

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

CONSTRUÇÃO DE EQUIPAMENTO PARA PRODUÇÃO DE LIGAS  
METÁLICAS AMORFAS

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina  
para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

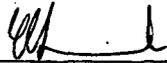
JOÃO GIL DOS SANTOS

FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL  
AGOSTO - 1989

CONSTRUÇÃO DE EQUIPAMENTO PARA PRODUÇÃO  
DE LIGAS METÁLICAS AMORFAS

JOÃO GIL DOS SANTOS

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
"MESTRE EM CIÊNCIAS", ESPECIALIZAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVA-  
DA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA.



---

Prof. Vitor Hugo Ferreira dos Santos, Dr.  
Orientador



---

Prof. Ademir Neves, Ph.D  
Coordenador

Banca Examinadora



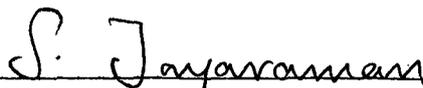
---

Prof. Vitor Hugo Ferreira dos Santos, Dr.



---

Prof. Wolfgang May, Ph.D



---

Prof. Subramania Jayaraman, Ph.D

Aos meus pais José e Maria pelos sacrifícios que passaram a fim de que atingissem os meus objetivos estudantis.

Aos meus irmãos pelas suas considerações e apoio com o amor fraternal.

Aos meus sogros Domingos (em memória) e Raimunda pelos incentivos constantes.

A minha querida esposa Elisabete, pelo seu carinho e apoio constante durante esta árdua tarefa.

A meus queridos filhos Anderson, Aysnara e Arlyson que, durante este trabalho eles também foram sacrificados.

## AGRADECIMENTOS

A Deus que permitiu-me nascer e ver e conviver com as obras maravilhosas feitas por suas mãos com grande poder.

Ao prof. Vitor Hugo Ferreira dos Santos pela sua constante orientação.

Ao prof. Wolfgang May pela sua orientação na parte experimental deste trabalho.

Aos Técnicos da oficina mecânica pelas suas valiosas ajudas que, sem as quais seriam impossível a montagem deste equipamento.

Aos profs. da UFSC que trabalham na área de vibrações e acústicas pela cooperação e resolvendo o nosso problema de vibração que apresentava o nosso equipamento.

Ao pessoal da secretaria de pós-graduação de Físico-Química pelas suas eficiências e dedicação a esta instituição de ensino.

A Capes e o CNPQ pelo auxílio financeiro durante a montagem deste trabalho.

A Fundação de Apoio ao Desenvolvimento da Educação do Estado do Piauí - FADEPI, pelo auxílio financeiro.

E a todos que diretamente ou indiretamente me ajudaram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Foi construído um equipamento para obtenção de ligas metálicas amorfas utilizando a técnica conhecida por "Melt-Spinning". Constituiu-se o mesmo de sistema mecânico (motor que aciona a roda de resfriamento), sistema de aquecimento e sistema de vácuo com câmara de argônio para ligas que oxidam. O equipamento foi testado com a liga  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$ , tendo sido obtidas fitas com 0,38mm de largura e 40 $\mu\text{m}$  de espessura. O grau de amorfização das fitas foi analisado com medidas de magnetização, mostrando campo magnético de saturação característicos dos amorfos.

## ABSTRACT

We constructed an equipment to obtain metallic glass alloy using a technique known as melt-spinning. The equipment comprises a mechanical system (motor that drives the cooling wheel), the heating system and the vacuum systems with an argon chamber for alloys that oxidize. The equipment was tested with the alloy  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$ . We obtained glass stripes with a width of 0.38mm and a thickness of 40 $\mu\text{m}$ . The quality of the amorphization was analyzed by measuring the magnetization. A saturation field characteristic of an amorphous alloy was obtained.

## INDICE

### INTRUDUÇÃO

Pag.

1. A importância dos metais amorfos 1
2. Diferentes métodos para obtenção de fitas metálicas amorfas 2
3. Objetivo do trabalho 4

### CAPÍTULO 1

- 1.1 Descrição termodinâmica da transição líquido-amorfo e amorfo-cristalino 7

### CAPÍTULO 2

Modelo teórico e relações entre os parâmetros que determinam a espessura da fita amorfa 35

### CAPÍTULO 3

- Confecção de fitas metálicas amorfas utilizando a técnica melt-spinning 47
- 3.1 Equipamentos do sistema melt-spinning 48
    - 3.1.1 Sistema mecânico 49
    - 3.1.2 sistema de aquecimento 52
  - 3.2 Fabricação das pré-ligas 57
  - 3.3 Confecção da liga metálica amorfa 60
  - 3.4 Análise e qualidades das ligas amorfas 64
    - 3.4.1 Caracterização magnética das ligas amorfas 64
    - 3.4.2 Análise das ligas amorgas através de difração

de Raios-X	67
3.4.3 Conclusão	69
Bibliografia	71

## INTRODUÇÃO

### 1. A IMPORTANCIA DOS METAIS AMORFOS

Os metais amorfos ou vidros metálicos, como também são conhecidos, caracterizam-se por terem, no estado sólido, uma estrutura atômica bastante desordenada assemelhando-se à de um líquido em que os movimentos de translação dos átomos foram subitamente paralizados [1]. Entretanto, esta estrutura atômica nos metais amorfos não é tão aleatória como a dos líquidos, devido as ligações químicas formadas entre os átomos durante a solidificação, havendo uma certa regularidade entre eles [2]. Estes materiais possuem características importantes tais como:

- Grande resistência a corrosão;
- Elevada resistividade elétrica em comparação aos materiais cristalinos;
- Grande facilidade de magnetização com altos limites de saturação devido a ausência de anisotropia magnetocristalina e contorno de grão;
- Possuem alta permeabilidade magnética e
- Grande ductilidade e, ao mesmo tempo, dureza elevada.

As características dos amorfos [3] citadas anteriormente, nos levam a entender porque estes materiais tem aplicações de grande interesse tecnológicos tais como:

- Blindagem magnéticas em cabos e equipamentos, usando-se fitas de baixa magnetostricção ;
- Sensores e transdutores baseados na alta permeabilidade, na sensibilidade térmica ou ainda na interação magnética;
- Cabeça magnética para gravadores, vídeo-cassetes e unidade de discos para microcomputadores;
- Chaves magnéticas, fontes chaveadas e linha de atraso e
- Transformadores para rede elétrica.

Entende-se que a aplicabilidade dos materiais amorfos na área tecnológica, requer um conhecimento das técnicas que venham a viabilizar a produção dos mesmos, bem como um conhecimento eficaz de suas propriedades magnéticas.

## 2. DIFERENTES MÉTODOS PARA OBTENÇÃO DE FITAS METÁLICAS AMORFAS

Atualmente existem vários métodos para obtenção de fitas metálicas amorfas [4] e cada método está classificado segundo o princípio de funcionamento. A seguir descreveremos vários destes métodos, dando o grau de relevância de cada um. Existem três princípios básicos que nos levam a confecção de fitas amorfas que são: DEPOSIÇÃO ATOMO POR ATOMO; RESFRIAMENTO RÁPIDO DE LÍQUIDOS E BOMBARDEAMENTO POR PARTÍCULAS.

As técnicas de deposição átomo por átomo com deposição de vapor e pulverização fina [5]

são provavelmente as de maior capacidade de amorfização, visto que propiciam uma taxa de resfriamento na ordem de  $10^{14}$  K/s o que possibilita mantermos o substrato resfriador em temperaturas baixas. Todavia o tempo e o gasto para se produzir estes materiais são elevados e o produto são filmes finos e quebradiços. As técnicas de amorfização através de danificação por bombardeamento de neutrons ou ions [6] estão ligadas ao estudo de comportamento dos materiais relacionados aos reatores nucleares. Os métodos de resfriamento rápido de líquidos consistem em proporcionar um contato térmico entre um reservatório de calor a baixa temperatura e um volume de material fundido com uma espessura suficientemente fina para proporcionar uma taxa de resfriamento alta em todo o volume [7]. Este tipo de resfriamento pode ser contínuo ou não. O método de resfriamento rápido no caso não contínuo, que consiste em prensagem rápida do material em forma de gota líquida entre duas superfícies resfriadoras, produzindo assim amostras com espessuras no intervalo de 10 a 100 microns e com uma taxa de resfriamento na ordem de  $10^8$  K/s a  $10^{10}$  K/s que dependem de certos parâmetros tais como: a velocidade com que as superfícies se encontram, a temperatura e a geometria do líquido antes de ser prensado e a quantidade de material. Os métodos de produção contínua de fitas amorfas metálicas através de técnica de resfriamento por extração, ejeção entre dois rolos [8] são as que despertam maiores interesses tecnológicos devido ao baixo custo e a grande velocidade de produção. A técnica de ejeção entre dois rolos consiste em se produzir de forma contínua o material líquido entre dois

cilindros girando rapidamente e tem como principal parâmetro o controle de fluxo e da temperatura do líquido, a velocidade de rotação e a distância entre os cilindros, produzindo assim uma taxa de resfriamento em torno de  $10^7$  K/s devido ao bom contato térmico da amostra com as duas superfícies, porém tem a desvantagem de que o tempo de contato é pequeno e este tempo é importante para amorfização do material. Portanto, as técnicas de ejeção sobre superfície em movimento e a extração são [9] consideradas como as mais vantajosas mesmo produzindo uma taxa de resfriamento na ordem de  $10^6$  K/s e isto é consequência de usarmos apenas uma superfície resfriadora. As principais divisões destas técnicas são: as de ejeção de material fundido sobre um cilindro girante que pode se dar na superfície externa, na interna ou numa superfície interna inclinada. Esta técnica é denominada comumente por MELT-SPINNING.

### 3. OBJETIVO DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo a INSTALAÇÃO DE UM SISTEMA MELT-SPINNING para obtenção de fitas metálicas amorfas, utilizando a técnica de resfriamento rápido, onde é lançado um jato de material fundido sobre a superfície de uma roda de alta condutividade térmica que está em movimento com uma velocidade angular aproximadamente igual a 2000 rpm. Esta técnica tem sido utilizada com sucesso na

fabricação de ligas metálicas amorfas, alcançando uma taxa de resfriamento da ordem de  $10^6$  K/s, que é suficiente para evitar a cristalização do material, obtendo-se uma fita longa e delgada.

Este trabalho faz parte de um projeto do grupo de ESTADO SÓLIDO da UFSC, que visa o estudo das fitas amorfas na presença do hidrogênio. A implantação do hidrogênio nas fitas amorfas, poderá melhorar o conhecimento da estrutura dos materiais e das reações de interação entre hidrogênio e metais. Planejamos no princípio a construção de um sistema de vácuo que possibilitasse a fusão de ligas metálicas com ponto de fusão em torno de 1100 a 1300 graus Celsius. Todavia, o nosso sistema de vácuo não funcionou como era necessário. Tínhamos como meta fundir uma liga de NI-TI, porém não foi possível pois esta liga tem alta tendência a oxidação, logo tivemos que procurar outra liga que não fosse oxidante em virtude de nosso sistema não ter condições de produzir um bom vácuo. Conseguimos uma pré-liga com o grupo de materiais da IFUSP que tem a seguinte composição:  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$ . Com esta liga realizamos algumas experiências e chegamos ao que interessávamos que era a produção de fitas amorfas e conseguimos uma tiragem de aproximadamente 40m. Fizemos algumas medidas magnéticas e comprovou-se a sua amorfização.

Este trabalho está dividido em quatro partes, onde na primeira parte, foram apresentados vários métodos de produção de fitas amorfas e apresentamos as múltiplas utilidades deste material bem como o interesse tecnológico. Na segunda parte, apresentamos uma descrição

termodinâmica, ressaltando suas mudanças de estados, ou seja, a transição do líquido-amorfo e amorfo-cristalino e apresentamos em seguida um estudo dos processos da cinética de cristalização, ressaltando a importância que tem a nucleação da matéria quer seja homogênea quer seja heterogênea. Na terceira parte, apresentamos um estudo das condições experimentais na produção das ligas amorfas e também sucinta informação de como se prepara uma pré-liga, utilizando o forno elétrico a arco voltáico. Na última parte, apresentamos a técnica melt-spinning, ressaltando todos os parâmetros que vem a viabilizar a produção das fitas amorfas e em seguida, apresentamos os resultados experimentais e uma breve discussão e sugestões para melhoramento da produção destes materiais.

1.1 DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA DA TRANSIÇÃO LÍQUIDO-AMORFO  
E AMORFO-CRISTALINO

Discutiremos neste capítulo um exemplo, de passagem de estado líquido para o estado amorfo e também a transição amorfa para cristalino. Para evidenciar as mudanças no volume e calor específico que podem ser usados para caracterizar os amorfos. Estudaremos também os problemas de nucleação e crescimento e o diagrama TTT. Faremos assim uma análise termodinâmica da transição. A passagem para o estado amorfo pode ser observada através do comportamento de propriedades termodinâmicas [10] tais como o calor e o volume específico em função da temperatura. A fig. 1 mostra um diagrama de volume contra temperatura, onde podemos observar a transição do estado líquido para o estado amorfo ou cristalino e suas principais características.

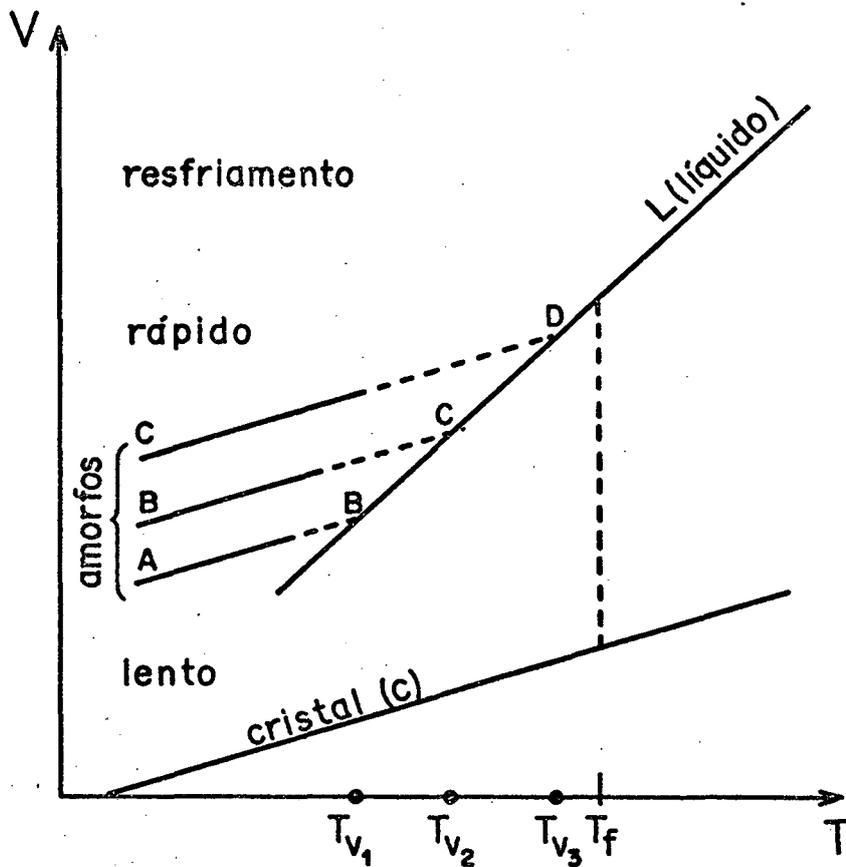


fig. 1 Diagrama do volume de liga metálica em função da temperatura para a transição de fase líquida-cristalina [11].

