

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

Estudo da Cristalização e Estabilidade Térmica do  
Amorfo Metálico  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$

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

BENEDITO LOPES DA SILVA

DEZEMBRO DE 1987

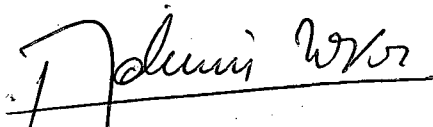
ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO E ESTABILIDADE TÉRMICA DO  
AMORFO METÁLICO  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$

BENEDITO LOPES DA SILVA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL  
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.



Prof. Dr. Vitor Hugo F. dos Santos  
Orientador



Prof. Dr. Ademir Neves  
Coordenador

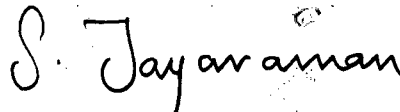
BANCA EXAMINADORA:



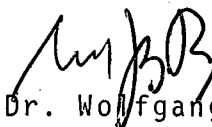
Prof. Dr. Vitor Hugo F. dos Santos



Prof. Dr. Wagner Figueiredo



Prof. Dr. Subramania Jayaraman



Prof. Dr. Wolfgang May

## DEDICATÓRIA

Este trabalho, dedico ao meu Orientador, **Prof. Dr. Vitor Hugo**, pela seriedade no seu trabalho como pesquisador e a paciência com que me foi dispensada.

Ao **Prof. Dr. Wagner Figueiredo**, pelo incentivo que nos deu, pela sinceridade no trabalho com seus educandos e pelo espírito de pesquisador nato.

Ao **Prof. Dr. Wolfgang May**, como co-orientador, por suas idéias brilhantes, que nos ajudou muito. Enfim, a todos os professores que participaram direta ou indiretamente, deste trabalho, deixo meus agradecimentos.

Para a minha filha, **JOSEANE APARECIDA L. DA SILVA**, dedico este humilde trabalho para que sirva de incentivo ao seus estudos futuros.

Também dedico a todos os que foram ou já nasceram deserdados pela tirania da sorte, e que não puderam frequentar as escolas, sejam públicas ou particulares.

R E S U M O

Estudamos os processos de difusão e nucleação, relevantes para a transformação de fase amorfo-cristalina e sua relação com a constante de reação "n". O comportamento de cristalização da liga metálica amorfa  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  foi estudada usando um calorímetro de varredura diferencial (DSC). A transformação térmicamente ativada processa-se em dois estágios. Uma análise crítica da constante de reação para a segunda transformação, no modo isotérmico ( $T=783K$ ) mostrou que o processo ocorre à nucleação constante ( $n=3$ ). À temperatura mais alta, de 773 a 823K, a constante de reação muda de valor indicando que uma nucleação característica da segunda transformação se estabelece. Obtivemos também as energias de ativação e outros parâmetros calorimétricos.

A B S T R A C T

Diffusion and nucleation processes important for the cristalization of metallic glasses have been studied as well as its relation to the reaction constant ( $m$ ). The cristalization behaviour of  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  metallic glass ribbons have been studied using (DSC). Crystallization is thermally activated and proceeds in two stages. A critical analysis of the transformation at the isothermal mode (783k) has shown a constant nucleation process ( $n=3$ ). At higher temperatures, from 773 to 823k, the reaction constant changes its values indicating the onset of a nucleation characteristic of the second transformation stage. We also have obtained the activation energy and the calorimetric parameters.

## Í N D I C E

RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VI
INTRODUÇÃO.....	01
I. MECÂNICA ESTATÍSTICA E TEORIA DAS TAXAS DE REAÇÃO.....	04
1.1. Classificação das Transformações.....	04
1.2. Teoria das Taxas de Reação.....	13
1.3. Mecânica Estatística e Equilíbrio Químico.....	21
II. NUCLEAÇÃO.....	30
Introdução.....	30
2.1. Nucleação Homogênea e Heterogênea.....	32
2.2. Teoria Clássica da Nucleação Homogênea.....	33
2.3. Nucleação de Metais a Partir de Metais Líquidos Puros..	39
2.4. Nucleação Heterogênea Durante a Solidificação.....	42
2.5. Teoria Clássica da Nucleação Homogênea em um Sistema de Dois Componentes.....	52
III. TEORIA DE PROCESSOS DIFUSIONAL E CRESCIMENTO.....	59
Introdução.....	59
3.1. Crescimento de uma Fase em um Sistema com Componentes Simples.....	61
3.2. Crescimento de uma Fase Simples em Sistemas de Dois Componentes.....	71
3.3. Crescimento Controlado por Processo de Interface.....	72
3.4. Crescimento Controlado por Difusão.....	74
3.5. Crescimento Dependente de Difusão e de Processo de Interface.....	82
3.6. Homogeneização de Precipitado.....	85

IV. A CINÉTICA DA TRANSFORMAÇÃO POR DIFUSÃO.....	89
Introdução.....	89
4.1. Crescimento Controlado por Difusão de um Número Fixo de Cristais Precipitados de uma Solução Sólida Levemente Supersaturada.....	90
4.2. O Crescimento de um Número Fixo de Cristais a Partir de uma Solução Levemente Supersaturada e Taxas Influenciadas pela Reação de Interface.....	94
4.3. Crescimento Controlado por Difusão de um Número Variável de Cristais de Soluções Sólidas Supersaturadas.....	95
4.4 Tratamento Aproximado para a Cinética de Precipitação.	96
4.5. Medidas Calorimétricas.....	102
4.6. Medidas Experimentais para Ligas de Fe <sub>78</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub> .....	108

## I N T R O D U Ç Ã O

A cristalização de amorfos metálicos tem sido intensamente estudada. As ligas mais estudadas tem sido as ligas binárias, especialmente as de  $Fe_{1-x} B_x$ . Recentemente as ligas ternárias de Fe - B - Si tem sido estudadas através de diversas técnicas, tais como o efeito mössbauer que permite verificar a mudança na fração de recuo de  $Fe^{57}$  durante a transformação amorfo-cristalina, as medidas da dependência com a temperatura de resistividade elétrica, a magnetização, e as observações de microscópio eletrônico. Dentre as diversas técnicas, as medidas calorimétricas, usando análise técnica diferencial ou calorímetro de Varredura Diferencial, são as de mais fácil manuseio e as que permitem obter mais rapidamente informações sobre os processos micro-estruturais na transformação amorfo-cristalina. A obtenção da constante de reação "n" e da energia de ativação, a partir de medidas da taxa de calor latente, permitem determinar a natureza microscópica dos processos relevantes na transformação. Mais recentemente Surinach<sup>17</sup> et al estudaram as ligas  $Fe_{78}B_{22-x}Si_x$  (x=9, 10, 13) sob tratamento térmico usando calorímetro de Varredura Diferencial. Observaram que a transformação amorfo-cristalina da liga se procede em dois estágios com energias de ativação de 4, 6 ev e 4.4ev respectivamente. O aspecto mais interessan



te entretanto foi a variação do parâmetro cinético "n", para o primeiro estágio de cristalização, como o percentual de Si da amostra, sendo  $n=2.4$ ,  $3.0$  e  $2.0$  para 9%, 10% e 13% de Si respectivamente. O parâmetro cinético para o segundo estágio da transformação foi  $\bar{n} = 4$  para todas as combinações. Este valor indica que existe uma taxa de nucleação característica da segunda transformação e que ela é controlada pela interface. Nestas medidas os autores separaram o primeiro estágio de transformação do segundo fazendo duas medidas isotérmicas da seguinte forma: Primeiro fixaram a temperatura em um valor baixo de modo que só o primeiro estágio fosse ativado e deixaram que se completasse em seguida aguardaram, para o mesmo valor de temperatura que se deflagrasse o segundo estágio da transformação. Se a taxa de nucleação for função de temperatura este procedimento é inadequado. Na transformação em questão a nucleação do segundo estágio pode ocorrer a partir da superfície dos cristais da fase anterior ou pode haver taxa de nucleação própria ou ambos dependendo da temperatura. O valor  $n=4$  obtido pelo autor indica que o crescimento da segunda cristalização se dá a taxa de nucleação constante.

Neste trabalho realizamos medidas calorimétricas usando um calorímetro de Varredura Diferencial Perking Elmer DSC-2, com atmosfera de argônio puro para a liga ternária Meglass 2605 52 produzida por Allind corp. e de composição  $Fe_{78}B_{13}Si_9$ . As medidas foram realizadas no modo isotérmico a 783K e a constante de reação obtida foi da forma  $n=3$ , para o segundo estágio de transformação. Medidas feitas para temperaturas na faixa de 773 a 823k mostram que a constante de reação varia entre 2.8 a 4.0. Este fato poderia ser explicado supondo que para temperaturas mais baixas a cristalização se dê a partir da superfície do cristal do primeiro estágio de transformação e a temperatura mais alta ocorra uma taxa de nucleação caracte

rística do segundo estágio de transformação.

O cálculo da constante de reação foi feita usando uma técnica que independe da determinação do tempo exato de início do segundo estágio que é dificultado pela existência do primeiro estágio e pela existência de um tempo de incubação desconhecido. Sem o conhecimento deste tempo não é possível plotar o  $\ln (1-y)^{-1}$ , onde a taxa de massa transformada, contra o logaritmo do tempo para obter "n" pois a inclinação da reta é sensível mesmo a pequenas variações no tempo inicial. Obtido "n" por uma técnica que independe do tempo inicial podemos então usar o valor de "n" obtido para estimular qual o tempo de início de transformação e qual o tempo de incubação.

O trabalho que escrevemos consiste de três capítulos onde fazemos uma revisão dos aspectos fundamentais da cinética de reação e avaliamos os dados experimentais obtidos.

No capítulo I estudamos a base teórica da Mecânica Estatística das transformações.

No capítulo II estudamos os dois processos fundamentais para a transformação de fase que são: Processo dirigido por nucleação e processo dirigido por difusão.

No capítulo III estudamos a cinética de reação propriamente dita obtendo a equação de Johnson - Mehl - Avrami e analisamos os dados experimentais para a liga  $Fe_{78} B_{13} Si_9$ .

No capítulo IV estudamos a cinética da transformação por difusão e fazemos o tratamento e análise dos dados experimentais obtidos de medidas calorimétricas usando o DSC.

## C A P Í T U L O     I

### MECÂNICA ESTATÍSTICA E TEORIA DAS TAXAS DE REAÇÃO

#### 1.1. CLASSIFICAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES

Inicialmente vamos discutir os aspectos gerais envolvidos em uma transformação de fase.

Um conjunto de átomos ou moléculas que atingiu o equilíbrio sob restrições externas específicas consiste de uma ou mais regiões homogêneas e fisicamente distintas. As regiões, de cada tipo, poderão ser distinguidas por um conjunto comum de parâmetros definidos por propriedades intrínsecas como densidade, composição, etc, que constituem uma fase do conjunto. Duas fases são distinguíveis se elas representam diferentes estados de agregação, diferentes arranjos estruturais em um sólido, ou têm diferentes composições. Neste capítulo vamos tratar principalmente das mudanças na estrutura de fase de metais e ligas quando as restrições externas são variadas.

Em uma discussão completa de teoria de mudança

de fase as duas questões seguintes devem ser consideradas:

- 1- Por que ocorrem mudanças de fase?
- 2- Qual é o mecanismo da transformação?

Para responder a 1ª questão devemos investigar as propriedades de diferentes arranjos de um dado conjunto de átomos ou moléculas e então tentar a configuração do equilíbrio. A teoria formal do equilíbrio, desenvolvida por W. Gibbs<sup>31</sup>, é expressa em termos de parâmetros termodinâmicos macroscópicos, e o problema reduz-se a avaliação dessas quantidades a partir de átomos isolados ou moléculas. Idealmente, isto pode ser obtido de princípios de mecânica, todavia a equação de onda para ser resolvida contém  $10^{22}$  variáveis; é claro que simplificações drásticas são necessárias. Apesar de muito trabalho ter sido empregado para encontrar métodos convenientes de cálculo os resultados obtidos não são encorajadores, e em particular não é usualmente possível prever a estabilidade relativa de diferentes estruturas cristalinas. Isto não surpreende quando é lembrado que os calores de transição em metais que existem em mais de uma forma sólida são apenas da ordem de 1% da energia de ligação do sólido, obtido do calor latente de vaporização. O cálculo da energia de ligação é por si só um problema muito difícil; em vários métodos de aproximação é obtido como a soma de vários termos, a incerteza em qualquer um deles é usualmente maior que a diferença na energia entre estruturas alternativas.

É verdade que, em alguns casos favoráveis, tem sido possível obter explicações plausíveis do porque de uma estrutura ser mais estável que outra, mas estas explicações são essencial

mente semi-qualitativas, sendo baseadas em métodos físicos, detalhadamente calculados.

Uma aproximação menos fundamental para a questão acima é escapar da mecânica quântica para assumir uma interação atômica mais simples. Para alguns metais sólidos este procedimento é justificável, mas tem severas limitações quando aplicado para metais e ligas, desde que as interações assumidas são aproximações muito grosseiras para as forças de ligações reais. Entretanto, o cálculo das propriedades do equilíbrio introduz problemas estáticos, apesar das suposições simplistas. Tentativas de tratamento exato desta parte do cálculo não são possíveis, como é frequentemente o caso, mas é fácil decidir quais as propriedades de uma solução aproximada que poderiam ser atribuídas para as aproximações matemáticas ou para o modelo em si.

Considerando essas dificuldades, a atenção que tem sido dada para o desenvolvimento matemático de modelos estatísticos não muito realistas é talvez surpreendente. Este tipo de teoria tem sido mais usada no trabalho em soluções líquidas e sólidas, especialmente para explicar as mudanças de ordem-desordem. Apesar destas limitações está claro reconhecer que este tipo de trabalho tem contribuído substancialmente para a compreensão presente de fenômenos tais como mudança do tipo ordem-desordem.

A segunda questão fundamental pergunta como uma transformação ocorre? Os métodos de termodinâmica clássica são agora de aplicação mais limitada desde que transformações de fase são "mudanças naturais e espontâneas". As teorias apropriadas são essencialmente teorias cinéticas, e alguns modelos dos processos atômicos envolvidos, implícitos em qualquer tratamento. Os modelos a serem

usados são de dois tipos. Nós primeiro necessitamos uma descrição aceitável da estrutura "ideal" usando aproximações para forças interatômicas responsáveis pelo tratamento matemático. Este é o problema já mencionado. Felizmente as propriedades cinéticas não são tão sensíveis à natureza das forças de ligação, de modo a tornar injustificáveis as aproximações, em um estudo de propriedades de equilíbrio estas poderão ser usadas com mais confiança.

Temos primeiro que considerar os desvios da estrutura ideal que ocorra em materiais sólidos reais.

Sítios (locais) vagos, átomos intersticiais, deslocações empacotamento, falhas, e granulações são comparativamente sem importância em uma descrição do estado de equilíbrio, mas sua presença deve ser fundamental para a cinética do processo de transformação.

Neste capítulo nós estaremos principalmente interessados nos mecanismos de transformações de fase, e as reações para transformação não serão examinadas de maneira completa. A fim de tratar eficientemente da segunda questão, todavia os modelos mencionados acima devem ser desenvolvidos de maneira detalhada. Teremos que considerar alguns aspectos da teoria de equilíbrio em parte para fazer nosso tratamento razoavelmente completo e por si só contido, e em parte porque muitos dos tópicos que são importantes nas transformações, são discutidos das descrições usuais das propriedades de equilíbrio. Para o estado de vapor, a teoria cinética dos gases fornece uma descrição satisfatória do estado líquido.

Por exemplo: NaCl. Para uma dada temperatura  $T=0$ , só existe cloreto de sódio (uma fase); para uma outra temperatu

ra de modo que haja mudanças de fase, irão existir regiões só de átomos de sódio (Na) e outras só com átomos de cloro (Cl) e assim por diante.

A energia livre de um conjunto de moléculas é constituída pela energia de superfície, energia de volume, e tensões internar e externas. Estas energias estão relacionadas de alguma maneira com algum tipo de matriz. A energia de superfície é responsável pelas propriedades dos sólidos, líquidos e soluções. Esta inclui tensões superficiais, etc. Um conjunto de átomos ou moléculas quando no interior de um líquido sofre, simétricamente, atrações de outros átomos ou moléculas; portanto, na superfície, uma molécula ou átomo é atraído para dentro do líquido. Este fenômeno chama-se tensão superficial. Do ponto de vista termodinâmico, a tensão superficial pode ser entendida como a tendência de um corpo a reduzir a sua superfície àquela que apresenta um estado de energia mínima; que é uma condição para o equilíbrio de superfície. Tensões externas e internas são as temperaturas e pressões.

Flutuações térmicas se dão por colisões entre átomos ou moléculas, ocorrendo assim uma variação de energia interna entre os átomos ou moléculas, e em geral são flutuações localizadas que provocam rearranjos locais e súbitos.

Flutuações não localizadas: Pode ocorrer que existam átomos ou moléculas interagindo entre si através de choque ou de alguma outra maneira; isto provoca um deslocamento de todo os átomos, para uma determinada direção, de modo que o conjunto transfere energia para os outros componentes do sistema, caracterizando assim um estreitamento ou mudança desses conjuntos em relação ao sistema original.

Feitas estas considerações passaremos a discutir os tipos de transformações que podem ocorrer em uma mudança de fase.

As transformações classificam-se em: transformações heterogêneas e transformações martensíticas. Sendo que a primeira se identifica por mudança de fase por nucleação e crescimento.

Na mudança de fase por nucleação e crescimento dos líquidos ou ligas metálicas, nos quais inicialmente as distribuições atômicas são aleatórias, os átomos ou moléculas através da temperatura, começam, em determinadas regiões, a se aglomerarem em grupos, se organizando em forma de grânulos. E estes, com o passar do tempo começam a se expandir ou seja, há um inchamento destas regiões, ao qual se dá o nome de crescimento, que pode ocorrer por transferência lenta de matéria do sistema para a região nucleada; este tipo de processo também é chamado de difusão. Todos esses processos de transformação heterogênea, possuem uma dependência temporal, não dependendo da temperatura (se dão por deslocamento de átomos lentamente para a nova fase). A irreversibilidade é evidente neste tipo de transformação, embora composição, volume, forma não sejam relacionados no processo.

A segunda transformação, martensítica, se processa independente do tempo: os deslocamentos dos átomos se dão através de movimento cooperativo entre eles; em alguns casos existem tempo característico, para a ocorrência do processo. Outra característica desta transformação é a reversibilidade, ocorre sempre em uma ou mais direções, com a mesma composição de fases.

A partir deste ponto vamos nos concentrar nas



transformações heterogêneas que são de nosso interesse neste trabalho.

A variação do volume nucleado ( $V_b$ ) em função do tempo, deverá ser proporcional à diferença entre o volume da amostra e o volume nucleado; esta proporcionalidade é devido à parte nucleada crescer homogeneamente com o tempo:

$$\frac{dV_b}{dt} = K (V - V_b)$$

$V$  = Volume da matriz.

Todavia, pode ser que ocorram transformações sem nucleação. Para este processo a expressão é de novo idêntica à de cima,

$$\frac{dV_b}{dt} = K(V - V_b) = \frac{V_b}{V} = 1 - e^{-Kt} \quad (1.1)$$

$V$  = Volume da matriz.

já integrada e exponenciada. Esta expressão se refere a processos de transformações sem que haja nucleação. A taxa de nucleação por unidade de volume ( $V_I$ ) em geral é constante, e  $V_\tau$  volume das regiões nucleadas no tempo  $\tau$  será:

$$V_\tau = \frac{4}{3} \pi \gamma^3 d (t-\tau)^3 \quad (1.2)$$

em que o expoente refere-se a dimensão do crescimento e  $\gamma$  refere-se à taxa de crescimento por unidade de tempo.

Temos que fazer uma hipótese para a fase diluída, isto é, para o volume nucleado  $V_b$  muito menor que o volume original

$V_\alpha$  . Temos que a variação da fase transformada com o tempo é dada pela equação:

$$dV_b(t) = V_I \frac{4\pi}{3} \gamma^3 (t-\tau)^3 d\tau \quad (1.3)$$

Essa equação nem sempre é verdadeira, pois depende do grau de liberdade da transformação; por exemplo: se é tri, bi, ou unidimensional. Depende também do volume nucleado; para  $\bar{\tau}$  igual a zero, tem-se que o volume nucleado é zero.  $\gamma$  tem dimensão de comprimento por unidade de tempo,  $V_I$  é taxa de nucleação por unidade de volume. Integrando a equação acima resulta  $V_b = V_I \frac{\pi}{3} \gamma^3 t^4$  este resultado se refere a  $V_I(\tau)$  constante; o expoente n de t, neste caso igual a 4, indica o processo de crescimento.

Volume estendido é o volume considerado como se outro volume nucleado ( $V_b$ ) dos outros átomos não existisse no tempo. Uma outra aproximação necessária é feita: supondo-se  $V_b$  muito pequeno, o resultado acima é igual ao volume estendido ( $V_e^B$ ), isto é,  $V_e^B = \frac{V_I \pi \gamma^3 t^4}{3}$  quando  $V_b \ll V$ . A variação do volume estendido, em caso de interferência, é dada por

$$dV_e^B = V_I (V_\alpha + V_b) d\tau \quad (1.4)$$

#### Relação entre volume estendido e volume nucleado:

A variação do volume estendido é proporcional ao volume (V) onde (V) é a soma do volume das regiões nucleadas e o volume original.

