N} |V(K)|^2 a(K) \quad (V.28)$$

onde $V(K)$ é a transformada de Fourier do potencial $V(r - R_i)$ e

$$a(K) = \frac{1}{N} \langle \left| \sum_i e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_i} \right|^2 \rangle \quad (V.29)$$

é o fator de estrutura. Assim, a fórmula básica para a resistividade é dada por

$$\rho = c \int_0^{2k_f} a(K) |V(K)|^2 K^3 dK \quad (V.30)$$

Para calcular a resistividade elétrica, necessitamos conhecer o fator de estrutura $a(k)$, o pseudopotencial $V(k)$ e o valor de $2k_F$. O principal sucesso da teoria consiste em explicar os coeficientes de temperatura negativos observados em metais líquidos.

A figura V.32 mostra a dependência com temperatura do fator de estrutura para metais líquidos. Podemos verificar que o pico principal se alarga e decresce com o aumento da temperatura, como uma consequência da desordem estrutural.

Preservando o mesmo formalismo, a resistividade para metais de transição líquidos pode ser escrita em termos das matrizes de espalhamento $|t|$, que contêm a informação necessária sobre o espalhamento por metais de transição (que não são espalhadores fracos e consequentemente não se aplica a teoria de pseudopotencial), ou seja

$$\rho = c \int_0^{2k_F} a(k) |t(k)|^2 k^3 dk \quad (V.31)$$

Nesta expressão, $|t(k)|$ representa a matriz- t de espalhamento, que se escreve em função de uma soma de deslocamento de fases ("phase shifts") [Ba 82].

No caso de ligas constituídas de metais de transição, a resistividade elétrica pode ser escrita como

$$\rho = c \int_0^{2k_F} |u(k)|^2 k^3 dk \quad (V.32)$$

com $|u(k)|^2$ dado por

$$|u(k)|^2 = c_a |t_a|^2 (1 - c_a + c_a a_{aa}) + c_b |t_b|^2 (1 - c_b + c_b a_{bb}) + c_a c_b (t_a^* t_b + t_a t_b^*) (a_{ab} - 1) \quad (V.33)$$

Nesta expressão, c_a e c_b representam as concentrações dos elementos a e b na liga, t_a e t_b são as matrizes t de espalhamento e a_{aa} , a_{bb} e a_{ab} são os fatores de estrutura parciais da liga.

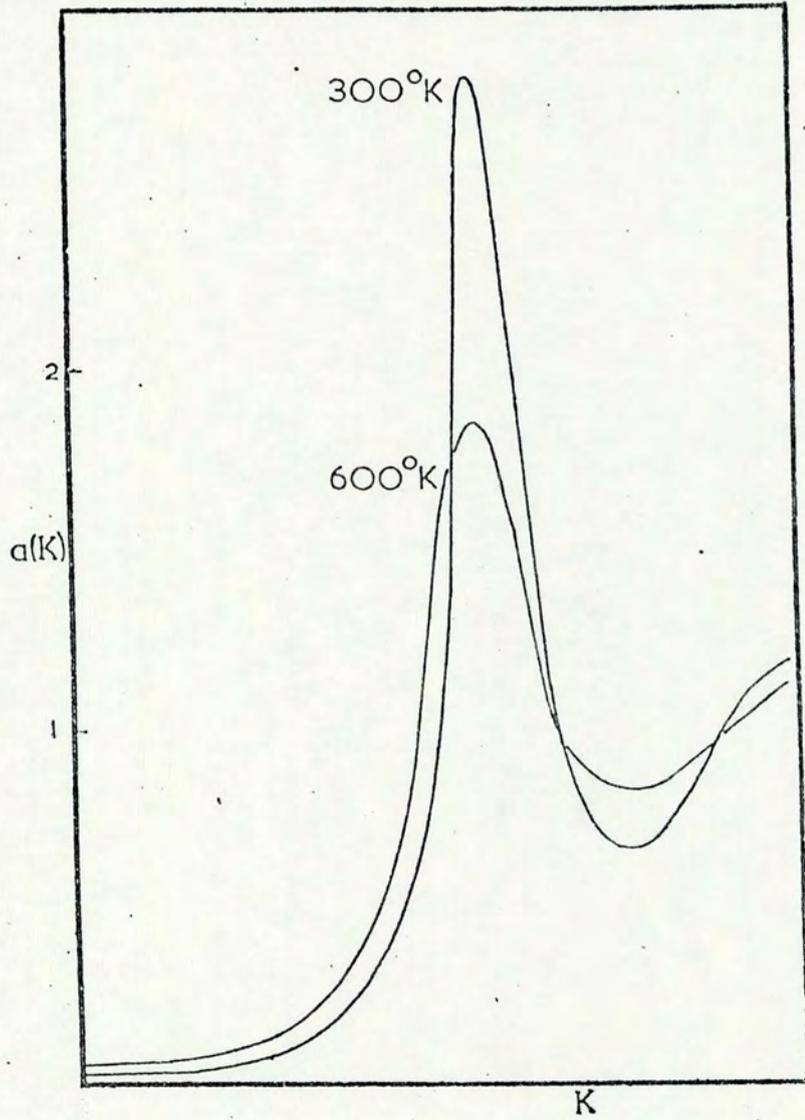


Figura V.32 - Dependência em temperatura do fator de estrutura [Zi 61].

A alta resistividade apresentada pelos metais de transição puros no estado líquido é determinada pelo espalhamento ressonante dos elétrons de condução no estado-d. A contribuição do fator de estrutura para a resistividade aumenta quando um metalóide é ligado ao metal de transição. A adição destes metais polivalentes aumenta o número de elétrons de condução e assim aumenta o valor de $2k_f$ (calculado na aproximação de elétrons livres). Na região de concentração onde $2k_f - K_p$, o comportamento da resistividade pode ser entendido através da teoria de pseudopotencial, avaliando o termo $|V(K)|^2 a(K)$, uma vez que consideramos que os metais de transição portam-se de maneira análoga aos metais simples, qualitativamente falando, na região de concentração considerada. Na figura V.33 é apresentado o comportamento típico do pseudopotencial, do fator de estrutura e do produto dos dois termos. O comportamento do fator de estrutura é mostrado na figura V.32. Em vista da pequena variação do pseudopotencial, frente ao fator de estrutura, esperamos que as variações na resistividade possam ser atribuídas às variações no fator de estrutura. Observando as figuras V.32 e V.33, podemos verificar que quando dois elementos são unidos para formar uma liga, um deles com valência 1 e outro com valência mais alta, o termo $\langle |V(K)|^2 a(K) \rangle$ deve decrescer com o aumento da temperatura. Assim, para valores de $K \sim 2k_f$, podemos esperar coeficientes de temperatura negativos, bem como a resistividade de alcance um valor máximo.

A dependência da temperatura na resistividade elétrica de metais amorfos baseados em metais de transição, calculada com base na teoria estendida de Ziman [Na 77, Mo 80], é dada por

$$\left\{ \begin{array}{ll} \rho(T) \propto T^2/\theta & T \ll \theta \\ \rho(T) \propto T/\theta^2 & T \geq \theta \end{array} \right. \quad (V.35)$$

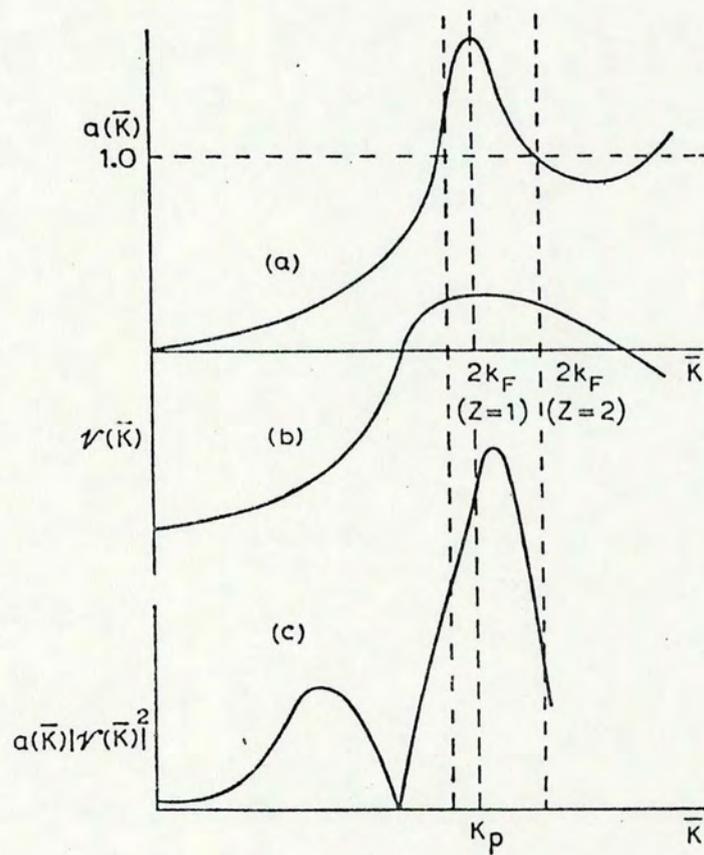


Figura V.33 - Diagrama esquemático mostrando a variação [Bo 82]

- (a) - do fator de estrutura de um líquido ($a(k) = 1$ corresponde a um arranjo completamente aleatório)
- (b) - do pseudopotencial iônico ($V(k)$) e
- (c) - do produto $a(k)|V(k)|^2$ como função de k .

onde Θ é a temperatura de DEBYE. Nas figuras V.2 -V.5, apresentadas na seção V.2 pode ser verificado o comportamento linear da resistividade elétrica em função da temperatura apresentado pelas ligas $Fe_{80-x}Ni_xB_{20}$. Não foram encontrados valores experimentais de Θ na literatura, correspondendo às amostras estudadas. Entretanto, Mogro-Campero [Mo 80] estimou para a amostra $Fe_{80}B_{20}$, o valor de $\Theta \sim 370K$. Amostras com outras composições apresentam valores de Θ menores na fase amorfa do que na fase cristalina [0 + 77]. Assim, uma vez que Fe e Ni apresentam na fase cristalina $\Theta = 470K$ e $\Theta = 450K$, respectivamente, espera-se valores menores do que estes para as ligas utilizadas neste trabalho. Neste caso a teoria extendida de Ziman pode ser usada para justificar o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura.

Nagel e Tauc, verificaram que para átomos com valência $z = 1$, $2k_f \sim K_p$ enquanto que para átomos com valência $z = 2$, $2k_f \sim K_p$ (figura V.33). Usando uma teoria de perturbação estes autores obtiveram uma expressão para os níveis de energia muito similar àquela para materiais cristalinos, ou seja,

$$E = E_k^0 + \psi(0) + \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \frac{|V(K)|^2 a(K)}{E_k^0 - E_{k-K}^0} d^3K \quad (V.34)$$

Nesta expressão, quando $|\vec{k} + \vec{K}_p| = |\vec{k}|$, é esperada uma lacuna na banda de energia no contorno da zona, para cristais. Para metais líquidos não é esperada uma lacuna, mas sim um decréscimo substancial na densidade de estados uma vez que $a(K)$, o fator de estrutura é esfericamente simétrico e assim, todos os estados para o qual $|\vec{k}| = \frac{1}{2} K_p$ devem ser afetados. Se, durante o processo de resfriamento rápido, o sistema inicia um processo de cristalização $a(K)$ não será mais esfericamente simétrico. Como nos cristais, onde o fator de estrutura depende da direção de K , somente uma fração

de todos os estados será afetada pela perturbação, não sendo mais esperado um mínimo tão profundo na densidade de estados. Quando $a(k)$ é perturbado, a energia total do sistema deve aumentar, uma vez que um maior número de estados eletrônicos devem se mover para o nível Fermi, no qual os elétrons terão maior energia.

Na construção do modelo, Nagel e Tauc supõem que o efeito de se formar uma liga é deslocar o valor de K_f e que os metais de transição podem ser tratados como monovalentes.