Com o abaixamento da temperatura, na temperatura de fusão  $T_f$ , o líquido pode iniciar o processo de cristalização ou então permanecer em equilíbrio como um líquido superesfriado. Não havendo cristalização o líquido ao atingir a temperatura  $T_v$  mais baixa que a temperatura de fusão, apresentará uma descontinuidade na taxa de variação do volume específico  $V$  contra a temperatura  $T$  e do calor específico  $C_p$  contra temperatura  $T$ . Estas mudanças de comportamento são consequência da paralisação dos movimentos de translação dos átomos e a temperatura  $T_v$  caracteriza a

temperatura de vitrificação estrutural do material [12]. A vitrificação estrutural é entendida como a transição de um material que está no estado líquido-amorfo e passa para o estado sólido-amorfo por variação de temperatura ou de pressão em um sistema de resfriamento rápido. Neste caso varia também o volume, a capacidade calorífica e as propriedades mecânicas, elásticas e outras apresentadas pelo material. Analizando o diagrama da fig.1, observa-se que as retas  $\overline{AB}$ ,  $\overline{BC}$  e  $\overline{CD}$  correspondem as fases vítreas, resultantes de diferentes tratamentos térmicos e onde  $Tv_1$ ,  $Tv_2$  e  $Tv_3$  são as temperaturas de vitrificação do material. O tratamento térmico é entendido como um conjunto de operações de aquecimento e resfriamento a que são submetidas as ligas metálicas, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de resfriamento, com o objetivo de alterar suas propriedades ou conferir-lhes características determinadas [13]. As propriedades das ligas dependem, em princípio, da sua estrutura. Os tratamentos térmicos, em maior ou menor escala, modificam a estrutura das ligas, resultando, em consequência na alteração, mais ou menos pronunciada, de suas propriedades. Os principais objetivos dos tratamentos térmicos são os seguintes:

- remoção de tensões internas (oriundas de resfriamento desigual, trabalho mecânico etc);
- aumentar ou diminuir a sua dureza;
- aumentar a resistência mecânica;
- melhorar a ductibilidade;
- melhorar a resistência ao desgaste;
- melhorar a resistência a corrosão;

temperatura de vitrificação estrutural do material [12]. A vitrificação estrutural é entendida como a transição de um material que está no estado líquido-amorfo e passa para o estado sólido-amorfo por variação de temperatura ou de pressão em um sistema de resfriamento rápido. Neste caso varia também o volume, a capacidade calorífica e as propriedades mecânicas, elásticas e outras apresentadas pelo material. Analizando o diagrama da fig.1, observa-se que as retas  $\overline{AB}$ ,  $\overline{BC}$  e  $\overline{CD}$  correspondem as fases vítreas, resultantes de diferentes tratamentos térmicos e onde  $Tv_1$ ,  $Tv_2$  e  $Tv_3$  são as temperaturas de vitrificação do material. O tratamento térmico é entendido como um conjunto de operações de aquecimento e resfriamento a que são submetidas as ligas metálicas, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de resfriamento, com o objetivo de alterar suas propriedades ou conferir-lhes características determinadas [13]. As propriedades das ligas dependem, em princípio, da sua estrutura. Os tratamentos térmicos, em maior ou menor escala, modificam a estrutura das ligas, resultando, em consequência na alteração, mais ou menos pronunciada, de suas propriedades. Os principais objetivos dos tratamentos térmicos são os seguintes:

- remoção de tensões internas (oriundas de resfriamento desigual, trabalho mecânico etc);
- aumentar ou diminuir a sua dureza;
- aumentar a resistência mecânica;
- melhorar a ductibilidade;
- melhorar a resistência ao desgaste;
- melhorar a resistência a corrosão;

- melhorar a resistência ao calor e
- modificar suas propriedades elétricas e magnéticas.

A simples enumeração dos objetivos acima, evidencia claramente a importância e a necessidade do tratamento térmico nas ligas metálicas. Por exemplo, o comportamento mostrado pela reta  $\overline{AB}$  da fig 1, é consequência de uma velocidade de resfriamento (taxa de resfriamento) menor que  $\overline{BC}$  e  $\overline{CD}$  e a diferença de comportamento das diversas curvas deve-se a problemas estruturais decorrentes do tratamento térmico. A temperatura  $T_f$  é o limite superior da zona de vitrificação. A temperatura  $T_{v_1}$  é o limite inferior da zona de vitrificação e as temperaturas menores que  $T_{v_1}$ , nenhum rearranjo ocorre mais e apenas as vibrações térmicas podem causar ainda alguma contração. Para temperatura abaixo de  $T_{v_1}$  o coeficiente de dilatação é comparável ao coeficiente de dilatação térmica em cristais onde o único fator causador de contração é a vibração térmica, não ocorrendo rearranjos translacionais.

Na passagem para o estado vítreo, em qualquer temperatura, não ocorre uma variação descontínua do volume ou do calor específico, tal como a que ocorre na cristalização. A cristalização está caracterizada por uma descontinuidade do volume e da entropia (calor latente), conforme a equação:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left[ -\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P \quad (1.1)$$

Um líquido resfriado em que a cristalização não existe se constitui em um líquido sobrefundido metaestável. Observamos que o coeficiente de dilatação térmica entre a temperatura de cristalização e a temperatura de vitrificação (reta  $\overline{LD}$  da fig.1), não se altera. Se o resfriamento está se processando na vizinhança da temperatura de vitrificação  $T_v$ , há uma diminuição rápida do coeficiente de dilatação térmica  $\beta$  mas geralmente continua. Do que foi dito anteriormente, observamos que a temperatura de vitrificação não é única e torna-se necessário estabelecer condições para reconhecer a vitrificação. O estado vítreo é caracterizado por maior rigidez provocada pelo aumento acentuado da viscosidade. Qualquer líquido ou líquido superesfriado cuja viscosidade de cisalhamento seja maior que  $10^3$  poises ( $10^{12}$  N.s/m<sup>2</sup>), pode ser chamado de vidro. Este valor é tomado para definir a temperatura de transição líquido-vidro  $T_v$  e para definir o limite entre o estado líquido e o estado vítreo. Os materiais amorfos no estado sólido recebem o nome de materiais vitrificados ou simplesmente vidros. A vitrificação e a liquefação (passagem do estado sólido ao estado líquido) se efetuam dentro de uma zona bastante ampla, com várias dezenas de graus. Entretanto, convencionalmente se caracteriza a transição por meio de uma temperatura determinada, que recebe o nome de temperatura de vitrificação  $T_v$  ou temperatura de liquefação  $T_v$  e que se toma arbitrariamente em um intervalo de transição. Quando se analisa as variações volumétricas, as temperaturas preditas são determinadas geralmente pela intersecção das seguintes retas  $\overline{AB}$ ,  $\overline{BC}$  e  $\overline{CD}$ , que estão na

fig. 1. Se se estuda as variações da capacidade calorífica, por um ponto de inflexão da curva  $C_p-T$  e assim sucessivamente. Quando se resfria um metal amorfo suas propriedades dependem unicamente da temperatura e da velocidade com que se resfria. A velocidade de resfriamento determina o lugar em que se encontra a zona de vitrificação na escala de temperatura. Quanto maior for a velocidade de resfriamento mais elevado será  $T_v$ .

Descrevemos no parágrafo anterior, o resfriamento de uma amostra do estado líquido ao estado sólido e destacamos a importância que tem a taxa de resfriamento que o material está submetido. No presente parágrafo pretendemos descrever o aquecimento de uma amostra do estado sólido para o estado líquido e mostrar que não só a taxa de resfriamento é importante mas também a estrutura da amostra depende do tratamento térmico que ela é submetida. Ao aquecer uma substância amorfa no estado sólido o carácter das variações de suas propriedades na zona de liquefação depende do tratamento térmico inicial que foi submetido (o tratamento térmico exerce certas influências nas propriedades das amostras no estado sólido, porém principalmente se for em zona de liquefação). Durante o aquecimento as propriedades da amostra dependem não só da velocidade daquele, se não também da estrutura fixada na própria amostra ou seja, da velocidade que teve o resfriamento prévio, posto que determina a estrutura sólida. Quanto mais se diferencia a estrutura fixada da de equilíbrio (a uma temperatura dada), tanto mais anômala é a variação das propriedades na zona de liquefação.

No presente parágrafo, pretendemos relacionar a velocidade de aquecimento com a de resfriamento, destacando a importância que tem estas velocidades com relação ao ponto onde o material torna-se líquido ou vitrifica-se. Se a velocidade de aquecimento for maior que a de resfriamento precedente do material, o ponto de liquefação se encontra mais alto que a de vitrificação. No ponto de liquefação da amostra, esta possui uma estrutura mais densa que a de equilíbrio na temperatura dada, a relaxação da estrutura dá lugar a um empacotamento menos denso das partículas ou seja, um aumento brusco do volume durante a liquefação. Se a liga se mantiver no estado não equilibrado, a temperatura suficientemente alta, sua estrutura se aproxima com o tempo da de equilíbrio (relaxação). A velocidade deste processo aumenta bruscamente ao elevar a temperatura, para as estruturas correspondentes a das temperaturas mais altas que já as conhecidas, a velocidade de aproximação ao equilíbrio é maior que para as estruturas correspondentes a temperaturas inferiores a esta última.

Durante a vitrificação ou liquefação, os coeficientes de dilatação térmica e a capacidade calorífica variam muito. Isto faz com que a vitrificação se assemelhe a uma transição de fase de segunda ordem. Entende-se por uma transição de segunda ordem aquele processo termodinâmico que ocorre sem variação de energia interna e de densidade, o calor de transição de fase de segunda ordem é nulo. As trocas de fases de segunda ordem vão acompanhadas de variações contínuas da capacidade calorífica e dos coeficientes termodinâmicos de expansão e compressibilidade.

AS PRINCIPAIS DIFERENÇAS ENTRE A VITRIFICAÇÃO ESTRUTURAL E A TRANSIÇÃO DE FASE SÃO AS SEGUINTE:

Na transição de fase, a liga metálica passa de uma estrutura menos ordenada para outra mais ordenada. Quando um metal passa do estado líquido a vidro não ocorre uma acentuada variação do grau de ordenação da estrutura. Na transição de fase se realiza, a passagem de uma estrutura em equilíbrio termodinâmico a outra que também está em equilíbrio. Durante a vitrificação, temos a passagem de uma estrutura em equilíbrio (líquido) a outra que não está em equilíbrio (vidro). Para altas velocidades de resfriamento, a temperatura do início de uma transição de fase de primeira ordem podem depender da dita velocidade (sobrefusão). Neste caso, ao aumentar a velocidade de resfriamento aumenta também o grau de sobrefusão, e a temperatura do início da transição diminui. A temperatura de vitrificação, pelo contrário, se eleva ao aumentar a velocidade de resfriamento, o que constitui em uma manifestação do carácter cinético e não do termodinâmico.

Observando a fig. 1, vê-se que a curva LC (caminho pelo qual o material se cristaliza) representa esquematicamente a variação do volume do líquido ao cristalizar. As temperaturas inferiores a temperatura de cristalização, o mínimo de energia livre corresponde ao estado cristalino.

Consideremos uma liga metálica na região do ponto de fusão, durante o resfriamento a cristalização pode processar-se em duas etapas que são: nucleação e crescimento de cristais. Quando a liga metálica encontra-se no estado líquido e inicia-se o resfriamento, surge uma fase líquida por formação de núcleos cristalinos em meio à fase líquida, é o que chamamos de nucleação. Estes núcleos ou grãos cristalinos crescem sem que haja impedimento ou contribuição energética de elementos ao sistema metal-líquido metal-sólido. A estrutura dos metais no estado líquido é totalmente desordenada, não possuindo uma forma definida dos seus átomos como em um sólido cristalino. Estas micro-regiões atômicas ordenadas que aparecem espontaneamente tem estrutura cristalina semelhante ao metal sólido-matriz. Abaixo apresentaremos estas micro-regiões em meio à fase líquida.

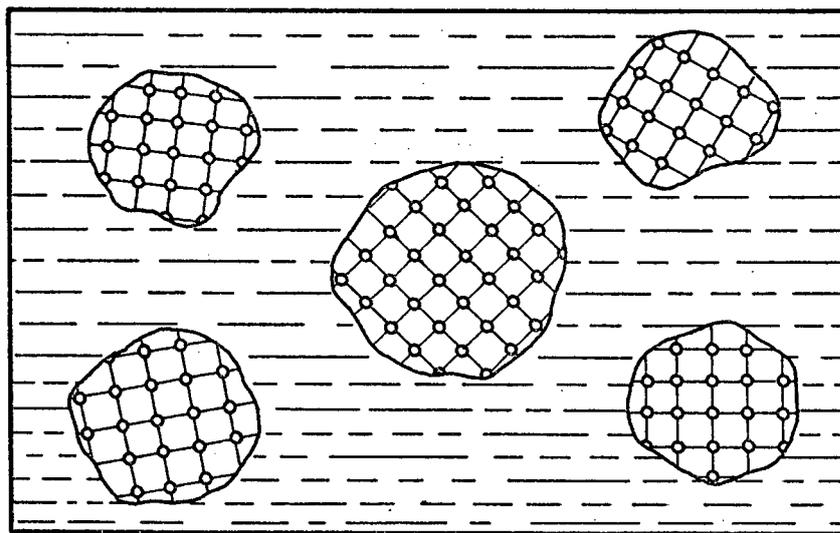


fig. 2 Ilustração esquemática dos embriões da fase sólida em meio à fase líquida [14].

Estas micro-regiões podem ser detectadas através da difração de raios-X, podendo eventualmente transformar-se em núcleos homogêneos da fase sólida, tornando-se estáveis posteriormente, dependendo do seu tamanho crítico e das condições térmicas existentes na fase líquida. Os embriões da fase sólida apresentam forma esférica aproximadamente. A sobrevivência dos mesmos na fase líquida em forma de núcleos estáveis, depende termodinamicamente da fase líquida, pois esta deve estar a uma temperatura inferior à temperatura de fusão  $T_f$  do metal ou seja, o líquido deve estar submetido a um superesfriamento térmico  $\Delta T$ , conforme mostra a figura abaixo.

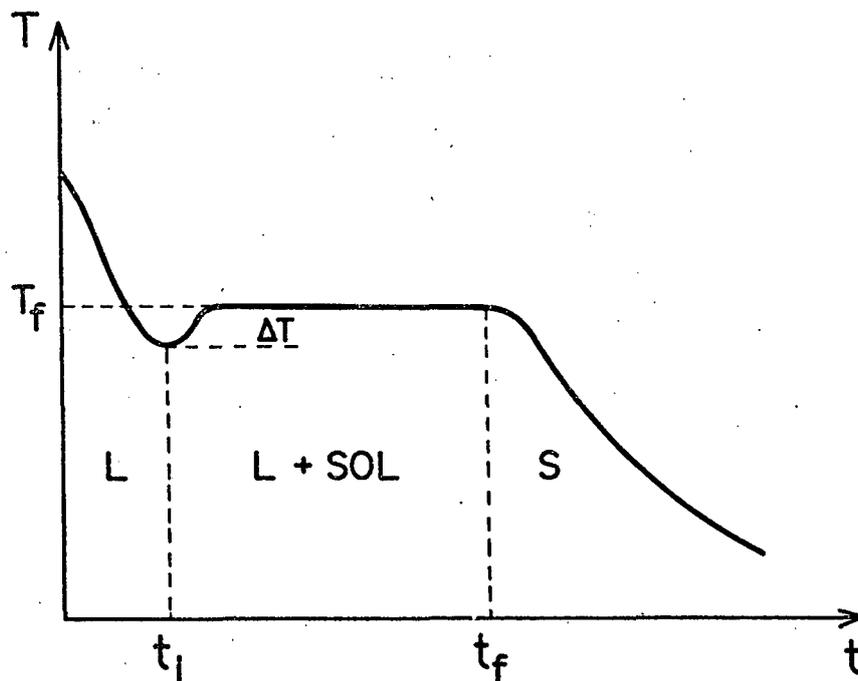


fig. 3 Diagrama apresentando a curva de resfriamento rápido com a temperatura em função do tempo.

Se a fase líquida permanece superesfriada termicamente, a fase sólida possui maior estabilidade termodinâmica por apresentar um valor de energia livre  $\Delta G$  menor que o da fase líquida, segundo o gráfico abaixo.