( $V = V_\alpha + V_b$ ) então a equação (1.4) fica sendo:

$$dV_b \cdot V = dV_e^B (V - V_b) \quad (1.5)$$

integrando esta equação tem-se  $V_e^B = \frac{\pi}{3} \gamma^3 V_I t^4$  que é seme

lhante ao resultado obtido anteriormente para  $V_b$ ,  $V_b \ll V_\alpha$ . O volume é igual ao do início do processo para  $V_I$  constante. A partir da equação (1.3) e (1.5) podemos obter a seguinte relação para o volume nucleado:

$$\ln \left( 1 - \frac{V_b}{V} \right) = - \frac{\Pi}{3} \gamma^3 t^4 \quad (1.6)$$

Exponenciando esta equação tem-se a razão de  $V_b/V$  ou seja:

$$\frac{V_b}{V} = 1 - \text{EXP} \left( - \frac{\Pi \gamma^3}{3} V_I t^4 \right) \quad (1.7)$$

em que o expoente do tempo "n" depende do processo de crescimento.

Para um sistema com taxa de nucleação constantes  $v$ , pode-se definir os seguintes parâmetros:  $V_{N_0}$  representa número de pontos de nucleação no tempo ( $\tau$ ) igual a zero, isto é, na fase  $V_\alpha$ ,  $V_N$  representa o número de núcleos formados por unidades de volume no tempo ( $\tau$ ); então a variação de núcleo formados por unidades de volume no tempo  $\tau$  é igual ao negativo do número de pontos de nucleação no tempo ( $\tau$ ) pela variação temporal ( $\tau$ ),

$$i\acute{e}, d V_N = - V_{N_0} v d\tau \quad (1.8)$$

o sinal negativo se refere a diminuição dos pontos de nucleação. Integrando e exponenciando a equação acima, e aplicando as condições de contorno apropriadas, tem-se o valor de

$$V_N = V_{N_0} e^{-v\tau} \quad (1.9)$$

é o número de pontos por nucleação no tempo  $t$  igual a zero: então

pode-se definir novamente a taxa de nucleação por unidade de volume, como sendo o negativo da variação, tempo,

$$i\acute{e}, v_I = -dN/dt \quad (1.10)$$

que substituindo para o valor  $v_N$  já calculado e derivado, tem-se o resultado igual a:

$$v_I = v_{N_0} e^{-v\tau}$$

## 1.2. TEORIA DAS TAXAS DE REAÇÃO

No mecanismo de crescimento estão envolvidos dois processos: crescimento e fase estável e cinética de reação. O primeiro decorre de: processo de transporte (difusão atômica) ou reação química (formação de uma nova fase). O segundo pode ser consequência de: a) propriedades termodinâmicas de estado de não equilíbrio; b) a reação se constitui da repetição de uma transformação fundamental; c) cada passo leva um pequeno grupo de átomos a interagir formando uma nova configuração; d) o estado final é atingido após o grupo ocupar estados de energia mais elevada que o estado final ou inicial; a) há uma configuração crítica a ser atingida. A energia para esta configuração crítica deve ser fornecida por flutuação térmica, há portanto uma energia de ativação a ser fornecida.

O crescimento por processo de transporte (difusão), se dá através de deslocamentos de átomos para a região nucleada, e este deslocamento é de algum modo espontâneo, não se sabe a ra

ção da migração desses átomos para essa região, onde estão sendo formados os núcleos.

Este processo é também chamado de difusão atômica. Em geral o que tem sido feito é uma descrição empírica acerca das taxas cinéticas de transformações em metais. A taxa de crescimento ainda que constante, depende da taxa de difusão, que pode depender do tempo. Às vezes se supõe que a taxa de nucleação ocorra no produto de reagente, totalmente em  $t=0$ . É provável que este efeito seja caracterizado por flutuações térmicas, neste caso o número de pontos de nucleação  $N$  por unidade de volume nucleado é constante e então a sua variação temporal  $\left(\frac{dN}{dt}\right) = 0$ . Essa distribuição deve ocorrer ao acaso, e o número de átomos removidos por unidade de volume de amostra, em  $\tau$  é  $\frac{4\pi}{3} \gamma^3 (V_C - V_E)$  onde  $V_C$  é o volume total da concentração e  $V_E$  é o volume ocupado por átomos deslocados. Se montarmos a equação convenientemente para representar processo de crescimento por difusão, e em seguida separarmos variáveis e integrarmos, usando as condições de contorno apropriados, por exemplo:  $x = F(t)$ , em que  $x$  é a fração de massa transformada no tempo e  $F(t)$  é a quantidade de matéria da amostra então  $x=0$  e  $t=0$  podemos obter a constante de reação  $k$  que depende da temperatura.

Este modelo, é razoavelmente bom se comparado com os demais, pois a transformação analisada aqui é para um número de núcleo do produto fixo, supondo que se forma todos os mesmos tempo, por exemplo em  $t=0$  e daí por diante nenhum outro núcleo é formado.

No processo por reação química que ainda faz parte do primeiro tipo de transformação, tem-se as seguintes caracterís

ticas: o processo ocorre em geral espontaneamente, de modo que há uma grande liberação de energia (reação exotérmica). Os diversos estágios atingidos caracterizam uma nova fase.

O segundo processo, teoria cinética de reação: vamos supor duas moléculas diatômicas que se movem na mesma direção, mas em sentidos opostos. Depois de um certo tempo elas colidem de modo que, a primeira continua inalterada e a segunda após o choque se encontra em um estado intermediário que se chama complexo ativo, em seguida decaído para um outro estado, estável. Este processo é em geral localizado e na eminência da criação do complexo ativo se dá o aparecimento de um estado crítico. Veja a (fig. 1.1).

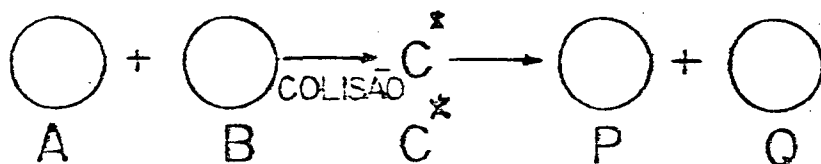


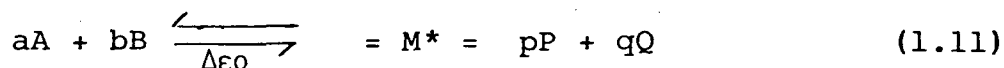
FIG. 1.1. - Componentes da reação de A com B antes da colisão, formação do estado ativado  $C^*$  e decaimento para os produtos P e Q.

Nesta teoria, como foi dito no início, estão envolvidas várias subdivisões, bem como propriedades termodinâmicas são atribuídas ao estado de equilíbrio. Esta aproximação é uma suposição simplificada, pois não se pode afirmar nada quanto a temperatura e pressão em sistemas que não estão em estado de equilíbrio, deste modo não pode fazer cálculo que envolvam parâmetros termodinâ-

nicos. Entretanto para explicar algumas propriedades da transformação e da mudança de configuração pela teoria cinética de reação, continua-se a considerar o sistema como se estivesse em estado de equilíbrio. A reação se constitui de repetição de vários estágios fundamentais. De algum modo os grupos de átomos que participam da transformação em alguma configuração participam também de outras. Estes passos são atingidos após o grupo de átomos ocupar um estado de energia mais elevada que o estado final ou inicial, de modo que há uma configuração crítica a ser atingida. A energia para esta configuração crítica deve ser fornecida por flutuações térmicas. Há então uma energia de ativação a ser fornecida.

Existem dificuldades nesses processos pois nem todas as transformações se dão por passos e tem energia de ativação. Em algumas transformações estão envolvidas grupos muito grandes de átomos (transformações martensíticas), por outro lado, a teoria foi feita para gases e líquidos ideais o que não é o caso dos sólidos, sabe-se que há interação dos átomos nas redes cristalinas, por exemplo: fonons que não são osciladores independentes, de modo que muita energia pode estar ligada a interação de longo alcance. O estado crítico para transformação não é um estado de equilíbrio e deste modo não vale a termodinâmica. O estado excitado tem tempo de vida muito curto e assim sendo não está em equilíbrio com o estado inicial.

A equação que descreve a reação de quantidades  $a$  e  $b$ , de dois reagentes  $A$  e  $B$  para formar quantidades  $p$  e  $q$  de produtos  $P$  e  $Q$  é dado por:



Três grandezas são importantes: 1) taxa de rea

ção  $K_f$ ; que é igual ao número de partículas do produto por unidade de volume por unidade do tempo, isto é,  $K_f = N_p/V.t = K_f F(C_A, C_B)$  se a função  $F$  for linear:  $F(C_A, C_B) = K_F (C_A, C_B)$  em que  $(A, B)$  é o sistema reativo,  $N_a = K_b (C_p, C_a)$  em que  $(C_p, C_a)$  sistema produto de reação.

Então a equação entre  $K_b$  e  $K_f$  é dada por:

$K_b = F(C_A, C_B, C_p, C_a)$  para cada tipo de processo existe um conjunto de  $K_b'/k_f'$  e que esta relação é igual a uma constante  $K$ , isto é

$$\frac{K_b}{K_f} = K. \quad \text{De acordo com o princípio do balanço detalhado. O loga}$$

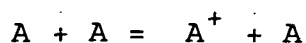
rítmo dessa constante é proporcional a energia necessária para promover o processo.

$$\ln K_f = \ln C_A - E/KT \quad (1.12)$$

A equação acima é chamada equação de Arrhenius.

Se exponenciamos esta equação, temos  $K_f = C_A \exp(-E/KT)$ , onde  $E$  é a energia de ativação por mol e  $C_A$  é a frequência com que as partículas percorrem o caminho de reação.

Antes que a reação possa ocorrer o grupo de moléculas que participa da mesma deve ser elevado a estado de energia mais alta e uma configuração particular chamada crítica forma um complexo ativado, como foi dito no exemplo anterior.





A molecularidade desta reação é 1, porque uma das moléculas não participa da reação.

Para as teorias das taxas de reação, existem hipóteses básicas a serem feitas: a) A reação caracteriza-se por uma configuração inicial que muda para a configuração final através de uma variação contínua das coordenadas.

Os estados iniciais e finais são estados de energia mínima; b) há barreira de energia entre o estado inicial e o final ao longo de cada caminho de reação, entretanto será favorecido o caminho que tem a barreira com menor energia; c) Existe uma configuração intermediária entre a inicial e a final situada no máximo de energia de reação. Esta configuração é chamada de complexo ativado. a) O sistema de reagentes está em estado de equilíbrio com os complexos ativados, embora este último não seja um estado de equilíbrio. e) Os complexos ativados possuem todas as propriedades de um estado de equilíbrio, exceto pelo fato de não ter grau de liberdade de vibração ao longo do caminho da reação. Ao longo deste caminho tem grau de liberdade de translação para se decompor. Por exemplo, pode-se fazer uma análise da velocidade média de um complexo ativado unidimensional na direção  $x$ ,

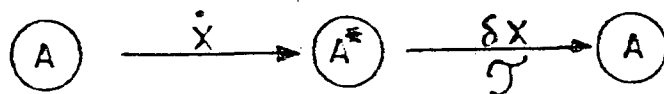


FIG. 1.2. Caminho de reação do átomo A com grau de liberdade de translação na direção  $x$ .

Seja  $\dot{x}$  a velocidade média do complexo que é da

da pela integral da probabilidade de se encontrar uma partícula com velocidade  $P(\dot{X})$  vezes a velocidade, isto é,  $\bar{X} = \int P(\dot{X}) \dot{X} d\dot{X}$ .

Vamos supor que a partícula seja clássica, usando a estatística de MAXWELL-BOLTZMANN, tem-se:

$$\bar{X} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \dot{X} e^{-\frac{1}{2} m \dot{X}^2 / k_B T} d\dot{X}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} m \dot{X}^2 / k_B T} d\dot{X}} = \left( \frac{k_B T}{2m\pi} \right)^{1/2} \quad (1.14) \times$$

x

em que a integral do denominador é a função de partição do sistema limites de integração são  $(-\infty, \infty)$ , varrendo todo o volume de existência da partícula.  $T$  é a temperatura e  $k_B$  é a constante de BOLTZMANN.

O tempo de duração do estado crítico  $\tau = \frac{\delta X}{\dot{X}}$ : esse tempo de vida é muito curto, pois o sistema logo decai para outro sistema estável. O número de complexos excitados no sistema é igual o número de complexos que se decompõe dividido pelo volume e pelo tempo, isto é:

$$\frac{C^*}{\tau} = \frac{\text{nº de complexos se decompõe}}{\text{volume} \times \text{tempo}}$$

$$C^* = \frac{\text{nº de complexos}}{\text{volume}} \quad (1.15)$$

$$\delta X \approx \bar{X} \tau$$

e,  $\delta X$  é a distância do complexo no tempo  $\tau$ . Mas  $N_p = K_f F'$

$(C_A, C_B)$

$$\frac{C^*}{\tau} = K(C_A, C_B); \text{ então} \quad (1.16)$$

$$\frac{C^{*1}}{\delta X} = K(C_A, C_A) \left( \frac{k_B T}{2m\pi} \right)^{1/2} \quad (1.17)$$

Estatisticamente a concentração de A,  $C_A$  é dada pela equação:

$$P(\epsilon_i) = N_i / N \quad (1.18)$$

onde  $N_i$  é  $i$ -ésima partícula e  $N$  é o número de partículas de cada sistema.

A função de partição é dada por:

$$Q_A = \sum e^{-\epsilon_i / KT} \quad (1.19)$$

Calculando a razão entre a concentração de complexos C e o produto das concentrações dos reagentes temos:

$$\frac{C^*}{C_A C_B} = \frac{Q^*}{Q_A Q_B} \quad (1.20)$$

Como o estado fundamental dos reagentes não é o mesmo dos complexos há uma diferença de energia  $\epsilon_0$  entre ambos: Verificamos então que a energia de ativação é  $\epsilon_0$

$$Q^* = \ell^{-\epsilon_0 / K_B T} \left[ 1 + \ell^{-\epsilon_1 / K_B T} + \dots \right] \quad (1.21)$$

onde  $\epsilon_i$  são os níveis de energia do complexo com energia medidas a partir do estado fundamental dos reagentes. Neste caso

$$\frac{C^*}{C_A C_B} = \frac{Q^*}{Q_A Q_B} \ell^{-\epsilon_0 / KT} \quad (1.22)$$

$$F_f = \left( \frac{KT}{2m\pi} \right)^{1/2} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} \frac{\ell^{-\epsilon_0 / KT}}{\delta^X} \quad (1.23)$$

Podemos então calcular a energia do estado fundamental para o modo de translação

$Q^* = Q^* \quad Q_x^*$  Função de partição de translação

$$Q_x = \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2} m \dot{x}^2 / KT} dx = \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2} m \dot{x}^2 / KT} \frac{2\pi mKT}{h} dx \quad (1.24)$$

$$K_f = C_H e^{-\epsilon_0 / KT} \quad (1.25)$$

### 1.3. MECÂNICA ESTATÍSTICA E EQUILÍBRIO QUÍMICO

A lei de ação de massa:

Neste tópico analisaremos a distribuição de átomos entre reagentes e produtos em equilíbrio pelo método estatístico. É portanto suficiente descrever uma reação de dissociação do tipo



Onde  $e$  é um número inteiro muito pequeno. Nós trataremos  $A$  e  $B$  por simplicidade como átomos, pois poderiam ser também radicais poliatômicos. Denotemos o composto  $AB$ , pela letra  $C$ . Cada espécie molecular  $C$ ,  $A$  e  $B$  tem um conjunto individual de níveis de energias, degenerescência e número de ocupação para cada distribuição particular. Estes níveis, para cada espécie serão apresentados por:  $\epsilon_J^A$ ,  $\epsilon_K^B$ ,  $\epsilon_i^C$  e as degenerescência por  $g_J^A$ ,  $g_K^B$ ,

$g_i^C$ .

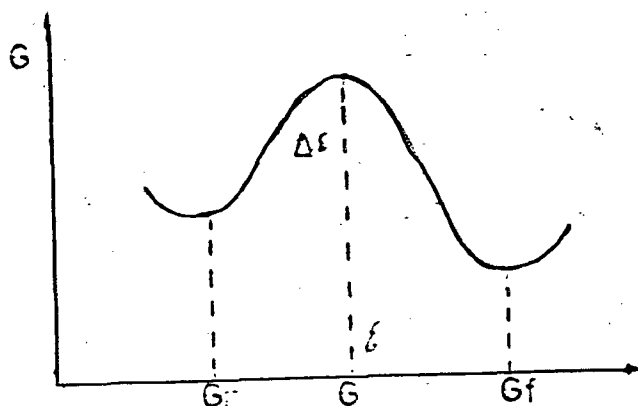


FIG. 3 Energia livre de Gibbs, mostrando a energia do estado inicial, energia do estado final e a energia do estado ativado.

Na figura 1.3.  $\Delta \epsilon$  é a energia de ativação.

Convencionemos que para a espécie molecular A e B a energia zero é a energia de mais baixo nível, isto é, do estado fundamental e não é verdade que a espécie molecular C tenha o mesmo nível fundamental de energia, podendo no entanto estar acima ou abaixo do nível fundamental de A e B. Estará acima se houver absorção de energia e abaixo se houver despreendimento de energia na reação.

Então com respeito aos átomos dissociados, o nível de energia mais baixo da molécula C,  $\epsilon_{0,C}$  é dado por  $\epsilon'_{0,C} = \Delta \epsilon_0$ . A quantidade  $\Delta \epsilon_0$  é positiva e  $\Delta \epsilon_0$  é negativo. A energia total do sistema é dada pelas seguintes equações:

$$E = \sum_J N_J^A \epsilon_J^A + \sum_K N_K^B \epsilon_K^B + \sum_i N_i^C \epsilon_i^C \quad (1.27)$$

$$\sum_i N_i^C = N_C; \quad \sum_J N_J^A = N_A; \quad \sum_K N_K^B = N_B \quad (1.28)$$

O número total de partículas de A e B é:

$$\eta_A = \sum_i N_i^C + \sum_K N_K^B$$

$$\eta_B = \sum_i N_i^C + \sum_K N_K^B$$

Onde  $n_a = N_a + N_c$  é o número total de átomos do tipo A livres no composto e  $n_b = N_c + N_b$  é o número total de átomos do tipo B livre no composto.

Assumimos que todas as partículas obedecem à estatística de BOLTZMANN. Então vamos maximizar o número total de arranjos para números fixos.  $N_a$ ,  $N_b$  dados pela seguinte expressão:

$$t = \left( \prod_J \frac{g_J^A}{N_J^A!} N_J^A \right) \left( \prod_K \frac{g_K^B}{N_K^B!} N_K^B \right) \left( \prod_i \frac{g_i^C}{N_i^C!} N_i^C \right) \quad (1-31)$$

A entropia é proporcional ao logaritmo natural do número de arranjos:

$$\ln t = \sum_J N_J^A \left( \frac{\ln g_J^A}{N_J^A} + 1 \right) + \sum_K N_K^B \left( \frac{\ln g_K^B}{N_K^B} + 1 \right) + \sum_i N_i^C \left( \frac{\ln g_i^C}{N_i^C} + 1 \right) \quad (1.32)$$

Mas temos de levar em conta as seguintes dificuldades: A dificuldade do problema está nos vínculos, como se vê nos sistemas abaixo:

$$\eta_A = \sum_J N_J^A + \sum_i N_i^C \quad (1.33)$$

$$\eta_B = \sum_K N_K^B + \sum_i N_i^C \quad (1.34)$$

$$E = \sum_i N_i^C \epsilon_i^C + \sum_J N_J^A \epsilon_J^A + \sum_K N_K^B \epsilon_K^B \quad (1.35)$$

Para levar estes vínculos em consideração, na estatística temos que entrar com os multiplicadores de LAGRANGE, multiplicando os três sistemas de vínculos por  $\alpha_A$ ,  $\alpha_B$  e  $\beta$  para construir uma nova função, isto é, função geradora, que inclui os vínculos. Construímos a função:

$$f(t) = \ln t + \alpha_A \eta_A + \alpha_B \eta_B - \beta E \quad (1.36)$$

Para obter os multiplicadores de LAGRANGE temos que maximizar a função  $f(t)$ ; para isso devemos calcular as seguintes derivadas:

$$\frac{\partial f(t)}{\partial N_J} = 0, \quad \frac{\partial f(t)}{\partial N_K} = 0 \quad e \quad \frac{\partial f(t)}{\partial N_i} = 0 \quad (1.37)$$

$$\text{com } \eta_A = \sum_i N_i^C + \sum_J N_J^A \quad e \quad \eta_B = \sum_i N_i^C + \sum_K N_K^B \quad (1.38)$$

Substituindo estes valores na equação, (1.36)

para  $f(t)$  vem:

$$f(t) = \ln t + \alpha_A \sum_i N_i^C + \alpha_A \sum_J N_J^A + \alpha_B \sum_i N_i^C + \alpha_B \sum_K N_K^B - \beta E \quad (1.39)$$

derivando-se esta expressão tem-se:

$$\frac{\partial f(t)}{\partial N_J} = \frac{\partial \ln t}{\partial N_J} + \alpha_A - \beta \frac{\partial E}{\partial N_J} \quad (1.40)$$

$$\frac{\partial E}{\partial N_J} = \epsilon_J^A \quad (1.41)$$

$$\frac{\partial f(t)}{\partial N_J} = \frac{\partial \ln t}{\partial N_J} + \alpha_A - \beta \epsilon_J^A = 0 \quad (1.42)$$

$$\frac{\partial f(t)}{\partial N_K} = \frac{\partial \ln t}{\partial N_K} + \alpha_B - \beta \epsilon_K^B = 0 \quad (1.43)$$

$$\frac{\partial f(t)}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln t}{\partial N_i} + (\alpha_A + \alpha_B) - \beta \epsilon_i^C = 0 \quad (1.44)$$

Estamos interessados em construir a função de participação para cada um dos compostos e vemos que a derivada da função geradora  $f(t)$  em função de cada um dos números de ocupação dos níveis de energia de cada composto contém a derivada  $\frac{\partial \ln t}{\partial N_Z}$  em que  $N_Z = N_J^A, N_k^B, N_i^C$ . Então efetuando essas derivadas, obtem-se os

$$\frac{\partial \ln t}{\partial n_J} = \frac{g_i^A}{N_J} \quad (1.45)$$



e voltando com este resultado na equação (1.42), temos:

$$\frac{\partial f(t)}{\partial N_J} = \ln \frac{g_J^A}{N_J} + \alpha_A - \beta \epsilon_J^A = 0 \quad (1.46)$$