A teoria de Ziman pode ser usada para justificar estas suposições, uma vez que nesta teoria, a dependência do fator de estrutura é tal que é esperado um máximo de resistividade elétrica para metais normais (Equação V.30) quando é satisfeita a condição de Nagel e Tauc.

$$K_p \sim 2k_f \quad (V.35)$$

Resultados experimentais mostram que a utilização de um elemento polivalente na liga desloca a posição do pico principal no fator de estrutura. Assim, ligas formadas na região de concentração onde a condição (V.35) é satisfeita, podem mostrar maior "facilidade" para a formação de metais amorfos, embora existam contra exemplos, como MgZn [Ba 82].

Se os metais de transição Fe e Ni são considerados aproximadamente como monovalentes [NG 75], o valor de $2k_f$ estará à esquerda de K_p sendo que, a adição do elemento polivalente Boro aumentará o valor de $2k_f$ em direção a K_p [GK 76]. Analisando as figuras V.32 e V.33, na região onde $z > 2$, podemos entender os coeficientes de temperatura positivos, obtidos para as amostras estudadas, como sendo consequência da adição do elemento polivalente que desloca o valor de $2k_f$ para valores maiores que K_p . Nesta região, pode ser verificado que o aumento da tempera-

tura provoca um aumento no fator de estrutura e consequentemente na resistividade. Podemos verificar na figura V.34 que a adição de Ni provoca um aumento no coeficiente de temperatura, o que pode significar um deslocamento no valor de $2k_f$ para a direita de K_p , onde a valência efetiva é maior que 2.

À medida que os valores do coeficiente de temperatura decrescem em direção a valores negativos, região em que a condição (V.35) deve ser satisfeita, a liga amorfa deve exibir maior estabilidade contra a cristalização. Assim, se a temperatura de cristalização pode ser considerada como um parâmetro válido para caracterizar a estabilidade de um sistema, então devemos esperar uma inclinação negativa em um gráfico de T_c em função do coeficiente de temperatura (α). A figura V.25, apresentada na seção V.2, exibe os valores de T_c em função da composição enquanto a figura V.35 apresenta os dados de T_c em função de α , juntamente com outros dados encontrados na literatura. Desconsiderando a amostra $Fe_{80}B_{20}$ (a que apresenta o menor valor de α em relação as outras composições químicas) para a qual o critério de estabilidade não se mostra válido (Mogro-Campero [Mo 80] estudou o comportamento de $T_c \times \alpha$ na liga $Fe_{100-x}B_x$ na região $15 \leq x \leq 20$ encontrando inclinação positiva), observamos a existência de uma inclinação negativa, o que pode estar evidenciando uma contribuição eletrônica para a estabilidade do estado amorfo nas ligas estudadas.

Para estabelecermos uma estimativa da região onde de encontram os valores de $2k_f$ nas ligas pseudobinárias em questão, calculamos o valor de k_f na aproximação de elétrons livres [Ki 76]

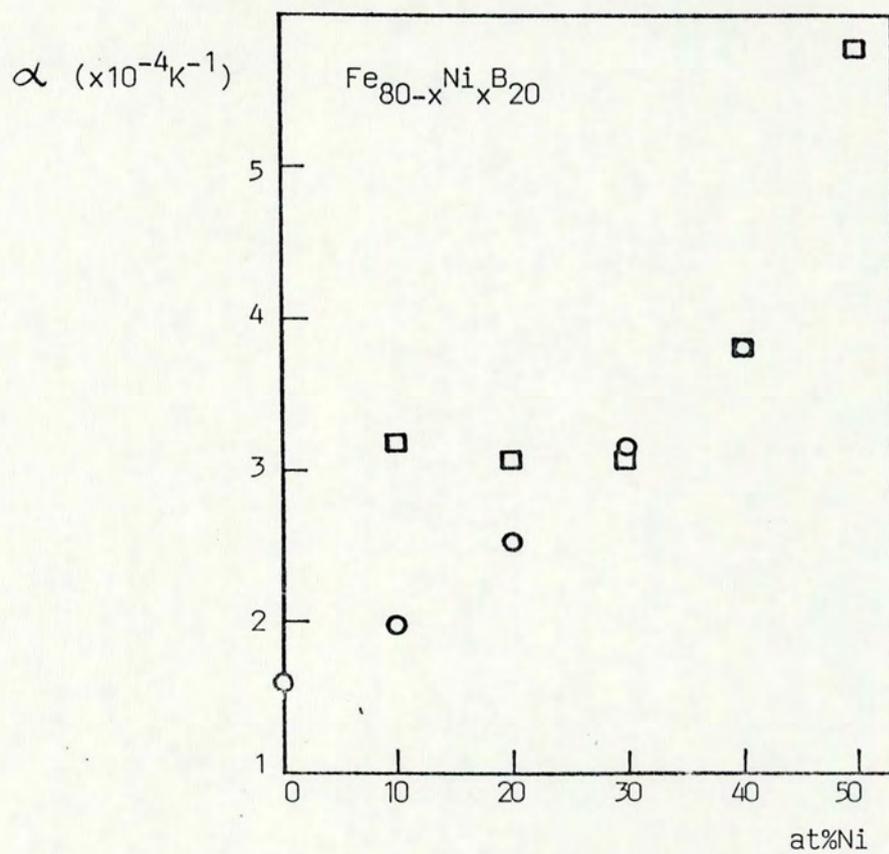


Figura V.34 - Coeficientes de temperatura em função da composição;

○ - este trabalho

□ - [MW 81]

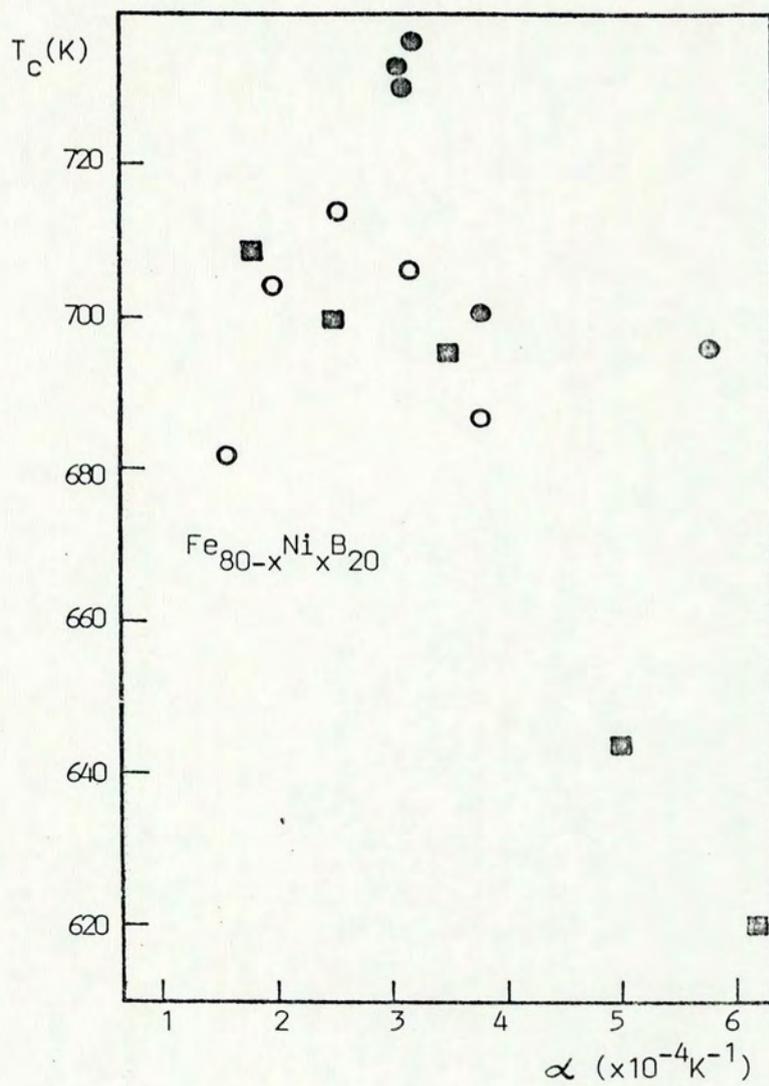


Figura V.35 - Temperatura de cristalização em função do coeficiente de temperatura. (○ - este trabalho; ● [MW 81] e □ - [HH 78]).

$$k_F = (3\pi^2)^{1/3} \left(\frac{Z_{\text{liga}}}{\Omega_0} \right)^{1/3} \quad (\text{V.36})$$

onde Z_{liga} , a valência efetiva, é dada por

$$Z_{\text{liga}} = [(1-x)Z_{\text{Fe}} + xZ_{\text{Ni}}](0.8) + Z_{\text{B}}(0.2) \quad (\text{V.37})$$

e Ω_0 , o volume atômico, é escrito como

$$\Omega_0 = \frac{[(1-x)M_{\text{Fe}} + xM_{\text{Ni}}](0.8) + M_{\text{B}}(0.2)}{0.602d} \quad (\text{V.38})$$

sendo M_y a massa e x a concentração do elemento y , respectivamente e d é a densidade da liga. Considerando a valência do elemento B com valor +3 e os metais de transição como monovalentes, verifica-se que Z_{liga} permanece constante com valor 1.4 para todas as composições. Com este valor de Z_{liga} e inserindo a equação (V.38) na equação (V.36), obtemos os valores de $2k_f$. Estes valores são apresentados na tabela V.12, juntamente com valores de K_p encontrados na literatura.

TABELA V.12

AMOSTRA	$2k_f$	K_p
Fe ₈₀ B ₂₀	3.183	3.08 [FMF + 78]
Fe ₇₀ Ni ₁₀ B ₂₀	3.187	
Fe ₆₀ Ni ₂₀ B ₂₀	3.191	
Fe ₅₀ Ni ₃₀ B ₂₀	3.187	
Fe ₄₀ Ni ₄₀ B ₂₀	3.193	3.15 [Fi 82]

Verificamos, a partir de dados apresentados na tabela V.12, que embora os valores de $2k_f$ sejam levemente maiores que K_p , ainda se encontram na região de validade da condição de Nagel e Tauc. Nesta região deveríamos esperar maior estabilidade térmica das ligas amorfas e, em vista dos resultados apresentados na tabela V.12, a estabilidade das ligas estudadas deveria ser equivalente. Entretanto, observando o comportamento composicional das diferentes amostras utilizadas neste trabalho com relação a temperatura de cristalização (Figura V.25), energia de ativação (Figura V.28) ou mesmo do tempo necessário para atingir a metade da fração transformada nas medidas isotérmicas (Figura V.12), podemos concluir que estas ligas possuem estabilidades térmicas diferentes. Deveríamos esperar, também, de acordo com o modelo de Ziman, coeficientes de temperatura negativos quando a condição de Nagel e Tauc é satisfeita. Não possuímos no momento uma resposta categórica a esta inconsistência entre os resultados experimentais e os modelos apresentados, embora algumas possibilidades possam ser discutidas. A primeira possibilidade refere-se ao fato de calcular o valor de K_f na aproximação de elétrons livres, uma vez que os modelos considerados baseiam-se em uma aproximação de elétrons quase livres. A segunda possibilidade seria questionar a validade de se considerar os metais de transição como monovalentes. Outra possibilidade leva em conta o fato de que o modelo de Nagel e Tauc considera apenas o fator de estrutura total da liga amorfa. A utilização de fatores de estrutura parciais poderia exibir as particularidades da ordem de curto alcance refletida no valor do vetor de onda relativo ao pico principal do fator de estrutura. Embora outras possibilidades pos-

sam ser sugeridas para explicar a inconsistência mencionada, inclusive questionando a validade dos modelos propostos, somente após um número maior de medidas utilizando outras técnicas além da usada neste trabalho, se poderá estabelecer um entendimento mais completo da contribuição eletrônica na formação e estabilidade das ligas amorfas.