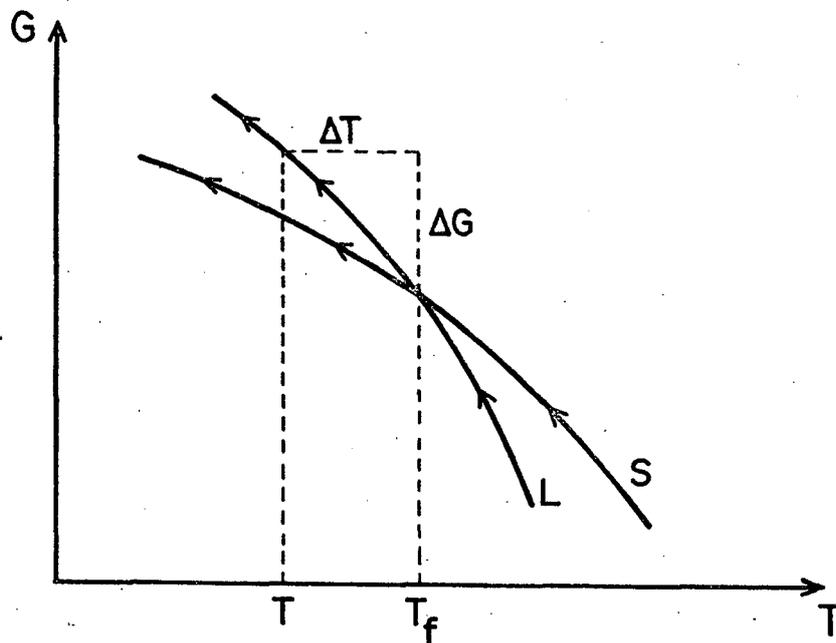


fig. 4 Curvas de energia livre das fases líquidas e sólidas de um metal em função da temperatura, mostrando a estabilidade relativa de ambas em torno do ponto de fusão  $T_f$ .

A variação da energia livre  $\Delta G$  é o critério indicador de maior ou menor estabilidade termodinâmica do sistema. Iremos estudar a seguir a estabilidade que tem um embrião em forma de núcleo sólido em função de seu tamanho, analisando também a variação da energia livre do sistema em função do raio médio  $r_m$  do embrião. Portanto, o crescimento estável de um embrião-núcleo implica necessariamente na diminuição de sua energia livre do volume  $\Delta G_v < 0$ , assim como no aumento de sua energia livre de superfície  $\Delta G_s > 0$ . Então tem-se a seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (1.2)$$

Sabe-se que a esfera é a figura geométrica que tem um mínimo de superfície e máximo de volume. Considerando o volume e a superfície da esfera, tem-se a seguinte expressão:

$$\Delta G = - \left[ -\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta T}{T_f} \right] L_v + \left[ 4 \pi r^2 \right] \gamma_{sl} \quad (1.3)$$

onde:

$L_v$  é o calor latente de fusão (energia por unidade de volume);

$\gamma_{sl}$  é a tensão superficial entre as fases sólida e líquida (energia por unidade de superfície).

A eq.(1.3) está representada graficamente abaixo, conforme fig. 5. Analisando o gráfico abaixo, observamos que os embriões tendem à maior estabilidade quando a energia livre do sistema decresce. O gráfico mostra também a existência de

uma energia crítica  $\Delta G_c$  que corresponde a um valor crítico do raio  $r_c$ . Entendemos que os embriões formados na fase líquida, com raio menor que o raio crítico, não tem condições de sobrevivência e diluem-se, ao passo que os que atingem raio maior que o crítico conseguem sobreviver, tornando-se núcleos da fase sólida para crescerem de forma estável em meio à fase líquida.

O valor do raio crítico pode ser determinado derivando-se a eq.(1.3) em função do raio e igualando-se a zero o resultado, resultando-se em:

$$r_c = \frac{2\gamma_{sl} T_f}{L_v \Delta T} \quad (1.4)$$

Combinando-se as eqs.(1.2) e (1.3) obtendo assim a equação da energia livre crítica:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma_{sl} T_f^2}{3L_v^2 \Delta T^2} = \frac{4}{3} \pi\gamma_{sl} r_c^2 \quad (1.5)$$

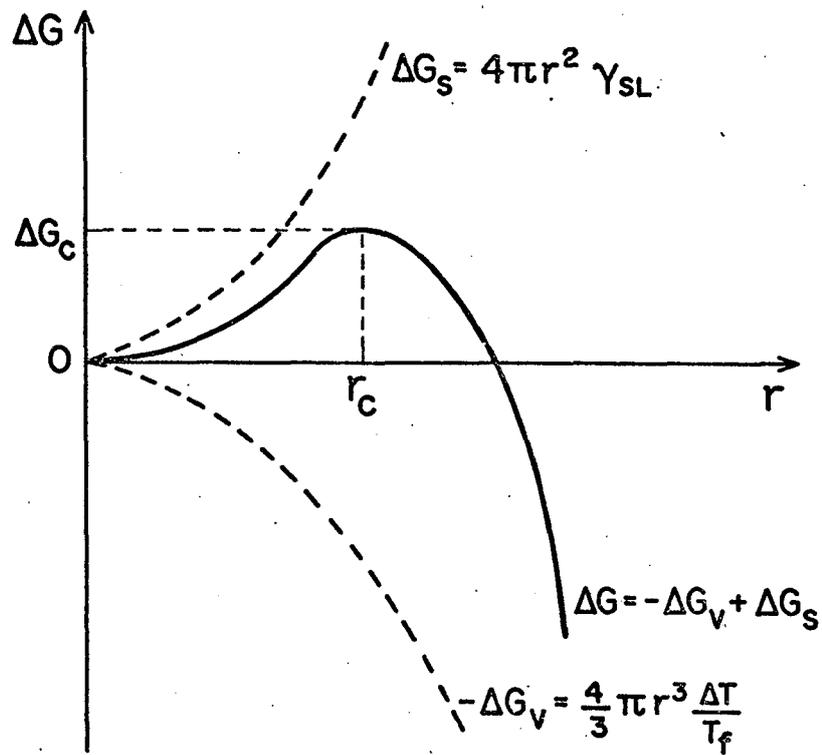


fig. 5 Curva de variação da energia livre em função do tamanho do embrião da fase líquida.

Analizando as eqs.(1.4) e (1.5), mostra-se que tanto o raio crítico como a energia crítica diminuem de valor à medida que aumenta o superesfriamento térmico, conforme mostra figura 6.

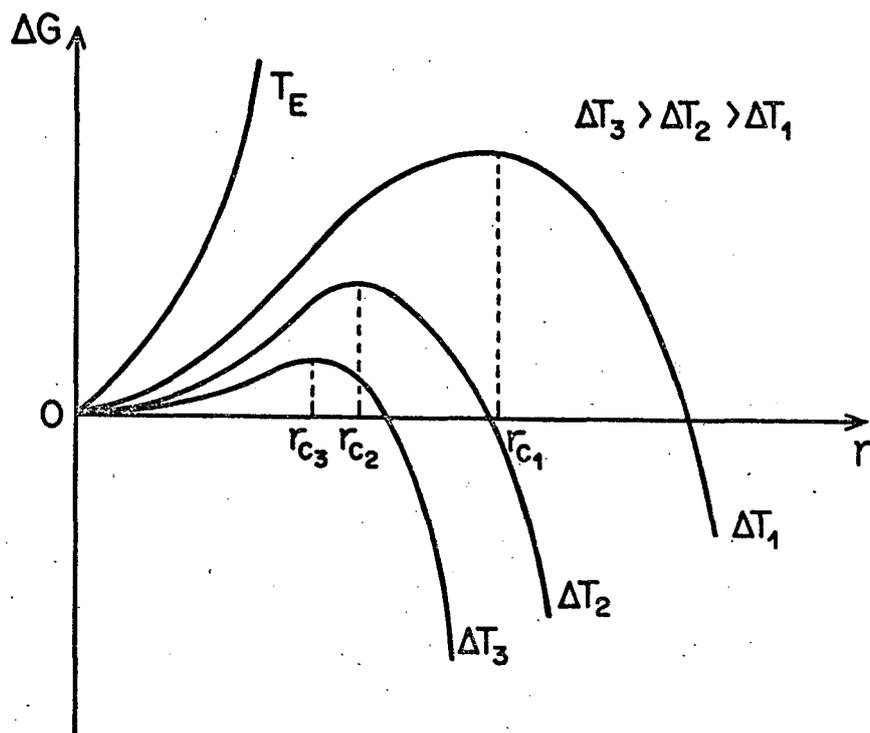


fig. 6 Influência do superesfriamento térmico sobre a variação da energia livre na nucleação homogênea em função do raio crítico.

O aumento do superesfriamento térmico é um fator estimulante da nucleação homogênea, já que ocorre com menor variação de energia. A quantidade de núcleos sólidos que surgem em meio à fase líquida é uma consequência importante do fenômeno da nucleação homogênea. Esta informação pode ser dada pela frequência ou intensidade de nucleação  $I$ , parâmetro que traduz a quantidade de núcleos que aparecem por unidade de volume do metal líquido e na unidade de tempo (núcleos/cm<sup>3</sup>.s). A intensidade de nucleação é determinada fazendo a analogia de fenômeno de nucleação com uma reação química, podendo-se, então, aplicar a equação de Arrhenius que descreve a cinética de reações:

$$I = (NKT/h)\exp(-Q/KT) \quad (1.6)$$

onde:  $N$  é o número de átomos por núcleos,  $K$  é a constante de Boltzmann ( $3,3 \times 10^{-24}$  cal/K),  $h$  é a constante de Planck ( $1,6 \times 10^{-34}$  cal.s),  $T$  é a temperatura de nucleação =  $T_f - T$  e  $Q$  é a energia de ativação do processo em cal.

No caso de nucleação homogênea, a energia de ativação do processo pode ser semelhante a energia livre crítica (ou máximo) do núcleo, isto é:

$$Q = \Delta G_c = -\frac{16}{3} \pi \gamma^3 \frac{T_f^2}{L_v \Delta T^2} \quad (1.7)$$

A eq. (1.6), pode ser disposta na forma gráfica em função do superesfriamento térmico, conforme figura (7), mostrando a existência de um superesfriamento máximo e característico.

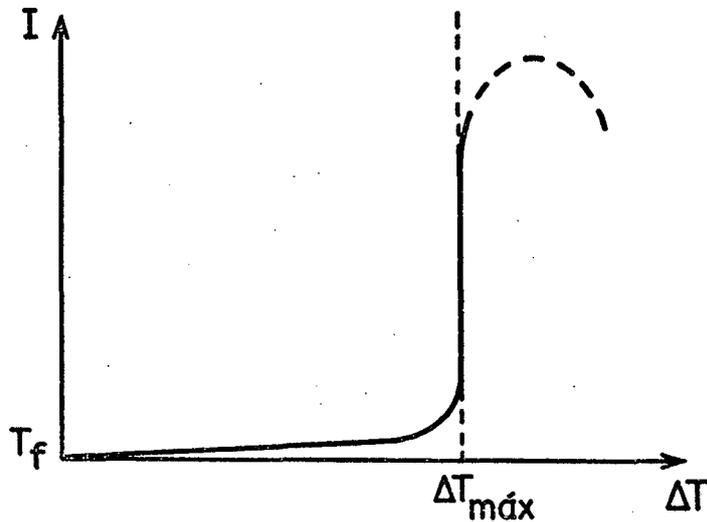


fig. 7 Variação da frequência de nucleação em função superesfriamento térmico do líquido na nucleação homogênea de metais.

Já fizemos uma descrição sobre a nucleação homogênea e agora vamos discutir resumidamente o problema da nucleação heterogênea. Sabe-se que na maioria dos casos de nucleação o que mais ocorre na natureza é a heterogênea, que se forma a partir de impurezas. A nucleação homogênea é o processo de difícil ocorrência. A nucleação

heterogênea está caracterizada pelo fato de que os embriões sólidos formados nas paredes do molde (impurezas, imperfeições de grãos etc), tem a forma semelhante a calotas esféricas, conforme figura abaixo.

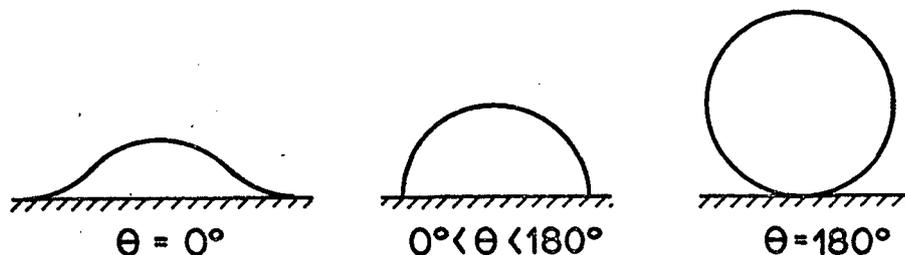


fig. 8 Caso-limite do ângulo  $\theta$  entre o embrião e o substrato na nucleação heterogênea.

Na figura (9), temos um embrião hipotético com formato de calota esférica. Quanto menor o ângulo de contato entre a superfície do embrião e a parede do molde, maior será a contribuição da energia superficial do substrato na nucleação da fase sólida.

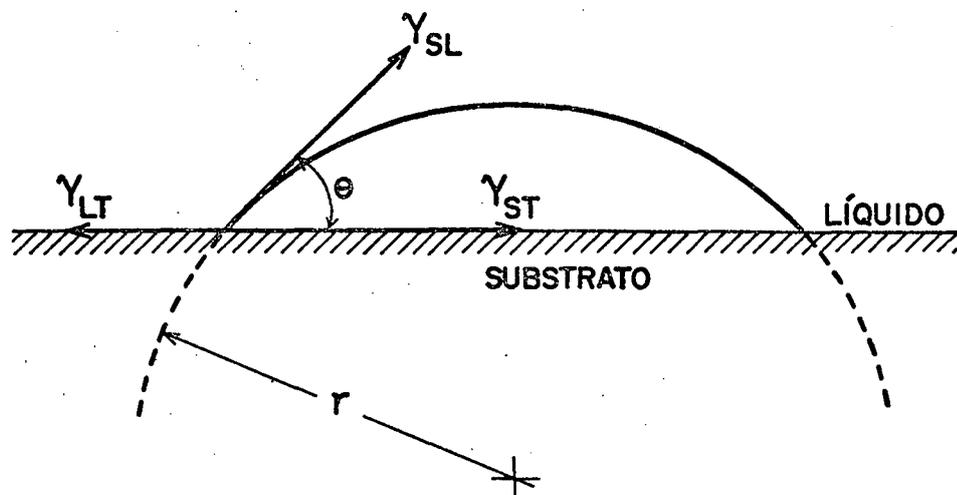


fig. 9 Formação de um núcleo heterogêneo sobre o substrato, mostrando o ângulo  $\theta$  e as tensões superficiais envolvidas.

A presença do embrião sobre o substrato implica no aparecimento de três tipos de tensões superficiais, que são:  $\gamma_{sl}$  é a tensão sólido/líquido;  $\gamma_{st}$  é a tensão sólido/substrato e  $\gamma_{lt}$  é a tensão líquido/substrato. Com base na figura (9), deduz-se a seguinte equação:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{lt} - \gamma_{st}}{\gamma_{sl}} \quad (1.8)$$

Calculando-se a variação da energia livre  $\Delta G$  do sistema em questão, semelhantemente a nucleação homogênea, resultando em:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (1.9)$$

Levando em conta a geometria da calota esférica, tem-se:

$$\Delta G_s = \left[ 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) \gamma_{sl} + \pi r^2 (1 - \cos\theta)^2 \right] (\gamma_{st} - \gamma_{lt}) \quad (1.10)$$

$$\Delta G_v = \left[ -\frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta) \right] \frac{\Delta T}{T_f} \quad (1.11)$$

Dividindo-se a equação  $\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$  em função do raio, determinaremos assim o raio crítico que é:

$$r_c = \frac{2\gamma_{sl} T_f}{L_v \Delta T} \quad (1.12)$$

Combinando as eqs. (1.9), (1.10), (1.11) e (1.12), determinaremos a energia crítica:

$$\Delta G_c = \left[ \frac{4\gamma_{sl}^3 T_f^2}{3L_v^2 \Delta T^2} \right] (2 - 3 \cos\theta + \cos^3\theta) \quad (1.13)$$

Portanto, podemos relacionar as energias críticas da nucleação heterogênea e da nucleação homogênea, combinando eqs (1.13) e (1.5), resultando em:

$$\left( \frac{\Delta G_c^{\text{het}}}{\Delta G_c^{\text{hom}}} \right) = \left( \frac{\Delta T^{\text{hom}}}{\Delta T^{\text{het}}} \right)^2 f(\theta) \quad (1.14)$$

onde:

$$f(\theta) = -\frac{4}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (1.15)$$

Através da eq.(1.14),conclui-se que a nucleação heterogênea é energeticamente mais favorável que a nucleação homogênea, visto que a energia crítica é tanto menor quanto maior for o ângulo de contato  $\theta$  entre a parede do molde e o embrião. Então, temos:

$$G_c^{\text{het}} \leq G_c^{\text{hom}} \quad (1.16)$$

A eq (1.16)mostra que a nucleação homogênea é um caso-limite da nucleação heterogênea para um ângulo  $\theta$  máximo de  $180^\circ$ , condição essa que o substrato não apresenta afinidade ou interação energética com o metal líquido, visto que  $\theta = 180^\circ \implies f(\theta) = 1$ . O ângulo de contato também tem influência diretamente na intensidade ou na frequência da nucleação

heterogênea. Combinando-se as eqs. (1.13) e (1.6), tem-se a seguinte equação para a frequência de nucleação que é:

$$I = (NKT/h)\exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 T_f^3}{3L_V^2 KT\Delta T^2}\right]f(\theta) \quad (1.17)$$

Esta equação pode ser apresentada de uma maneira mais simplificada com uma aproximação, tal como:

$$I \cong 10^{15} \exp(-f(\theta)/\Delta T^2) \quad (1.18)$$

abaixo está representado, na figura 10, o comportamento do ângulo  $\theta$  em relação a frequência de nucleação heterogênea qual foi verificado com superesfriamentos térmicos em situação inferiores ao caso-limite da nucleação homogênea.