Invertendo o logaritmo e exponenciando, chega-se ao valor de:

$$N_J^A = g_J^A e^{\alpha_A} e^{-\beta \epsilon_J^A} \quad (1.47)$$

Aplicando o mesmo método para as duas equações (1.43) e (1.44), obtemos os resultados:

$$N_k^B = g_k^B e^{\alpha_B} e^{-\beta \epsilon_k^B} \quad (1.48)$$

$$N_i^C = g_i^C e^{\alpha_C} e^{-\beta \epsilon_i^C} \quad (1.49)$$

Então, temos as equações para o número de ocupação de cada uma das espécies de moléculas. Estamos interessados em descobrir, a função partição. O número de partículas do tipo A, B e C é feito somando cada uma das expressões:

$$N_A = \sum_J N_J^A = e^{\alpha_A} \sum_J g_J^A e^{-\epsilon_J^A/KT} = e^{\alpha_A} Q_A, \text{ onde } Q_A = \sum_J g_J^A e^{-\beta \epsilon_J^A} \quad (1.50)$$

$$N_B = \sum_K N_K^B = e^{\alpha B} \sum_K g_K^B e^{-\epsilon_K^B / KT} \equiv e^{\alpha B} Q_B \quad (1.51)$$

$$N_C = \sum_i N_i^C = e^{\alpha A} + e^{\alpha B} \sum_i g_i^C e^{-\beta \epsilon_i^C} = e^{\alpha A} (e^{\alpha B}) Q_C' \quad (1.52)$$

Onde  $Q_A$ ,  $Q_B$  e  $Q_C$  são funções de partição de cada uma das espécies moleculares. Temos que eliminar o  $\alpha$ , para isto multiplica-se por  $N_A \times N_B$  e divide por  $N_C$  obtendo:

$$\frac{N_A \times N_B}{N_C} = \frac{e^{\alpha A} \sum_J g_J^A e^{-\beta \epsilon_J^A} e^{\alpha B} \sum_K g_K^B e^{-\beta \epsilon_K^B}}{e^{\alpha A} e^{\alpha B} \sum_i g_i^C e^{-\beta \epsilon_i^C}} \quad (1.53)$$

$$\frac{N_A \times N_B}{N_C} = \frac{\sum_J g_J^A e^{-\beta \epsilon_J^A} \sum_K g_K^B e^{-\beta \epsilon_K^B}}{\sum_i g_i^C e^{-\beta \epsilon_i^C}} \quad (1.54)$$

$$Q_A \times Q_B = \frac{\sum_J g_J^A e^{-\beta \epsilon_J^A} \sum_K g_K^B e^{-\beta \epsilon_K^B}}{\sum_i g_i^C e^{-\beta \epsilon_i^C}} \quad (1.55)$$

A equação (1.55) acima é chamada lei da ação das massas. As funções de partição para cada um dos compostos são dadas por:

$$Q_A = \sum_J g_J^A e^{-\beta \epsilon_J^A} = g_0^A e^0 + g_1^A e^{-\beta \epsilon_1^A} + \dots \quad (1.56)$$

$$Q_B = \sum_K g_K^B e^{-B\epsilon_K^B} = g_0^B e^0 + g_1^B e^{-B\epsilon_1^B} \quad (1.57)$$

$$Q_C' = \sum_i g_i^C e^{-B\epsilon_{i,C}'} = g_0^C e^{+B\Delta\epsilon_0} + g_1^C e^{-B(-\Delta\epsilon_0 + -\epsilon_1^C)} \quad (1.58)$$

$$Q_C' = e^{B\Delta\epsilon_0} Q_C \quad (1.59)$$

O fator  $\beta\Delta\epsilon_0$  na equação (1.58) decorre do fato de que o zero de energia é o estado fundamental de A e B. O estado fundamental do composto está  $\Delta\epsilon_0$  mais baixo que os de A e B. Então a função de partição

$$Q_C' = e^{B\Delta\epsilon_0} \sum_i g_i^C e^{-B\epsilon_i^C}$$

e  $\epsilon_0^C = \Delta\epsilon_0$ . Temos  $Q_C' = e^{B\Delta\epsilon_0} Q_C$  de modo que

$$\frac{N_A \times N_A}{N_C} = e^{-B\Delta\epsilon_0} \frac{Q_A Q_C'}{Q_C} \quad \text{e a equação de balanço fica}$$

$$\frac{N_A \times N_B}{N_C} = e^{-B\Delta\epsilon_0} \frac{Q_A Q_B^e}{Q_C}; \quad (1.6D)$$

$$K = K_0 e^{-B\Delta\epsilon_0} \quad \text{onde} \quad (1.61)$$

$$K = \frac{Q_A Q_B}{Q_C} \quad (1.62)$$

em que  $\Delta\varepsilon_0$  é energia de dissociação. Tomando o logaritmo da constante  $K$  tem-se

$$\ln K = \ln K_0 - \Delta\varepsilon_0/KT \quad (1.63)$$

pois  $B = 1/KT$ . Exponenciando

$$K = K_0 e^{-\Delta\varepsilon_0/KT} \quad (1.64)$$

em que  $K$  é a constante da reação.

O importante de tudo isso é que para se criar o composto, temos que fornecer uma energia de ativação.

## C A P Í T U L O      I I

### N U C L E A Ç Ã O

#### INTRODUÇÃO:

Até hoje não se tem conhecimento de nenhuma técnica experimental que permita a observação direta da formação de um núcleo. Conseqüentemente faz-se necessário uma classificação por meios indiretos. Mas o que vem a ser uma nucleação? Nucleação é a formação de núcleos que servem de ponto de partida para o crescimento de uma partícula cristalina a partir de uma liga amorfa. (Veja fig. 2.1).

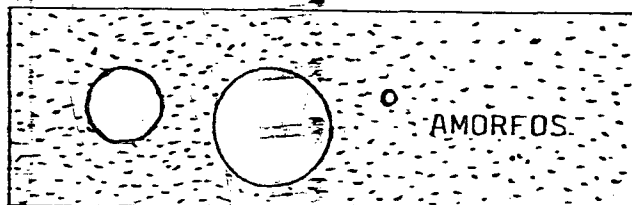


FIG. 2.1. Matriz amorfa apresentando o início de uma nucleação cristalina.

## OBSERVAÇÃO:

Na literatura encontra-se o termo mecanismo de reação, que é a mesma coisa de nucleação.

Os fatores que influenciam no processo de nucleação são: tempo, temperatura, estrutura, composição e outras variáveis de relevância, que devem ser consideradas no processo.

Vamos tentar assumir alguns modelos e descrever pelo menos três métodos de formação de núcleo, e calcular a variação da taxa de nucleação; levando em conta, temperatura, composição, etc. Testar a validade deste modelo comparando com resultados experimentais.

Para descrever o 1º método de formação de núcleo, vamos definir um parâmetro que chamaremos de taxa de nucleação "I" que nos auxiliará na compreensão da nucleação. A taxa de nucleação ("I") é definida como sendo o número da fase do produto (cristal) por unidade de tempo e por unidade de volume da fase de origem (amorfo). A avaliação da taxa de nucleação I, é feita através da contagem do número de volume discreto após haver um crescimento a um tamanho observável. Metodologia ótica. Se as observações são feitas em uma superfície plana e I é expressa em termos de volume há necessidade de determinar o tamanho da distribuição de partículas, de modo que fazendo várias medidas para tempos diferentes obtem-se o número de partículas em função do tempo, o que permite avaliar a taxa de nucleação. Este método é limitado, pois só funciona em alguns sistemas, porque a medida da frequência ou nucleação, exige que o crescimento do produto seja observável por um microscópio ótico.

Um segundo método a ser estudado está baseado no fato de que a fração específica de amorfo de massa  $y$  da fase original que requer um tempo  $t_y$  para ser transformada, é inversamente proporcional à taxa inicial de nucleação. A dificuldade deste método é que  $t_y$  depende não só da velocidade de crescimento como também da taxa de nucleação e esta dependência é diferente tanto para temperatura de crescimento como para a nucleação. Além do que, crescimento e nucleação são funções diferentes de  $y$ , de modo que o tempo  $t_y$  é diferente para valores diferentes de  $y$ . Este método tem uma boa aplicação para as classes de amorfo que apresentam menor difusão, em que a taxa de crescimento não é rápida e pode ser considerado constante como a temperatura.

O último método a ser descrito neste trabalho é assumir uma relação funcional entre a taxa de reação global e as taxas de nucleação e crescimento. Este método tem como princípio básico medir cristalograficamente a taxa de crescimento e comparar com taxa de reação global, para obter a taxa de nucleação pela diferença. A deficiência do método, está na equação de taxa usada, nem sempre esta é conhecida, pois para tal é necessário conhecer medidas da taxa de nucleação.

## 2.1. NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Definição de nucleação homogênea: a formação dos núcleos em um sistema, no caso na fase amorfa, que ocorra completamente ao acaso é chamada de nucleação homogênea. Este tipo de transformação exige condições adequadas para a sua ocorrência, como por

exemplo: elementos de pequeno volume na fase amorfa, deve ter estrutura, composição química e energia idêntica a todos os outros elementos. Essas exigências só são possíveis se a espécie for quimicamente homogênea e não houver imperfeições estruturais. Na prática os sólidos são cheios de imperfeições, bem como impureza, falhas estruturais e de localização. De modo que este tipo nucleação é apenas teórico.

Nucleação heterogênea: são formações de núcleos em regiões preferenciais. Isto porque, nos cristais a energia de um grupo de átomos é maior se este grupo de átomos está localizado em regiões que apresentam imperfeições estruturais de sorte que quanto mais perfeita forem as regiões onde se localizam determinados grupos de átomos, maior serão as energias necessárias para formação de um núcleo; isto favorece a formação de núcleos localizados.

## 2.2. TEORIA CLÁSSICA DA NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA:

Quando provocado por agitação térmica, o movimento atômico é quase local e os rearranjos de numerosas espécies atômicas se apresentam como resultado desta agitação térmica, temos uma nucleação homogênea. Na fase termodinamicamente estável, as flutuações térmicas não são importantes para a nucleação, pois existem por pouco tempo em local certo, para em seguida serem substituídas por outras flutuações. Na fase metaestável estas flutuações são de vital importância, pois há formação de núcleos muito grandes, que em seguida passa para uma fase estável. O embrião produzido por flutuação térmicamente ativa, pode variar em tamanho, forma e composição,



podendo ser ou não uniforme internamente, quanto a estrutura e composição química. Volmer e Weber<sup>(24)</sup>, Becker e Doring<sup>(22)</sup> assumiram um modelo simples, supondo que os embriões são uniformes e tem as mesmas estruturas, composição e propriedades na fase final. Esta é a teoria clássica de nucleação.

As condições assumidas deixam como únicos parâmetros variáveis a forma e o tamanho dos embriões ou núcleos, pois é a forma que minimiza a energia de formação de um núcleo ou embrião.

As energias de formação de um núcleo ou embrião são energias que derivam do limite interfásico; energia elástica de distorção estrutural e energia de distensão e distorção. A energia elástica de distensão é devido a qualquer mudança no volume e estrutura. As energias de distensão da rede são devidos a uma ocorrência parcial ou total das duas redes. A energia de interface provoca o deslocamento dos íons para a região da formação do núcleo. Obviamente a energia da interface otimiza as relações cristalográficas entre as fases. Vamos assumir um modelo em que a energia interfacial é independente da orientação cristalográfica e que a energia de distensão é desprezível. Este modelo nos ajuda a determinar a forma e tamanho de embrião. Se conhecemos a energia superficial mínima do sistema, temos de imediato a forma do embrião. O tamanho é determinado da condição termodinâmica no equilíbrio.

#### ENERGIA DE FORMAÇÃO DE UM EMBRIÃO

A energia livre de formação de um embrião de raio (r), de uma fase  $\beta$  a partir de uma fase  $\alpha$  é dada por:

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

em que  $\Delta G_V$  é a diferença entre a energia livre de  $\alpha$  e  $\beta$ , por unidade de volume de  $\beta$  medida sobre as amostras. E  $\gamma$  é a energia interfacial por unidade de área da interface  $\alpha - \beta$  e é assumida como não dependente de  $(r)$ . O segundo termo sempre é positivo. O primeiro termo de equação (2.1) pode ser positivo desde que

$$\Delta G_V = \frac{G_f - G_x}{V_p}$$

exista uma temperatura particular em que a fase  $\alpha$  seja estável em relação à fase  $\beta$ , de sorte que  $\Delta G$  neste caso é positiva e cresce com  $r$ .

Qualquer que seja o tamanho dos embriões, eles são instáveis, eles só estarão num estado estacionário, estatisticamente, se embriões individuais estiverem em um processo de crescimento.

Se a fase  $\beta$  é estável em relação a fase  $\alpha$ ,  $\Delta G_V$ , é negativo, para  $r$  pequeno, o termo superficial domina e  $\Delta G_V$  é positivo. Para  $r^3$  grande o termo de energia livre de volume domina porque, ele é proporcional a  $r^3$ . Neste caso  $\Delta G$  passa por um máximo, que chamaremos de  $W$ , para um raio crítico  $r_c$ . Estas afirmativas podem ser verificadas graficamente para uma temperatura  $T$ , abaixo de  $T_p$  figura (2.2).

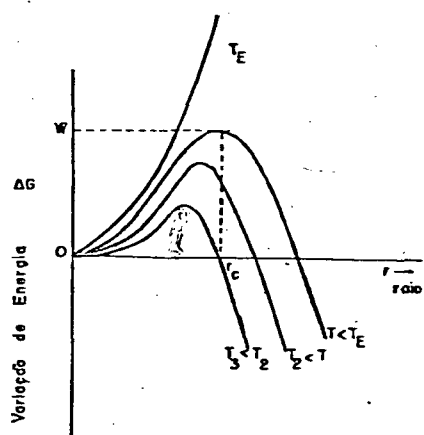


FIG. 2.2. - Energia livre ou formação de um embrião esférico em função do raio tendo a temperatura como parâmetro.

Se a temperatura  $T$  é muito menor que a temperatura de equilíbrio ( $T_E$ ),  $\Delta G_V$  é cada vez mais negativo e  $W$  e  $r_c$  crescem, se  $T$  é igual a temperatura de equilíbrio ( $T_E$ ), tanto  $W$  quanto  $r_c$  são ambos infinitos. O crescimento de núcleo quando  $r$  menor que  $r_c$  causa aumento na energia livre, de forma que a probabilidade de estes núcleos encolherem é bem maior do que a de crescerem, embriões com raios maiores que  $r_c$  são estáveis, pois o crescimento é acompanhado de um decréscimo de energia livre. Núcleos de raio  $r_c$  são estáveis, pois tem chances de crescerem ou encolherem.

A energia livre máxima de formação de um núcleo estável ( $W$ ) é obtida a partir da condição de máximo:

$$\left[ \frac{\partial (\Delta G)}{\partial r} \right]_{r=r_c} = 0 \quad (2.2)$$

Diferenciando eq (2.1) em relação a  $r$  e aplicando (2.2), obtemos o valor.

$$r_c = \frac{2 \gamma}{\Delta G_V} \quad (2.3)$$

$$W = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta G_V)^2} \quad (2.4)$$

A equação (2.4) mostra que a energia livre de formação de um núcleo estável é infinita na temperatura de equilíbrio ( $T_E$ ). Isto tem um significado físico muito importante, pois mostra que não ocorre mudança de fase no equilíbrio. Mostra-se experimentalmente que para

ocorrer mudança de fase é preciso certo resfriamento; o mesmo se aplica para mudança de fase por superaquecimento; são necessários uma temperatura acima de  $T_E$ .

Como calcular o número de núcleos por unidade de volume? Têm-se que assumir duas condições: 1ª condição:- existem quase equilíbrio cinético; isto implica que equilíbrio virtual existe e não é distorcido pela retirada contínua de núcleo de tamanho crítico da distribuição. 2ª condição:- existem grupos de embriões de certo tamanho que se comportam independentemente de outros grupos de tamanhos diferentes, de modo que pode-se calcular um grupo sem interferir no outro.

Vamos supor que existam  $x$  lugares por unidade de volume, onde embriões podem se formar. E o núcleo de embriões de raio  $r$  por unidade de volume é  $n_c$  e vamos chamar o equilíbrio entre  $x$  lugares e  $n_c$  embriões e  $K$  (constante de equilíbrio) e

$$K = \frac{n_c}{x} \quad (2.5)$$

A relação da constante  $K$  com  $\Delta G$ , energia livre de formação, é dada pela equação  $K = \text{EXP}[-\Delta G/K_B T]$  derivada da estatística de Boltzmann. Uma observação da equação (2.5.) resulta:

$$N_r = x \cdot \text{EXP}[-W/K_B T] \quad (2.6)$$

O número de núcleos de tamanho crítico é dado por:

$$N_c = x \text{ EXP}[-W/K_B T] \quad (2.7)$$

## CONVERÇÃO DE EMBRIÕES EM NÚCLEO

Há transformação de embriões de tamanho  $r_c$  em núcleos quando um ou mais átomos aderem a esses embriões. Se o deslocamento dos átomos da interface exige uma energia  $\epsilon$  a razão de movimento na interface é proporcional ao fator  $e^{-\epsilon/kT}$ , e a probabilidade dos embriões tornarem-se estáveis é dada pelo produto:

$$P = N_s^* P v e^{-\epsilon/kT} \quad (2.8)$$

Em que  $N_s^*$  é o número de átomos na superfície do embrião crítico na fase inicial (amorfo) e  $v$  a frequência de vibração desses átomos.  $P$  é probabilidade de uma vibração acontecer na direção de um embrião. A equação (2.8) expressa o fato de que a união dos átomos só pode acontecer em determinado ponto da superfície.

## PERDA DE NÚCLEO CRÍTICO E ESTADO ESTACIONÁRIO

Perda de núcleo crítico devido ao crescimento é compensada por formação de novos núcleos. O estado estacionário do sistema é devido a essa compensação dos núcleos. E os encolhimentos dos núcleos maiores que  $r_c$  são desprezíveis, então pode-se calcular o número de núcleos que apresentam por unidade de volume da fon

te e por unidade de tempo:

$$I = X n_s^* P v e^{-\epsilon/KT} \cdot e^{-W/KT} \quad (2.9)$$

$$I = A \cdot \text{EXP} \left[ -(\epsilon + W) / KT \right] \quad (2.10)$$

Essa é a teoria assumida por Volmer Weber <sup>(2/4)</sup>:

### 2.3. NUCLEAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE METAIS LÍQUIDOS PUROS

Vamos fazer uma breve descrição de como formar núcleos nos metais-líquidos puros e calcular o número de núcleos.

A mudança de fases cujas condições mais se aproximam daquelas da teoria clássica assumidas aqui são as solidificações em metais puros. Isto porque a composição química e outros fatores que afetam a mudança de fase, não estão presentes. Uma primeira aproximação reside no fato de que a energia potencial associada a um núcleo de um sólido que cresce no meio líquido é desprezível, havendo assim uma relação cristalográfica entre sólido e líquido. A energia livre das fases sólidas e líquidas é proporcional à temperatura de resfriamento  $(T_E - T)$ , uma relação linear para pequenos intervalos de temperaturas. Para uma temperatura  $T$  muito maior que a temperatura de equilíbrio  $T_E$ , a energia livre  $(G_S)$  da fase sólida é bem maior que a energia livre da fase líquida  $(G_L)$ . O significa-

do físico disto é que para haver mudança de fase nos sólidos é preciso uma energia livre muito maior que para as fases líquidas. A energia livre de volume é dada por:  $\Delta G_V = G_S - G_L$  e a temperatura de resfriamento:  $\Delta T_r = T_E - T$

$$\Delta G_V = C \Delta T_r \quad (2.11)$$

Onde C é uma constante de proporcionalidade. A equação (2.11) mostra que para  $\Delta T_r = 0$ , C vai para infinito, conseqüentemente  $\Delta G_V$  também irá para infinito, fisicamente isto quer dizer que na temperatura de equilíbrio não há mudança de fase.

A expressão termodinâmica de  $\Delta G_V$  é:

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T \Delta S_V \quad (2.12)$$

em que

$$\Delta H_V = H_S - H_L \text{ e } \Delta S_V = S_S - S_L$$

onde  $H_S$  e  $H_L$  são as entalpias das fases sólidas e líquidas.  $S_S$  é a entropia da fase sólida e  $S_L$  entropia da fase líquida por unidade de volume e  $\Delta S_V$  diferença de entropia entre as fases sólidas e líquida. Também por unidade de volume.

Fazendo uma aproximação, em que  $\Delta H_V$  e  $\Delta S_V$  não dependem da temperatura, pode-se avaliar  $\Delta S_V$  no ponto de congelamento, supondo que mudança de entropia é igual a entalpia por  $T_E$ , então pode-se calcular a mudança de energia livre de volume em qual

quer temperatura que é dada por:

$$\Delta G_V = \Delta H_V - \frac{T \Delta H_V}{T_E} \quad \text{ou} \quad \Delta G_V = \frac{\Delta H_V}{T_E} (T_E - T) \quad (2.13)$$

combinando as equações (2.4), (2.7) e (2.13) obtém-se o número de núcleos esféricos de tamanho crítico:

$$n_C = x \text{ EXP} \left[ - \frac{16\pi}{3} \gamma^3 \frac{T_E^2}{(\Delta H_V)^2 (T_E - T)^2 KT} \right] \quad (2.14)$$

Uma análise da equação (2.14) mostra que a solidificação continua e o número de núcleos formados dependem essencialmente do subresfriamento  $(T_E - T)$ .