Vários autores têm sugerido [Bu 83, BVD 81, Co 76] que a cristalização em metais amorfos é controlada por difusão, e ocorre para uma temperatura T_c quando a viscosidade (η) alcança um valor crítico ($\sim 10^{13}$ P) [Ch 78]. A viscosidade pode ser escrita como

$$\eta = \eta_0 e^{\Delta E / ST} \quad (V.38)$$

onde a entropia da configuração (S) é suposta independente da temperatura [BVD 81]. Isto porque a temperatura de cristalização é menor que a temperatura de fusão da liga. De acordo com esta equação, deveríamos esperar um comportamento linear da energia de ativação com a temperatura de cristalização. Nossos resultados são apresentados na figura V.36. Estes resultados demonstram que a energia de ativação não segue o mesmo comportamento da temperatura de cristalização em função da composição química. Em vista da equação (V.38), podemos concluir que a entropia não pode ser considerada independente da temperatura. Coleman [Co 76], por outro lado, estudando a cristalização de vidros metálicos baseados em Fe, Ni e Co, verificou que a dependência composicional da energia de ativação era muito similar a dependência composicional da temperatura de cristalização. Sugeri, então, que os vidros mais estáveis devem possuir mais altos valores de e-

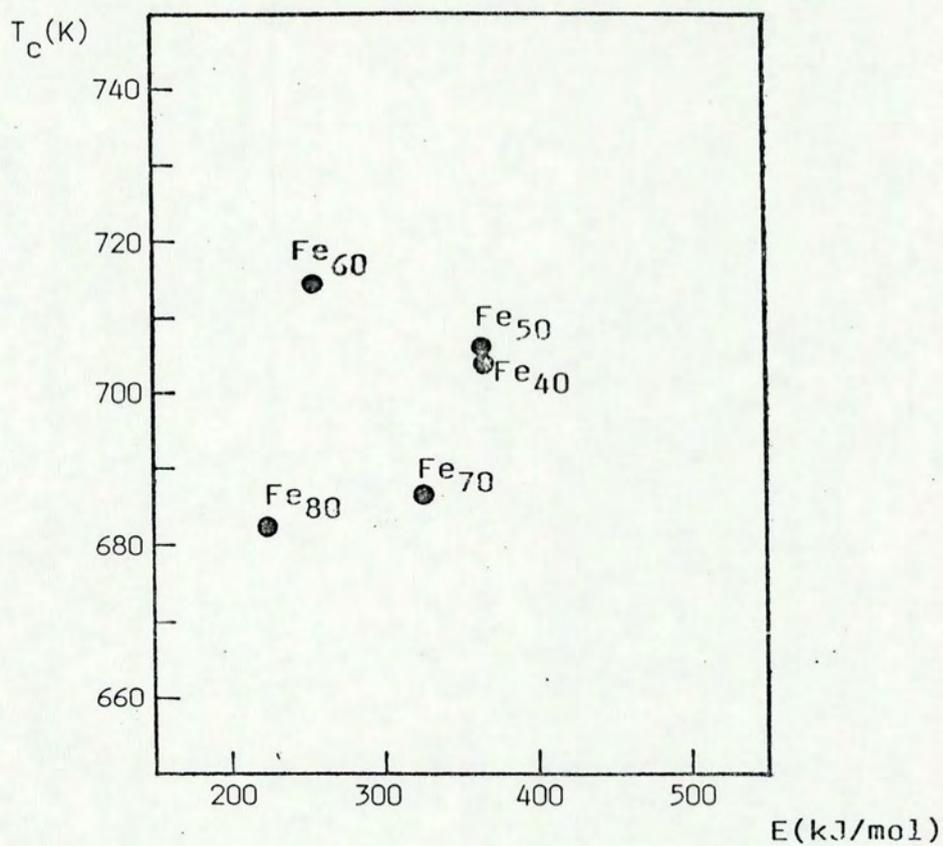


Figura V.36 - Comportamento da temperatura de cristalização em função da energia de ativação para as ligas em estudo.

nergia de ativação. Para explicar esta correlação entre ΔE e T_c , valeu-se de um modelo de relaxação estrutural proposto por Chen [Co 76], que demonstrou através de argumentos teóricos que os valores de E tomam a forma de uma energia de ativação aparente que pode ser aumentada por um fator $\left[1 + \frac{d \ln S}{d \ln T}\right]$ quando a entropia apresenta dependência da temperatura. A figura V.37 mostra a dependência composicional da temperatura de cristalização (parte superior da figura). e da energia de ativação (parte inferior da figura). Nossos resultados não parecem apresentar nenhuma correlação entre a dependência composicional de ΔE e T_c . Assim, embora tanto a energia de ativação quanto a temperatura de cristalização devam refletir a estabilidade térmica das ligas amorfas, a ocorrência de alguma ordem composicional de curto alcance deve fazer com que ocorram variações na entropia com a temperatura, levando a valores aparentes de energia de ativação [Bu 85].

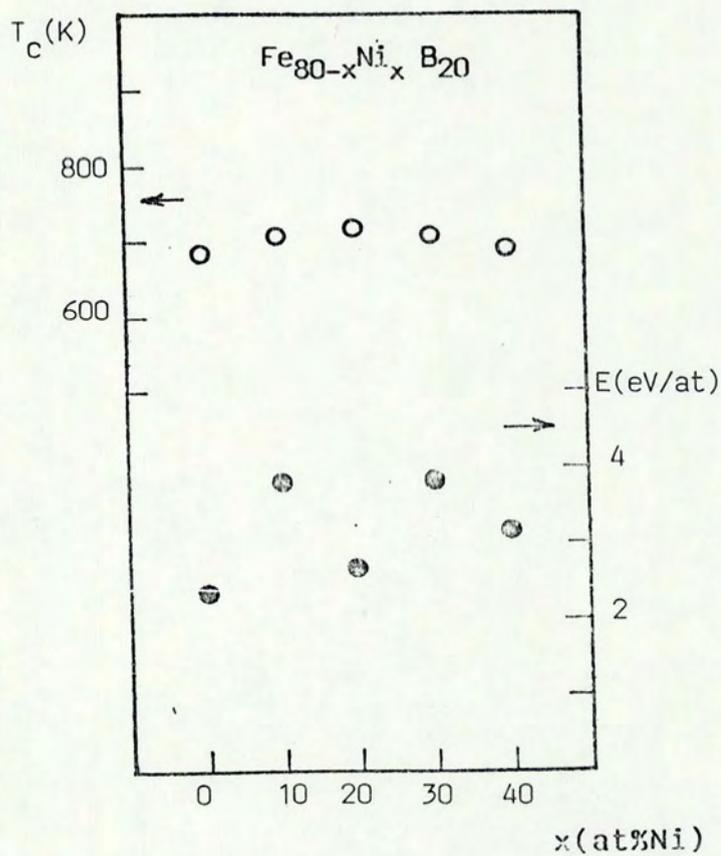


Figura V.37 - Temperatura de cristalização - parte superior da figura - e energia de ativação - parte inferior da figura - em função da composição.

CONCLUSÕES

A pesquisa no campo de ligas metálicas amorfas no IF UFRGS começou no início desta década com a construção de um dispositivo de resfriamento rápido de ligas por ejeção de um material fundido sobre um cilindro em alta rotação, e com a posterior caracterização das ligas obtidas por difração de raios-X.

Dando prosseguimento a este trabalho, decidiu-se estudar a estabilidade térmica destas ligas. Para isto, foi construído um aparelho que permite medir a resistência elétrica em função da temperatura e tempo, respectivamente, e assim, estudar a cristalização nestes materiais. Utilizou-se o método de quatro pontas em corrente contínua, sendo que nas medidas em função da temperatura o sistema foi automatizado.

Foi medida a resistência elétrica das ligas amorfas pseudobinárias do tipo $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{80}\text{B}_{20}$ durante a cristalização isotérmica. Os dados experimentais, supondo uma relação linear entre a resistência elétrica e a fração volumétrica de material transformado, se ajustam a equação de Johnson-Mehl-Avrami, com expoente n variando de 2,5, na região correspondente ao tempo para atingir a metade da fração transformada, até valores entre 1 e 2 em tempos posteriores. No primeiro caso o crescimento das regiões cristalizadas é bidimensional com razão de nucleação decrescendo, enquanto no último este crescimento é unidimensional. Os valores encontrados para o expoente n , comparados com aqueles encontrados sob várias condições experimentais apresentados na seção V.1, permitem classificar o crescimento da

fase cristalina como controlado por um mecanismo de difusão. Entretanto, se nos restringirmos à classificação apresentada na seção II.3, então o crescimento é controlado pela interface, isto é, pelos processos atômicos na vizinhança da interface (difusão de curto alcance).

A cristalização ocorre por um processo de nucleação e crescimento. Isto permite supor que o mecanismo de cristalização é muito semelhante ao de uma reação química, ou seja, um mecanismo do tipo Arrhenius. Assim, obtivemos valores de energia de ativação para o processo de transformação da fase amorfa para a cristalina.

Verificamos também a existência de um tempo de incubação, embora sem a resolução desejada, que permite a obtenção de energias de ativação muito semelhantes àsquelas relativas ao processo de crescimento, sugerindo, desta forma, que o mecanismo responsável pela nucleação é o mesmo que para o crescimento.

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, utilizando taxas de aquecimento constantes, permitiram determinar os valores de temperatura de cristalização, cujo comportamento em função da composição é similar àqueles encontrados em outros trabalhos. A partir destes resultados, foi possível determinar os parâmetros cinéticos associados ao processo de cristalização (energia de ativação e fator de frequência). Os resultados obtidos para a energia de ativação através dos métodos isocrônicos estão em boa concordância com os valores extraídos da análise isotérmica. Contudo, os fatores de frequência resultantes da análise não isotérmica diferem daqueles obtidos nas medidas isotérmicas. Considerando a validade do princípio de

transferibilidade dos parâmetros cinéticos, podemos concluir que a forma da razão de reação proposta por Henderson [He 79] se mostra a mais adequada à descrição das transformações de fase não isotérmicas, bem como para a obtenção dos parâmetros cinéticos associados a esta transformação.

O estudo da resistividade elétrica em função da temperatura permitiu constatar que a teoria extendida de Ziman para ligas metálicas líquidas baseadas em metais de transição se aplica nas amostras amorfas do tipo $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{80}\text{B}_{20}$, ao menos para a região de alta temperatura. Esta constatação aliada à suposição de que a facilidade de formação das ligas amorfas está associada à estabilidade contra a cristalização, permite verificar a existência de uma contribuição eletrônica para a estabilidade térmica. Entretanto, a condição $K_p \sim 2k_f$ (modelo de Nagel e Tauc), que reflete a "facilidade" de formação de uma liga na fase amorfa, parece ser cumprida quando comparamos valores experimentais de K_p e os valores de k_f calculados com base no modelo de elétrons livres, resultando disto uma inconsistência entre a Teoria Extendida de Ziman (que para explicar os coeficientes de temperatura positivos, verificados nas presentes medidas, exige que $K_p > 2k_f$) e o modelo de Nagel e Tauc.

Tem sido sugerido que a cristalização deve ocorrer para uma temperatura T_c quando a viscosidade alcança um valor crítico (10^{13} P). A viscosidade pode ser escrita como

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{\Delta E}{ST}}$$

onde a entropia S tem sido considerada independente da temperatura. Assim, deveríamos esperar uma dependência linear entre e e T_c .

O comportamento composicional da energia de ativação e da temperatura de cristalização, observados em outros trabalhos, considerando a entropia constante, não é verificado no presente estudo, sugerindo, desta forma, que a entropia não pode ser considerada independente da temperatura.

Desta forma, embora tanto a temperatura de cristalização quanto a energia de ativação devam refletir a estabilidade térmica das ligas amorfas, a relação linear entre estes parâmetros pode não ocorrer, devido à dependência da temperatura apresentada pela entropia.

Considerando a temperatura de cristalização (T_c) como um parâmetro adequado para determinar a estabilidade térmica das ligas estudadas, verificamos que a amostra $Fe_{60}N_{20}B_{20}$ apresenta maior T_c para todas as taxas de aquecimento utilizadas, sugerindo que esta composição é a mais estável contra a cristalização. A partir dos resultados obtidos nas medidas isotérmicas a estimativa de tempo para que esta amostra, mantida em uma temperatura de $200^\circ C$, atinja uma situação em que a metade da fração volumétrica se encontre em uma fase cristalina e outra metade em uma fase amorfa é de 4×10^5 anos. O estudo destes materiais, utilizando outras técnicas de medida deverá permitir uma maior compreensão de sua estabilidade contra a cristalização e sua consequente aplicação tecnológica.