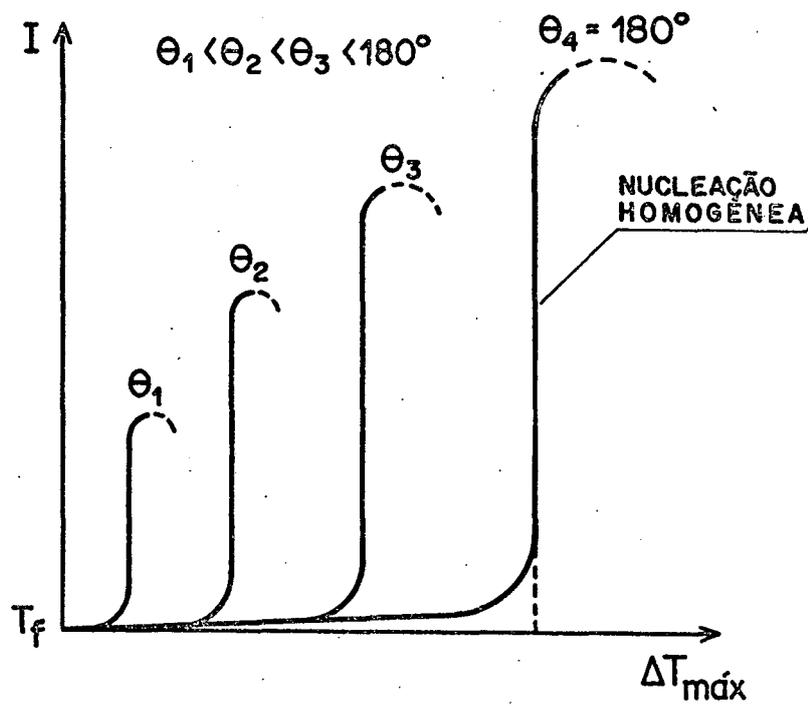


fig. 10 Influência do ângulo  $\theta$  e do superesfriamento térmico na frequência de nucleação heterogênea.

Tendo feito uma descrição teórica concernente a nucleação, apresentaremos uma descrição qualitativa da nucleação e do crescimento de cristais através da figura 11.

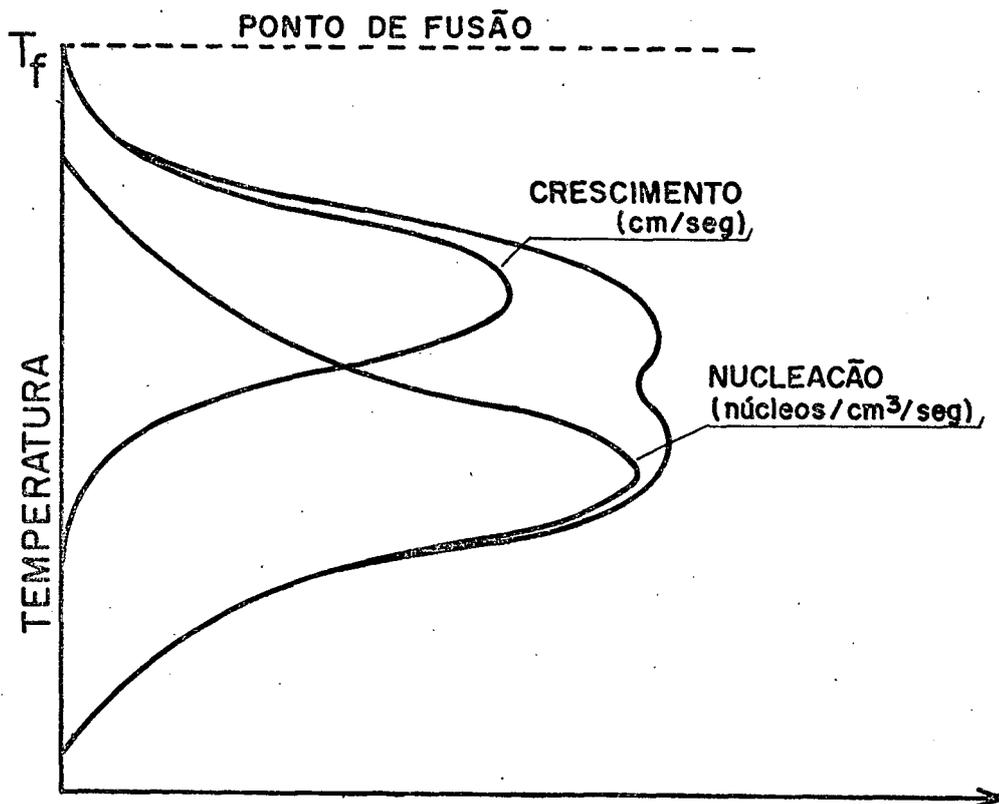


fig. 11 Curvas representando a temperatura de fusão em função da variação das velocidades de (a) nucleação, (b) crescimento [15].

Como já citamos, todo processo de cristalização pode estar relacionado a dois aspectos importantes que são, nucleação e o crescimento de cristais. A figura (11) ilustra esquematicamente estes dois processos, ressaltando sua importância na cristalização. O crescimento dos núcleos apresenta velocidades distintas em todas as direções e uma diminuição da energia livre. Tanto a velocidade de crescimento como a de nucleação, tem um máximo; o máximo da velocidade de nucleação ocorre a temperatura mais baixa que a correspondente a máxima velocidade de crescimento. Este esquema justifica a observação de que, geralmente, quanto maior o resfriamento, menor o tamanho do grão, quando a solidificação dá-se a temperatura próxima do ponto de fusão, a velocidade de nucleação é pequena e o crescimento é rápido, obtendo-se cristais grandes.

Para facilitar a discussão da curva de nucleação e crescimento é melhor a transformação dela num diagrama que fornece a relação direta entre temperatura, tempo e transformação do sistema conhecido como diagrama TTT. Na figura 12, apresentaremos o diagrama TTT associado a figura 11, onde as duas linhas de transformações representam o início (normalmente caracterizado pela quantidade aproximada de 10% do volume transformado) e o fim da transformação. Dentro desta figura colocamos diversas velocidades de resfriamento de  $\dot{T}_1$  a  $\dot{T}_4$  ( $\dot{T} = dT/dt$ ). As duas primeiras velocidades de resfriamento cortam significativamente a curva TTT, entrando na região de transformação.  $\dot{T}_3$  caracteriza a velocidade crítica de resfriamento ou para todas velocidades menores a

transformação é inevitável. Para velocidade de resfriamento maiores que  $\dot{T}_3$ , o gráfico mostra que as linhas que representam as velocidades não interceptam a curva de transformação e a cristalização é evitada e o estado vítreo se prolonga até a linha de transformação vítreo-amorfo. O diagrama TTT nos mostra as regiões onde não existem (regiões à esquerda) e onde existem (regiões à direita), formação de micro-regiões cristalina. Para o cálculo destas curvas torna-se necessário conhecermos o comportamento da viscosidade com a temperatura. Sabemos que a viscosidade varia muito (em média de  $10^{-1}$  a  $10^{14}$  poises), durante a transição de líquido a sólidos. A curva do resfriamento de um sistema, representado num diagrama de temperatura em função do tempo (T<sub>xt</sub>), não deve interceptar a respectiva curva TTT para que ocorra a vitrificação. A mínima taxa de resfriamento é estimada pela inclinação de uma reta tal que a interceptação dá-se apenas em um ponto da curva, veja a figura 12.

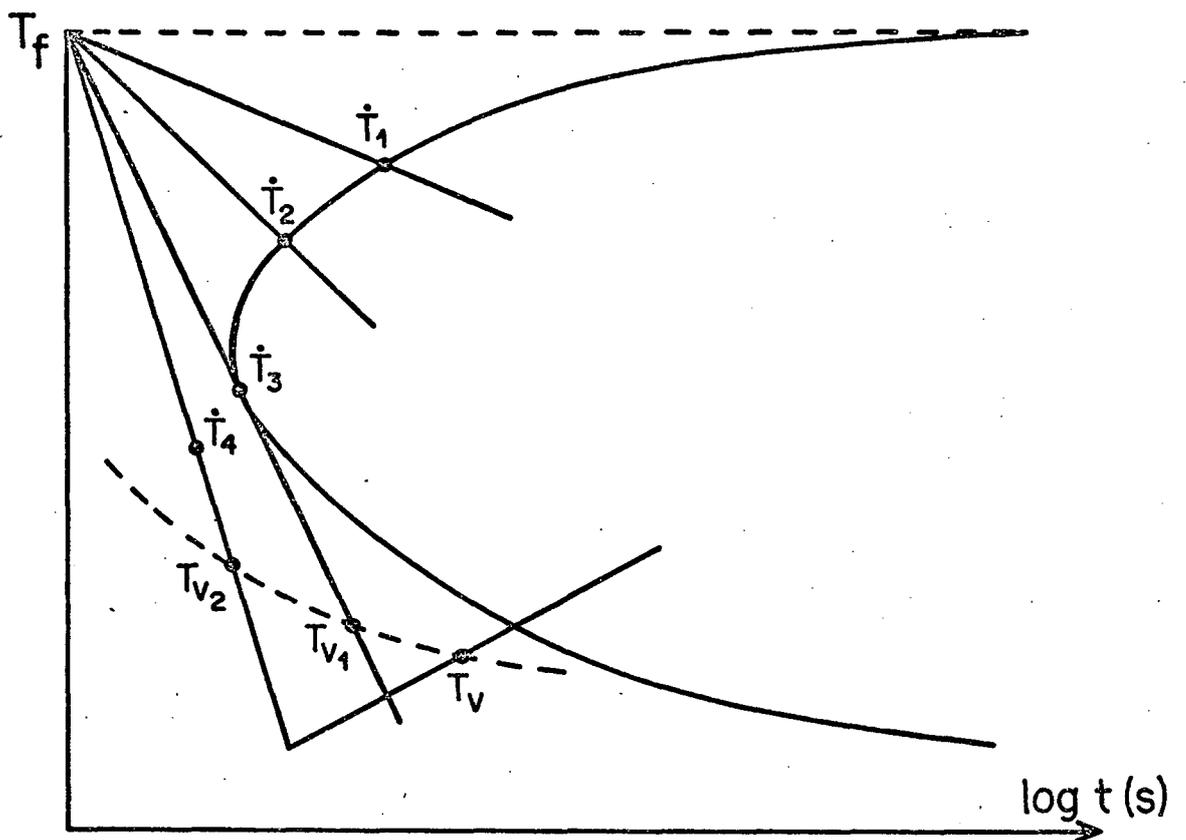


fig. 12 Temperatura de fusão do material em função do tempo para várias taxas de resfriamento [16].

A forma da curva TTT enfatiza a natureza dos conceitos cinéticos envolvidos no processo de vitrificação. Para temperatura próximas de  $T_f$ , de acordo com figura 11, os tempos necessários à nucleação e ao crescimento de uma fração de cristal são muito grandes. Isto pode ser interpretado como uma consequência da alta mobilidade atômica (resultante de baixas viscosidades) e de amplitude e frequência de vibração atômicas muito grandes que são fatores que dificultam a nucleação e o crescimento de cristais. A medida que a temperatura vai baixando tanto a mobilidade como as vibrações atômicas diminuem, diminuindo seu caracter destruidor, passando assim a cooperar com os processos de formação do cristal. Para temperaturas mais baixas, com um maior aumento da viscosidade, os movimentos atômicos se tornam mais difíceis de modo que os tempos necessários ao crescimento de uma fração cristalina começam a aumentar. Qualitativamente o diagrama TTT ressalta a importância de parâmetros como a temperatura de vibração reduzida  $Tr = Tv/Tf$ . Com o aumento de  $Tr$  não só o nariz da respectiva curva se desloca para o lado de maiores tempos e temperaturas como também a curva se estreita com relação ao eixo de temperaturas. Estes comportamentos traduzem-se em menores taxas de resfriamento necessárias a vitrificação. Para velocidade de resfriamento crítica através da curva de transformação no ponto  $T_v$ , onde é a mínima velocidade de resfriamento para a qual a amostra não cristaliza ocorrendo a possibilidade de transformar-se em amorfas. Para velocidades maiores à temperaturas de transformação tende para temperaturas mais baixas.

MODELO TEÓRICO E RELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS QUE DETERMINAM  
A ESPESSURA DA FITA DE AMORFO

No presente capítulo, pretendemos descrever um modelo matemático que visa estabelecer as bases teóricas sobre as quais analisaremos os nossos resultados experimentais. Destacaremos deste modelo os parâmetros que influenciam fortemente os resultados experimentais.

INTRODUÇÃO

Para se produzir ligas metálicas amorfas faz-se necessário o uso de técnica de resfriamento rápido. O presente trabalho investiga a técnica de resfriamento rápido, conhecida por MELT-SPINNING. Esta técnica consiste em fundir o material e ejetá-lo sobre uma superfície cilíndrica de material de boa condutividade térmica (cobre), em movimento. Tendo como principais parâmetros de controle, a velocidade tangencial do cilindro que depende da rotação da roda, o fluxo de material líquido que depende da pressão, a temperatura do material fundido, a velocidade do jato de material fundido e seu ângulo de incidência relativo a normal à superfície do cilindro no ponto de impacto. O fluxo e a

velocidade do jato dependem da área e da geometria do orifício de saída no recipiente de quartzo, pelo qual dá-se a ejeção do material e a diferença de pressão entre os ambientes externo e interno ao tubo de quartzo. O controle da temperatura depende basicamente da temperatura do material fundido dentro do tubo de quartzo e da distância da extremidade do tubo a superfície do cilindro rotativo. O ápice desta técnica consiste na estabilização de um jato contínuo sobre a superfície girante do cilindro e a conseqüente formação da fita. Quando o material está sendo ejetado sobre a superfície em movimento, observa-se que o material forma uma gota líquida antes de entrar em contato com a superfície da roda e logo instantaneamente forma-se em fita. A uniformidade bem como as dimensões e qualidades das fitas dependem em grande parte da estabilidade e da forma desta gota. Esta pode ser considerada como em estado estacionário resultante de um equilíbrio dinâmico entre a quantidade de material que chega pelo jato para a gota e a força viscosa resultante do movimento relativo entre o líquido e o substrato. A tensão superficial e a viscosidade são características intrínsecas do material e variam muito pouco no intervalo de temperatura, um pouco superior à temperatura de fusão do material. Todavia, um bom controle da estabilidade da gota depende do fluxo resultante de material e das características do jato. Isto significa dizer que, a priori não se pode prever as características da fita, mas a partir de um certo resultado, é possível predizer as mudanças destas características e relacioná-las com as da gota.

Na sequência, apresentaremos um modelo matemático, onde destacaremos as características do jato e as da fita em condições de continuidade da massa. As características do jato podem ser descritos pela equação da continuidade, visto que os líquidos podem ser geralmente considerados como fluidos incompressíveis.