Se fizermos  $\frac{n_C}{x} = N$  e  $N = 10^{23}$ , equação (2.14), aplicando o logaritmo nesta equação torna-se:

$$\ln 10^{23} = \frac{16\pi}{3} \gamma^3 \frac{T_E^2}{(\Delta H_V)^2 (T_E - T)^2 KT} \quad (2.15)$$

Teoricamente, para metais que exercem uma pressão sobre o líquido fortemente na interface, da ordem de 200erg/cm<sup>2</sup>, a equação (2.15) prevê uma temperatura  $T_E - T$  da ordem de 2000k de subresfriamento para sólidos. Para uma amostra volumosa maior que 1cm<sup>3</sup>, a experiência revela que o subresfriamento para os sólidos não passa de 5k. A razão da disparidade entre a teoria e a experiência



reside no fato de que as amostras contêm sempre impurezas catalisadas e isto propicia nucleação heterogênea.

A equação (2.15) foi testada por Turnbull<sup>(21)</sup> ao estudar a nucleação heterogênea. O que ele fez foi dividir a amostra líquida em grande número de gotículas de 10 a 50 $\mu$  de diâmetro, separando uma das outras por suspensão em óleo ou espalhamento em uma lâmina. Se tivesse maior número de gotículas que as utilizadas na nucleação homogênea as demais formariam lugares apresentando nucleação heterogênea. A solução é observada com um microscópio e notou-se que as partículas solidificavam em grupos e cada grupo tinha uma temperatura definida de solidificação. Isto mostra claramente que as amostras volumosas contêm vários tipos de agentes que servem de catalizador a determinados grupos de gotículas provocando a solidificação a temperaturas diferentes, classificadas em três grupos: a alta temperatura, ligeiramente mais baixa e baixa, dependendo do agente se é mais catalítico ou menos catalítico. O grupo que solidifica as temperaturas mais baixas constitui-se de (x) gotículas que não apresentam agentes estranhos tem origem na nucleação homogênea. Estas experiências, devido a não se conhecer a energia interfacial sólido-líquido, não foram comparadas com a equação (2.15); ao invés disto usou-se o resultado para calcular o valor de  $\gamma$ .

#### 2.4. NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO

Tentaremos indicar os fatores causadores da nucleação heterogênea, na solidificação. Por exemplo, a impureza é um

fator primordial no processo. As amostras volumosas de metais sub-resfriadas a diferentes temperaturas isso devido a grupos de agentes estranhos presentes nas amostras. A amostra espalha-se por todo o universo a que pertence em forma de gotículas e estas que podem ser classificadas em grupos de acordo com a afinidade das gotículas por determinados tipos de impurezas, funcionam efetivamente como catalizadores de forma a provocar na solidificação, nucleação heterogênea, em geral é temperatura mais alta. E os grupos de gotículas que teoricamente não tem preferência por nenhum grupo de partículas estranhas, na solidificação nucleam-se homogeneamente a baixa temperatura.

EXPRESSÃO MATEMÁTICA PARA NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA:

Há uma outra possibilidade de formação de um núcleo de sólido sobre uma superfície plana, uma partícula suspensa em líquido, ver figura 2.3. Isto requer a existência de uma interface sólido-líquido, fazendo com que apareçam novas energias a serem consideradas, tais como a energia de interface sólido impureza ( $\gamma_{PS}$ ), a energia de interface líquida-impureza ( $\gamma_{PL}$ ) e  $\theta$  é o ângulo de contato entre as interfaces. A expressão da energia de interface líquida-impureza é:

$$\gamma_{PL} = \gamma_{PS} + \gamma \cos \theta \quad (2.16)$$

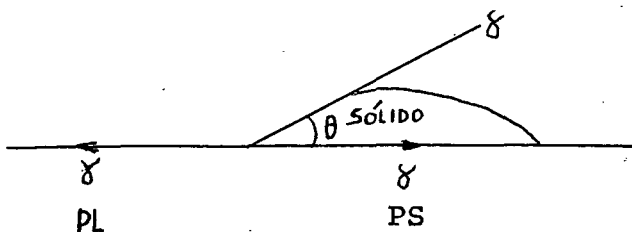


FIG. 2.3. Formação de um núcleo de fase sólida sobre uma superfície estranha.

Uma repetição da derivada da expressão da energia livre de formação de um núcleo crítico do mesmo modo como na equação (2.3) nos dá:

$$W = \frac{16\pi \gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} \left[ \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \right] \quad (2.17)$$

Como pode ser observado a expressão (2.17) difere da equação (2.4) pela função entre colchetes.

Se  $\theta = 180^\circ$ , a função entre colchetes é igual a unidade, de sorte que recaímos na expressão de nucleação homogênea. Se voltarmos a analisar a fig. 2.3 observa-se que  $\gamma$  (energia da interface sólida-líquida) está paralela a energia de interface líquida-impureza; isto mostra que a amostra deve ser pura, satisfazendo de modo inequívoco a condição acima ( $\theta = 180^\circ$ ).

Outro limite, se  $\theta = 0$ , implica  $W=0$ , isto significa dizer que a nucleação se processa espontaneamente ou então que ocorre um perfeito umedecimento das partículas, isto é, o sólido está espalhado em toda a superfície plana.

#### ANÁLISE DE $\theta$ E W:

Se  $\theta$  diminui,  $W$  também diminui e com a diminuição de  $W$  ocorre uma temperatura de subresfriamento necessária para a solidificação. Como por exemplo, pode-se caracterizar o agente causador da nucleação pela especificação do valor único do ângulo de contato  $\theta$ , sendo que os mais comuns são os valores pequenos de  $\theta$ .

## NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA NOS LÍQUIDOS

X A nucleação heterogênea nos líquidos foi estudada por Turnbull<sup>(21)</sup>. Ele usou a teoria de gotejamento, pois sabia que a superfície de uma gotícula ou uma partícula é o lugar mais provável para formação de um núcleo. O fato de uma substância ser ou não catalisadora depende do tipo de revestimento das gotículas observadas durante o processo de solidificação no qual ocorre a formação de núcleos, suspensa em líquidos. O melhor exemplo disto é formação de gotículas de mercúrio durante o processo de solidificação ( $T_E = -39^\circ\text{C}$ ). Coloca-se um dilatamento em um termostato e observa-se a queda do nível do dilatometro em função do tempo, como mostra a figura 2.4.

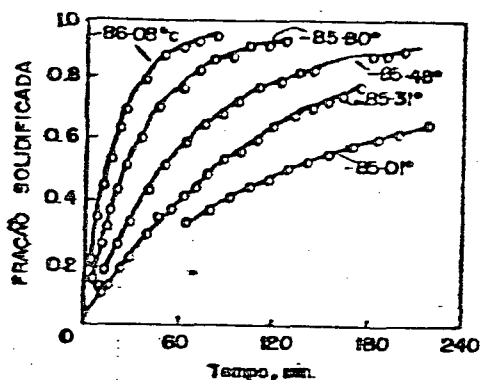


FIG. 2.4 Isotermas de solidificação obtidas de dilatômetro de volume para a solidificação de gotas acetato de mercúrio.

Onde a formação de solidificado é dada em função do tempo tendo a temperatura como parâmetro, notamos que a velocidade de solidificação aumenta muito em um pequeno intervalo de temperatura.

tura de (2°C a 4°C). É isso que é a nucleação heterogênea nos líquidos.

Através do método de revestimento, pode-se calcular a velocidade de nucleação. Para determinado tipo de revestimento, há uma velocidade característica para superesfriamento a um intervalo grande de temperatura de 3 a 75°C, de modo que a velocidade de nucleação dada pela combinação das equações (2.9), (2.13) é:

$$I = N_S^* \cdot N.P.U. \cdot \text{EXP.} \left[ \frac{16\pi}{3} \gamma^3 \frac{T_E^2}{(\Delta H_V)^2 (T_E - T)^2 KT} f(\theta) + \epsilon/KT \right] \quad (2.18)$$

Onde (f(θ)) é a função de dentro do colchete na equação (2.17). E é da mesma ordem que a energia de ativação para a difusão no líquido e desde que ε/KT seja pequeno pode-se desprezã-lo. Logo aplicando ln em ambos os membros da equação (2.18) tem-se:

$$\ln I = \ln(N_S^* \cdot N.P.U.) + \frac{16\pi}{3} \gamma^3 \frac{T_E^2}{(\Delta H_V)^2 (T_E - T)^2 KT} f(\theta) \quad (2.19)$$

Cálculo da velocidade de crescimento nos cristais:

Para descrever a velocidade de crescimento nos cristais, há necessidade de apontar alguns fatores que influenciam este processo tais como: o poder de catálise de um agente. Isotérmico de solidificação etc. Para os cristais formados a partir de um líquido, a velocidade de crescimento é muito rápida, a melhor maneira neste caso é assumir que a velocidade de solidificação pode ser determinada pela velocidade da nucleação. O poder de catálise de agente, está relacionado com o tamanho da gotícula, isto porque o número de lugares possíveis, para nucleação (x) já descrito anterior

mente, tem uma relação direta com a área da superfície das gotículas. E a isoterma de solidificação dá uma idéia de como pode ser interpretada a solidificação como um todo. Também uma análise mais apurada da figura (2.4), mostra que a velocidade de solidificação é proporcional à área das superfícies das gotículas, de forma que se calcularmos a taxa de nucleação  $I$ , encontraremos um valor único. Já foi mencionado o cálculo de  $I$  e o  $\ln(I)$  obtidos a partir da figura (2.5), onde a inclinação da curva é observada.

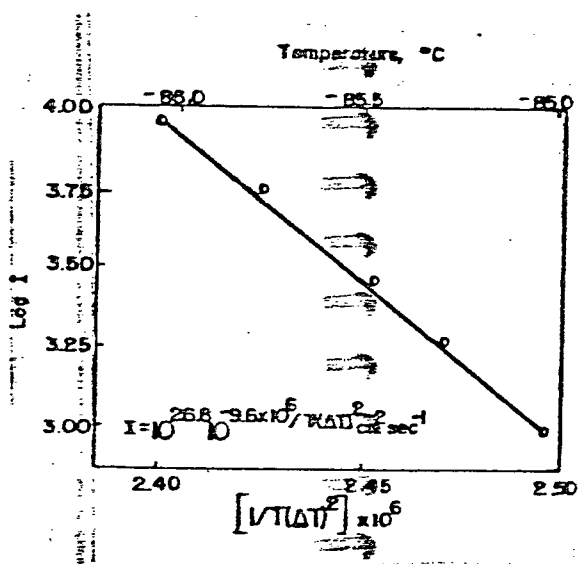


FIG. 2.5. Valor da força de nucleação  $I$  derivada das isotermas da Fig. 2.4 plotadas contra  $[1/T(T_E - T)^2]$ .

Mostra que seus valores são função de  $1/(T_E - T)^2$ . Isso pode ser visto a partir de uma observação direta da equação (2.19).

#### DETERMINAÇÃO DE (ÂNGULO DE CONTATO:

O ângulo de contato  $\theta_v$  da figura (2.3) pode

ser calculado a partir do conhecimento de  $\gamma$ . E a determinação de  $\gamma$  é experimental, do mesmo modo como aquela da gotícula revestida. A determinação do ângulo  $\theta$  é importante, pois ele nos diz se a nucleação é homogênea ( $\theta = 180^\circ$ ) ou heterogênea ( $\theta = 0$ ), possibilitando uma breve avaliação da temperatura de subresfriamento através das equações 2.19 e 2.18.

A seguir faremos um pequeno comentário com respeito a velocidade de nucleação e sobre a influência do tempo na energia livre de volume ( $G_V$ ) e no máximo da energia livre de formação  $W$ . Para uma temperatura a  $0\text{ K}$ , a velocidade de nucleação é zero, isto porque possivelmente os átomos estão no ponto de energia mais baixa, que é a sua energia do estado fundamental ou seja a energia do ponto zero. A energia de superfície é considerada uma constante, se a energia da superfície varia ligeiramente com a temperatura. A temperatura de subresfriamento é uma grandeza que tem influência na energia livre do volume, esta é diretamente proporcional a  $(T_E - T)^2$ , de modo que o máximo da energia livre de formação do núcleo,  $W$ , é proporcional a  $(1/T_E - T)^2$ . A temperatura influencia no tamanho do núcleo e na mobilidade atômica, tornando-os pequenos no sub-resfriamento. Se elevarmos a temperatura do sistema de uma temperatura  $T_E$  para uma  $T$  e em seguida fizermos um pequeno subresfriamento, notaremos que isto causará uma diminuição muito acentuada no tamanho do núcleo devido a alteração da mobilidade atômica e isso é um fator preponderante que provoca um aumento na velocidade de nucleação. Para uma temperatura baixa já acontece o inverso, pois o tamanho do núcleo é pequeno porque a mobilidade atômica não é suficiente para a sua formação.

## MÉTODO GRÁFICO DE CÁLCULO DA TEMPERATURA NECESSÁRIA À

### NUCLEAÇÃO MÁXIMA

A temperatura necessária para nucleação máxima pode ser avaliada a partir do gráfico da energia de ativação,  $W$  versus  $T$ . A temperatura suficiente para a formação máxima de núcleos ( $T_M$ ) é determinada graficamente da equação (2.10), tomando o seu logaritmo e em seguida diferenciando em  $T$ , já que  $W$  é uma função de  $T$ . A razão disso é que a uma temperatura necessária para um crescimento máximo da energia de formação de núcleo, a velocidade de nucleação é zero, isto é  $\left. \frac{d(1nI)}{dT} \right|_{T=T_M} = 0$ ; isto fica claro se olharmos a fig.

(2.6) então:

$$1nI = 1nA - \frac{\bar{\epsilon}}{KT} - \frac{W}{KT} \quad (2.20)$$

diferenciando (2.20), obtém-se

$$\frac{d(1nI)}{dT} = \frac{\epsilon}{KT^2} + \frac{W}{KT^2} - \frac{1}{KT} \left( \frac{dW}{dT} \right) \quad (2.21)$$

No ponto onde é máximo,  $\left( \frac{d(1nI)}{dT} \right)_{T=T_M} = 0$ , pois a velocidade de nucleação é zero, logo:

$$\left[ \frac{d(1nI)}{dT} \right]_{T=T_M} = 0 \Rightarrow \frac{\bar{\epsilon}}{KT_M^2} + \frac{W}{KT_M^2} - \frac{1}{KT_M} \left( \frac{dW}{dT_M} \right) = 0$$

$$\left( \frac{dW}{dT} \right)_{T=T_M} = \frac{W + \bar{\epsilon}}{T_M} \quad (2.22)$$

O que pode ser visto na figura (2.6).



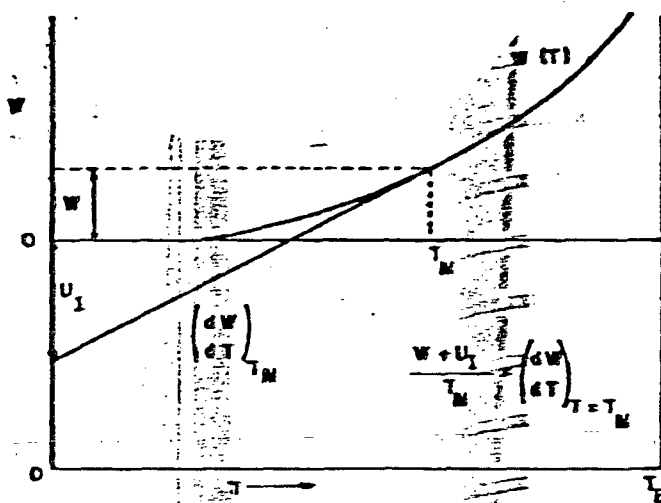


FIG. 2.6. Método gráfico para determinar a temperatura de máxima taxa de nucleação a partir do gráfico da energia de ativação para nucleação  $W$  contra temperatura.

Se na figura 2.6 que mostra  $W$  em função da temperatura tomarmos a partir da origem, no eixo vertical, no sentido negativo um segmento de valor igual ao valor de  $W$  podemos traçar uma linha que inicie na extremidade deste segmento e seja tangente a curva  $W(T)$ . Baixando uma vertical da tangente deste segmento à curva obtém-se a temperatura de máxima nucleação ( $T_M$ ).

#### MÉTODO PARA DETERMINAR O VALOR DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO ( $\epsilon$ )

#### E $W$ COMO FUNÇÃO INVERSA DA TEMPERATURA

Se medirmos uma propriedade qualquer em função da temperatura, por exemplo  $t_y(T)$  e plotarmos o seu logaritmo, no caso  $\ln(y)$  versus  $T$  e admitirmos que o tempo  $t_y$  de uma fração transformada,  $y$  por exemplo, é inversamente proporcional à velocidade de

nucleação, quando  $W$  se aproxima de zero, desde que a temperatura baixa, a energia de ativação ( $\epsilon/K$ ) é considerada linear, se a curva é bem comportada. Isto pode ser visto na figura (2.7),

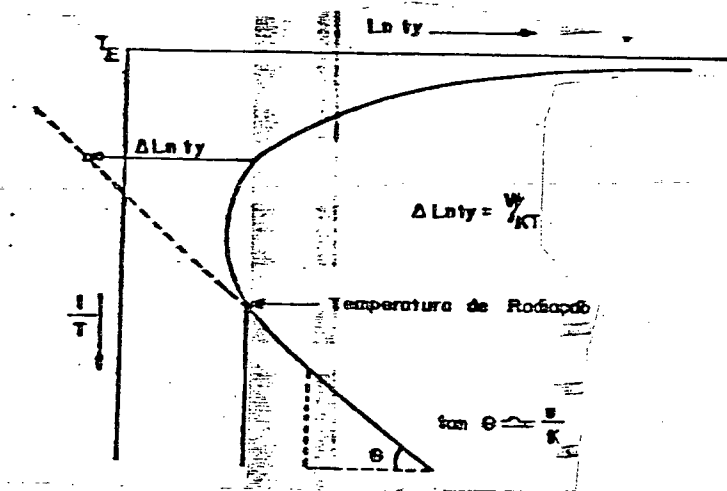


FIG. (2.7) Método para encontrar os valores de  $\epsilon$  e de  $W$  como função da Temperatura de um diagrama TTT obtido com inverso da temperatura.

e observa-se que  $\Delta \ln ty$  é  $\epsilon/KT$ , pois a curva de velocidade é uma função da energia de ativação. Para uma temperatura muito grande, o caminho da energia de ativação não é importante, para pequenos intervalos de baixa temperatura, o curto caminho da energia de ativação é importante, pois tanto a energia de ativação, como  $W$  podem ser determinados a partir da curva da velocidade de nucleação. Assim

$$\ln ty = \frac{\epsilon}{KT} - \ln A \quad (2.20), \text{ para qualquer temperatura.}$$

$$W = K \left[ \Delta \ln ty \right] \quad (2.23)$$

Com essas regras prescritas ficou claro que pode se obter qualquer um dos parâmetros acima, desde que um esteja em

função do outro.

## 2.5. TEORIA CLÁSSICA DA NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA EM UM SISTEMA DE DOIS COMPONENTES

Neste tópico faremos uma extensão da teoria clássica de nucleação para um componente já descrito, em que Becker tratou a transformação sob a hipótese de que somente mudança na composição química fosse envolvida. Becker (22) assumiu alguns modelos, em que o efeito de energia de tensão é desprezível argumentando que não se sabe se a fase pai é um sólido ou líquido a alta temperatura e portanto incapaz de suportar tensão.

"O termo pai se refere ao sistema original como um todo". Este tipo de sistema é melhor entendido através do diagrama de fase, que nos dá uma interpretação correta a uma dada temperatura, do percentual de cada elemento em determinada região.

Os diagramas de fase, também chamados de diagramas de equilíbrio ou de constituição, são ferramentas poderosas para estudar as ligas metálicas; eles definem as regiões de estabilidade das fases que podem ocorrer num sistema sob condições de pressão constante (atmosférica). As coordenadas desses diagramas são temperaturas (ordenadas) e composição (abscissas). É conveniente lembrar aqui que o termo "sistema" tem significado diferente do termo sistema em termodinâmica. Aqui "Sistema se refere a todas as ligas possíveis de serem formadas a partir de um conjunto de componentes". Uma liga de uma composição é representativa de um sistema termodinâmico,

enquanto um sistema de ligas compreende todas as composições.

As relações entre as fases, a temperatura e a composição de um sistema são mostrados nos diagramas de fases somente sob condições de equilíbrio, por isso não se aplica em metais que não estejam em equilíbrio.

O aparecimento de embriões surge como efeito de flutuações térmicas em sistemas de dois componentes, variando forma, tamanho e composição. Mudança na energia livre de volume acompanha a formação do embrião. A figura (2,8),

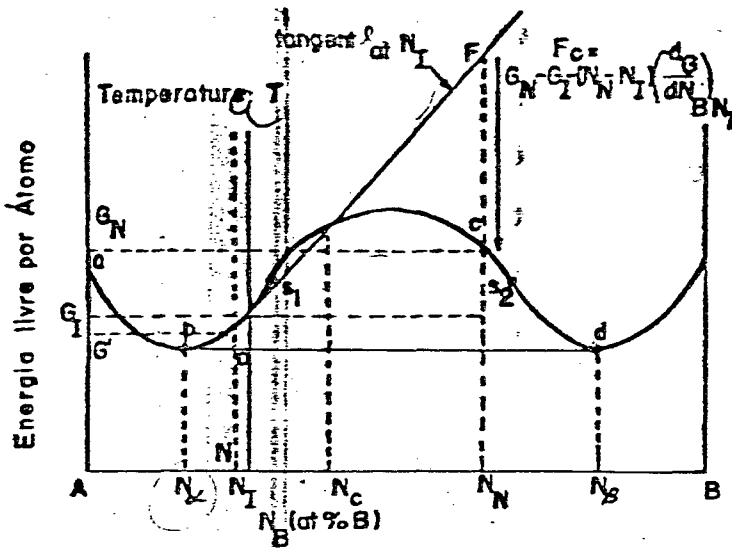


FIG. 2.8. Energia livre do sistema de átomos A e B para formar liga contra o percentual N<sub>B</sub> de átomos B tendo a temperatura como parâmetro.