Apêndice A - Resistência elétrica de misturas binárias metálicas

Neste apêndice apresentamos o modelo proposto por Landauer [La 54] para calcular a resistência elétrica de mistura binárias metálicas.

Consideremos a seguinte situação: pequenas regiões de uma fase homogênea, denotada por 1, são misturadas com regiões similares de uma segunda fase, denotada por 2 (figura A.1). Supomos que as duas fases preenchem completamente o espaço e existe bom contato entre as fases de forma que a queda de potencial através da interface pode ser desprezada. Consideramos também, que as fases são suficientemente grandes para garantir a aplicabilidade da teoria macroscópica da condutividade.

O modelo proposto procura, basicamente, determinar as resistividades nos extremos de fração volumétrica ocupada e então estabelecer uma razoável interpolação entre estes extremos.

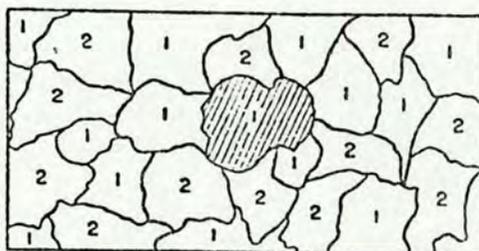


Figura A.1 - A região hachurada (1) é rodeada de cristais dos dois tipos, os quais são considerados equivalentes a um único meio com condutividade uniforme.

Objetivando estabelecer uma expressão para a condutividade da mistura σ_m , supomos que podemos tratar a vizinhança da região hachurada (região 1) como um meio uniforme com condutividade σ_m . Consideramos a região hachurada como uma inclusão de

uma região de condutividade σ_1 . Supomos ainda, que esta região é esférica com raio a . De acordo com a teoria da eletrostática, haverá uma carga na superfície desta esfera, cujo momento dipolo é

$$\vec{P} = \vec{E} a^3 \frac{(\sigma_1 - \sigma_m)}{(\sigma_1 + 2\sigma_m)} \quad (\text{A.1})$$

O problema consiste de uma esfera com condutividade elétrica σ , imersa em um campo elétrico constante. Este problema é semelhante ao de uma esfera com constante dielétrica ϵ , sob a ação de um campo elétrico constante. Em ambos os casos, há um potencial que deve ser contínuo através da interface. A outra condição de contorno exigida para a resolução da equação de Laplace é a continuidade do fluxo através da interface. Este fluxo é a corrente elétrica no caso condutivo e o componente normal no vetor deslocamento no caso dielétrico. Desde que \vec{E} faz o mesmo papel em ambos os problemas (\vec{D} e \vec{J} têm regras equivalentes), as equações para ϵ e σ tornam-se idênticas.

Como existem N regiões por unidade de volume, semelhantes a região hachurada (figura A.1), temos

$$\vec{P}_1 = N_1 a^3 \frac{(\sigma_1 - \sigma_m)}{(\sigma_1 + 2\sigma_m)} = x_1 \vec{E} \frac{(\sigma_1 - \sigma_m)}{(\sigma_1 + 2\sigma_m)} \quad (\text{A.2})$$

onde, nesta expressão, x_1 é a fração do volume total ocupado pela região 1. As regiões caracterizadas por uma condutividade σ_2 , igualmente possuirão um momento de dipolo dado por

$$P_2 = x_2 \vec{E} \frac{(\sigma_2 - \sigma_m)}{(\sigma_2 + 2\sigma_m)} \quad (\text{A.3})$$

Considerando a figura A.2, verificamos que a região II caracteriza a mistura com a condutividade σ_m . Supomos a região I, completamente homogênea com condutividade σ_m . Desde que, as regiões carregam a mesma corrente e têm a mesma condutividade, então

$$\vec{E}_I = \vec{E}_{II} \quad (A.4)$$



Figura A.2 - A região II é a mistura considerada. A região I é um meio homogêneo com a mesma condutividade da mistura.

O campo elétrico pode ser escrito como

$$\nabla \vec{E} = -4\pi \nabla \vec{P} \quad (A.5)$$

resultando que

$$\vec{E}_{II} - \vec{E}_I = -4\pi (\vec{P}_1 + \vec{P}_2) \quad (A.6)$$

De (A.6) e (A.4), obtemos

$$\vec{P}_1 + \vec{P}_2 = 0 \quad (A.7)$$

Inserindo (A.2) e (A.3) em (A.7), obtemos uma expressão para σ_m , dada por

$$x_1 \frac{(\sigma_1 - \sigma_m)}{(\sigma_1 + 2\sigma_m)} + x_2 \frac{(\sigma_2 - \sigma_m)}{(\sigma_2 + 2\sigma_m)} \quad (A.8)$$

ou ainda

$$\sigma_m = \frac{1}{4} \left\{ (3x_2 - 1)\sigma_2 + (3x_1 - 1)\sigma_1 + \left[((3x_2 - 1)\sigma_2 + (3x_1 - 1)\sigma_1)^2 + 8\sigma_1\sigma_2 \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{A.9})$$

Utilizando a condição $x_1 + x_2 = 1$ em (A.8), resulta

$$(1 - x_2) \frac{(\sigma_1 - \sigma_m)}{(\sigma_1 + 2\sigma_m)} + x_2 \frac{(\sigma_2 - \sigma_m)}{(\sigma_2 + 2\sigma_m)} = 0$$

Rearranjando os termos para isolar x_2 , teremos

$$x_2 = \frac{1}{\left\{ 1 - \frac{(\sigma_2 - \sigma_m)(\sigma_1 + 2\sigma_m)}{(\sigma_2 + 2\sigma_m)(\sigma_1 - \sigma_m)} \right\}} \quad (\text{A.10})$$

Sabendo que a condutividade é o inverso da resistividade e que a resistividade é escrita como $\rho = RA/\ell$, a equação (A.10) pode ser escrita em função da resistência elétrica como

$$x_2 = \frac{1}{\left\{ 1 - \frac{(1/R_2 - 1/R_m)(1/R_1 + 2/R_m)}{(1/R_2 + 2/R_m)(1/R_1 - 1/R_m)} \right\}}$$

Esta equação, após algumas simplificações, permite escrever x_2 como

$$x_2 = \frac{(R_m + 2R_2)(R_m - R_1)}{3R_m(R_2 - R_1)}$$

Para o caso em que $R_m \sim R_2$

$$x_2 = \frac{R_m - R_1}{R_2 - R_1}$$

ou, considerando a condição $x_2 + x_1 = 1$,

$$x_1 = \frac{R_2 - R_m}{R_2 - R_1}$$

Em nosso caso, estamos considerando R_m , R_1 e R_2 , como as resistências elétricas da mistura (amorfo + cristal), da fase cristalina e da fase amorfa, respectivamente.

Apêndice B - Listagem de programas

```

5400 LET VER=YMIN-1
5405 LET X=Z
5410 LET Y=VER
5415 GOSUB 3390
5420 LET A=3
5425 GOSUB 5700
5430 GOSUB 7055
5435 NEXT Z
5440 LET X=XMIN
5445 LET Y=YMIN
5450 GOSUB 3390
5455 FOR Z=YMIN+K TO 900 STEP 20
0
5460 IF OP=1 OR OP=2 THEN LET CH
H9=200
5465 IF OP=3 OR OP=4 THEN LET CH
H9=0
5470 LET VER=Z
5475 LET TABI=CHIS
5480 LET X=CHIS
5485 LET Y=Z
5490 GOSUB 3390
5495 LET A=2
5500 GOSUB 5800
5505 GOSUB 7055
5510 NEXT Z
5515 SCROLL
5520 PRINT "SUPER STOREVER SOHENT"
5525
5530 INPUT C$
5535 IF C$="N" THEN GOTO 5570
5540 LET X=XMIN
5545 LET Y=1020
5550 GOSUB 3390
5555 LET TABI=XMIN
5560 LET VER=1020
5565 LET A=2
5570 SCROLL
5575 PRINT "SUPER STOREVER SOHENT"
5580
5585 INPUT Q$
5590 IF Q$="N" THEN GOTO 5569
5595 SCROLL
5600 PRINT "SUPER STOREVER SOHENT"
5605
5610 INPUT U$
5615 FOR L=0 TO 7
5620 INPUT NN
5625 POKE (10240+8*CODE U$+L),NN
5630 NEXT L
5635 GOSUB 7040
5640 SCROLL
5645 PRINT "SUPER STOREVER SOHENT"
5650
5655 INPUT O$
5660 IF O$="S" THEN GOTO 5600
5665 SCROLL
5670 PRINT "SUPER STOREVER SOHENT"
5675
5680 REM NEW
5685 STOP
5690 IF OP=1 OR OP=2 THEN LET A$
=STR$ (Z+40)
5700 IF OP=3 THEN LET A$=" "+STR
$(Z+17)/(10*FE8)
5710 IF OP=4 THEN LET A$=STR$ ((
Z-108)/125-3+50M)
5715 IF OP=4 AND CODE A$(>22) THE
N LET A$=" "+A$
5720 RETURN
5730 REM NEW
5735
5805 IF OP=2 THEN GOSUB 5820
5810 IF OP=1 THEN GOSUB 5840
5815 IF OP=3 THEN LET A$=STR$ (Z
/100)
5817 IF OP=4 THEN GOSUB 5860
5820 RETURN
5825 IF Z=100 THEN LET A$=STR$ -
0,16

```

```

5321 IF Z=300 THEN LET A$="-0"+B
TAB# 0.08
5322 IF Z=500 THEN LET A$=" "
+BT# 0.00
5323 IF Z=700 THEN LET A$="+0"+B
TAB# 0.08
5324 IF Z=900 THEN LET A$="+"+BT
A# 0.16
5325 RETURN
5340 LET A$=" "+STR$ (Z*15/100)
5341 IF LEN A$<5 THEN LET A$=" "
+A#
5342 RETURN
5300 IF Z=300 THEN LET A$="- 5"
5301 IF Z=500 THEN LET A$="- 0"
5302 IF Z=700 THEN LET A$="- 1"
5303 IF Z=900 THEN LET A$="+ 1"
5304 RETURN
6000 REM CONVERSOR DE ESCREVA
7000 PRINT AT 21,0;"HORIZONTAL ?"
"
7002 INPUT TABI
7005 PRINT AT 21,0;"VERTICAL ?"
7007 INPUT VER
7010 PRINT AT 21,0;"AMPL.?"
7012 LET X=TABI
7014 LET Y=VER
7015 INPUT A
7016 GOSUB 7390
7040 PRINT AT 21,0;"ESCREVA"
"
7050 INPUT A$
7055 LET TAB=0
7060 FOR I=1 TO 8
7070 LET V=PEEK (10240+8*CODE A$
+I-1)
7080 FOR J=8 TO 1 STEP -1
7090 LET UT=INT (V/2)
7100 IF 2*UT=V THEN GOSUB 7200
7110 LET V=UT
7120 NEXT J
7130 NEXT I
7140 LET A$=A$(2 TO )
7150 LET TAB=TAB+8
7152 LET X=TABI+A*TAB
7154 GOSUB 7390
7160 IF LEN A$<>0 THEN GOTO 7060
7181 GOTO 8390
7200 LET X=A*J+A*TAB+TABI
7210 LET Y=VER-A*I
7230 GOSUB 4000
7240 RETURN
7390 REM CONVERSOR DE ESCREVA
END
7395 POKE 16507,0
7900 RAND USR 11044
7905 POKE 11202,INT (X/256)
7910 POKE 11201,X-256*INT (X/256)
)
7915 POKE 11204,INT (Y/256)
7920 POKE 11203,Y-256*INT (Y/256)
)
7925 RAND USR 10967
7930 PAUSE A#2
7935 POKE 16507,0
7940 RAND USR 11044
7945 RETURN
8500 REM CONVERSOR DE CHAVES II
END
8510 POKE 16507,CH
8520 RAND USR 10761
8530 PAUSE DEL
8550 RETURN
8800 REM CONVERSOR DE ESCREVA
8800 POKE 16507,0
8805 RAND USR 11044
8810 POKE 11202,INT (X/256)
8815 POKE 11201,X-256*INT (X/256)
)
8820 POKE 11204,INT (Y/256)