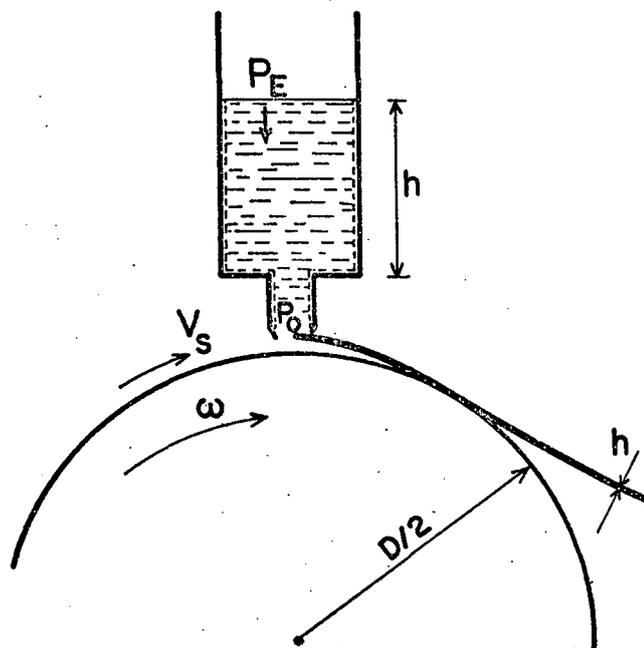


fig. 13 Esquema do sistema melt-spinning para fundição de materiais e produção de fitas metálicas amorfas, mostrando o tubo de quartzo e o cilindro.  $P_e$  é a pressão de ejeção,  $P_o$  é a pressão de saída e  $h$  é a espessura da fita [17].

Apresentaremos abaixo o significado de todos os parâmetros que estão inseridos no modelo matemático que iremos descrever.

#### SIGNIFICADOS DOS PARÂMETROS

- $P_e$  - pressão de ejeção do material líquido
- $P_o$  - pressão com que o material sai no orifício do cadinho
- $\rho_l$  - densidade do material no estado líquido
- $H$  - altura do material no cadinho
- $g$  - aceleração gravitacional
- $D$  - diâmetro da roda
- $S_n$  - área do orifício do cadinho
- $V_o$  - velocidade média do material na saída do orifício do cadinho
- $V_f$  - velocidade média do material líquido na superfície do cadinho
- $Z$  - distância entre cadinho e a roda
- $S_f$  - área interna do cadinho
- $\rho_s$  - densidade da fita sólida (resfriada instantaneamente)
- $h$  - espessura da fita metálica
- $V_s$  - velocidade do material sobre a superfície da roda
- $S_s$  - área da secção transversal da fita metálica
- $\omega$  - velocidade angular
- $\omega_s$  - largura da fita metálica

## MODELO MATEMATICO

Visto que os líquidos são geralmente considerados como fluidos incompressíveis, a equação da continuidade comporta-se da seguinte forma para um certo material líquido:

$$V_f S_f = V_o S_n \quad (2.1)$$

Aplicando o teorema de Bernoulli para o caso mostrado na figura 13, podemos calcular a velocidade com que sai o fluxo de material no orifício do cadinho, que é.

$$V_o = \left\{ \left[ \frac{2(P_e - P_o)}{\rho_1} + 2gH \right] \left[ 1 - \left( \frac{S_n}{S_f} \right)^2 \right]^{-1} \right\} \quad (2.2)$$

Como  $S_n \ll S_f$ , o termo  $(S_n/S_f)^2$  tende a zero, resultando na seguinte equação:

$$V_o = \left[ \frac{2(P_e - P_o)}{\rho_1} + 2gH \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

Para se produzir fitas contínuas com resfriamento rápido, a quantidade de material fundida ejetada para o orifício do cadinho por unidade de tempo deve ser

igual a quantidade de fitas sólidas produzidas sobre a superfície da roda por unidade de tempo. Esta informação produz a seguinte equação.

$$V_0 S_n \rho_1 = V_1 S_s \rho_s = V_s \omega_s h \rho_s \quad (2.4)$$

onde a velocidade do material na superfície da roda  $V_s$  tornou-se igual a  $V_0$  porque a distância cadinho-roda é muito pequena. Assumindo  $\rho_1 = \rho_s$ , visto que a transição vítrea ocorre de modo contínuo. Tomando  $V_s = \pi \omega D / 60$  e  $S_s = \omega_s h$ , podemos montar a equação que define a espessura da fita, que é:

$$h = \frac{60 S_n}{\omega_s \pi D} \left[ \frac{2(P_e - P_o)}{\rho_1} + 2gH \right] \quad (2.5)$$

Shingu e Ozaki [18] estudaram a formação cinética da estrutura dos amorfos em termos da solidificação e da taxa de crescimento dos cristais. Mostraram que existe um limite ideal para a espessura de uma fita amorfa, utilizando a técnica de resfriamento rápido (melt-spinning), onde a taxa de solidificação supera a taxa de crescimento do cristal. Sendo necessário para isto, a utilização de um cilindro que tenha alta condutividade térmica na sua superfície, para possibilitar a extração do calor do material durante a solidificação. Portanto, o intervalo estipulado para a espessura da fita é o seguinte:

$$10\mu\text{m} \leq h \leq 60\mu\text{m}$$

$$(2.6)$$

A espessura da fita metálica amorfa  $h$  apresenta uma dependência com a velocidade do cilindro ou roda  $\omega$  e com a variação de pressão  $\Delta P = P_e - P_o$  e a largura da fita permanece praticamente constante. Portanto, quanto menor a espessura da fita, maior será a taxa de resfriamento. A espessura da fita dá uma idéia da ordem dos valores de rotações em uma série de amostra para a mesma composição produzida pelo "melt-spinning". Inserindo a eq. (2.5) na eq. (2.6), podemos determinar uma relação entre a variação da pressão  $\Delta P$  em função da velocidade angular  $\omega$ :

$$\frac{S_n}{\pi \omega_s D} \left[ \frac{2(P_e - P_o)}{\rho_1} + 2gH \right]^{1/2} \leq \frac{\omega}{10^4} \leq \frac{6S_n}{\pi \omega_s D} \left[ \frac{2(P_e - P_o)}{\rho_1} + 2gH \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

O valor de  $P_o$  é difícil de ser medido experimentalmente, porém  $\Delta P$  pode ser obtido indiretamente combinando a eq. (2.3) com a relação  $h = S_n V_o / \omega_s V_s$ , para obter a seguinte equação:

$$P_e - P_o = \frac{\rho_1}{2} \left[ \left( \frac{\omega_s h v_s}{S_n} \right)^2 - 2gH \right] \quad (2.8)$$

Consequentemente, o valor de  $\Delta P$  pode ser calculado, basta que

conheçamos o valor da espessura da fita e substituamos na eq. (2.8).

Abaixo está um gráfico representando a relação entre a espessura da fita amorfa com a pressão de ejeção.

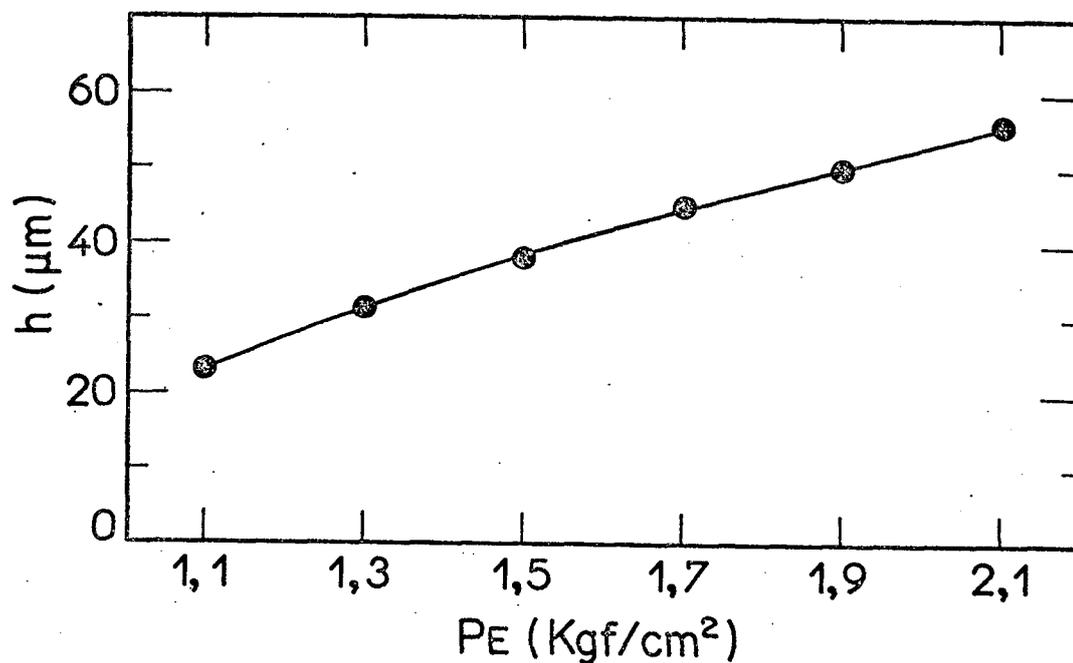


fig. 14 Variação da espessura da fita amorfa superesfriada em função da pressão de ejeção.

Quando descrevemos o modelo matemático, que respaldará os nossos resultados experimentais, inserimos uma inequação empírica eq. (2.6) que define um intervalo ótimo para se produzir fitas metálicas de boa qualidade, veja equação:

$$10\mu\text{m} \leq h \leq 60\mu\text{m}$$

A fig. 14, apresenta a variação da espessura da fita metálica em função da pressão de ejeção mantendo constante a velocidade angular da roda em 2000 rpm. Observamos que existe uma dependência da espessura da fita com a pressão de ejeção, apresentando uma variação praticamente linear. Com o aumento da pressão de ejeção sobre o material líquido, mantendo-se constante a velocidade do cilindro, obviamente a espessura da fita metálica aumenta devido ao aglomeramento de material fundido sobre a superfície do cilindro ser maior que a distribuição do mesmo. Temos em seguida um gráfico que caracteriza o comportamento da espessura da fita metálica em função da velocidade angular de rotação.

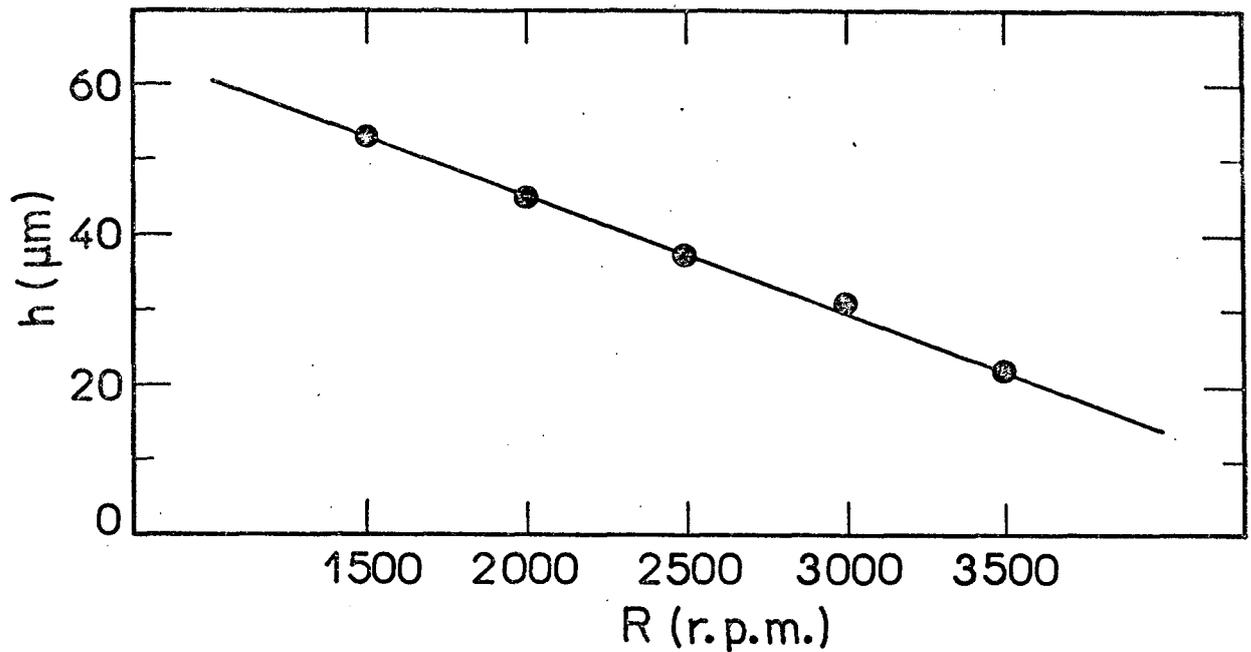


fig. 15 Variação da espessura da fita metálica em função da velocidade angular de rotação.

Observa-se através da fig. 15 que, a espessura da fita apresenta uma dependência com a velocidade angular da roda, visto que esta dependência está relacionada diretamente com o aumento de material que incide sobre o cilindro cujo fluxo depende da pressão de ejeção. Como mantemos constante a pressão de ejeção e variamos a velocidade angular do cilindro, a espessura da fita metálica diminuirá com a velocidade, visto que o fornecimento de material sobre a superfície do cilindro depende

exclusivamente da pressão de ejeção.

No gráfico abaixo, apresentaremos o comportamento da variação de pressão em relação a velocidade angular da roda  $\omega$ .

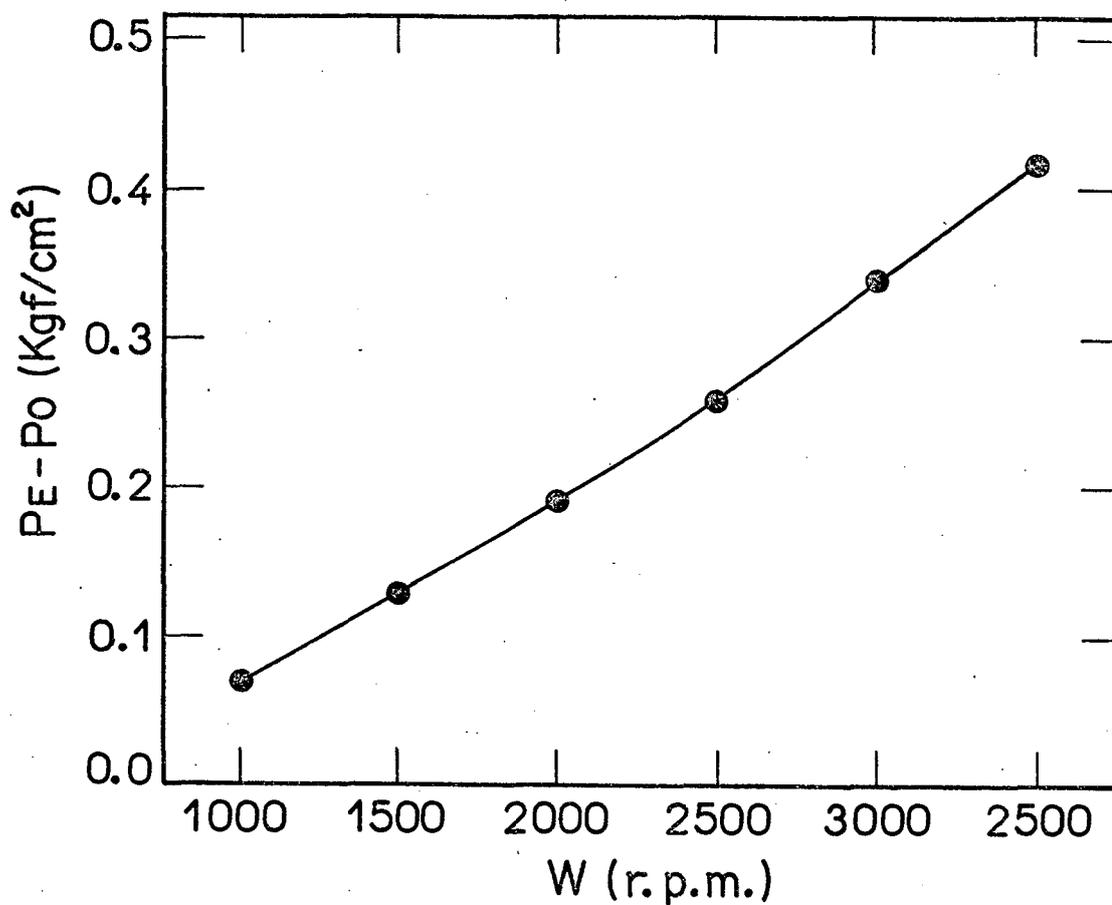


fig. 16 Variação da diferença de pressão  $\Delta P$  em função da velocidade angular da roda  $\omega$ , mantendo-se constante a pressão de ejeção  $P_e$ .