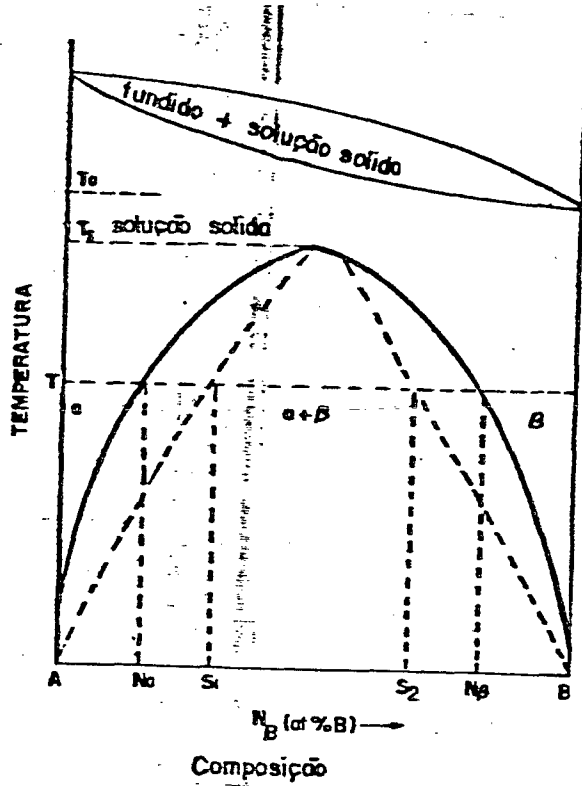


FIG. 2.9. Diagrama de equilíbrio da liga de átomos A e B mostrando fases  $\alpha$  e  $\beta$  em função do percentual  $N_B$  de átomos B.

mostra claramente o modelo predito para uma determinada temperatura em que as duas fases coexistem. A energia livre de formação é função de  $N_B$  ( $N_B$  é função de átomos B da liga). Se observarmos a figura (2.9) concluímos usando o critério de mínima energia livre, que para ligas no intervalo desde a composição

$N_B = 0\%$  de B até  $N_B = N_\alpha$  e de  $N_B = N_\beta$  até 100% de B, a solução é estável. No intervalo  $N_B = N_\alpha$  a  $N_B = N_\beta$ , a energia livre é minimizada pela coexistência das duas fases de composição

$N_\alpha$  e  $N_\beta$  são as composições para as quais existe

uma tangente comum que tangencia os dois pontos de mínimo de energia livre.

Em altas temperaturas todas as ligas estão em fases únicas. Em alguns casos a fusão ocorre antes da mistura completa e o resultado é que se chama "solução eutética".

Na figura (2.9a), observa-se uma tangente à partir da liga de composição  $N_I$  inicialmente a uma temperatura  $T_a$  é resfriado a uma temperatura  $T < T_a$  com energia livre  $G_I$ . A tangente cresce até atingir um ponto máximo e a partir daí começa a decrescer. Este ponto em que a tangente começa a decrescer, chamaremos de (S1 e S2) são pontos de inflexão isto é onde a derivada segunda da energia livre em função da composição  $N_B$  é nula  $\frac{\partial^2 G}{\partial N_B^2} = 0$ , este ponto também é chamado de espinodal. A curva de energia livre em função da composição após completa transformação é dada pela tangente comum.

Estamos interessados em calcular a mudança na energia livre pela teoria de nucleação de um embrião.

Vamos supor que a formação de um embrião, cuja composição uniforme é  $N_N$ , pode ser observada a partir da curva de energia livre; a energia livre correspondente é  $G_N$ ; isto causa uma mudança na composição da matriz para uma composição  $N^1$  cuja energia é  $G^1$ . Fig. (2.10).

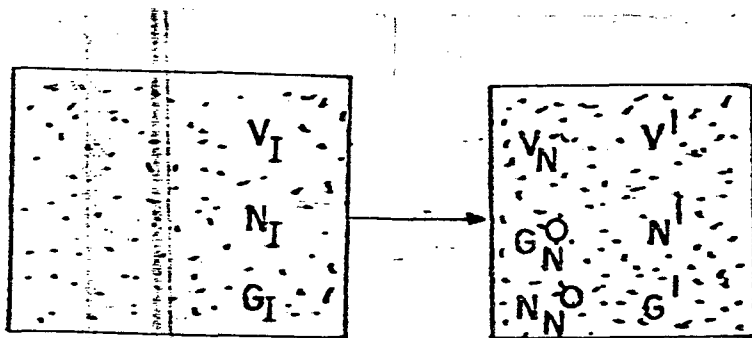


FIG. 2.10 - Matriz antes da nucleação com volume, energia livre e composição iniciais  $V_I$ ,  $G_I$  e  $N_I$ . Matriz após a nucleação com núcleo de volume, energia livre e composição  $V_N$ ,  $G_N$  e  $N_N$ .

Aplicando a regra da balança, tem-se a fração

$$N_N : \left( \frac{N_I - N^1}{N_N - N^1} \right)$$

$$N_1 : \left( \frac{N_N - N^1}{N_N - N^1} \right)$$

(2.24)

A mudança de energia livre por unidade de volume precipitado é:

$$\Delta G_V = \frac{1}{\lambda} \left[ \left( \frac{N_I - N^1}{N_N - N^1} \right) G_N + \left( \frac{N_N - N^1}{N_N - N^1} \right) G^1 - G_I \right] \left( \frac{N_N - N^1}{N_N - N^1} \right)$$

(2.25)

onde o volume  $\lambda$  é o volume por átomo do precipitado.

Se o embrião tiver pequeno efeito na composição da matriz  $N$  e  $G$  não diferem significativamente de  $N^1$  e  $G^1$  de modo que:

$$\left( \frac{G_I - G^1}{N_I - N^1} \right) = \left( \frac{dg}{dN_B} \right)_{N_I}$$

(2.26)

onde  $dg/dN_B$  é o gradiente da energia livre em relação à composição.

Esta aproximação pode ser vista ou deduzida geo

metricamente, a partir de  $G$  versus  $N_B$  (composição). Veja a figura (2.11).

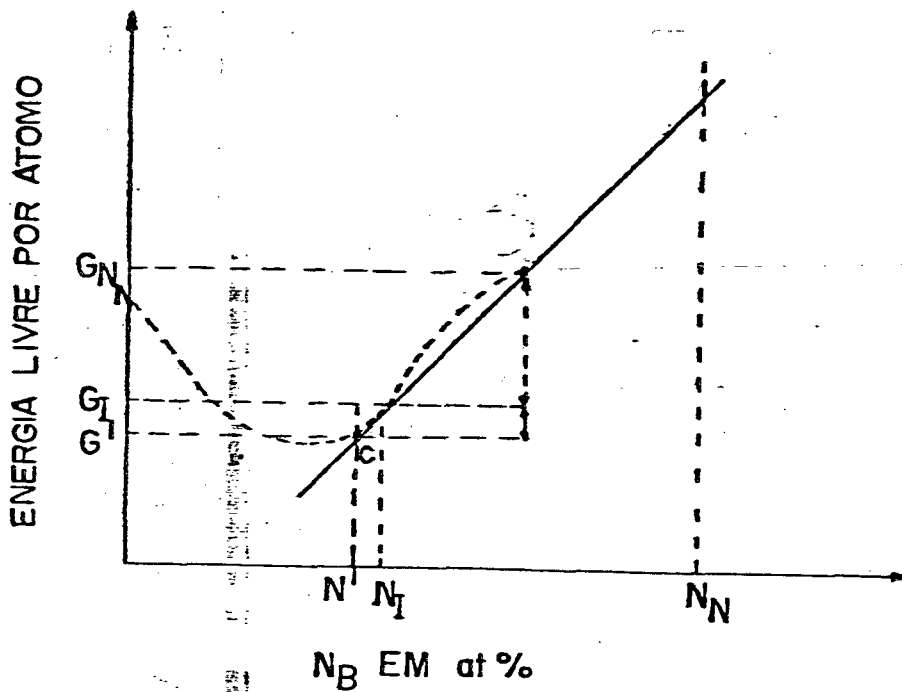


FIG. 2.11. Diagrama destacando a diferença de energia livre entre a matriz de concentração  $N_B = N_I$  energia  $G_I$  sem núcleo e a matriz com concentração menor  $N_B = N_I'$  e núcleo com concentração maior  $N_B = N_N$ . Observe que

$$\frac{G_I - G_N}{N_I - N_I'} \approx \left( \frac{dG}{dN_B} \right)_{N_I}$$

A mudança na energia livre pela teoria de nucleação para a formação de um embrião da Fig. 2.11. Tem-se:

$$G_V = \frac{1}{\lambda} F_C \tag{2.27}$$

em que  $F_C$  é a distância vertical. Medida para a composição do embrião entre a curva  $G(N_B)$  e a tangente é traçada para a composição da liga.



Todos os embriões de composição  $N_c$  e  $N_\beta$  possuem um valor negativo de  $\Delta G_V$  e o núcleo pode ter qualquer composição neste intervalo.

A maior formação de embriões ocorre quando a energia de formação  $W$  é mínima. Na fase  $\beta$ ,  $\Delta G$  tem máximo valor (negativo). Quando a composição da liga coincide com o ponto espinodal  $\Delta G_V$  é máximo  $\frac{\partial^2 G}{\partial N_\beta^2} = 0$  então a composição do núcleo não varia e  $W$  atinge valor mínimo no espinodal e  $I$  (taxa de nucleação) é máxima.

Para se obter sucesso nesta teoria é preciso assumir que o núcleo tem a mesma composição que a fase estável  $N$ , Becker (22) usou este argumento para explicar a solução meta estável.

## C A P I T U L O      I I I

### TEORIA DE PROCESSOS DIFUSIONAL E CRESCIMENTO

#### INTRODUÇÃO

Neste capítulo, tentaremos descrever o movimento dos átomos no processo de crescimento dos cristais e os métodos usados para experiência, e também derivar as equações que representam o processo da taxa de crescimento nos cristais.

O movimento dos átomos envolvidos no crescimento da fase cristalina não pode ser estudado diretamente mas existem meios de observação indireta. Por exemplo, o estudo de orientação cristalográfica entre cristais, a constituição existente e morfologia, tem dado tão bons resultados quanto o processo de crescimento. Mas um poderoso método é comparar as taxas de medidas de crescimento com aquelas calculadas na base de um modelo proposto para o processo de crescimento.

Experimentos comprovam que o estudo da cinética de crescimento tem uma base mais firme do que a cinética de nucleação, pois é possível medir a taxa de crescimento, quando o volume tem tamanho observável.

Estas observações, feitas em geral, resumem-se em dois métodos para observar todos os processos de difusão e crescimento.

## MÉTODOS

1. Se tivermos uma espécie transformada, faz-se uma observação contínua no crescimento de um cristal na superfície durante o processo; esta observação deverá ser microscópica. Existe restrição a este método, pois o crescimento do cristal na superfície do material não representa verdadeiramente o crescimento do cristal no interior da substância, por que na substância, as tensões são bem comportadas; por outro lado, a difusão na superfície é muito rápida em comparação com a difusão na rede.

2. Parte-se uma amostra em fatias e examina-se estas fatias idênticas que estão reagindo em tempos diferentes, mas à mesma temperatura. Assumindo que essas fatias interceptem um número grande de partículas que crescem de forma a assegurar que aquelas de maior tamanho pertencem a uma fatia equatorial das partículas presentes. A maior partícula é oriunda do 1º núcleo formado, e se a nucleação começa no mesmo instante em cada espécie, podemos obter informações sobre a nucleação. Os resultados desse método são lineares com o tempo, e a inclinação da curva a taxa de crescimento por difusão dependa de vários fatores. Neste trabalho irão ser citados apenas os mais importantes.

a- O detalhe do mecanismo pelo qual se propagarão os átomos através da rede original. Isto depende da natureza da interface e é diferente dependendo do movimento atômico no cristal.

b- Depende da reação cristalográfica entre pai e produto, pois a taxa de crescimento de um cristal é diferente para diferentes direções cristalográficas.

**c-** A taxa de difusão de vários átomos em ambas as fases, uma vez que esta maneira, pelo qual os átomos são redistribuídos.

**d-** O tipo e a concentração dos defeitos da rede pai e produto, etc. Em geral o que é feito é assumir que a taxa de crescimento é determinada por um ou dois fatores e os demais são negligenciados. A seguir, tratar-se-á de alguns casos de interesse particular.

### 3.1. CRESCIMENTO DE UMA FASE EM UM SISTEMA COM COMPONENTES SIMPLES

No capítulo em que discutimos a nucleação estudamos a nucleação em metais puros na solidificação. Aqui não fugindo à regra, os casos de interesse são os de crescimento de cristais de metais puros, durante a solidificação ou durante as transformações polimorfas.

A taxa de crescimento é muito sensível à direção cristalográfica, o seu crescimento é independente de qualquer agente como força de pressão, etc. A tendência do crescimento é limitada por plano de alta densidade atômica. E isto é verdadeiro para cristais que crescem de solução ou vapor; entretanto deixa de ser válido para cristais que crescem no estado sólido, devido à contínua interferência de grãos vizinhos. A explicação se baseia no número de ligações que um átomo realiza quando ele encontra a superfície de um cristal. A figura 3.1 mostra o tipo de empacotamento do cristal

(111) (cristal de face centrada). Nos pontos mais próximos fará 3 ligações no ponto (A), enquanto que no resto terá 6 ligações (ponto B da fig. 3.1).

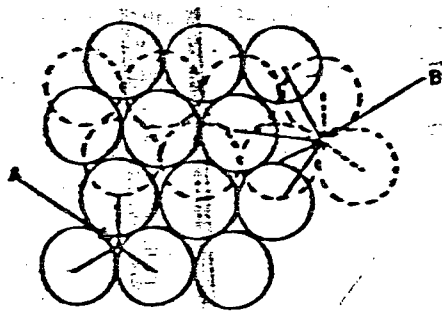


FIG. 3.1 - Parte da secção completa de um degrau em plano próximo em um cristal de face centrada. Círculos cheios são átomos no plano do desenho, círculos pontilhados no plano mais abaixo. Um átomo fixado em A faz três ligações (linhas cheias). Um átomo fixado em um passo (degrau) faz seis, três com átomos mais abaixo (linhas pontilhadas) e três com átomos adjacentes na mesma camada que ele (linhas cheias).

O modelo requer que para iniciarmos uma nova camada em um plano de índice baixo será necessário uma nucleação, isto porque a energia dos átomos na periferia de um disco é maior que a energia de um átomo no centro do disco, de sorte que há um tamanho mínimo para estabilidade. Este crescimento bidimensional não fica claro, isto é, não é óbvio, a menos que já tenha se formado a 1ª camada, pois o mesmo terá a mesma probabilidade de ocorrer nas três direções (tridimensional).

A variação da energia livre que acompanha a for

mação de um disco de raio  $r$  e espessura  $d$  é:

$$\Delta G = \pi r^2 d \Delta G_V + 2\pi r d \gamma_E \quad (3.1)$$

Onde:  $\gamma_E$  é energia de superfície na aresta do disco.

OBSERVAÇÃO:

$\Delta G$  atinge um máximo quando o raio vai para um raio crítico ( $r_c$ ), como foi calculado no caso tridimensional, visto na equação (2.3).

Diferenciando a equação (3.1) e igualando a zero quando  $r = r_c$ , tem-se

$$r_c = \frac{\gamma_E}{\Delta G_V} \quad (3.2)$$

Mas como já foi adotado no capítulo da nucleação quando  $\Delta G$  é máximo, usaremos  $\Delta G \rightarrow W$  substituindo a equação (3.2) em (3.1) tem-se:

$$W = \frac{\gamma_E^2 d^2 \Delta G_V}{\Delta G_V} \quad (3.3)$$

Todos os átomos que tiverem raios menores que  $r_c$  são instáveis.

Usando a mesma aproximação para a dependência com a temperatura da energia livre vem:

$$\Delta G_V = \Delta H_V \left( \frac{T_E - T}{T_E} \right) \quad (3.4)$$

onde  $\Delta H_V$  é o calor latente por unidade de volume. Então o raio crítico ( $r_c$ ) fica:

$$r_c = \frac{\gamma E}{\Delta H_V \left( \frac{T_E - T}{T_E} \right)} \quad (3.5)$$

$$r_c = \frac{\gamma E}{\Delta H_V} \cdot \frac{T_E}{(T_E - T)} \quad (3.6)$$

Se tomarmos valores convenientes para a equação (3.5) observa-se que como um núcleo bidimensional crítico contém da ordem de 100 átomos temos para a temperatura de resfriamento da ordem de 5K. Esta ocorrência não é óbvia em soluções ou vapores, só se uma supersaturação considerável for atingida.

Foi verificado que o crescimento não ocorre à supersaturação baixa e isto é explicado baseado no fato de que os átomos se grudam nas pontas de cristais, tendo assim uma probabilidade grande de emergirem e como consequência evita-se a nucleação bidimensional.

Por outro lado a junção de átomos ou empilhamento nos líquidos é muito menos densa que nos sólidos e por isso determinada quantidade de núcleos de tamanho crítico podem alojar-se na superfície do cristal que cresce de uma amostra fundida.

Todos esses fatores que interferem no crescimento por difusão são aleatórios e considera-se que o crescimento por difusão seja controlado pela superfície ou interface. O crescimento e fases coerentes não ocorrem, pois requerem movimento correlacionado de grupos de átomos.

Relações energéticas para transferências de átomos singulares termicamente ativada através da interface a temperatura ( $T < T_E$ ) são mostradas na figura (3.2) e  $G_A^{\alpha-\beta}$  e  $G_A^{\beta-\alpha}$  são as energias livres de ativação para um átomo atravessar a interface de  $\alpha$  para  $\beta$  e de  $\beta$  para  $\alpha$ .

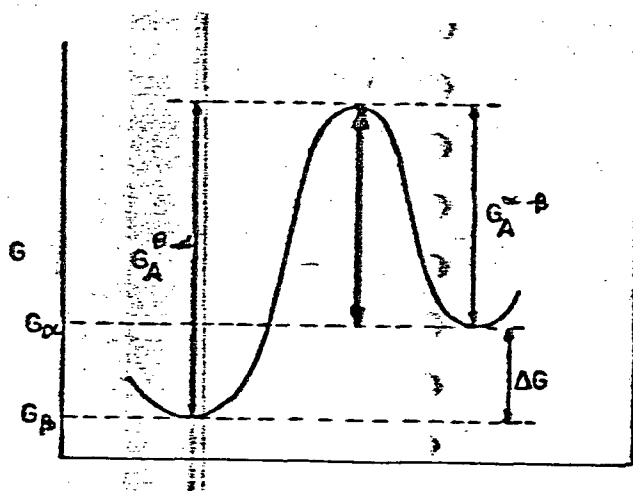


FIG. 3.2. Mostra a relação entre a barreira de energia de ativação na interface e a variação da energia livre líquida, acompanhando o movimento de um átomo através da interface.  $G_A^{\alpha-\beta}$  e  $G_A^{\beta-\alpha}$  são as energias livres de ativação para um átomo que se move de  $\beta$  para  $\alpha$  e vice-versa respectivamente.



O número de átomos deixando  $\alpha$  por uma unidade de área da interface e por unidade de tempo é:

$$P_{\alpha} A_{\beta} N_s(\alpha) v_{\alpha} \text{EXP} \left( -G_A^{\alpha-\beta} / KT \right) \quad (3.7)$$

Onde  $N_s$  é o número de átomos por unidade de área de  $\alpha$  na interface,  $v_{\alpha}$  é a frequência de vibração e  $P_{\alpha} = \frac{1}{6}$  é a probabilidade de que uma vibração está na direção correta.  $A_{\beta}$  é o coeficiente de acomodação para o cristal em  $\beta$ , isto é, o número de lugares na superfície em que os átomos podem alojar-se na rede em crescimento.

Similarmente o número de átomos deixando por unidade de área é:

$$P_{\beta} A_{\alpha} N_s(\beta) v_{\beta} \text{EXP} \left( -G_A^{\beta-\alpha} / KT \right) \quad (3.8)$$

Onde os símbolos tem o mesmo significado que na equação anterior, mas referem-se a outra fase.

A taxa líquida de acomodação de átomos na superfície do cristal  $\beta$  é:

$$P_{\beta} A_{\alpha} N_s(\alpha) v_{\alpha} \text{EXP} \left( -G_A^{(\alpha-\beta)} / KT \right) - P_{\alpha} A_{\beta} N_s(\beta) v_{\beta} \text{EXP} \left( -G_A^{(\beta-\alpha)} / KT \right) \quad (3.9)$$

A TAXA DE AVANÇO DA INTERFACE (  $\dot{R}$  ):

$R$  é a taxa líquida de acomodação de átomos na superfície do cristal  $\beta$  vezes o volume de um átomo da fase  $\beta$  que chamaremos de  $(\lambda)$ .

Para simplificar a álgebra, vamos supor as aproximações:

$$N_s(\alpha) = N_s(\beta) = N_s$$

$$v(\alpha) \approx v(\beta) = v$$

$$P_\alpha = P_\beta = P$$

Temos que:

$$\dot{R} = \lambda P N_s v \left( A_\beta \exp(-G_A^{(\alpha-\beta)}/(KT)) - A_\alpha \exp[-G_A^{(\beta-\alpha)}/(KT)] \right) \quad (3.10)$$

Na temperatura de equilíbrio  $T_E$  as energias livres de  $\alpha$  e  $\beta$  são iguais, portanto:

$$G_A^{\alpha-\beta} = G_a^{\beta-\alpha} \quad \text{e} \quad \dot{R} = 0 \quad (3.11)$$

Elevando a temperatura acima da temperatura de equilíbrio ( $T_E$ ) obtivemos  $\dot{R}$  negativo, isto é, o cristal de de saparece, enquanto as temperaturas abaixo da temperatura de equilíbrio  $T_E$ , cresce a base  $\beta$  cresce a uma taxa finita.