```

```

8925 POKE 11203,Y-256*INT (Y/256
)
8930 RAND USA 10967
8935 PAUSE 200
8940 POKE 16507,0
8945 RAND USA 11044
8950 RETURN
8955 STOP
8970 RAND USA 8405
8980 GOTO 20

```

```

*****
* PROG. P/GRAVACAO DADOS ISOT. *
*****

```

```

20 FOR L=0 TO 305
30 POKE 10752+L,PEEK (16514+L)
40 NEXT L
100 GOTO 5000
5005 REM CONTINUAÇÃO DE TRABALHO
5006 RAND USA 9502
5007 RAND USA 10752
5010 SCROLL
5015 PRINT "GERADA DE DADOS DAS"
CONTINUAÇÃO
7000 REM ARRUMAMENTO DE DADOS
7001 REM CONTINUAÇÃO
7004 SCROLL
7005 PRINT "QUAL O NUMERO DE PON"
TOS ?"
7010 INPUT NPTS
7011 DIM A(6,NPTS)
7012 SCROLL
7015 PRINT "ENTRE O/RA - RC - RD"
"
7016 INPUT RA
7017 INPUT RC
7018 INPUT RD
7025 FOR I=1 TO NPTS
7029 SCROLL
7030 PRINT "ENTRE O/OS VAL DE T"
CONTINUAÇÃO
7035 INPUT T
7040 INPUT Y
7041 SCROLL
7042 PRINT T,Y
7045 LET A(1,I)=T
7050 LET A(2,I)=LN (T)
7055 LET A(3,I)=Y
7060 LET A(4,I)=(Y/20)+00
7065 LET A(5,I)=(A(4,I)-RC)/(RA-
RC)
7070 LET A(6,I)=LN (LN (1/A(5,I)
))
7075 NEXT I
7080 SCROLL
7085 PRINT "GERAÇÃO DE DADOS"
CONTINUAÇÃO
7090 INPUT A$

```



```

*****
* PROG. P/LEITURA DADOS IGOT.
*****

```

```

20 FOR L=0 TO 305
30 POKE 10752+L,PEEK (16514+L)
40 NEXT L
100 GOTO 5000
500 REM CONTEUDO DO ARQUIVO
505 LET XC=X
510 LET YC=Y
520 LET X=XC-.5*ESC
530 LET Y=YC-.5*ESC
540 GOSUB 4000
550 LET X=XC+.5*ESC
560 GOSUB 4000
570 LET Y=YC+.5*ESC
580 GOSUB 4000
590 LET X=XC-.5*ESC
595 GOSUB 4000
600 RETURN
4000 REM CONTEUDO DO ARQUIVO
4010 POKE 11202,INT (X/255)
4020 POKE 11201,INT (X-255*INT (
X/255))
4030 POKE 11204,INT (Y/255)
4040 POKE 11203,INT (Y-255*INT (
Y/255))
4050 RAND USA 10967
4060 PAUSE PAUSA
4070 POKE 16507,32
4080 RAND USA 11044
4090 PAUSE PAUSA
4100 POKE 16507,0
4110 RAND USA 11044
4120 RETURN
5005 REM CONTEUDO DE TRABALHO
5006 RAND USA 9502
5007 RAND USA 10752
5020 SCROLL
5025 PRINT "
5030 SCROLL
5035 PRINT "
5040 SCROLL
5045 PRINT "
5050 SCROLL
5055 PRINT "
5060 STOP
5000 REM FAZENDO AJUSTE
5005 REM
5010 SCROLL
5015 PRINT "PARA FAZER O AJUSTE L
INEAR, INPUT"
5020 SCROLL
5025 PRINT "VALOR MINIMO E VALOR
MAXIMO DO"
5030 SCROLL
5035 PRINT "INTERVALO ESCOLHIDO"
5040 INPUT UMIN
5045 INPUT UMAX
5050 LET SX=0
5055 LET SY=0
5060 LET SXY=0
5065 LET SXSX=0
5070 LET SYDY=0
5075 LET SXYDY=0
5080 LET SYDYDY=0
5085 FAST
5090 FOR L=UMIN TO UMAX
100 LET SX=SX+Y(L)
105 LET SY=SY+U(L)

```

```

6110) LET SX1=5XY+(Y(L)*U(L))
6115) LET SX2=5X2+(Y(L)*Y(L))
6120) LET SY2=5Y2+(U(L)*U(L))
6125) NEXT L
6128) SCROLL
6130) LET N=(UMAX-UMIN)+1
6135) LET YMED=5Y/N
6140) LET XMED=5X/N
6145) LET A=(5XY-(5X*5Y)/N)/(5X2-
(5X*5X)/N)
6150) LET B=YMED-A*XMED
6160) SCROLL
6165) PRINT "*****"
6170) SCROLL
6175) PRINT A,B
6180) PAUSE 200
6185) SCROLL
6188) PRINT "*****"
6187) SCROLL
6190) PRINT "DETERMINACAO DE UM I
NTERVALO DE"
6195) SCROLL
6200) PRINT "CONFIANCA PARA ""A""
"
6205) SCROLL
6208) PRINT "*****"
6207) SCROLL
6210) PRINT "1A ETAPA: ESCOLHA UM
NIVEL DE "
6215) SCROLL
6220) PRINT "CONFIANCA 0.95<=GA
MA<=0.99"
6225) INPUT GAMA
6230) SCROLL
6231) PRINT "*****"
6232) SCROLL
6235) PRINT "2A ETAPA: DET. DA SOL
UCAO "
6240) SCROLL
6245) PRINT "DA EQUACAO F(C)=(1+G
AMA)/C DA "
6250) SCROLL
6255) PRINT "TABELA ""T"" C/ N-2
DE "
6260) SCROLL
6265) PRINT "LIBERDADE
"
6270) PAUSE 100
6275) LET GL=N-2
6280) LET FC=(1+GAMA)/2
6285) SCROLL
6290) PRINT "*****"
6295) SCROLL
6300) PRINT TAB 0;GL;TAB 22;FC
6305) PAUSE 500
6310) SCROLL
6315) PRINT "ENTRE C/O VALOR DE "
C
6320) INPUT C
6325) SCROLL
6330) PRINT "*****"
6337) SCROLL
6340) PRINT "3A ETAPA: CALCULO DE
S12 E S0"
6345) LET S22=(5Y2-(5Y*5Y)/N)/(N-
1)
6340) LET S12=(5X2-(5X*5X)/N)/(N-
1)
6345) LET S0=(N-1)*((S22)-(A*A)*
(S12))
6370) PAUSE 50
6375) SCROLL
6376) PRINT "*****"

```

```

0377 SCROLL "4A ETAPA:CALCULO DO
0380 PRINT DE"
INTERVALO DE"
0385 SCROLL "CONFIANÇA P/""A""
0390 PRINT

0395 PAUSE 100
0400 LET L=(C*(100*(1/2)))/((S12
+*(1/2))*(N-1)*(N-2))*((1/2))
0401 SCROLL "L=";L
0402 PRINT
0405 LET IME=R-L
0410 SCROLL "INTERVALO DE CONFI
0412 PRINT "O
0415 SCROLL
0420 PRINT IME;"<=";R;"<=";IME
0425 PAUSE 500
0430 SCROLL
0431 PRINT

0475 LET EP=((SY2-B*SY-R*SYX)/N)
+((1/2)
0480 LET EPC=SOR (N/(N-2))*EP
0485 SCROLL "ERRO PADRAO DA ESTIM
0490 PRINT "ERRO PADRAO DA ESTIM
RTIOR =
0491 SCROLL
0492 PRINT EP
0495 PAUSE 300
0495 SCROLL
0495 SCROLL "*****
0497 SCROLL
0500 PRINT "ERRO PADRAO CORRIGID
O
0501 SCROLL
0505 PRINT EPC
0505 PAUSE 500
0510 SCROLL
0511 PRINT

0555 LET R1=(N*SYX-(SX)*SY)
0560 LET R2=(N*SX2-SX*SX)*(N*SY2
-SY*SY)
0565 LET R=R1/(R2**(.5))
0570 SCROLL "COEF. DE CORRELAÇÃO
0575 PRINT

0575 SCROLL
0577 PRINT R
0578 PAUSE 500
0579 PRINT
0580 SCROLL "OVER PLOTAR A RETA
0585 PRINT "
0595 LET PAUSA=S
0600 INPUT M#
0605 IF M#="N" THEN GOTO 7974
0610 SCROLL
0611 PRINT "*****
0615 INPUT R#
0620 IF R#="S" THEN LET THIN=4
0625 IF R#<>"S" THEN LET THIN=3
0630 LET X=23+(Y(UMIN)+THIN)*10
0640 LET Y=((R#Y(UMIN)+B)+8)*100/8)
0645 FOR I=Y(UMIN) TO Y(UMAX) ST
OP
0650 LET X=23+(I+THIN)*1000/8)
0655 LET Y=((R#I+B)+8)*100
0660 GOSUB 4000
0665 NEXT I
0670 GOTO 7974
0675 PRINT
0680 REM
0685 PRINT
07010

```

```

7615 INPUT NPTS
7620 DIM R$(2000)
7625 LET Z=0
7630 LET Z$="A"
7631 LET DEL=100
7635 LET CH=64
7640 GOSUB 8500
7645 RAND USA 8305
7650 LET CH=0
7655 GOSUB 8500
7660 DIM X(NPTS)
7665 DIM Y(NPTS)
7670 DIM K(NPTS)
7675 DIM M(NPTS)
7680 DIM S(NPTS)
7685 DIM U(NPTS)
7690 FOR L=1 TO NPTS
7695 LET X(L)=VAL R$( TO 4)
7700 LET R$=R$(5 TO )
7705 LET Y(L)=VAL R$( TO 4)
7710 LET R$=R$(5 TO )
7715 LET K(L)=VAL R$( TO 4)
7720 LET R$=R$(5 TO )
7725 LET M(L)=VAL R$( TO 5)
7730 LET R$=R$(6 TO )
7735 LET S(L)=VAL R$( TO 5)
7740 LET R$=R$(6 TO )
7745 LET U(L)=VAL R$( TO 5)
7750 LET R$=R$(6 TO )
7755 NEXT L
7759 SCROLL
7760 PRINT "8500 7770 PRINT"
"
7764 SCROLL
7765 PRINT "8500 7790 PRINT"
"8500 7790 PRINT"
7765 STOP
7770 FOR L=1 TO NPTS
7771 SLOW
7775 SCROLL
7780 PRINT X(L),S(L)
7781 FAST
7785 NEXT L
7786 GOTO 7810
7790 FOR L=1 TO NPTS
7791 SLOW
7795 SCROLL
7800 PRINT Y(L),U(L)
7801 FAST
7805 NEXT L
7814 SCROLL
7815 PRINT "8500 8200 PRINT"
"8500 8200 PRINT"
7820 INPUT D$
7821 LET PAUSA=50
7825 IF D$="N" THEN GOTO 7975
7830 SCROLL
7835 PRINT "8500 8300 PRINT"
7840 SCROLL
7845 PRINT "8500 8300 PRINT"
"8500 8300 PRINT"
7850 INPUT OP
7855 LET THAX=100
7860 LET THIN=3
7865 SCROLL
7870 PRINT "8500 8400 PRINT AMOSTRA E FE(80)E(
20) ? (S/N)
7875 INPUT A$
7877 IF A$="S" THEN LET THAX=20
7880 IF A$="6" THEN LET THIN=4
7881 SCROLL
7882 PRINT "8500 8400 PRINT"
"8500 8400 PRINT"
7883 INPUT ESC
7885 IF OP=2 THEN GOTO 7950
7886 LET X=23+X(1)*(1000/THAX)
7887 LET Y=S(1)*1000
7888 GOSUB 8890
7889 FOR L=1 TO NPTS
7895 LET X=23+X(L)*(1000/THAX)