O gráfico da fig. 16, foi obtido através da eq. (2.8), que permite-nos obter uma relação entre a variação de pressão da saída e a pressão de ejeção. A importância desta relação é que a medida que se aumenta a pressão sobre o material líquido e mantém-se a velocidade do cilindro constante, ocorrerá uma variação na espessura da fita metálica. Por outro lado, a espessura da fita metálica é uma função da velocidade com que sai o material líquido no orifício do cadinho.

CONFEÇÃO DE FITAS METÁLICAS AMORFAS UTILIZANDO A TÉCNICA  
MELT-SPINNING

INTRODUÇÃO

O presente capítulo está voltado ao estudo da técnica de resfriamento rápido, conhecida por melt-spinnig, onde apresentaremos uma descrição do sistema detalhadamente e dos resultados obtidos na confecção de amostras amorfas a partir da liga metálica  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$ . Apresentaremos uma discussão dos resultados obtidos das medidas realizadas na fita metálica amorfa.

### 3.1 EQUIPAMENTOS DO SISTEMA MELT-SPINNING

Iniciaremos analisando o diagrama em blocos do sistema melt-spinning (S.M.S.)

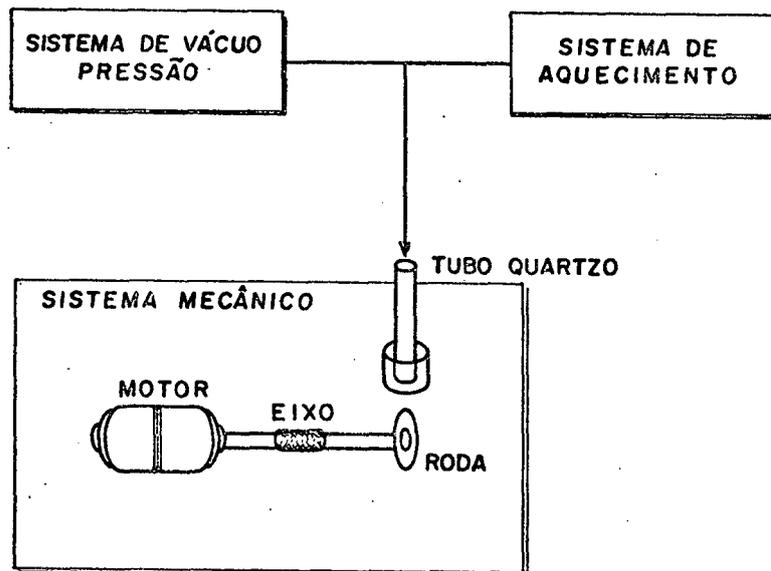


fig.17. Esquema geral do sistema melt-spinning [19].

### 3.1.1 SISTEMA MECÂNICO

#### A) MOTOR ELÉTRICO

O motor elétrico do nosso sistema é de marca Polus do tipo LCC-802 (corrente contínua) e com potência de 0.5CV e com capacidade para girar a 2500rpm. O eixo do motor está acoplado ao eixo da roda através de mangueira especial com a finalidade de evitar vibração. O número de rotações do motor é controlado por um VARIVOLT do tipo VM-215, com corrente máxima de 6,3A e 50/60Hz. Observe abaixo uma tabela e a figura 18, que representa a variação entre a ddp e o número de rotações do motor.

Tabela: Relação entre a ddp e o número de rotações do motor.

VOLTS(V)	FREQ(HZ)	FREQ(R.P.M.)
30	8,50	510
46	11,85	711
60	16,83	1010
75	21,83	1310
90	27,50	1650
105	32,67	1960
120	38,00	2280
135	42,33	2540

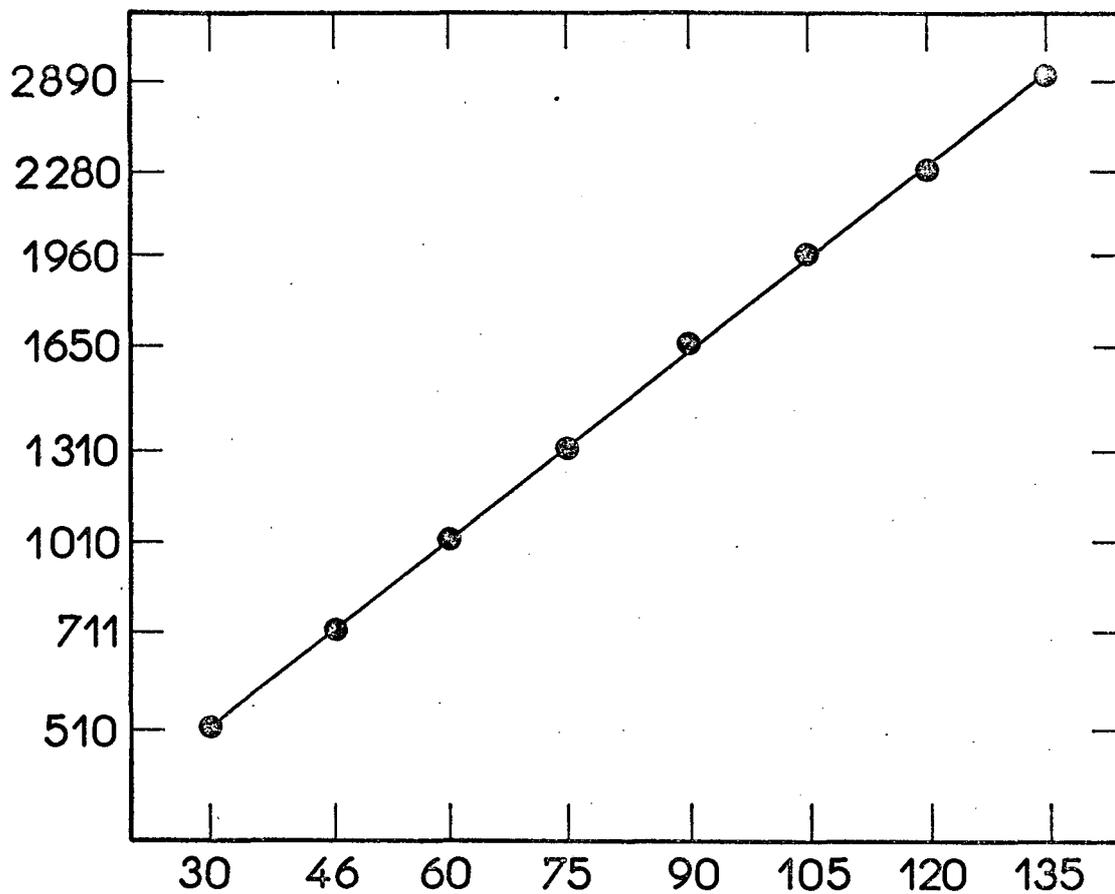


Fig. 18 Frequência de rotação do motor em rpm contra a ddp fornecida pela fonte em volts.

## B) RODA DE ALUMINIO

A roda de alumínio do (S.M.S.) tem as seguintes características: possui um envoltório de cobre em sua superfície com 6mm de espessura, tem um diâmetro de 240mm e a largura da superfície é de 60mm. Veja desenho abaixo.

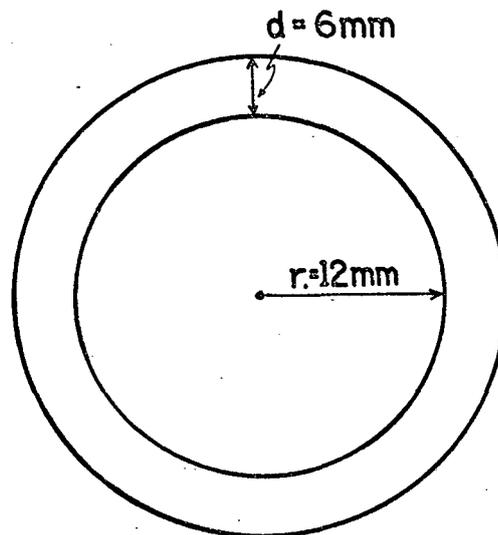


fig. 19 Cilindro de alumínio com um envoltório de cobre.

A espessura de cobre contida na roda, tem uma condutividade térmica alta, de modo a extrair contínua e instantaneamente o calor do líquido a fim de solidificá-lo no tempo previsto. A superfície da roda deve ser bem polida e para isto usa-se lixa fina, pois a uniformidade da fita depende do tratamento que é feito na superfície da roda, pois esta deve estar o mais uniforme possível e além do mais,

isenta de quaisquer impurezas. Todas as vezes que formos realizar experiências, devemos inicialmente montar todo o sistema e deixar por último a limpeza que deve ser feita na superfície da roda, para evitar contaminação na mesma. Devemos tomar todo cuidado para não tocar com a mão na superfície da roda, pois certamente contaminará.

### 3.1.2 SISTEMA DE AQUECIMENTO

#### A) FONTE DE ALIMENTAÇÃO

O nosso sistema de aquecimento está alimentado por uma fonte estabilizadora de modelo T.C.Y. 120V e 15A com uma potência de 1800W e frequência 60Hz.

#### B) FORNO DE RESISTÊNCIA

Forno elétrico a resistência são utilizados particularmente para fusão de ligas metálicas leve ou seja, que tem ponto de fusão baixo e é considerado forno de espera (aquecimento lento). O aquecimento se faz pela passagem de corrente elétrica em uma resistência, em geral metálica, constituída de ligas de alta resistência elétrica e de ponto de fusão elevado, tais como ligas de níquel-cromo,

cromo, alumel e kantal ou molibidênio.

Construímos um forno elétrico a resistência, utilizando fios de kantal, que apresenta uma capacidade de aquecimento suficiente para fundir ligas que tem ponto eutético (ponto de fusão) até 1200°C, possuindo 4.8 ohms de resistência. A regulagem da temperatura no forno foi feita através de uma fonte estabilizadora que, gradativamente fornecia amperagem ao forno, no qual estava anexado ao tubo de quartzo.

### 3.1.3 SISTEMA DE VÁCUO E PRESSÃO

#### A) BOMBA DE VÁCUO

Temos no sistema uma bomba de vácuo de marca EBERLE de modelo B8084/ESP com capacidade de 1700 rpm e com potência de 1,5CV da LEYBOLD-HERAEUS 28702B2. Ela tem capacidade para produzir vácuo, dependendo do sensor, poderá atingir até  $10^{-6}$  Torr.

#### B) TUBO DE ARGÔNIO

Temos também acoplado ao sistema de vácuo um tubo de Argônio, que tem como finalidade, fazer limpeza na câmara de vácuo como também fazer pressão para ejetar o material quando este está no estado líquido.

### C) TUBO DE QUARTZO

O tubo de quartzo que usamos em nossas experiências tem as seguintes dimensões: 38,5cm de comprimento; 0,09cm de diâmetro e com 0.032cm no orifício que é por onde sai o material. Ele fica dentro do forno de resistência com uma amostra de metal, sendo que sua extremidade superior está conectada ao sistema de pressão e de vácuo e a extremidade inferior está a 0.1mm acima da superfície da roda, distância apropriada as nossas experiências.

### D) RESERVATÓRIO DE PRESSÃO

Este reservatório tem forma de um cilindro, tendo as seguintes dimensões: 12cm de diâmetro e 20cm de comprimento, tendo capacidade para suportar até 2atm de pressão. Na sua extremidade tem um manômetro para registrar a quantidade de pressão em que ele se encontra. No momento da experiência, ele é abastecido com Argônio colocando-se aproximadamente 0.4atm até 0.8atm, que é a quantidade necessária para ejetar normalmente até 5g de material no estado líquido.

#### E) VÁLVULA DE SOLENÓIDE

Esta válvula fica entre o cilindro que contém pressão de Argônio e o tubo de quartzo. Quando o metal está líquido, então ela é acionada automaticamente liberando pressão de Argônio sobre o metal e este é lançado sobre a superfície da roda que está em movimento e solidifica-se instantaneamente saindo em forma de fita.

#### F) CÂMARA DE VÁCUO

Construímos uma caixa com ligas metálicas de inox, com as seguintes dimensões: 35cm x 40cm x 15cm (largura, altura, espessura). Dentro desta caixa fica o forno de resistência e o tubo de quartzo com uma amostra. A finalidade desta câmara é manter o seu interior isento de certos gases que venham contribuir para oxidação de certas ligas metálicas. Está acoplado à caixa uma bomba de vácuo e quando ligamos, ela retira todos os gases de dentro da câmara que é mantida em vácuo durante a realização da experiência. A razão pela qual ela deve manter-se em vácuo é para garantir a fusão de ligas com a qual estamos trabalhando, pois se tiver alguma contaminação, a amostra oxidará e conseqüentemente alterará o ponto de fusão da liga, tornando-se difícil a fusão da liga dentro das condições normais e capacidade dos

nossos equipamentos. Por isto, tornou-se necessário que esta câmara mantenha um bom vácuo ou seja, ausência de gases tais como Nitrogênio e Oxigênio. Mantendo a câmara isenta destes gases, podemos fundir certas ligas no seu ponto eutético. Entende-se por ponto eutético a região do diagrama de fase, onde a liga metálica torna-se líquida à temperatura mais baixa possível. A oxidação em geral altera o ponto de fusão das ligas metálicas. Para as ligas que não oxidam podemos, em geral, eliminar a câmara de vácuo.

Antes de iniciar a realização da experiência, torna-se necessário que se faça uma limpeza na câmara de vácuo. Inicialmente, liga-se a bomba mecânica e abre-se uma de suas válvulas e faz-se vácuo. Na câmara existe um manômetro, cuja leitura, quando a válvula que interliga câmara-bomba é aberta, permite-nos saber quando o sistema está em vácuo (-760mm de Hg). Em seguida, abre-se a válvula que interliga câmara-tubo (no tubo contém Argônio) e deixa a válvula aberta até que o ponteiro do manômetro registre zero, então a câmara passará a ter pressão igual ao meio ambiente. Em seguida, abre-se uma de suas válvulas e retira todo o gás da câmara e em seguida coloca-se Argônio novamente. Devemos repetir esta operação algumas vezes, isto é o que chamamos de lavagem do recipiente com um gás e em nosso caso, utilizamos o Argônio. Observe abaixo a fig.20 que representa a câmara de vácuo.

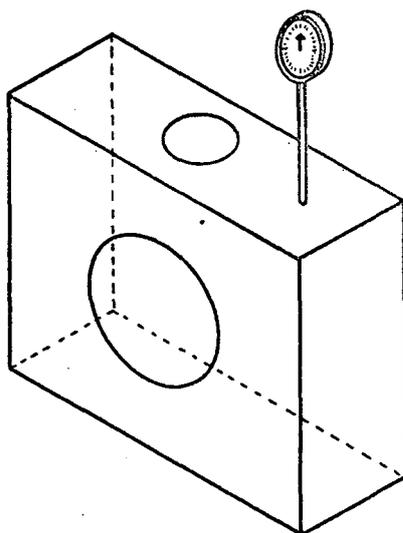


Fig. 20. Caixa-Vácuo de material inox contendo dentro da mesma uma roda, um forno a resistência e um tubo de quartzo.

### 3.2 FABRICAÇÃO DAS PRÉ-LIGAS

Inicialmente fizemos os cálculos estequiométricos das componentes da liga  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$ , levando em consideração a pureza de cada elemento. A pesagem das componentes foram feitas em uma balança química de precisão. O peso de cada amostra para as nossas experiências variam de 1g a 10g, a quantidade é relativo. As amostras preparadas, foram levadas a um forno elétrico a arco voltáico

para fazer a pré-liga. Tivemos que tomar certas precauções, tais como: arrumar os pedaços de materiais dentro do cadinho no forno, tomar todo cuidado para deixar bem coberto com os outros materiais os pedaços de boro e cuidar para não tocar com o bico de solda no material no momento em que estivéssemos fundindo-os.