Uma vez que a diferença entre a energia livre de

ativação para que a reação que se processou regrida é igual a energia livre de ativação  $\Delta G$ , como pode ser visto na fig. 3.2 de modo que é possível colocar a equação (3.11) na forma que segue:

$$\begin{aligned} G_A^{\alpha-\beta} - G_A^{\beta-\alpha} &= \Delta G \\ G_A^{\beta-\alpha} &= G_A^{\alpha-\beta} + \Delta G \end{aligned} \quad (3.12)$$

$$\dot{R} = \lambda P N s v \left[ A_\beta e^{-G_A^{\alpha-\beta}/KT} - A_\alpha e^{-G_A^{\beta-\alpha}/KT} \right] e^{-\Delta G/KT} \quad (3.13)$$

A figura (3.2) se refere à saída de átomos da fase  $\alpha$  para  $\beta$  ou fase  $\beta$  para  $\alpha$ . A seta em grifo representa uma energia, cuja natureza, ainda não se conhece bem enquanto as outras duas (setas) representam energias de ativação.

No caso de transformações polimorfas nos sólidos é razoável que os coeficientes de acomodação sejam os mesmos em ambos os lados da interface.

Então:  $A_\alpha = A_\beta = A$ . De sorte que a equação (3.13) torna-se:

$$\dot{R} = \lambda P N s v A e^{-G_A^{\alpha-\beta}/KT} \left[ 1 - e^{-\Delta G/KT} \right] \quad (3.14)$$

Para subresfriamento pequeno  $\Delta G \ll KT$  então podemos expandir o termo  $\Delta G$  na exponencial em série de Taylor em torno de zero.

$$e^{-\Delta G/KT} = 1 - \frac{\Delta G}{KT} + \frac{1}{2} \frac{\Delta G}{KT} + \dots \quad (3.15)$$

Substituindo na equação (3.14) fica:

$$\dot{R} = \lambda N s \nu P_A e^{-\Delta G_A^{\alpha-\beta}/KT} \left[ 1 - 1 + \frac{\Delta G}{KT} - \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta G}{KT} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.16a)$$

Negligenciando o termo de ordem quadrática e os de ordem mais alta obtemos

$$\dot{R} = \lambda N s \nu P_A e^{-\Delta G_A^{\alpha-\beta}/KT} (\Delta G/KT) \quad (3.16b)$$

Usando a equação (3.5)

$$\Delta G_V = \Delta H_V \frac{T_E - T}{T_E}$$

Onde  $\Delta H_V$ , é o calor latente por unidade de volume,

$$\dot{R} = \lambda N s \nu P_A e^{-G_A^{\alpha-\beta}/KT} \frac{\Delta H_V \Delta T}{T_E KT} \quad (3.17)$$

$$\dot{R} = \lambda \nu N s \nu P_A e^{-G_A^{\alpha-\beta}/KT} \frac{\Delta S \Delta T}{KT} \quad (3.18)$$

Sendo  $\Delta T = (T_E - T)/T_E$  e  $\Delta S = (\Delta H_V)/T_E KT$

Onde  $\Delta T$  é a temperatura de subresfriamento,  $\Delta H_V$  é o calor latente de transformação e  $\Delta S$  as mudanças de entropia.

Para a mudança no estado sólido é plausível tomar a energia de ativação para movimento de um átomo crescendo através da fronteira, que será o coeficiente de difusão através de  $D_{G\beta}(\alpha)$ , então o coeficiente da difusão  $D_G \cdot f(\alpha)$  é dado por:

$$R = \lambda N_s A D_G : \beta_{(2)}^\alpha \quad (3.19)$$

Esse termo  $D_{G\beta}(\alpha)$  refere-se à difusão de átomos de uma distância longe da interface para próximo da interface. Esse modelo de transporte é um pouco confuso, pois todos os modelos considerados anteriormente são para transporte próximo à interface. De sorte que esse transporte para distâncias longas tem a ver com o coeficiente de acomodação dos cristais.

As equações (3.17), (3.18) e (3.19) são as equações que representam a taxa de crescimento linear de um cristal que cresce de uma outra fase cristalina para pequena temperatura de subresfriamento. Muitas vezes para o crescimento de cristais de uma amostra fundida, a aproximação do coeficiente de acomodação é inconveniente, porque não se sabe bem a distribuição e a forma geométrica do cristal. Neste caso é preferível o uso da equação (3.13); daí a necessidade de se usar  $G_A^{\alpha-\beta}$  como sendo a mesma na difusão em amostra derretida. Das equações (3.17) e (3.13), verificamos que a taxa de crescimento em  $T_E$  é zero e  $\Delta G = 0$ , o mesmo valendo também

para zero grau (0K). A interpretação física disto é semelhante ao que foi visto na nucleação. Para uma temperatura  $T \sim T_E$  a taxa de crescimento é pequena, pois a força que promove essa taxa é negligenciável. A temperatura de crescimento, representa um equilíbrio atômico entre as forças que provocam o crescimento e as que restringem o movimento.

### 3.2. CRESCIMENTO DE UMA FASE SIMPLES EM SISTEMAS DE DOIS COMPONENTES

O crescimento por difusão de uma fase em sistemas com dois componentes, se faz através de dois processos:

- A) O primeiro envolvendo transferência de átomos através da interface;
- B) O segundo envolvendo redistribuição das espécies, porque uma fase que está crescendo deve ter composição diferente da original, por exemplo: crescimento de precipitado de uma solução sólida supersaturada.

A taxa de crescimento depende: 1) do processo de transferência dos átomos através da matriz, ou seja, de como os átomos são trazidos ou removidos da interface por difusão. 2) A taxa com a qual eles atravessam a interface.

Durante os movimentos a reação de crescimento da interface deve ser mais vagaroso porque a área da interface é li

mitada. Isto é óbvio, se a área for muito pequena, a concentração atômica é alta e como consequência a difusão é grande. Para partículas de tamanho grande, o inverso é verdadeiro porque o fluxo por difusão fica progressivamente mais vagaroso, devido à remoção contínua do soluto, reduzindo o gradiente de concentração.

### 3.3. CRESCIMENTO CONTROLADO POR PROCESSO DE INTERFACE

Neste tipo de processo assume-se que a difusão na solução é muito mais rápida do que aquela ocorrida na interface, de sorte que a composição da solução permanece a mesma em todo o sistema, inclusive nas regiões próximas a interface.

Vamos estudar o crescimento de um precipitado, cuja concentração do soluto na solução é  $C_B$  e a concentração do soluto na solução em equilíbrio com o precipitado é  $C_E$ . O número de átomos disponíveis para atravessar a interface por unidade de área a uma distância  $dR$  da interface depende da diferença entre a concentração  $C_B$  e a concentração de equilíbrio  $C_E$  de modo que  $dR(C_B - C_E) = n$  de átomos na interface por unidade de área disponíveis para entrar no grão. Se a supersaturação da solução for pequena, o crescimento na energia livre molar parcial do soluto na solução supersaturada acima da concentração  $C_E$  é desprezível em comparação com a barreira de energia na interface, assim assume-se que a energia de ativação para atravessar a interface é independente da concentração da solução. O ganho líquido de átomos por unidade de área para o precipitado que representamos por  $\psi$  é proporcional à

diferença entre a concentração existente na interface e a concentração de equilíbrio, isto é:

$$\Psi(t) = \psi_0 (C(t) - C_E) \quad (3.20)$$

onde  $\psi_0$  é uma constante de proporcionalidade,  $\Psi$  é ganho líquido de átomos por unidade de área,  $C(t)$  é concentração existente na interface no instante  $t$ .

A taxa linear de crescimento do raio, supondo grãos esféricos, é:

$$\dot{R} = \frac{\Psi}{(C_B - C_E)} \quad (3.21)$$

As equações acima mostram que a concentração na solução decresce conforme o processo de precipitação aumenta. Vamos representar este aumento por  $y$ , que é a fração do soluto disponível para o precipitado no tempo  $t$ . A equação que representa a fração do soluto para se transformar em precipitado é:

$$1 - y = \frac{C(t) - C_E}{C_I - C_E} \quad (3.22)$$

onde  $C_I$  é a concentração inicial da solução.

Combinando as equações (3.20), (3.21) e (3.22), tem-se a taxa linear de crescimento do raio, isto é:

$$\dot{R}(t) = \frac{\psi_0}{C_B - C_E} \left[ (C_I - C_E) (1 - y) \right] \quad (3.23)$$

$$C(t) = (1 - y) (C_I - C_E) + C_E \quad (3.24)$$



Uma análise da equação (3.23), mostra que a taxa de crescimento decresce continuamente durante a precipitação. Isso pode ser visto olhando para  $y$ : se  $y$  cresce com o tempo até atingir um valor máximo então  $\dot{R}$  exige-se que se conheça  $y$  em função do tempo  $y(t)$  e este só pode ser derivado em termos do processo completo da cinética de nucleação e crescimento, que será considerado adiante.

Para tempos pequenos ( $T \sim 0$ ) em que  $(1-y) \approx 1$ , a taxa de crescimento é constante e o gráfico de  $R$  contra  $t$  é uma reta.

Se conhecermos  $R_y$ , para uma fração fixa  $y$  do precipitado, pode-se fazer uma avaliação de  $\psi_0$  em função da temperatura.

Em geral, determina-se a energia de ativação para a reação na interface, através de inclinação do gráfico de Arrhenius do  $\log R_y$  versus  $\frac{1}{T}$ , desde que  $C_E$  não varia com a temperatura.

### 3.4 CRESCIMENTO CONTROLADO POR DIFUSÃO

Supõe-se neste modelo que a taxa com que os átomos são retirados da solução na interface é muito mais rápido do que os átomos que chegam na interface. Isto faz com que a concentração da solução próxima à interface seja mantida em equilíbrio com um valor  $C_E$ .

Considere uma partícula esférica isolada do precipitado de raio  $R$  e concentração do soluto  $C_B$  crescendo de uma solução, sólida infinitamente grande, homogênea e supersaturada de

de composição inicial  $C_I$ . As condições de concentração são mostradas na figura (3.3).

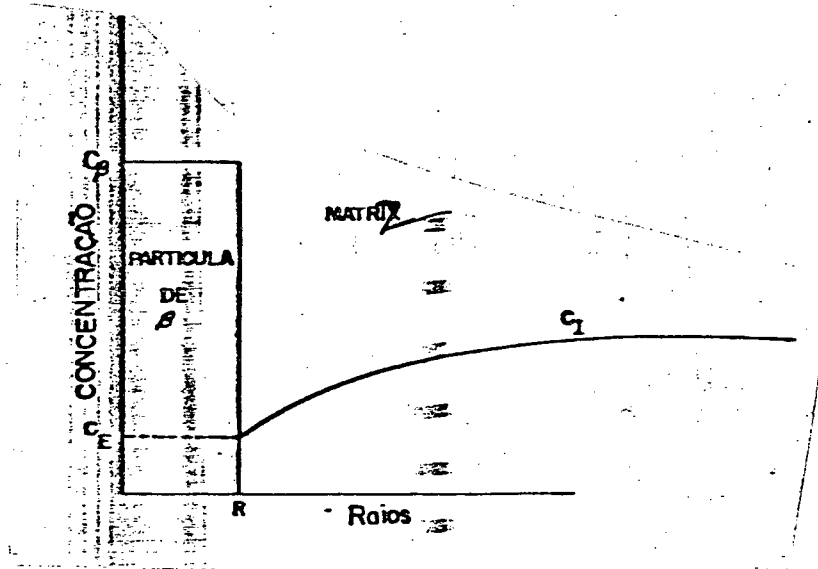


FIG. 3.3- A concentração do soluto ao redor de um precipitado crescendo no seu interior.

Enquanto a interface avança uma pequena distância  $dR$  o número de átomos capturados pelo precipitado por unidade de área da interface é  $C_B \cdot dR$ , em que  $C_B \cdot dR$  estava presente na interface e o restante estava sendo suprido pela difusão.

Da lei de FICK, o fluxo difusivo na interface é:

$$\left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (3.25)$$

$$J_j = -D_j \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (3.26)$$

Onde o coeficiente de difusão do soluto na matriz de concentração  $C_E$  é expresso em unidades de  $(\text{comprimento})^2$  vezes tempo,  $J_j$  é a densidade de corrente atômica. O sinal negativo indica que a difusão ocorre de forma a diminuir os gradientes de concentração  $\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R}$  é o gradiente de concentração na direção normal a área considerada que neste caso é a da interface.

Essa equação da 1ª lei de FICK é estabelecida para calcular os  $D_j$  no regime estacionário, porque  $\frac{\partial C}{\partial r}$  é constante com o tempo.

Então a taxa de crescimento,  $\frac{dR}{dt}$  é dada por:

$$(C_B - C_E) \left(\frac{dR}{dt}\right) = D \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R} \quad (3.27)$$

Onde  $\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)$  é encontrado da solução apropriada da equação de FICK, usando o valor de  $R$  dependente do tempo.

Uma solução simples e aproximada da equação (3.27) é possível quando a supersaturação é pequena. Assim sendo é razoável adotar uma aproximação estacionária para a equação de difusão na solução. Isso é fisicamente equivalente a assumir que a distribuição da concentração em torno da partícula que cresce é a mesma que existiria se a partícula absorvesse átomos sem aumentar o seu tamanho. Essa hipótese de estado quase estacionário é bastante usada em problemas de difusão.

A solução estacionária da equação de FICK para a

difusão através de uma casca esférica de raio interno  $R$  e raio externo  $R_2$ , com  $D$  independente de concentração  $C$ , é:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{C_2 - C_E}{\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_2}\right)} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (3.28)$$

Se  $C_2$  é a concentração no raio  $R_2$  tende para o infinito e  $C_2 = C(t)$  tem-se o gradiente de concentração na interface:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R} = \frac{C(t) - C_E}{R} \quad (3.29)$$

A equação (3.29) que dá o gradiente de concentração na interface pode ser combinada com as equações (3.27) e (3.29) para obtermos:

$$R \left(\frac{dR}{dT}\right) = D \frac{(C(t) - C_E)}{C_B - C_E} \quad (3.30)$$

Em geral o precipitado ocorre através de um grande número de partículas cada uma das quais retira soluto da solução. Esta competição leva a um contínuo decréscimo na concentração inicial do soluto na matriz  $C_I$  e portanto na taxa de crescimento de pequena supersaturação e o número de partículas é pequeno. Então a

distância de separação é grande comparada com o tamanho das partículas. Este problema foi analisado por Zener e Wert (25) e assumiu-se que sob estas condições, a concentração longe de cada partícula é aproximadamente igual à concentração média  $C(t)$  através da solução no tempo  $t$  e que  $C(t)$  está relacionada com a fração  $y$  já precipitada em um tempo  $t$  pela equação:

$$\frac{C(t) - C_E}{C_I - C_E} = 1 - y \quad (3.31)$$

A taxa de crescimento para alguns dos conjuntos de partículas é:

$$\frac{C(t) - C_E}{C_I - C_E} = 1 - y \quad (3.32)$$

$$C(t) = (1 - y) (C_I - C_E) + C_E \quad (3.33)$$

substituindo este valor na equação (3.31) tem

$$R \left( \frac{dR}{dt} \right) = D \frac{C_I - C_E}{C_B - C_E} (1 - y) \quad (3.34)$$

que é a taxa de crescimento para alguns dos conjuntos de partículas. Esta equação só pode ser integrada quando  $y$  é conhecido como uma função de  $t$ .

Se  $t$  é muito pequeno  $(1-y) \approx 1$ . Considerando esta aproximação  $R^3$  é proporcional ao tempo e o volume a  $\gamma t^{3/2}$ . O gráfico de  $R$  contra  $t$  é inicialmente parabólico e eventualmente decresce quando a competição se torna importante.

Esta aproximação é arbitrária e mais tarde foi justificada por Ham<sup>(26)</sup>. Ham fez uma análise apurada do problema de difusão. Ele mostrou que em uma solução sólida com composição inicialmente uniforme e de baixa saturação, o tamanho da partícula de precipitado é pequeno se comparado com a separação. A concentração do soluto na solução é virtualmente idêntica ao campo estacionário para uma partícula de raio fixo que decresce uniformemente exceto dentro de pequeno volume em torno da partícula, mas como esses pequenos volumes podem ser desprezíveis, as taxas de supersaturação instantânea  $C(t) - C_E$  contra o valor inicial  $C_I - C_E$  é igual a fração do soluto restante na solução  $(1 - y)$ , hipótese esta que foi usada ao escrever a equação (3.32).

No caso de solução pesadamente saturada o exposto acima é menos claro. Zener fez a redução do soluto próximo à superfície, esta confinada a uma camada bastante fina de raio  $R_2$ , que cerca a partícula que cresce e o gradiente de concentração é aproximadamente linear, ver figura (3.4).

#### EXPRESSÃO PARA A TAXA DE CRESCIMENTO:

A esfera de raio  $R$ , cresce a partir de um tamanho  $dR$  até o raio correspondente à camada de soluto que é uma esfera

de raio  $R_2$ . Para que haja um equilíbrio de massa é necessário que as áreas da figura (3.4) (sombreado) sejam iguais.

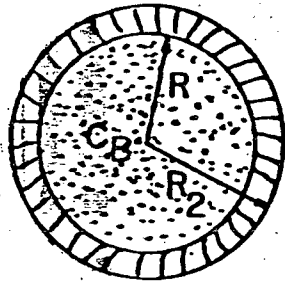


FIG. 3.4 - Partícula de precipitado de raio  $R$  e região vizinha a interface com concentração linear de soluto, extendendo-se até  $R_2$  (modelo de Zener).

Da figura (3.4) tiramos a equação:

$$\frac{4}{3} \pi R^3 (C_B - C_I) = \frac{4}{3} \pi (R_2^3 - R^3) \frac{1}{2} (C_I - C_E) \quad (3.35)$$

Onde o termo a esquerda representa o número de átomos da esfera de raio  $R$  e o termo à direita representa o número de átomos na casca esférica entre  $R$  e  $R_2$ .

Considerando que  $R_2 - R$  seja igual a um acréscimo infinitesimal  $dR$  temos:

$$R_2 = \left\{ \frac{2R^3 (C_B - \frac{1}{2} C_E - \frac{1}{2} C_I)}{C_I - C_E} \right\}^{1/3} \quad (3.36)$$

O gradiente de concentração ( $\Delta C/\Delta r$ ) é:

$$\frac{\Delta C}{\Delta r} = \frac{C_I - C_E}{R_2 - R}$$

Substituindo  $R_2$

$$\frac{\Delta C}{\Delta r} = \frac{C_I - C_E}{R_2^{1/3} \left( \frac{C_B - \frac{1}{2} C_E - \frac{1}{2} C_I}{C_I - C_E} \right)^{1/3} - R} \quad (3.37)$$

Substituindo a equação (3.37), tem-se:

$$R \frac{dR}{dt} = D \left[ \frac{(C_I - C_E)}{2^{1/3} \left( C_B - \frac{1}{2} C_E - \frac{1}{2} C_I \right)^{1/3}} \right] \left( \frac{1}{C_B - C_E} \right) \quad (3.38)$$

Integrando-se esta equação tem-se:

$$R^2 = 2D \left[ \frac{C_I - C_E}{C_B - C_E} \right] \cdot \left[ \frac{t}{2^{1/3} \left( C_B - \frac{1}{2} C_E - \frac{1}{2} C_I \right)^{1/3} - 1} \right] \frac{1}{(C_I - C_E)^{1/3}} \quad (3.39)$$

De novo esta equação (3.39) mostra a relação parabólica existente para a taxa de crescimento do raio de uma partícula isolada. Se a distribuição de concentração é da forma como apre



senta a figura (3.4), a competição toma a forma de um contato forçado das camadas que envolvem as partículas, em que a concentração do soluto é mais baixa. Tudo que foi dito até agora é para partículas que crescem esfericamente.

Muitos autores pensaram que poderia ser diferente a dependência no sado de partículas não esféricas e isto foi estudado por Ziner e Wert<sup>(27)</sup>, que propuzeram que enquanto o raio de uma partícula cilíndrica é proporcional a  $t^{1/2}$ , o comprimento deveria ser proporcional a  $t$ , e o volume proporcional a  $t^2$ .

O alicerce desta idéia é que o crescimento longitudinal leva a partícula para as regiões na solução não afetada pela difusão radial, de modo que a condição de concentração e a taxa de crescimento permanece constante. De forma que com este conceito propôs-se que um raio de um disco é proporcional a  $t$  e a espessura a  $t^{1/2}$ , dando um volume proporcional a  $t^{5/3}$ . Coube a Ham, mostrar que a condição de concentração na aresta do cilindro e disco não permanece constante durante o crescimento controlado por difusão.

Aproximando-se um cilindro e disco para um fio e esferóide achatado, respectivamente, mostra-se que durante o crescimento todas as dimensões são proporcionais a  $t^{1/2}$  e o volume proporcional a  $t^{3/2}$ , se a "forma permanece constante durante o crescimento".

### 3.5. CRESCIMENTO DEPENDENTE DE DIFUSÃO E DE PROCESSO DE INTERFACE

Quando a difusão e a reação de interface se dão

a taxas iguais, a concentração do soluto na interface é mantida a um valor entre  $C_E$  e o valor médio na solução  $C(t)$ , isto equivale a dizer que há um equilíbrio entre a taxa com o qual os átomos chegam a interface e a taxa com o qual eles são removidos da interface.