```

```

7900 LET Y=5(L)+1000
7902 IF Y<30 THEN GOTO 7910
7905 GOSUB 500
7910 NEXT L
7915 GOTO 7975
7950 LET X=23+((Y(1)+TMIN)*1000/
8)
7951 LET Y=(U(1)+8)*100
7952 GOSUB 8890
7954 FOR L=1 TO NPTS
7955 LET X=23+((Y(L)+TMIN)*1000/
8)
7960 LET Y=(U(L)+8)*100
7961 IF Y<30 THEN GOTO 7970
7965 GOSUB 500
7970 NEXT L
7975 SCROLL
7980 PRINT "CURR PAZER RESGRESOR"
"5166"
7993 INPUT N$
7994 IF N$="5" THEN GOTO 6000
7995 GOTO 7600
7999 STOP
6500 REM "CAMBIO DE CHAVE H"
"5166"
6510 POKE 16507,CH
6520 RAND USR 10761
6530 PAUSE DEL
6550 RETURN
6600 REM "CAMBIO DE CHAVE A PEN"
"5166"
6600 POKE 16507,0
6605 RAND USR 11044
6610 POKE 11202,INT (X/256)
6615 POKE 11201,X-256*INT (X/256)
)
6620 POKE 11204,INT (Y/256)
6625 POKE 11203,Y-256*INT (Y/256)
)
6630 RAND USR 10967
6635 PAUSE 200
6640 POKE 16507,0
6645 RAND USR 11044
6650 RETURN
6699 STOP
6670 RAND USR 8405
6690 GOTO 20

```

```

*****
* PROGRAMA MONITOR DE MEDIDAS *
*****

```

```

20 FOR L=0 TO 305
30 POKE 10752+L,PEEK (16514+L)
40 NEXT L
100 GOTO 5000
6000 REM "CAMBIO DE CHAVE A PEN"
"5166"
6001 RAND USR 10752
6005 LET ECB=0
6006 FOR L=1 TO NECB
6010 LET ECB=USR 10758
6012 IF ECB>=20000 THEN GOTO 201
0
6015 LET ECB=ECB+100*PEEK 16506
6020 IF PEEK 16507=0 THEN LET EC
=-ECB
6030 LET ECB=ECB+ECB
6035 NEXT L
6040 LET ECB=ECB/NECB
6050 RETURN

```

```

3051 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
3000 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
4000 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
4010 POKE 11202,INT (X/256)
4020 POKE 11201,INT (X-256*INT (
Y/256))
4030 POKE 11204,INT (Y/256)
4040 POKE 11203,INT (Y-256*INT (
Y/256))
4050 RAND USR 10967
4060 PAUSE 5
4070 POKE 16507,32
4080 RAND USR 11044
4090 PAUSE 5
4100 POKE 16507,0
4110 RAND USR 11044
4120 RETURN
5000 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
5005 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES

```

```

5010 RAND USR 9602
5020 RAND USR 10752
5021 SCROLL
5110 PRINT "VAIS USAR O ECB ? (S
/N)"
5120 INPUT X$
5130 IF X$="N" THEN GOTO 7000
5140 SCROLL
5150 PRINT "ENTRE ENTRE O/NUMERO
DE LEITURAS"
5160 INPUT NECB
5250 SCROLL
5260 PRINT "ENTRE O/TEMPO P/ESTA
BILIZAR ECB"
5270 INPUT DEL
5280 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
5285 SCROLL
5290 PRINT "CONTROLE DE OPERAÇÕES"
5295 SCROLL
5300 PRINT "MASSA DENSIDADE CO
MPRIMENTO"
5305 INPUT MAS
5310 INPUT DENS
5315 INPUT COMP
5320 SCROLL
5325 PRINT "CONTROLE DE OPERAÇÕES"
5330 SCROLL
5335 PRINT "OP"
5340 INPUT OP
5345 IF OP=1 THEN GOTO 5340
5350 SCROLL
5355 PRINT "ENTRE O/ CONTROLE DE OPERAÇÕES"
5360 INPUT A3300
5365 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
5370 SCROLL
5375 PRINT "DESEJAS GRAVAR OS DA
DOS?"
5380 SCROLL
5385 PRINT "CONTROLE DE OPERAÇÕES"
5390 SCROLL
5395 INPUT VAL
5400 IF VAL=2 THEN GOTO 6000
5405 LET CH=0
5410 GOSUB 6500
5415 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
5420 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
5425 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
5430 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
5435 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
5440 FOR I=1 TO 20
5445 LET CH=120
5450 GOSUB 6500
5455 GOSUB 6500
5460 LET U1=ECB
5465 REM CONTROLE DE OPERAÇÕES
5470 LET CH=0
5475 GOSUB 6500
5480 GOSUB 6500
5485 LET U2=ECB
5490 LET NEO=U2

```

```

6130 SCROLL
6135 PRINT U1,U2
6140 REM ENTER DELTA R0
6145 LET CH=0+15
6150 GOSUB 8500
6155 GOSUB 2000
6160 LET U2=FCB
6165 LET POS=U2
6170 SCROLL
6175 PRINT U1,U2
6180 LET V1=V1+10
6185 IF V1>=21000 THEN GOTO 6220
6190 IF V1>=8000 THEN GOTO 6205
6195 LET A=15.6007072
6200 LET B=1.609441905
6205 GOTO 6230
6210 LET A=13.43475723
6215 LET B=13.92015433
6220 GOTO 6230
6225 LET A=12.44873404
6230 LET B=39.24128833
6235 LET X=(A*(U1/1000)+B)+273.1
6240
6245 IF OP=2 THEN GOTO 6275
6250 IF OP=1 THEN GOTO 6235
6255 LET R=((POS-NEG)/2)/1000
6260 LET R0=(R*MAS)/(DENS*COMP**
6265 )
6270 LET Y=R0+1000000
6275 LET A(I,1)=X
6280 LET A(I,2)=Y
6285 SCROLL
6290 PRINT
6295 SCROLL
6300 PRINT X,Y
6305 LET Y=Y*100
6310 LET Y=(1/15)*Y
6315 GOSUB 4000
6320 NEXT I
6325 IF VAL=2 THEN GOTO 6000
6330 IF VAL=1 THEN GOSUB 8400
6335 GOTO 6000
6340 REM ENTER DELTA R0
6345 LET R=((POS-NEG)/2)/1000
6350 LET R0=(R*MAS)/(DENS*COMP**
6355 )
6360 LET Y=R0+1000000
6365 LET A(I,1)=X
6370 LET A(I,2)=Y
6375 LET DELR0=(R0-R0300)/R0300
6380 LET Y=DELR0+1000
6385 SCROLL
6390 PRINT
6395 SCROLL
6400 PRINT X,Y
6405 LET Y=Y*10
6410 LET Y=(Y+2000)/4
6415 GOSUB 4000
6420 NEXT I
6425 IF VAL=1 THEN GOSUB 8400
6430 IF VAL=2 THEN GOTO 6000
6435 GOTO 6000
6440 REM ENTER DELTA R0
6445
6450 SCROLL
6455 PRINT "QUERES LEER LOS DATOS"
6460
6470 INPUT X$
6475 IF X$="N" THEN GOTO 7090
6480 SCROLL
6485 PRINT "OPERA EN LA FORMA"
6490
6495 INPUT OP
6500 IF OP<>1 AND OP<>2 THEN GOT
0 7010
6505 IF OP=1 THEN GOTO 7025
6510 SCROLL
6515 PRINT "ENTRE EL VALOR DE"
6520
6525 INPUT R0300

```



```

0466 LET A#=R$(7 TO )
0468 LET Y(L)=VAL A$( TO 6)
0470 LET A#=R$(7 TO )
0471 SCROLL
0472 PRINT X(L),Y(L)
0475 NEXT L
0478 RETURN
0480 FOR L=1 TO 20
0485 LET X=X(L)
0490 IF OP=2 THEN LET Y=(10000+(
Y(L)-R0300)/R0300+2000)/4
0492 IF OP=1 THEN LET Y=Y(L)*100
/10
0494 GOSUB 4000
0496 NEXT L
0498 RETURN
0500 REM CANTORRE DE GRAVES H
0510 POKE 16507,CH
0520 RAND USR 10761
0530 PAUSE DEL
0550 RETURN
0590 REM DESIGNA A PENA
0600 POKE 16507,0
0605 RAND USR 11044
0610 POKE 11202,INT (X/256)
0615 POKE 11201,X-256*INT (X/256)
)
0620 POKE 11204,INT (Y/256)
0625 POKE 11203,Y-256*INT (Y/256)
)
0630 RAND USR 10967
0635 PAUSE 200
0640 POKE 16507,0
0645 RAND USR 11044
0650 RETURN
0690 STOP
0670 RAND USR 8405
0690 GOTO 20

```

Apêndice C - Figuras adicionais

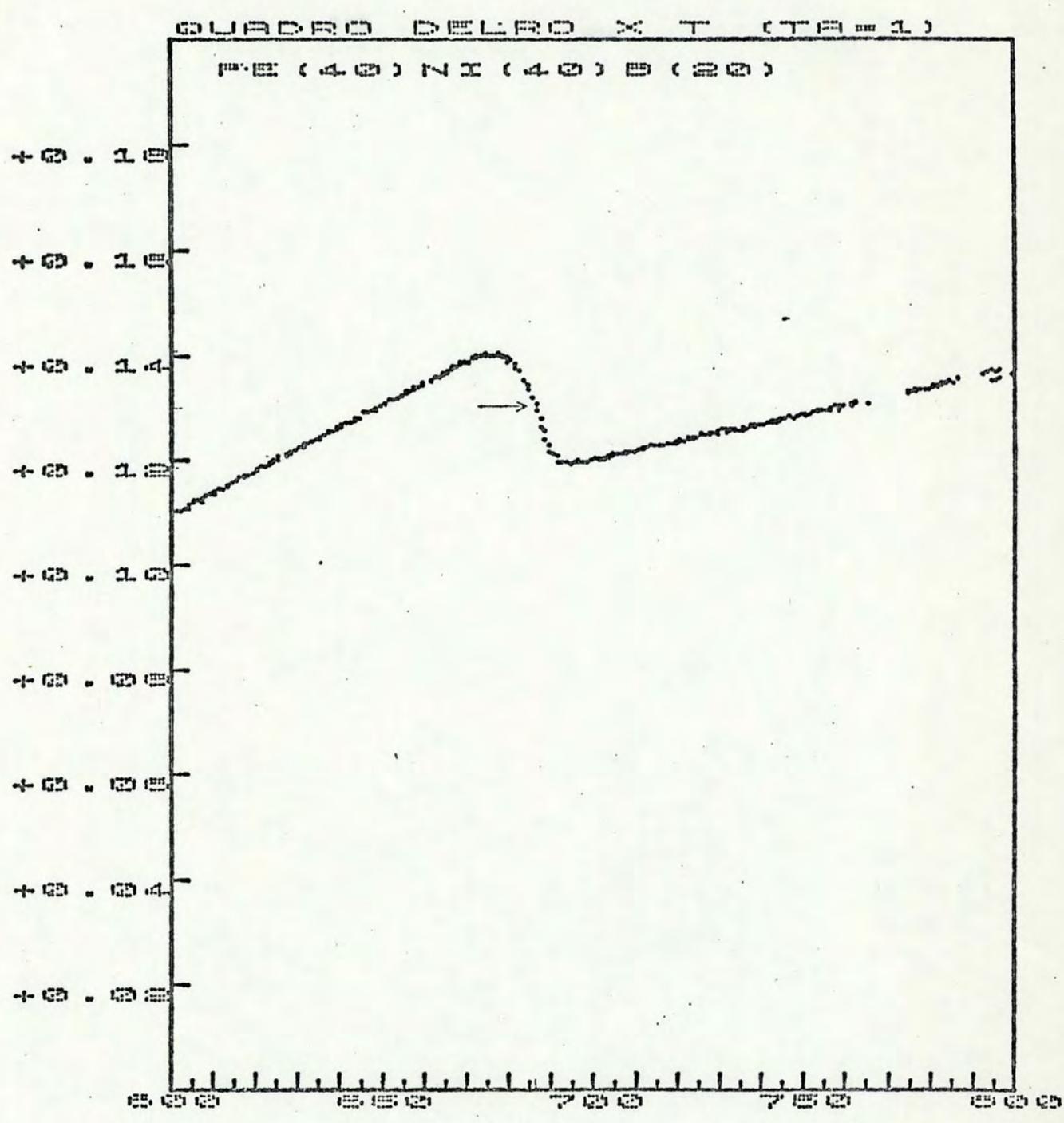


Figura C.1 - Ampliação do gráfico da variação percentual da resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, ilustrando a obtenção da temperatura de cristalização (T_c).