Cada vez que formos fundir uma amostra que contém Boro devemos ter todo cuidado pois este elemento é explosivo frente a certo gradiente de temperatura. Como o forno a arco fica bastante quente, devemos conservar submerso os pedaços de Boro no meio dos outros materiais, pois se os pedaços de Boro ficarem desprotegidos dos outros materiais, ocorrerá em seguida a explosão e evaporação e isto afetará o percentual de Boro na liga, visto que após a pré-liga está pronta, ela é novamente pesada e perceberemos que o peso não é o mesmo, pois houve uma perda de Boro através da evaporação.

Antes de iniciar a operação com o forno, torna-se necessário uma boa limpeza na sua câmara e geralmente se faz com Argônio. Deve-se lavar com Argônio o recipiente do forno algumas vezes, pois só assim seram eliminados as impurezas contidas no mesmo. Depois desta limpeza, podemos iniciar a operação com o forno. Podemos colocar o material dentro de um dos cadinhos existentes na câmara do forno a arco. Em seguida, deixa-se a câmara do forno imersa com 0.3atm de Argônio, para se obter a produção de um bom arco. Na sequência, liga-se a entrada d'água que irá circular sobre a superfície de cobre existente na base da câmara do forno (superfície que contém os

cadinhos), para mantê-la com temperatura baixa. No momento em que estamos fundindo a amostra, a temperatura chega dentro da câmara do forno em torno de  $2500^{\circ}\text{C}$  e se a superfície que contém os cadinhos não estiver refrigerada, poderá fundir-se antes da amostra que se está preparando. Para que isto não venha ocorrer, devemos tomar todo cuidado com a refrigeração do forno. Depois de termos tomado todas as precauções necessárias, podemos ligar o forno e iniciar a fundição da amostra. Devemos direcionar a chama a amostra circulando-a até fundi-la totalmente e sempre tomando cuidado com o bico de solda para não encostar no material. É necessário que se desligue o forno e vire a amostra, colocando a parte de baixo para cima e repetir o processo de fundição até conseguir homogenizá-la.

Um certo pesquisador de nome Mallett [20], foi o primeiro a descobrir que era necessário o uso de uma amostra de Titânio puro dentro da câmara do forno a arco no momento de preparação da liga. Esta amostra deve permanecer semi-fundida durante a preparação da liga metálica, pois ela servirá para dissipar os gases dentro da câmara do forno tais como, o Oxigênio e o Nitrogênio. Mallett percebeu que as ligas metálicas estavam apresentando certo teor de impurezas e de princípio, ele não sabia a causa pela qual estava ocorrendo esta contaminação. Depois de algumas investigações, descobriu que algumas impurezas existentes na câmara do forno em forma de gases como sendo, Nitrogênio e Oxigênio e para eliminá-los das amostras, tornou-se necessário usar um pedaço de Titânio dentro da câmara do forno a arco, cada vez que fosse fundir uma amostra metálica.

### 3.3 CONFECCÃO DA LIGA METÁLICA AMORFA

Para confecção de liga metálica amorfa, temos utilizado o processo que se baseia no método de resfriamento rápido.

Tomamos a pré-liga e utilizando o nosso equipamento que está constituído dos seguintes elementos com os seguintes parâmetros:

- Diâmetro do tubo de quartzo = 0.98cm
- Diâmetro do orifício de saída do material = 0.035cm
- Densidade da liga metálica =  $7.7\text{g/cm}^3$
- Diâmetro da roda = 24cm
- Massa utilizada na experiência = 1g
- Altura de material no tubo de quartzo = 0,72cm

Na sequência, apresentaremos alguns gráficos que foram determinados a partir da eq.(2.7), os quais relacionam o comportamento da rotação da roda com a variação de pressão  $\Delta P$  sobre o material na fase líquida. Estes cálculos foram realizados para as condições experimentais existentes no nosso laboratório. Utilizamos também a eq.(2.8), que forneceu os pontos experimentais, através dos quais otimizamos as nossas ligas metálicas amorfas. A reta pontilhada entre os gráficos das figuras seguintes, representam os pontos experimentais. Para cada figura tem-se uma rotação. Com base nas dimensões da fita que produzimos, determinamos o ponto experimental que é  $0.618\text{Kg/cm}^2$ , o qual permite qualificar a fita que produzimos. Observe este valor em cada gráfico abaixo.

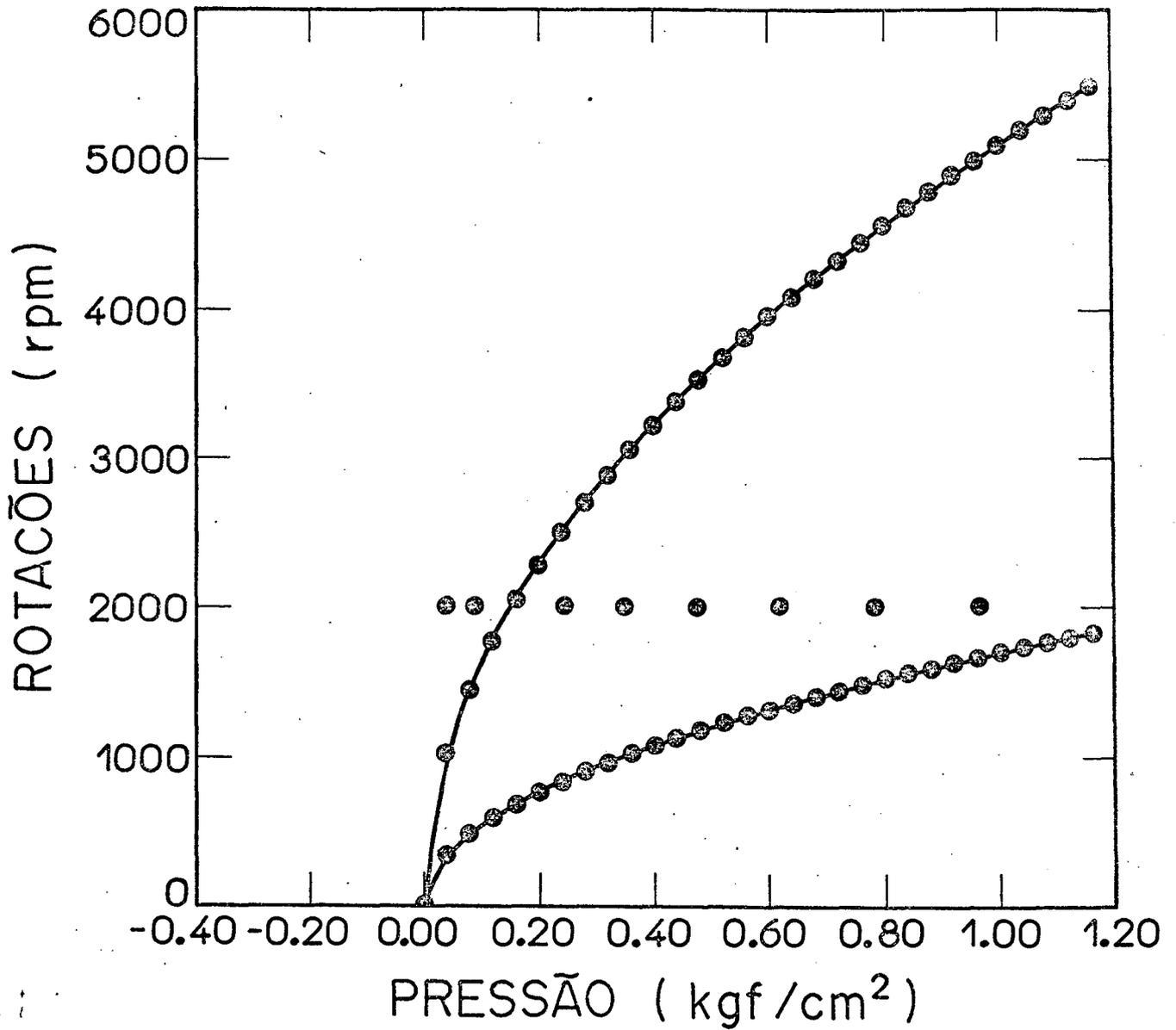


Fig. 21 Velocidade angular  $\omega$  em função da variação de pressão  $\Delta P = P_e - P_o$ . A reta pontilhada dentro do gráfico representam os pontos experimentais com velocidade angular constante em 2000 rpm.

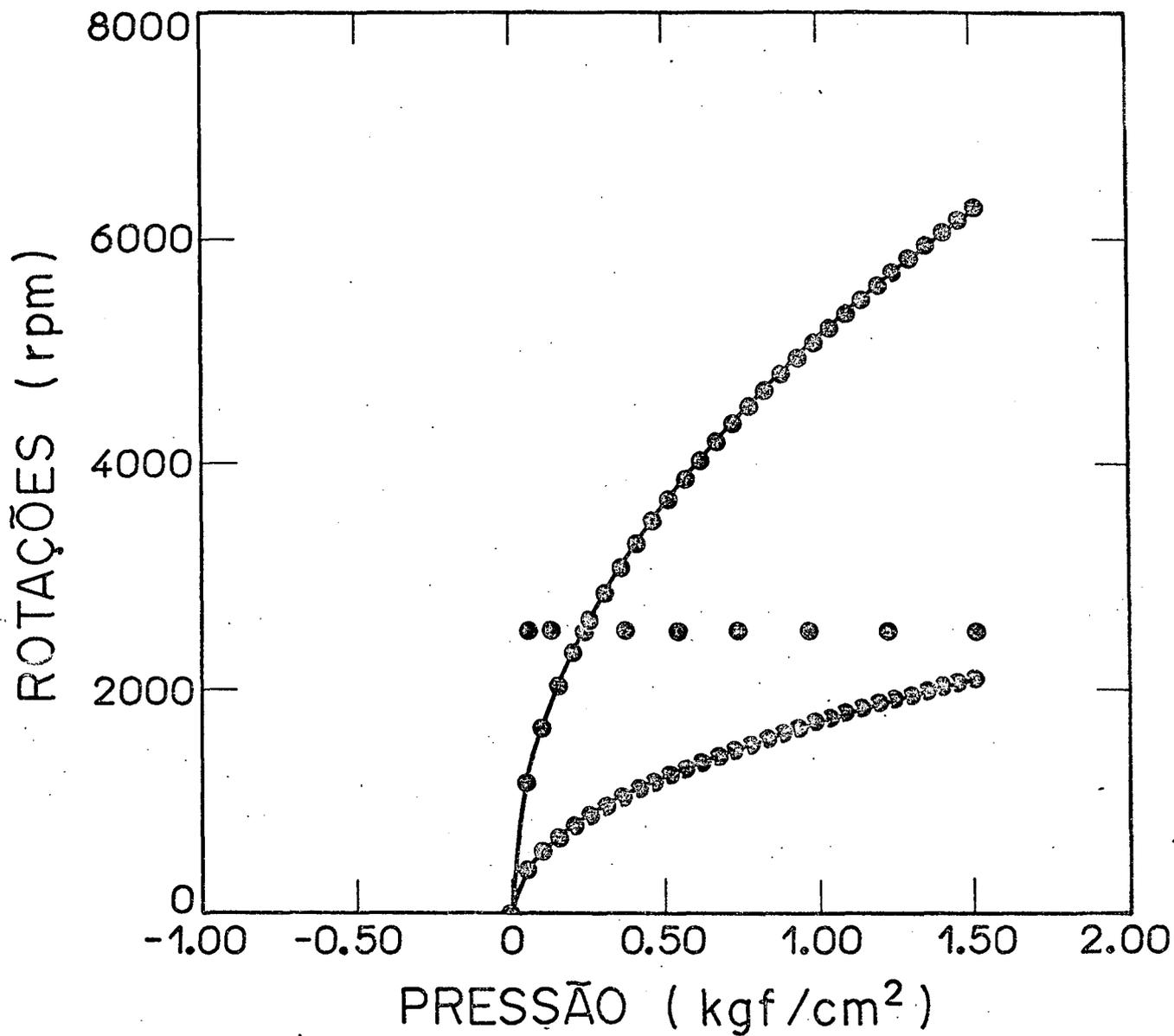


Fig. 22 Velocidade angular  $\omega$  em função da variação de pressão  $\Delta P = P_e - P_o$ . A reta pontilhada dentro do gráfico representam os pontos experimentais com velocidade angular constante em 2500 rpm.

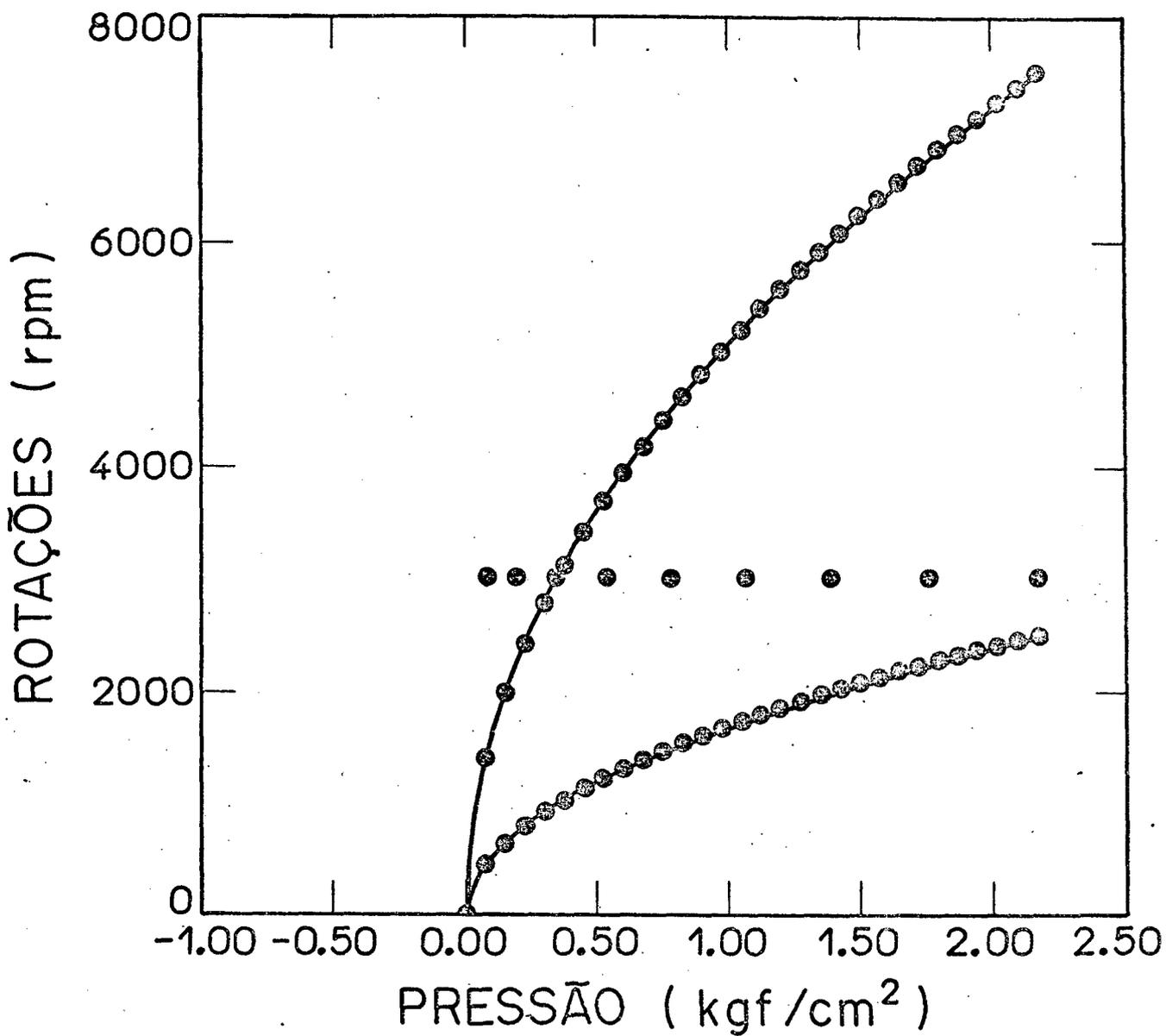


Fig. 23 Velocidade angular  $\omega$  em função da variação de pressão  $\Delta P = P_e - P_o$ . A reta pontilhada dentro do gráfico representam os pontos experimentais com velocidade angular constante em 3000 rpm.

### 3.4 ANÁLISE E QUALIDADES DAS LIGAS AMORFAS

Ao se produzir as ligas metálicas amorfas, devemos submetê-las a análise para se obter informações de suas qualidades.