Consideremos uma partícula isolada que assumimos seja esférica, embora a forma não seja muito relevante, desde que o crescimento seja tridimensional. O fluxo através da interface no precipitado é:

$$\Psi_r(t) = \Psi_0 (C_B - C_E) \quad (3.40)$$

onde  $C_B$  é a concentração mantida na interface. O fluxo para a interface é:

$$J = D \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (3.41)$$

em que  $J$  tem o mesmo significado da equação que representa a 1ª lei de FICK, já mencionada anteriormente. Usando uma aproximação estacionária da lei de FICK, obtem-se uma solução da equação (3.29) igual a:

$$\left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} = (C(t) - C_B) \cdot \left( \frac{1}{R} \right) \quad (3.42)$$

Equacionando os lados direito da equação (3.40), (3.41) e usando a (3.42), obtem-se:

$$C_B = D \frac{C(t) + \Psi_0 C_E \cdot R}{\Psi_0 R + D} \quad (3.43)$$

Analisando o coeficiente de difusão em relação a constante de proporcionalidade  $\Psi_0$  vemos quando  $D \gg \Psi_0 R$  a reação é controlada pela interface e  $C_B = C(t)$ , e quando  $D \ll \Psi_0 R$  a reação é controlada pela difusão e  $C_B = C_E$ . De sorte que a taxa de crescimento é obtida da equação (3.30) com  $C_E$  substituindo por  $C_B$  sendo:

$$(C_B - C_E) \cdot \left( \frac{dR}{dt} \right) = \left( \frac{1}{R} \right) D (C(t) - C_B) \quad (3.44)$$

que substituindo por  $C_B$  vem:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Psi_0 D (C(t) - C_E)}{(\Psi_0 R + D) (C_B - C_E)} \quad (3.45)$$

A transição para partículas não isoladas é como foi feita anteriormente, usando o resultado do Ham<sup>(26)</sup> em que as concentrações vindas do precipitado  $C(t)$  são continuamente reduzidas, como mostra a equação (3.23). Então para um conjunto de partículas:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Psi_0 D (C_I - C_E)}{(\Psi_0 R + D) (C_B - C_E)} (1 - \gamma) \quad (3.46)$$

Esta equação só pode ser integrada quando  $y$  for conhecido como função de tempo.

Durante os estágios iniciais de reação  $y$ , próximo a interface da matriz é negligenciável e  $(1 - y) \approx 1$ . Disto se conclui que quando  $R$  é pequeno, o termo  $R^2$  é muito mais pequeno do que  $R$  e então o raio é aproximadamente proporcional a  $t$ , isto é, o crescimento é controlado pela interface. Se  $R$  é grande,  $R^2$  é muito maior, então o processo de crescimento é limitado e controlado pela difusão.

### 3.6. HOMOGENEIZAÇÃO DE PRECIPITADO

Se um sistema contém uma fase dispersa e é aquecida a uma temperatura alta ( $\bar{t}$ ) o número de partículas ( $N$ ) da fase dispersa decresce e o tamanho médio das partículas cresce. A absorção mostra que durante o processo de homogeneização, partículas maiores crescem à custa de partículas menores. A força que promove o crescimento para a mudança tem tendência de reduzir a energia livre global do sistema de forma a reduzir a área total da interface interna. O processo requer a difusão do soluto da região próxima da partícula para a região interna de partícula grande, implicando assim que a concentração do soluto na solução em equilíbrio com o precipitado é maior para uma partícula pequena de precipitado do que para uma grande. Isto pode ser visto quantitativamente na figura (3.5).

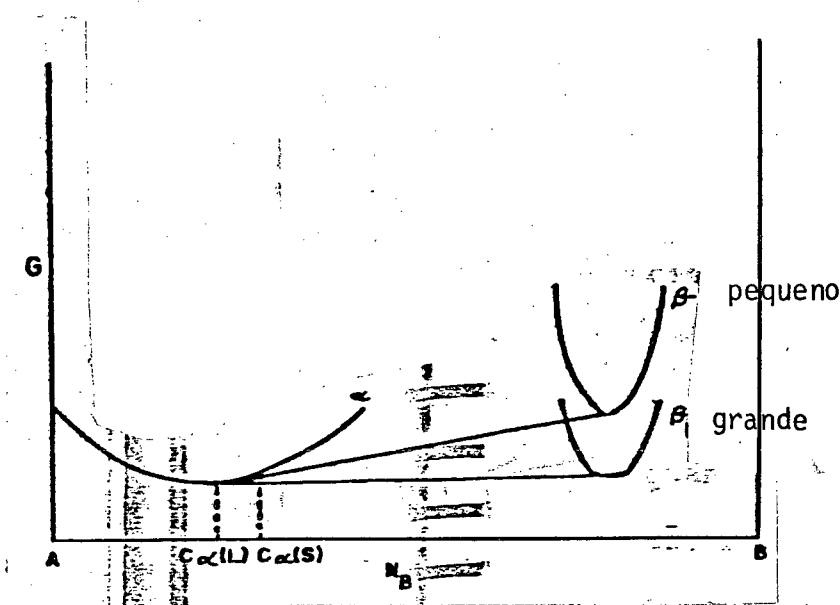


FIG. 3.5. - Mostra que a concentração do soluto em uma solução  $\alpha$  cresce embora o raio de curvatura das partículas decresça.

A energia livre média por átomo do precipitado é maior para partículas menores, como visto na figura (3.5) acima.

Em sistemas contendo partículas de tamanho misto, existem gradientes de concentração na matriz, que são responsáveis pela difusão do soluto das regiões em torno das partículas menores para aquelas regiões adjacentes às partículas grandes, nos quais ocorre precipitação, de modo que a remoção do soluto da solução próximo das partículas pequenas faz com que as últimas se dissolvam. Ver a figura (3.5). A dependência da solubilidade com o tamanho das partículas é derivada como segue:

Considere duas partículas de raios  $r_1$  e  $r_2$  e

$r_1 \ll r_2$ , contendo  $N_1$  e  $N_2$  moléculas de um componente B de um sistema binário. As atividades de B na matriz em equilíbrio com as partículas são  $a_1$  e  $a_2$  respectivamente. A energia livre muda ao se transferir  $dN$  moles de B das partículas menores para as maiores e  $dN (RT \ln a_2/a_1)$ ; é igual à variação na energia livre  $\gamma (dS_2 - dS_1)$ , em que  $dS_2$  e  $dS_1$  são mudanças das áreas de superfície da partícula e  $\gamma$  é a energia livre interfacial, assumida independente do raio:

$$dS_1 = 8\pi r_1 dr_1 \quad \text{e} \quad dS_2 = 8\pi r_2 dr_2$$

Se o volume por mol do precipitado for  $V$

$$RT \ln (a_2/a_1) = 2V\gamma \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.47)$$

Se recordarmos que a lei de Henry diz que  $a_2/a_1$  é igual a  $C_2/C_1$ , isto é, a taxa de solubilidade de duas partículas é:

$$RT \ln (C_2/C_1) = 2V\gamma \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (3.48)$$

As equações (3.44) e (3.45) são formas da equação de Thonnson Freudich<sup>(32)</sup> e são as equações que representam a solubilidade em função do tamanho das partículas.

#### ANÁLISE DE CINÉTICA DE CRESCIMENTO:

Durante o processo de homogeneização, apresentam

se muitas dificuldades pois a distribuição da composição é muito complexa. Greenwood<sup>( )</sup> idealizou um modelo para a taxa de crescimento e como resultado tem-se a equação:

$$R \left( \frac{dR}{dt} \right) = \frac{2D \cdot C_{\alpha} \cdot V_{\alpha}}{RT \cdot C_B} \left( \frac{1}{R_m} - \frac{1}{R} \right) \quad (3.49)$$

Onde  $D$  é o coeficiente de difusão do soluto,  $\alpha$  é a concentração;  $C_{\alpha}$  é a concentração do soluto na solução em equilíbrio com a interface plana.  $C_B$  é a concentração do precipitado,  $R_m$  é o raio médio geométrico do sistema de partículas.

$\frac{dR}{dt}$  tem um valor máximo em  $R = 2R_m$ .

## C A P Í T U L O      I V

### A CINÉTICA DA TRANSFORMAÇÃO POR DIFUSÃO

#### INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é descrever uma equação que represente a cinética de transformação, a uma temperatura constante. Em geral a taxa de massa transformada é uma função do tempo:

$$y = f(t) \tag{4.1}$$

onde  $y$  é a fração de massa transformada num tempo  $t$  e  $f(t)$  é uma função do tempo.

A seguir iremos discutir como se deriva a função  $f(t)$  para certos tipos de transformação por difusão. Em um certo tempo  $t$ , a diferencial  $\frac{dy}{dt}$  depende: 1) do número de domínios na fase produto, o qual é determinado pela dependência temporal da taxa de nucleação  $I$  no intervalo  $t=0$  até  $t=2$ . A taxa de crescimento de cada domínio que depende da geometria do domínio e da taxa de crescimento em cada direção. De sorte que  $f(t)$  pode ser deduzi



da, desde que expressões explícitas possam ser derivadas para esses fatores. Muito embora saibamos que devemos levar em conta as hipóteses feitas com respeito às interferências mútuas de cristais e outros fatores que afetam mesmo num modelo idealizado. A partir deste ponto iremos nos restringir a análise de alguns modelos possíveis.

#### 4.1. CRESCIMENTO CONTROLADO POR DIFUSÃO DE UM NÚMERO FIXO DE CRISTAIS PRECIPITADOS DE UMA SOLUÇÃO SÓLIDA LEVEMENTE SUPERSATURADA

No modelo que estamos seguindo, mostramos que as transformações analisadas para as quais são obtidas melhores resultados são aquelas em que um número fixo de núcleo do produto é formado em um tempo  $t=0$ , nenhum outro núcleo aparecendo em qualquer outro tempo subsequente, então a taxa de crescimento será controlada somente pela difusão do soluto dentro da matriz.

A taxa de crescimento radial para um domínio esférico foi descrita no capítulo anterior e é:

$$R \left( \frac{dR}{dt} \right) = D \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) (1 - y) \quad (4.2)$$

em que os símbolos tem o mesmo significado anterior. Sejam  $N$  domínios do produto por unidade de volume nucleados em  $t=0$  cuja a distribuição espacial é aleatória e o raio médio de todos os domínios

em um tempo  $t$  é  $R$ ; então o número de átomos removidos por unidade de volume da solução no tempo  $t$  é:

$$N(t) = N \frac{4\pi}{3} R^3 (C_\beta - C_E)$$

o número disponível para precipitação é  $(C_I - C_E)$  e a fração transformada é dada pela equação:

$$y = N \frac{4\pi}{3} R^3 \left[ \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right] \quad (4.3)$$

Se isolarmos  $R$ , obtemos:

$$R = \left[ \frac{3}{4\pi} \frac{1}{N} \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) \right]^{1/3} y^{1/3}$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{3} \left[ \frac{3}{4\pi} \frac{1}{N} \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) \right]^{1/3} y^{-2/3} \frac{dy}{dt}$$

usando estas relações para eliminar  $R$  da equação (4.2), tem-se:

$$\frac{dy}{dt} = 3D \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{1/3} \left( \frac{4\pi N}{3} \right)^{2/3} y^{-1/3} (1 - y) \quad (4.4)$$

Separando as variáveis e integrando, e usando a condição de contorno que  $y = 0$ , em  $t = 0$ , tem-se

$$\frac{1}{2} \left[ \ln \frac{1 + y^{1/3} + y^{2/3}}{(1 - y^{1/3})^2} \right] + \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ \operatorname{tg}^{-1} - \frac{(2y^{1/3} + 1)}{\sqrt{3}} - \operatorname{tg}^{-1} - \frac{1}{\sqrt{3}} \right] = \left[ \frac{4\pi N}{3} \right]^{2/3} D \cdot \left( \frac{C_I - C_E}{C_B - C_E} \right)^{1/3} \cdot t \quad (4.5)$$

Na figura (4.1) mostramos o gráfico de  $y$  contra o logaritmo de  $t$  tirado da equação (4.5).

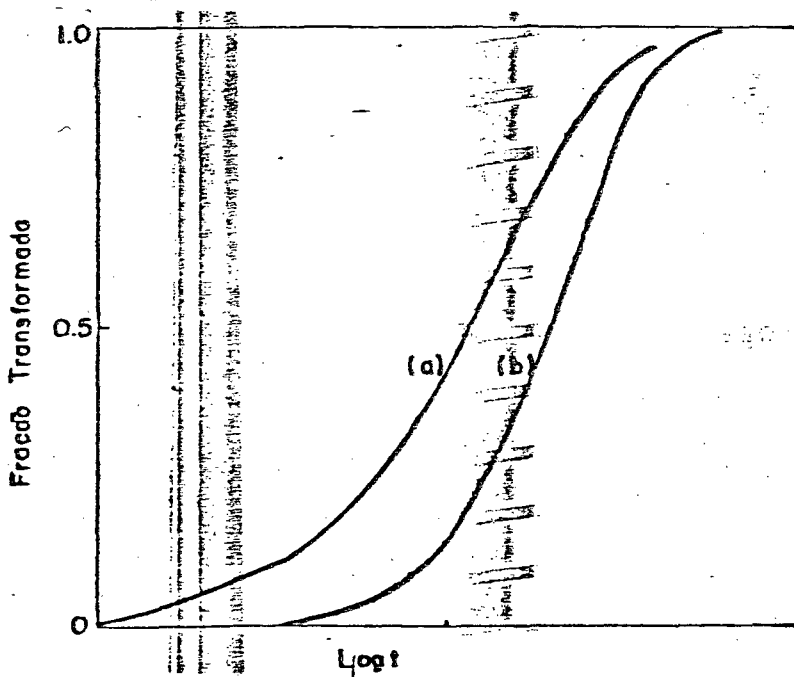


FIG. 4.1 - Isoterma da curva de transformação de acordo com a equação (4.5). Crescimento por difusão curva (a) e crescimento controlado pela interface curva (b).

A taxa constante na equação (4.5) é:

$$K = D \frac{(4\pi N)^{2/3}}{3} \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{1/3} \quad (4.6)$$

A dependência da taxa de reação com a temperatura cresce de acordo com a variação de  $K$  em função da temperatura. Assim a energia empírica de ativação é dada por:

$$E_A = \frac{d(\ln k)}{d(L/T)} = \frac{d(\ln D)}{d(L/T)} + \frac{2}{3} \frac{d(\ln N)}{d(L/T)} + \frac{1}{3} \frac{d}{d(L/T)} \left( \ln \left[ \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right] \right) \quad (4.7)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (4.7) é a energia de ativação para o processo de difusão que governa a taxa de reação. O segundo termo contém a dependência com a temperatura da taxa de nucleação, podendo ser negativo ou positivo, dependendo da temperatura. O terceiro termo que depende da forma do diagrama de equilíbrio, pode ser negligenciado em comparação com o primeiro, a menos que  $C_B$  ou  $C_E$  variem muito com a temperatura.

Na maioria dos casos, a energia de ativação  $E_A$  é determinada para a taxa de reação total e não pode ser comparada diretamente com a ativação para o processo governado por difusão.

4.2. O CRESCIMENTO DE UM NÚMERO FIXO DE CRISTAIS  
A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO LEVEMENTE SUPERSATURADA E  
TAXAS INFLUENCIADAS PELA REAÇÃO DE INTERFACE

Já foi visto na secção 3.3 que o processo de captura da interface cristal matriz é muito mais lento que a difusão dos átomos para a interface, e a taxa de crescimento é dado por:

$$\frac{dR}{dt} = \psi_0 \left[ \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right] (1 - y) \quad (4.8)$$

combinando esta última equação (4.8) com a (4.3), tem-se a taxa de reação:

$$\frac{dR}{dt} = \psi_0 \left\{ \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) - \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) \cdot y \right\} \quad (4.9)$$

Calculando  $\frac{dR}{dT}$  a partir da eq. (4.3) e substituindo na (4.9) vem:

$$\frac{dy}{dt} = 3 \psi_0 \left\{ \frac{(C_I - C_E)^{2/3}}{C_\beta - C_E} \cdot (4\pi/3 N)^{1/2} \cdot y^{2/3} (1 - y) \right\} \quad (4.10)$$

podemos obter a equação da taxa de reação integrando a equação (4.10) e usando a condição de contorno de  $y = 0$  em  $t = 0$ :

$$\frac{1}{6} \frac{(\ln 1 + y^{1/3} + y^{2/3})}{(1 - y^{1/3})^2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \text{tg}^{-1} - \frac{(2 y^{1/3} + 1)}{\sqrt{3}} - \text{tg}^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} \right) = \psi_0 \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \left[ \frac{C_I - C_E}{C - C_E} \right]^{2/3} t \quad (4.11)$$

X

Essa equação (4.11) dá uma curva de  $y$  x  $\log t$ , que é mais inclinada do que aquela obtida do modelo controlado por difusão da secção (4.1).

A integração das equações da taxa de crescimento de um modelo em que a difusão e o processo de interface são iguais são obtidos da mesma forma como a equação (4.5) e saindo da equação (3.45) de taxa de crescimento.

Pode ser visto diretamente das equações (4.5) e (4.10) que a curva da taxa de crescimento não tem uma inclinação única, pois esta depende da magnitude de  $\psi_0$  e  $D$ . Isto faz com que o processo seja um pouco complicado.

Como exemplo disso; se tomarmos o logaritmo de  $K \times \frac{1}{T}$ , teremos uma curva que não dá para comparar com o gráfico de Arrhenius, de onde avalia-se a energia de ativação. Neste caso para torná-la uma reta precisamos conhecer a dependência de  $K$  com o terceiro termo da equação (4.7) ou da (4.6), somente nesta condição é que o terceiro termo tem significado; em outros casos a sua dependência com a temperatura varia muito ligeiramente, e podemos desprezã-la.

#### 4.3 CRESCIMENTO CONTROLADO POR DIFUSÃO DE UM NÚMERO VARIÁVEL DE CRISTAIS DE SOLUÇÕES SÓLIDAS SUPERSATURADAS

Nesta secção tentaremos descrever um modelo mais geral do que aqueles apresentados até aqui, em que a nucleação se processa em concorrência com o crescimento. Resta saber qual é a de

pendência temporal da nucleação. Na secção (2.6) foi mencionado que é quase impossível derivar essa dependência para processos de nucleação homogênea. A teoria clássica prevê um aumento na taxa de nucleação para intervalos de tempo bem pequenos. Como consequência, um de crêscimo rápido da reação para a precipitação continua por causa da progressiva redução na supersaturação. Por outro lado a nucleação heterogênea não elimina e nem reduz a incerteza, pois existe dificuldade de expressar  $W$  em função de  $y$ . Tudo isso cria uma situação embaraçosa; então uma única possibilidade é derivar a cinética na base de hipóteses arbitrárias com respeito à dependência temporal da taxa de nucleação  $I$ . Qualquer que seja  $(t)$ , derivar a equação da taxa de crescimento é mais ou menos simples, agora integrá-la em uma forma fechada não é possível, então métodos numéricos são necessários. Isso implica que o efeito da nucleação contínua é aumentar a inclinação da curva da taxa de transformação de uma quantidade que depende da forma de  $I(t)$ .

#### 4.4. TRATAMENTO APROXIMADO PARA A CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO

Nos tratamentos das secções anteriores dos quais originam-se as equações matemáticas que representam as taxas de crescimento, todas eram expressões, apresentando assim dificuldades para análise dos resultados. Entretanto é possível através de resultados aproximados comparar com dados experimentais e estender a análise para outros modelos.

Crescimento sem nucleação: Para uma pequena quantidade da fração de massa transformada  $y$  o fluxo drenado do so

luto é pequeno e por isso o efeito de competição das partículas são negligenciados. De modo que a taxa de crescimento é aquela de partícula isolada da equação (3.34) usando  $y=0$ , isto é:

$$R \left( \frac{dR}{dt} \right) = D \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) \quad (4.12)$$

ou

$$R^2 \approx 2D \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right) \cdot t \quad (4.13)$$

Da equação (4.13), substituindo o valor de  $R$  na equação (4.12) observa-se que a dependência temporal da taxa de crescimento, será da do por:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\sqrt{D}}{2} \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{1/2} \cdot t^{-1/2} \quad (4.14)$$

Se combinarmos as equações (4.12), (4.13) com (4.3), obtemos:

$$\frac{dy}{dt} \approx 4 \sqrt{2\pi N} D^{3/2} \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (4.15)$$

Colocando o fator arbitrário  $(1-y)$  na equação (4.15), pode-se calcular o efeito da competição em um estágio posterior, que fica:

$$\frac{dy}{dt} \approx 4 \sqrt{2\pi} N D^{2/3} \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{1/2} t^{1/2} (1-y) \quad (4.16)$$



Se integrarmos a equação (4.16) obteremos:

$$\frac{dy}{dt} = K t^{1/2} (1 - y)$$

que nós dá:

$$y \approx 1 - \exp [ - (K t)^{3/2} ] \quad (4.17)$$

A equação (4.17) é a equação de Johnson-Mehl<sup>(16)</sup> com expoente do tempo  $n=3/2$ . Esta equação é comparada com a equação (4.5) que é muito mais rigorosa. Na figura (4.2), faz-se um gráfico do  $\ln [1-y]^{-1}$  contra  $\log_{\phi} t$ .

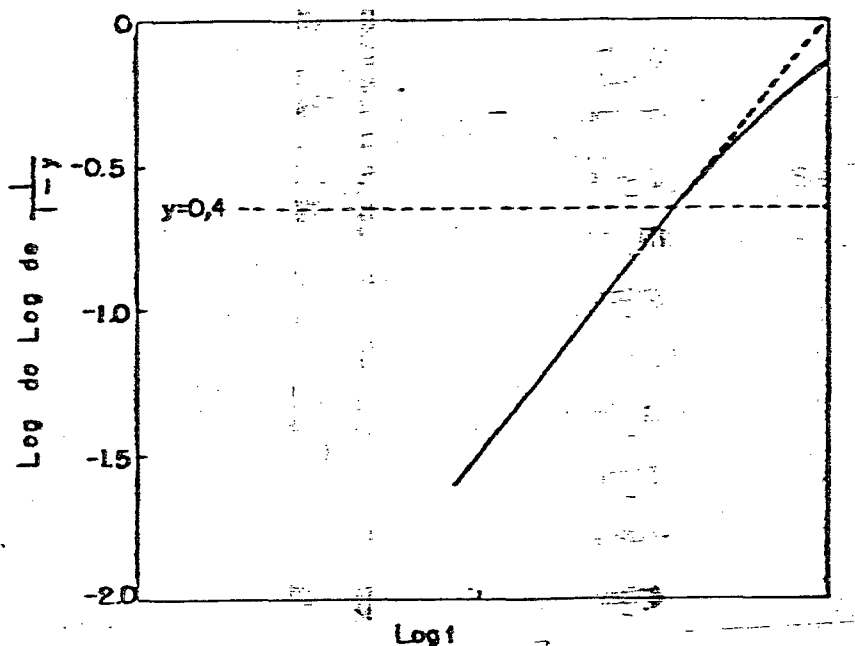


FIG. 4.2 - Gráfico do  $\log (1/1 - y)$  contra  $\log t$  para eq. (4.5) linha cheia e eq. (4.17) linha tracejada.