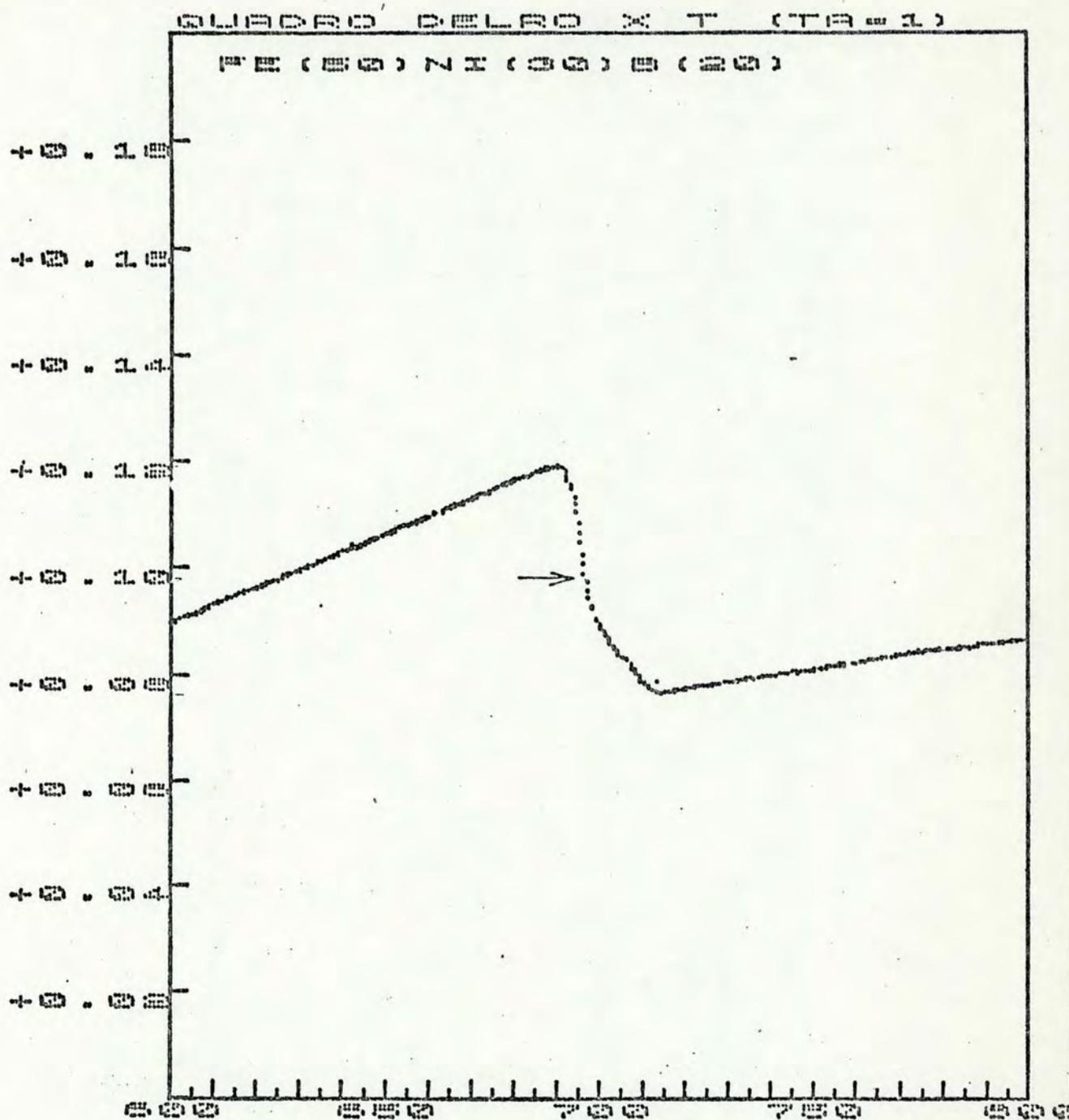


Figura C.2 - Ampliação do gráfico da variação percentual da resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{30}\text{B}_{20}$, ilustrando a obtenção da temperatura de cristalização (T_c).

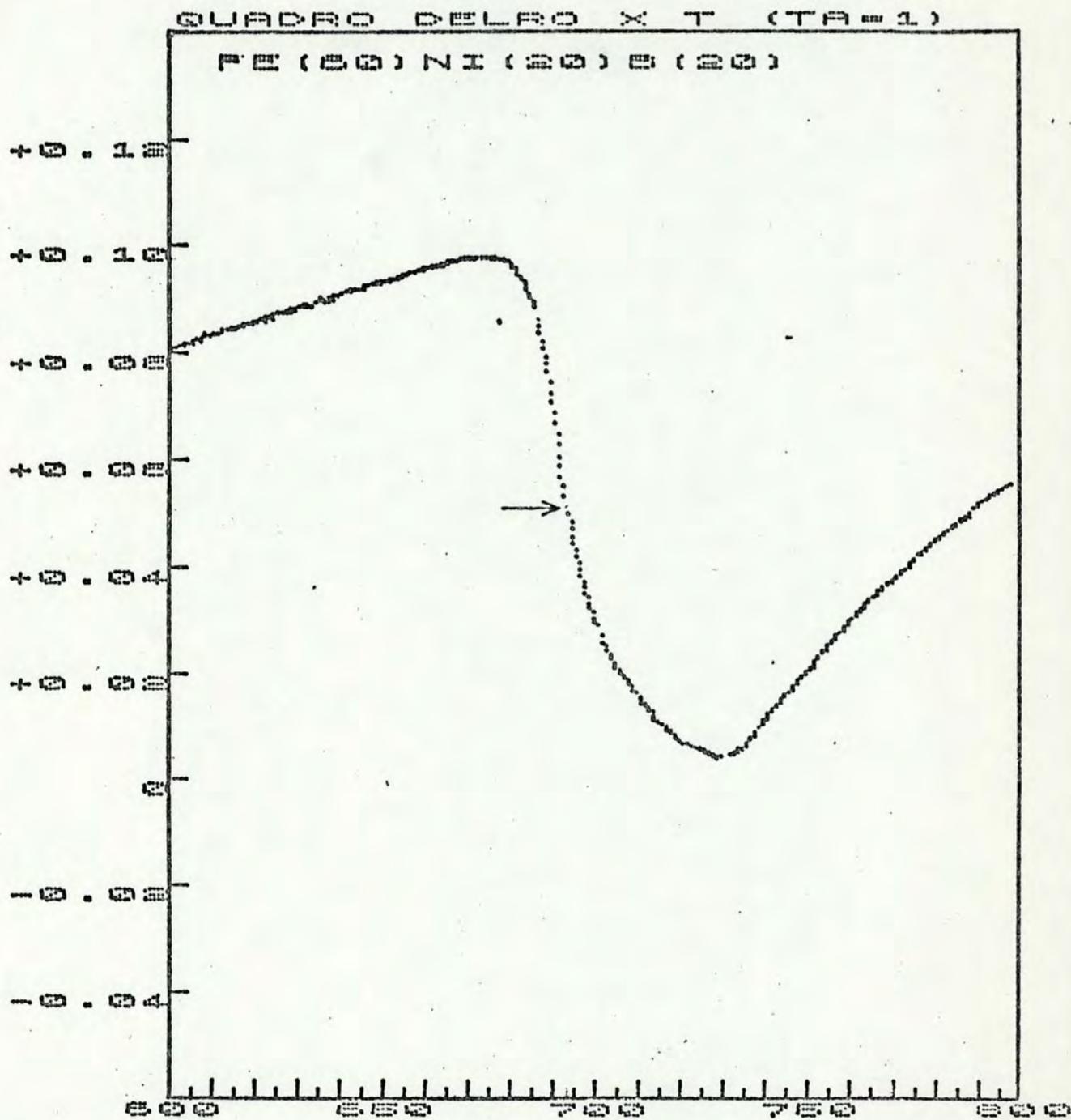


Figura C.3. - Ampliação do gráfico da variação percentual da resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra Fe₆₀Ni₂₀B₂₀, ilustrando a obtenção da temperatura de cristalização (T_c).

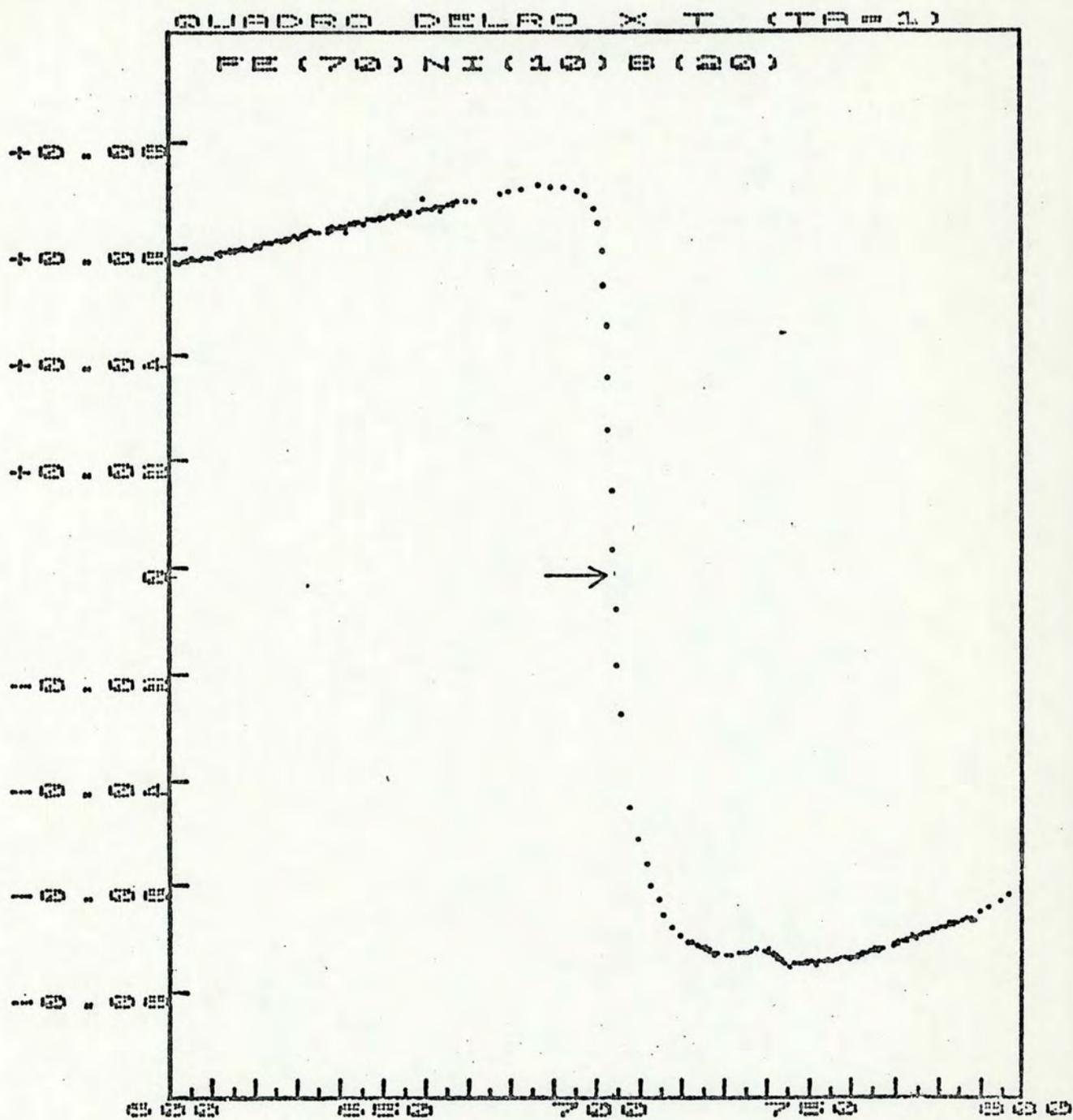


Figura C.4 - Ampliação do gráfico da variação percentual da resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra Fe₇₀Ni₁₀B₂₀, ilustrando a obtenção da temperatura de cristalização (T_c).