#### 3.4.1 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DAS LIGAS AMORFAS

A magnetização de saturação  $M_s$  das ligas amorfas, foi determinada em um magnetômetro de amostra vibrante. O magnetômetro está constituído de um cabeçote que faz vibrar uma arte longa, em cuja extremidade se fixa a amostra. A amostra é posicionada entre as peças polares de um eletro-ímã capaz de fornecer um campo magnético de 20K0e, o que garante a saturação magnética da amostrta.

A permeabilidade relativa  $\mu_r$  foi medida através de um traçador de curvas de histerese magnética. Este equipamento foi desenvolvido e construído no própria IFUSP, para levantar as propriedades magnéticas como: o campo coercivo  $H_c$ ; a indução de saturação  $B_s$ ; a anisotropia efetiva  $K$ ; a permeabilidade inicial  $\mu_i$  e a permeabilidade  $U_{m\acute{a}x}$  de qualquer material magnético de alta permeabilidade. Observe as figuras abaixo, onde a primeira representa o comportamento da indução magnética em função do campo magnético e a segunda a permeabilidade relativa da fita em função do campo magnético

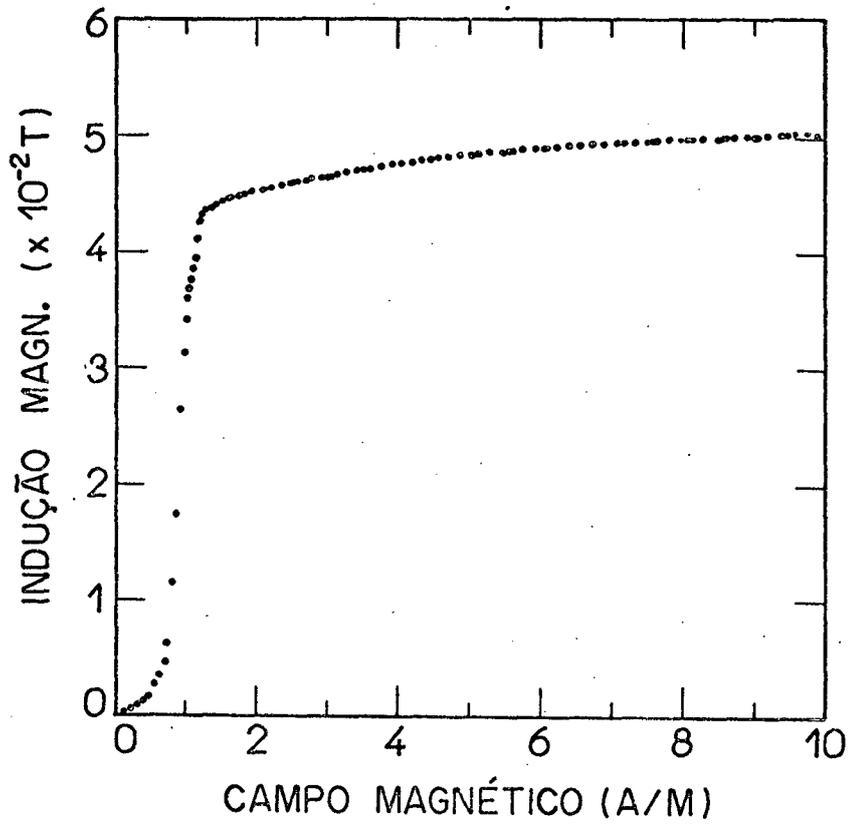


Fig. 24 Curva de histerese da liga  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$  com indução magnética B em função do campo magnético H.

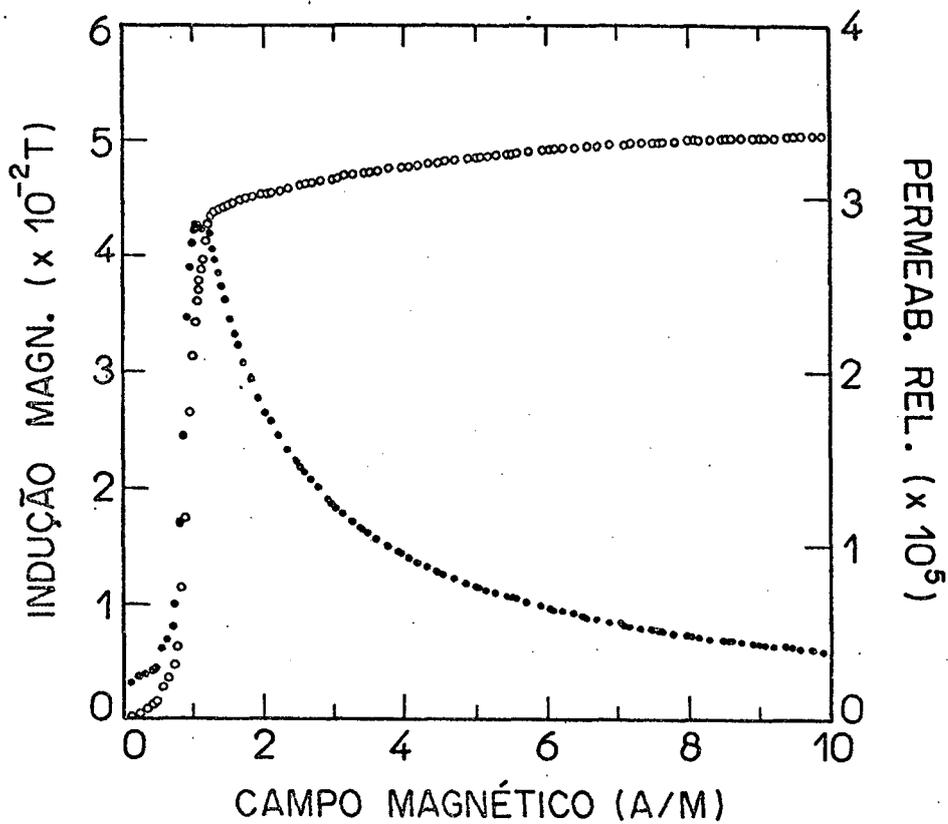


Fig. 25 Curva de histerese da liga  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$  com a permeabilidade relativa  $\mu_r$  em função do campo magnético H.

### 3.4.2 ANÁLISE DAS LIGAS AMORFAS ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As medidas de raios-x estão sendo feitas através de um difratômetro SIEMENS MODELO D500, operando na geometria de reflexão simétrica segundo as condições de foco de Bragg-Brentano, que foi ajustado conforme o posicionamento recomendado pelo fabricante [21]. As condições de foco são obtidas pelo posicionamento da amostra P sempre tangente a uma circunferência F que passa pelo ponto de foco da fonte B, B1.IV. Para que tais condições se verifiquem, o movimento de detetor (ao longo do círculo de medidas), é sincronizado com o da amostra que gira em torno de um eixo perpendicular ao plano da fig 26, que passa pelo centro do círculo M. Estes movimentos são medidos em coordenadas angulares  $\theta$  e  $2\theta$  (indicado na figura) que variam respectivamente num intervalo de  $0^\circ$  a  $90^\circ$  e de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ . Como descrevemos anteriormente, os amorfos foram obtidos em forma de fitas com largura na ordem de 0.38mm e espessura de  $40\mu\text{m}$ .

A maneira de como deve ser montada as amostras para determinar as medidas de difração está sendo feita, onde usa-se uma lâmina de vidro e enrola nela a fita amorfa. Em cada face das lâminas obtém-se um plano formado por segmento de fita justapostas que será posicionado no difratômetro com o sentido longitudinal das fitas ao plano da figura. Observe abaixo um desenho que apresenta uma ilustração do sistema, onde estão identificados as principais componentes.

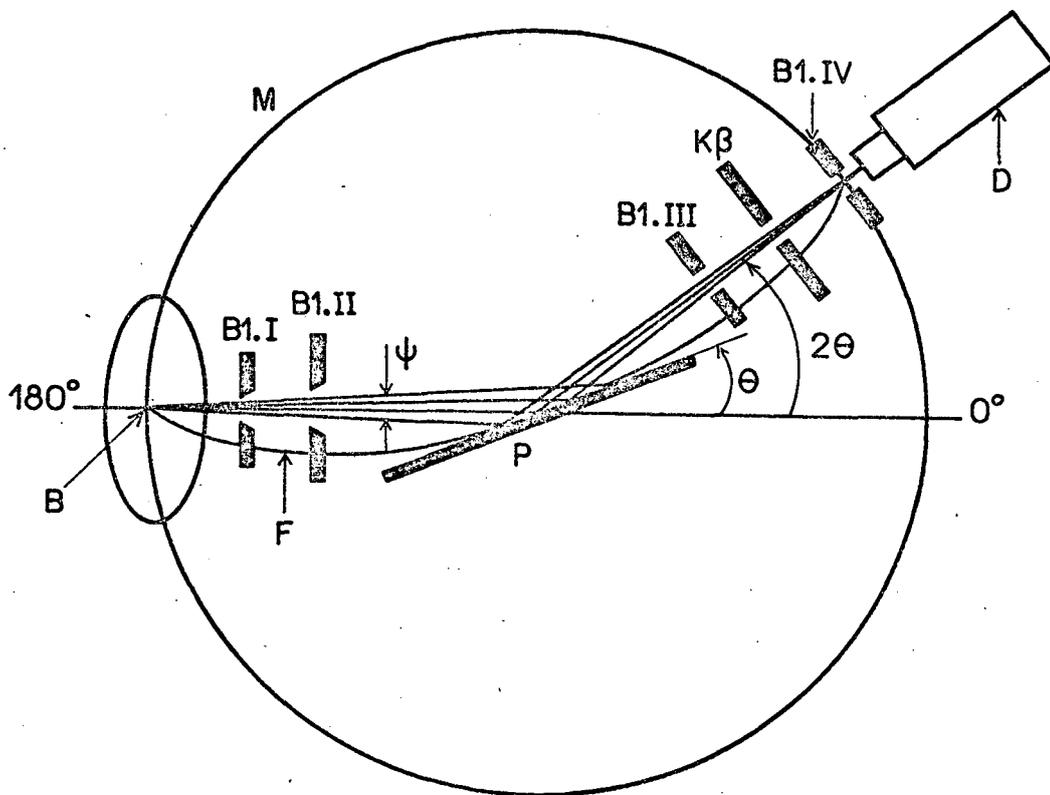


Fig. 26 Ilustrando o sistema do Difratorômetro, apresentando suas principais componentes. (B)- Ponto de foco da fonte de raios-X; (B1.I,II,III)- Diafragmas de abertura; (B1.IV)- Diafragma do detetor; (D)- Detetor; ( $K\beta$ )- Filtro; ( $\psi$ )- Fenda Soller; (P)- Amostra; (M)- Círculo de medidas; (F)- Círculo de foco [21].

### 3.4.3 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo a construção de um aparelho que possibilitassem a produção de ligas metálicas amorfas. Construímos um aparelho que utiliza a técnica de resfriamento rápido, conhecida por melt-spinning, que consiste em lançar um jato de material (quando este encontra-se na fase líquida), sobre uma superfície de uma roda que gira com uma velocidade de até 2500 rpm, tendo uma alta condutividade térmica, que permite a solidificação do material com uma taxa de resfriamento da ordem de  $dT/dt = 10^6$  K/s.

Montamos também um sistema de vácuo, que está constituído de uma bomba mecânica em conjunto com uma difusora. A bomba mecânica está ligada a uma câmara de vácuo e esta está ligada a um tubo de Argônio. Com o sistema de vácuo bem ajustado, a bomba mecânica pode atingir um vácuo na ordem de  $10^{-4}$  Torr.

O sistema Melt-Spinning apresentou alguns problemas no início das operações, como sendo fortes vibrações em todo o conjunto, tornando-se necessário fazer um balanceamento na roda de alumínio e também entre outras conexões existente no aparelho a fim de tornar-se possível as operações com o mesmo.

Dentre as várias finalidades deste trabalho, tínhamos como meta prioritária, fundir certas ligas metálicas e para que isto fosse possível, tornava necessário o uso de um forno que tivesse condições de fundí-la.

Construímos um forno elétrico a resistência, utilizando fios de kantal, que apresenta certa capacidade de aquecimento, possibilitando a fusão de ligas que tem ponto eutético aproximadamente  $1200^{\circ}\text{C}$ . Utilizamos uma fonte estabilizadora, tendo fundo de escala 120V e 15A, para regular o aquecimento do forno.

As dimensões das fitas metálicas amorfas podem ser modificadas, basta para isto que se controle os seguintes parâmetros do aparelho: pressão de ejeção do material fundido; velocidade da roda e o diâmetro do orifício do tubo de quartzo por onde sai o material líquido.

Quando concluimos a montagem do aparelho, testamos, inicialmente com alguns materiais puro e depois utilizamos a liga  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{16}$  e conseguimos fundi-la, obtendo ligas metálicas amorfas. As ligas amorfas que produzimos, tem as seguintes dimensões: largura na ordem de 0.38mm e com espessura na ordem de  $40\mu\text{m}$ .

As ligas amorfas que produzimos, levamos ao IFUSP no grupo dos Materiais e Mecânica, analisando a sua indução magnética, curva de histerese e também determinamos sua permeabilidade magnética, que foi comprovado a sua amorfização.

Este trabalho terá continuidade e para isto, já foi conseguido um forno de indução que tem a capacidade de fundir a amostra sem aquecer o tubo de quartzo. Também já foi conseguido um aparelho para medir a resistividade das ligas amorfas e também estamos implementando um sistema de análise das ligas amorfas através da difração de raios-X.

## B I B L I O G R A F I A

1. FLORES FILHO, A.F. et ali., Projeto de um gerador síncrono utilizando vidro metálico; I Seminário de Materiais Magnéticos - ABM, 503-15 (1.987).
2. SANTOS, A.D., Anisotropia e Magnetostricção em ligas Amorfes Ferromagnéticas (Dissertação de Mestrado do IFUSP, 1.986).
3. SEVERINO, A.M., Magnetostricção e Relaxação Térmica em ligas Amorfes Ferromagnéticas (Dissertação de Mestrado do IFUSP, 1.987).
4. FICHTNER, P.F.P., Confecção e Caracterização de fitas metálicas Amorfes (Dissertação de Mestrado do IFUFRGS, 1.982).
5. GIESSEN, B.C. and S. Whang, J. Phys. Colloq. 41, C8, 95 (1.980).
6. HAOUR, G. et ali, Rapid Solidification Technology Source Book, American Society for Metals, 1.983.
7. CHEN, H.S., et ali, A rapid quenching technique for the preparation of thin uniform films of amorphous solids, Rev. Sci, Inst., 41, 1237-B (1.970).
8. ANTHONY, T.R. et ali, J. Appl. Phys., 50, 245 (1.979).
9. ANTHONY, T.R. et ali, J. Appl. Phys., 50, 239 (1.979).
10. YOVORSKI, B.M., et ali., Manual de Física; Editorial Mir Moscou, p. 291 (1.972).
11. MANGIN, Ph., Les Amorphes Metalliques, Les éditions de physique, 1.983.
12. GIESSEN, B.C., et ali., Formation of Amorphous Metals and

glass transitions.

13. CHIAVERINI, Vicente., Aços-Carbono e Aços-ligas. Segunda Ed. São Paulo, ABM, 1.965.
14. CAMPOS FILHO, Maurício Prates, Solidificação e fundição de metais e suas ligas, livros Técnicos e Científicos. Editora S.A., Rio de Janeiro, 1.978.
15. MEYER, A., Physikalisches - Chemisches Kristallographie, VEB DEUTSCHER Verlag Für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968.
16. Chen, H.S.; Leany, H.J.; Miller, C.E., Ann. Rev. Mater. Sci., 10, 363 (1.980).
17. Talayma, S, & OI, T.T. Appl. Phys., 50, 4962 (1.979).
18. Shingu, P.H. and Ozaki, R., Metall. Trans. A6, 33 (1.975).
19. Lacarrotte, M.S. et ali., Fabricação e Caracterização de Ligas Amorfas de Cobalto de Alta Permeabilidade Magnética.
20. Mallett, M.W., Purification of Argon, Ind. Eng. Chem., 42, 2095-2096 (1.977).
21. Siemens. D500 Diffractometer; operating instructions, s.l.p., Manual (1.977).