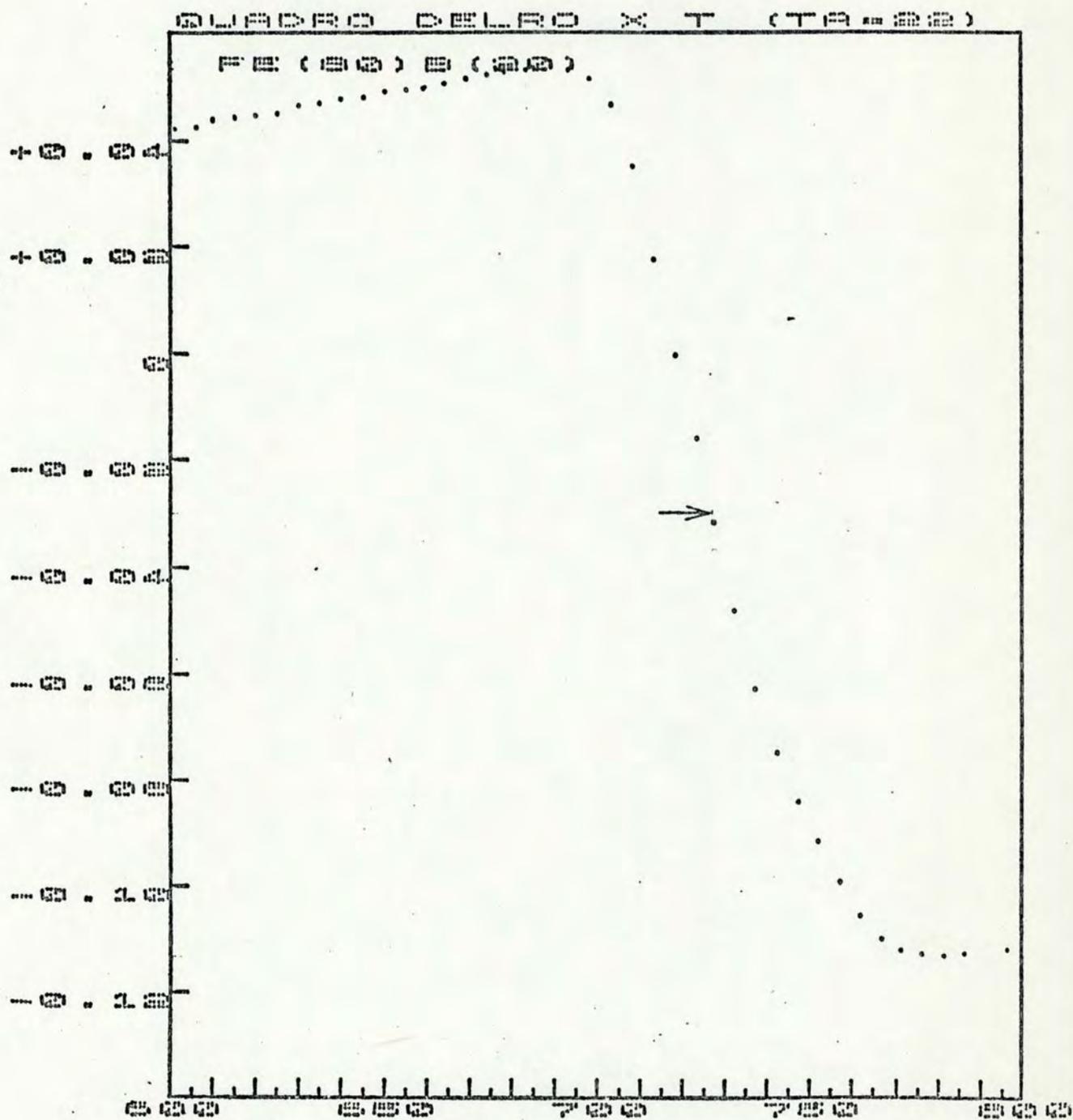


Figura C.5 - Ampliação do gráfico da variação percentual da resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra Fe₈₀B₂₀, ilustrando a obtenção da temperatura de cristalização (T_c).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [AB 78] AUGIS, J.A. & BENNET, J.E. J. Therm. Anal., 13, 283, 1978.
- [AGS + 81] ALTOUNIAN, Z.; GUO-HUA, Tu; STRÖM-OLSEN, J.O.; MUIR, W.B. Phys. Rev. B, 24, , 1981.
- [AFK + 82] ASAHI, N.; FUJIMAKI, T.; KOIKE, Y.; SATOH, H. Jpn. J. Appl. Phys., 21, L116, 1982.
- [BO 80] BOSWELL, P.G. J. Therm. Anal., 18, 353, 1980.
- [BU 80] BUSCHOW, K.H.J. Solid State Commum., 35, 233, 1980.
- [BMW 81] BAIBICH, M.N.; MUIR, W.B.; WYCK, D.R. van. J. Appl. Phys., 52, 1886, 1981.
- [BVD 81] BUSCHOW, K.H.J.; VERBEEK, B.H.; DIRKS, A.G. J. Phys. D, 14, 1087, 1981.
- [Ba 82] BAIBICH, M.N. Thermopower and resistivity of binary metallic glasses, Montreal, 1982. Tese de Doutorado.
- [Bu 83] BUSCHOW, K.H.J. Acta Metall., 31, 155, 1983.

- [Bu 85] BUSCHOW, K.H.J. Fifth international conference on rapidly quenched metals. 1984.
- [Cr 75] CHRISTIAN, J.E. The theory of transformation in metals and alloys. Oxford, Pergamon, 1975.
- [Co 76] COLEMAN, E. Mater. Sci. & Eng., 23, 161, 1976.
- [Ch 78] CHEN, H.S. J. Non. Cryst. Solids, 27, 257, 1978.
- [CGT 80] CHAUDHARI, P.; GIESSEN, B.C.; TURNBULL, D. Sci. Am., 242(4):87, 1980.
- [CH 82] CHATTOPADHYAY, S. J. Appl. Phys., 53, 22, 91, 1982.
- [CP 73] CHEN, H.S. & PARK, B.K. Acta Metall., 21, 395, 1973.
- [FMF + 78] FUKUNAGA, T.; MISAWA, M.; FUKAMICHI, K.; SUZUKI, K.
In: CANTOR, B. ed. Rapidly quenched metals III.
London, Metals Society, 1978. v.2, p. 325.
- [Fi 82] FICHTNER, P.F.P. - Confecção e caracterização de fitas metálicas amorfas, IFUFGRS, Porto Alegre, 1982.
Dissertação de Mestrado.
- [GH 72] GILBERT, M. & HYBART, F.J. Polymer, 13, 327, 1972.

- [GK 76] GÜNTHERODT, H.J. & KÜNZI, H.U., In: American Society for metals, ed., Metallic Glasses, Ohio, 1976.
- [GDK 84] GOBRAN, N.K.; DANIAL, M.M.; KAMEL, R. Phys. Status Solidi a, 82, 63, 1984.
- [GM 84] GRANDI, T.A. & MAY, R. - Comunicação Privada.
- [HH 78] HILLMANN, H. & HILZINGER, H.R. CANTOR, B. ed. Rapidly quenched metals III. London, Metals Society, 1978. v. 1, p. 371.
- [He 79] HENDERSON, D.W. J. Therm. Anal., 15, 325, 1979.
- [He 79a] _____. J. Non-Cryst. Solids, 30, 301, 1979.
- [Ki 57] KISSINGER, H.E. Anal. Chem., 29, 1703, 1957.
- [Kr 69] KREYSZIG, E. Matemática superior. 2.ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 1967.
- [KH 81] KÖSTER, U. & HEROLD, U. In: GÜNTHERODT, M.J. e BECK, H. Glassy metals I. Berlin, 1981, 225.
- [KVF + 78] KEMÉNY, T.; VINCZE, I.; FOGARASSY, B.; ARRAYS, S. In: CANTOR, B. ed. Rapidly quenched metals III. London, Metals Society, 1978. v. 1, p. 291.

- [KVS + 82] KEMÉNY, T.; VINCZE, I.; SCHAAFSMA, A.S.; WOUDE, F. van der; LOVAS, A. Nucl. Instrum. & Methods, 199, 153, 1982.
- [La 52] LANDAUER, R. J. Appl. Phys., 23, 779, 1952.
- [LW 76] LUBORSKY, F.E. & WALTER, J.L. J. Appl. Phys., 47, 3648, 1976.
- [LDW 78] LEWIS, B.G.; DAVIES, H.A.; WARD, K.D. In: CANTOR, B. ed. Rapidly quenched metals III. London, Metals Society, 1978. v. 1, p. 325.
- [LG 84] LOUIS, E. & GARCIA-COROVILLA, C. J. Therm. Anal., 29, 1139, 1984.
- [LG 85] _____. J. Appl. Phys., 57, 2975, 1985.
- [MHN 78] MASUMOTO, T.; HASHIMOTO, K.; NAKA, M. In: CANTOR, B. ed. Rapidly quenched metals III. London, Metals Society, 1978. p. 435.
- [MA 79] MATSUURA, M. Solid State Commun., 30, 231, 1979.
- [Mo 80] MOGRO-CAMPERO, A. Phys. Lett. A, 76, 315, 1980.

- [MW 81] MOGRO-CAMPERO, A. & WALTER, J.L. Phys. Lett. A., 87, 49, 1981.
- [MC 83] MEISEL, L.V. & COTE, P.J. Acta Metall., 31, 1053, 1983.
- [NT 75] NAGEL, S.R. & TAUC, J. Phys. Rev. Lett., 35, 380, 1975.
- [Na 77] NAGEL, S.R., Phys. Rev. B, 16, 1694, 1977.
- [NAL + 79] NEW, D.A.; ARRAJS, S.; LUBORSKY, F.E.; KEMÉNY, T.; VINCZE, I., J. Appl. Phys., 50, 1654, 1979.
- [NGG + 81] NAKA, M.; GONSER, U.; GÖRLITZ, C.; RUPPERSBERG, H., J. Non-Cryst. Solids, 45, 99, 1981.
- [Or 82] OREHOTSY, J. J. Appl. Phys., 53, 7783, 1982.
- [Po 72] POLK, D. Acta Metall., 20, 485, 1972.
- [PG 76] POLK, D.E. & GIESSEN, B.C. In: American Society for Metals, ed., Metallic Glasses, Ohio, 1976.
- [PTO + 80] PEKALA, K.; TRYKOZKO, R.; OSTATEK, J.; MATYJA, H. Appl. Phys., 22, 369, 1980.

- [SBS + 77] STUBICĀR, M.; BABIĆ, E.; SUBAŠIC, D.; PAVUNA, D.;
MAROHNIC, Z. Phys. Status Solidi a, 44, 339, 1977.
- [Sc 78] SCOTT, M. In: CANTOR, B. ed. Rapidly quenched
metals III. London, Metals Society, 1978. v. 1, p.
198.
- [SSW 78] SCHAAFSMA, A.S.; SNIJDERS, H.; WOUDE, F. van der.
In: CANTOR, B. ed. Rapidly quenched metals III.
London, Metals society, 1978. v. 1, p. 428.
- [Tu 69] TURNBULL, D. Contemp. Phys., 10, 473, 1969.
- [TO 79] TAKAYAMA, S. & OI, T. J. Appl. Phys., 50, 4962, 1979.
- [VFL + 85] VASCONCELLOS, M.A.Z.; FICHTNER, P.F.P.; LIVI, R.P.;
LIVI, F.P.; COSTA Jr., M.I. da; BAIBICH, M.N., In:
ANDA, E.V., ed. Rio de Janeiro, 1985, 401.
- [Zi 67] ZIMAN, J.M. Adv. Phys., 16, 551, 1967.
- [Zi 61] _____. Philos. Mag., 6, 1013, 1961.