A equação (4.17) é linear e de inclinação 3/2. Já a equação (4.5) é uma curva, mais deve-se notar que o desvio da linearidade não é mui

to forte. Até um valor  $y \approx 0,4$  o desvio da linearidade é leve, de sorte que a equação (4.17) é uma boa aproximação da (4.5). O valor de  $n$  na equação (4.17) é o mesmo expoente de  $t$  na expressão para o volume de uma partícula que cresce quando  $y \approx 0$ . Assim pode-se observar que  $R \propto t^{\frac{1}{2}}$  e o volume é proporcional a  $t^{\frac{3}{2}}$ . A taxa de crescimento de um cristal isolado é constante (veja a equação (3.20)). Então  $R$  é proporcional a  $t$  e o volume é proporcional a  $t^3$  o que nos dá  $n=3$ . Uma forma particular da equação de Johnson-Mehl para este modelo é obtida da equação (4.12) e (3.21), usando os mesmos passos que nos levam a equação (4.17)

É simples variar  $n$  na equação (4.17) para diversos modelos usando a equação de crescimento vista anteriormente.

O valor da constante de reação  $n$  determina qual o processo predominante na transformação de fase.

Se  $n=3/2$  temos o crescimento controlado por difusão a partir de um número fixo de cristais independentes de sua forma.

O valor  $n=2/3$ , se a forma não muda durante o crescimento, está associado com uma precipitação coadjuvante por tensões. Quando a difusão e o processo de interface ocorrem a taxas comparáveis,  $n=3/2$  e  $3$ , isto quer dizer que nenhum dos processos tem controle completo da transformação. (veja tabela 4.1).

TABELA 4.1

Alguns valores de n, do expoente de t, na taxa de aproximação da equação,  $y=1 - \exp - (Kt)^n$ .

M O D E L O	N
Crescimento controlado por difusão de um número fixo de partículas	3/2
Crescimento de um número fixo de partículas limitado por processos de interface.	3
Crescimento controlado por um cilindro somente em direção axial	1
Crescimento controlado por difusão de um disco constante	2
Crescimento sobre deslocamento	2/3
Nucleação numa taxa constante e crescimento controlado por difusão	5/2
Crescimento de um número fixo de eutectóides (tipo agulha)	3
Nucleação numa taxa constante e crescimento de um eutectoide	4

Na maioria das reações de precipitação o volume ocupado pelo precipitado é pequeno e assim pode ser negligenciado. Já o número de núcleos formados a partir do tempo  $t_1 + dt_1$  é  $I dt_1$  e a taxa de crescimento do volume nos cristais em um tempo  $t$  é  $I dt_1 \cdot \frac{dv}{dt}$ . Então o crescimento do volume ( $V$ ) de todas as partículas desde o tempo  $t = 0$  até  $t$  é:

$$\frac{dv}{dt} \approx 4 \sqrt{2\pi} D^{3/2} \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{3/2} \cdot I \int_0^t (t - t_1)^{1/2} \cdot dt_1$$

$$\frac{dv}{dt} \approx \frac{8}{3} \sqrt{2\pi} D^{3/2} \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{3/2} \cdot I \cdot t^{3/2} \quad (4.18)$$

Se quisermos converter a equação (4.18), que representa o volume do precipitado em fração de precipitado, devemos multiplicá-la por:

$$\left( \frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right)$$

e também o fator de competição de como a partícula deve ser colocada na equação (4.18); então:

$$\frac{dv}{dt} \approx \frac{8}{3} \sqrt{2\pi} D^{3/2} \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{3/2} \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{-1} \cdot I t^{3/2} \cdot (1 - y)$$

$$\frac{dv}{dt} \approx \frac{8}{3} \sqrt{2\pi} D^{3/2} \left( \frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right)^{1/2} \cdot I t^{3/2} (1 - y)$$

Se integrarmos esta equação obtemos:

$$y = 1 - \exp - \left[ - \frac{16}{15} \sqrt{2\pi} D^{3/2} \left( \frac{C_I - C_E}{C_B - C_E} \right)^{1/2} \cdot It^{5/2} \right] \quad (4.19)$$

Essa equação é a equação de Johnson-Mehl - Avrami com o expoente de  $n=5/2$ . Isso representa nucleação a taxa constante e crescimento controlado por difusão.

Essa solução é uma aproximação razoável da solução rigorosa para  $y < 0,4$ .

O efeito de nucleação contínua é aumentar o expoente do tempo a partir de um crescimento de um número fixo de cristais.

$$I = Cy^b$$

onde  $b$  é uma constante; então o expoente do tempo  $n$  tem uma contribuição de  $(b + 1)$  associado com a nucleação.

#### 4.5. MEDIDAS CALORIMÉTRICAS

Neste parágrafo vamos colocar os métodos práticos para se obter informações sobre a constante de reação, energia de ativação e entalpia etc., a partir de medidas experimentais da taxa de calor latente usando o calorímetro de varredura diferencial

D S C Perkin Elmer-2. Apresentamos um conjunto de medidas para uma liga amorfa usando como equipamento um calorímetro de varredura diferencial D S C, e analisamos as dificuldades para se obter a constante de reação. Também propomos algumas soluções para contornar estas dificuldades.

### MÉTODOS DE CÁLCULOS

Os métodos de cálculo por nós utilizados estão baseados na equação de Johnson-Mehl-Avrami e diferem levemente conforme se trate de processo que envolva uma só fase na transformação ou mais de uma.

### CÁLCULO PARA O PROCESSO ENVOLVENDO UMA FASE

Neste processo os gráficos fornecidos pelo D S C; apresentam a taxa de calor latente contra o tempo e temos dois tipos de medidas: mantendo a temperatura fixa (caso isotérmico) ou variando a temperatura a taxa determinada.

#### 1º caso:

Processo isotérmico (T constante). Neste caso usados D S C (Calorímetro de Varredura Diferencial) para obter a taxa de calor latente  $\left[ \frac{dH}{dt} \right]$  em função do tempo, para o caso de

um só pico. Neste caso a área sob a curva (A), a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e a massa transformada (Y) são proporcionais ou seja:

- a) Área total  $A_T \propto \Delta H_T \propto Y_T$  onde a área sob a curva é obtida fazendo a integral da taxa de calor latente (Fig. 4.3.).

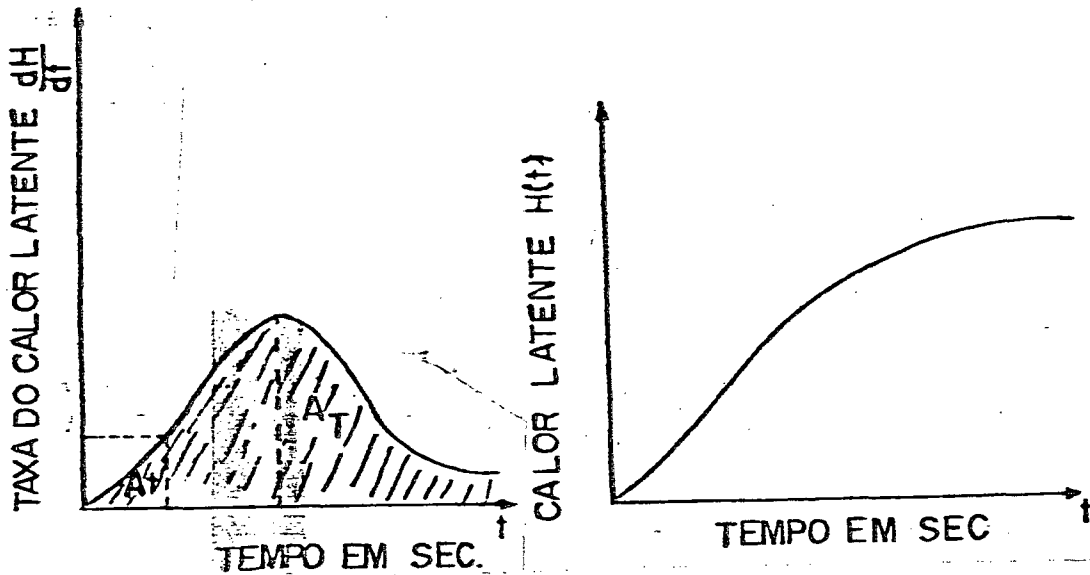


FIG. 4.3 - a) Curva da taxa de calor latente  $\left(\frac{dH}{dt}\right)$  contra tempo (t) fornecido pelo D S C. b) Integral da curva de (a).

$$b) \frac{A_t}{A_T} = \frac{H_t}{H_T} = \frac{Y_t}{Y_T} = Y \text{ representa o cálculo do}$$

percentual de massa transformada até um certo tempo t. Quando a experiência é feita à pressão constante, a energia livre é a entalpia.

c) Para obter a constante de reação usamos a equação de Johnson-Mehl-Avrami.

$$y = 1 - e^{-(Kt)^n} \quad (4.20)$$

Tomamos o logaritmo da equação (4.20) duas vezes obtemos:

$$\ln \ln [(1 - y)^{-1}] = \ln k + n \ln t. \quad (4.21)$$

Desta expressão obtem-se o valor da constante de reação "n" plotando-se  $\ln \ln [(1 - y)^{-1}]$  versus  $\ln t$ , a inclinação da reta tangente é exatamente a constante de reação "n", isto é (veja Fig. 4.4.).

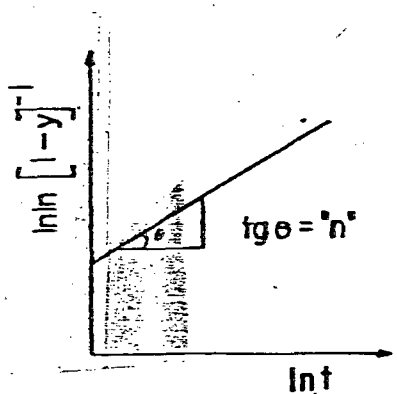


FIG. 4.4. Gráfico de  $\ln \ln [(1 - y)^{-1}]$  contra  $\ln t$ . A inclinação da reta dá a constante de reação "n".



2º caso:

São efetuadas diversas medidas isotérmicas sendo cada medida analisada para um mesmo valor  $Y_0$  fixo do percentual de massa transformada.

Tomando-se a equação de Johnson-Mehl-Avrami com massa fixa  $Y_0$  e aplicando o logaritmo duas vezes temos:

$$\frac{1n \frac{1n [(1 - Y_0)^{-1}]}{n}}{n} - 1n K_0 = - \frac{\epsilon}{K_\beta T} + 1nt \quad (4.22)$$

ou

$$1nt = \frac{1n \frac{1n [(1 - Y_0)^{-1}]}{n}}{n} - 1n K_0 + \frac{\epsilon}{K_\beta T} \quad (4.23)$$

Diferenciamos a eq. (4.23) em relação a  $T^{-1}$  obtemos a energia de ativação (Veja Fig. 4.5.):

$$\frac{d(1nt)}{d(T^{-1})} = \frac{\epsilon}{K_B} \quad (4.24)$$

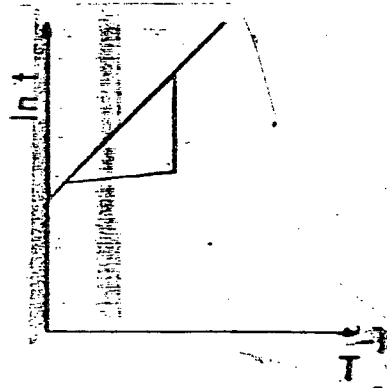


FIG. 4.5 - Gráfico do  $1nt$  contra  $T^{-1}$  para um percentual fixo de massa transformada  $y_0$ . A inclinação nos dará a energia de ativação.

CÁLCULO PARA O PROCESSO ENVOLVENDO MAIS DE

UMA TRANSFORMAÇÃO DE FASE

Neste processo os gráficos fornecidos pelo D S C apresentam dois picos. Estes picos em geral se superpõem tornando difícil analisar os dados para saber qual constante de reação corresponde a cada transformação, também é difícil determinar qual o tempo em que se inicia a segunda transformação e qual a taxa de massa transformada. Para processos isotérmicos é possível determinar a constante de reação "n" e a energia de ativação usando um método devido a Surinach et al que consiste em observar que:

$$\frac{dy}{dt} = K(T) f_n (Y) \quad (4.25)$$

$$f_n (Y) = n (1 - Y) \{-\ln(1 - Y)\}^{n-1/n} \quad (4.26)$$

$$K (T) = K_0 \exp \left[ \frac{E}{RT} \right] = K_0 \exp \frac{N_0 \epsilon}{NK T} \quad (4.27)$$

Escolhendo arbitrariamente valores para "n" tracemos a curva teórica de  $\ln (K_0 f_n (Y))$  em função do  $\ln (1 - Y)$  para cada valor de

n representados na (Fig. 4.6).

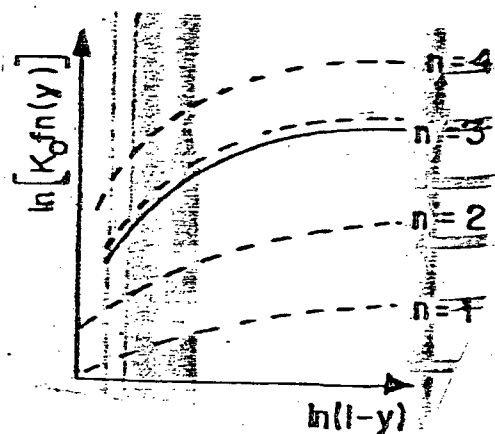


FIG. 4.6.  $\ln [K_0 f_n (y)]$  contra  $\ln (1 - y)$  para diversos valores de  $n$  (linha pontilhada).  $\ln dy/dt$  (linha cheia).

Dos resultados experimentais obtidos para  $\frac{dy}{dt}$  ou  $\frac{dH}{dt}$  no calorímetro de varredura, plotamos no mesmo gráfico da curva teórica  $\ln \frac{dy}{dt}$  contra o tempo.

A curva experimental deverá diferir da curva teórica para um dos valores de  $n$  apenas por uma constante. Deslocando verticalmente a curva experimental encontramos a curva teórica com a qual ela se superpõe. O valor de " $n$ " desta curva teórica será a constante de reação correta.

#### 4.6. MEDIDAS EXPERIMENTAIS PARA LIGAS DE $Fe_{78} B_{13} Si_9$

As medidas foram realizadas para os amorfos metálicos MetGlass 2605 produzidos por Allied Corp. e de composição,

$\text{Fe}_{78} \text{B}_{13} \text{Si}_9$ . As experiências calorimétricas foram feitas em um calorímetro de varredura diferencial Perkin Elmer (D S C) com atmosfera de argônio puro. A liga apresenta duas mudanças de fase na transição amorfo-cristalina nas temperaturas de 822 e 851 k.

Concentramos nossa atenção na análise das medidas do modo isotérmico porque a análise do modo dinâmico embora seja fácil de medir, é mais difícil em presença de duas mudanças de fase.

Na primeira transformação devido a problemas de nucleação, o instante em que a mesma se inicia não pode ser obtido com boa resolução e que dificulta a obtenção da constante de reação. A segunda transformação tem sua nucleação melhor definida pois provavelmente ocorre em presença da fase cristalina anterior.

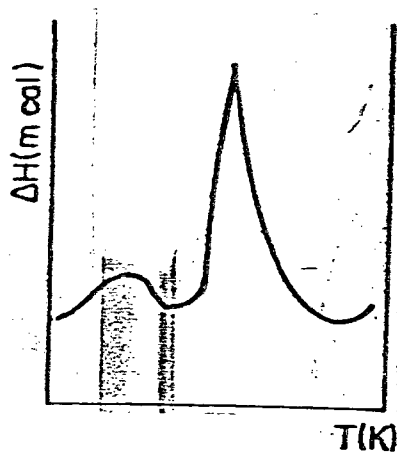


FIG. 4.7. Transição amorfa-cristalina do  $\text{Fe}_{78} \text{B}_{13} \text{Si}_9$  com  $T = 40\text{K/min}$ .

No modo isotérmico é possível obter informação sobre o instante em que a segunda transformação se inicia embora, devido a presença do primeiro pico e a existência de algum tempo de incubação, seja difícil determinar aquele instante exatamente. De qualquer modo o tempo inicial está situado entre dois valores muito

próximo  $t_I^c$  e  $t_{II}^a$  como está mostrando na Fig. 4.8., onde aparece a taxa de calor médio contra o tempo.

As transformações que aparecem na figura 4.8., correspondem a isotérma que intersecciona o diagrama TTT representado na figura 4.9.

Um estudo detalhado das curvas do percentual de massa transformada contra o tempo (Fig. 4.12) e da inclinação da derivada seguindo (Fig. 4.13) juntamente com a curva  $\ln(1-y)^{-1}$  contra o  $\ln t$  Fig. 4.14 mostram que  $n=2,85$  pode ser obtido se considerarmos como tempo inicial  $t_{II}^a$  na figura 4.8, excluindo a possibilidade duma consideração do tempo inicial para a determinação da constante de reação "n".

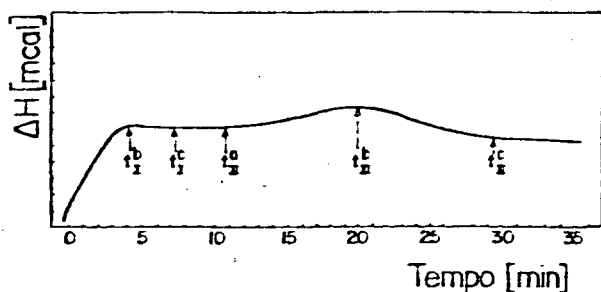


FIG. 4.8. Taxa de calor medido em função do tempo. O tempo de início do segundo processo de mudança de fase estará entre  $t_I^c$  e  $t_{II}^a$ ; a é começo e b é o máximo e c término das transições I e II

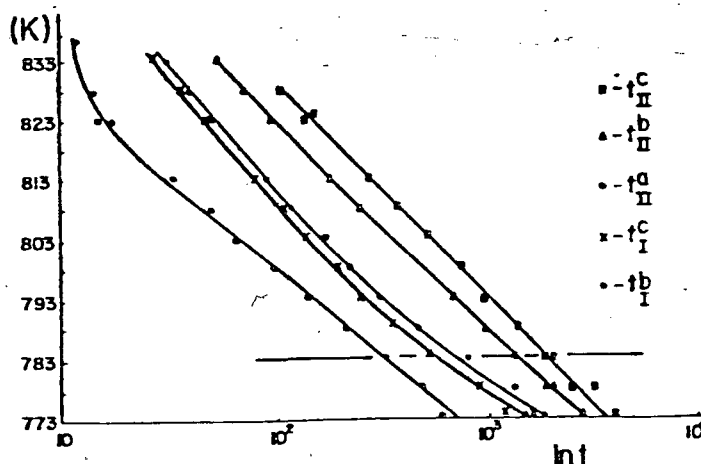


FIG. 4.9 Diagrama TTT da mudança de fases amorfo-cristalino da liga Fe<sub>78</sub> B<sub>13</sub> Si<sub>9</sub>.

Os mesmos resultados foram obtidos usando o método de Surinach <sup>at</sup> all<sup>(17)</sup> que consiste em observar que de acordo com Henderson<sup>(18)</sup>

$$\frac{dy}{dt} = nK^{1/n} (1-y) [1n (1-y) - 1]^{n-1/n} \quad (4.28)$$

do modo que fazemos o grafico de  $\ln dy/dt$  e  $\ln f_n(Y)$  contra  $\ln(1-y)$  podemos obter o valor de "n". Na figura 4.10, os pontos representam  $\ln (dY/dt)$  e a curva o  $\ln f_{2.8} (Y)$ .

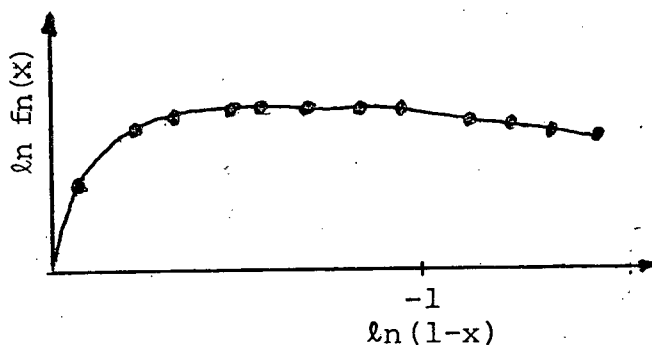


FIG. 4.10. Os pontos representam  $\ln (dx/dt)$  e a curva  $\ln f_n(x)$  para  $n=2.8$ . A temperatura do modo isotérmico é 783K.

As energias de ativação não dependem criticamente da determinação do início das transformações e podemos obtê-la para as duas mudanças de fase usando o tempo  $(t_I^b; t_{II}^b)$  no qual a taxa de transformação de massa atinge o máximo (ver fig. 4.7). Na fig. (4.11) apresentamos o grafico de  $\ln t$  contra o inverso da temperatura  $(1/T)$  cujas inclinações nos dão as energias de ativação 4.14 eV e 3,66 eV para o primeiro e segundo picos respectivamente.

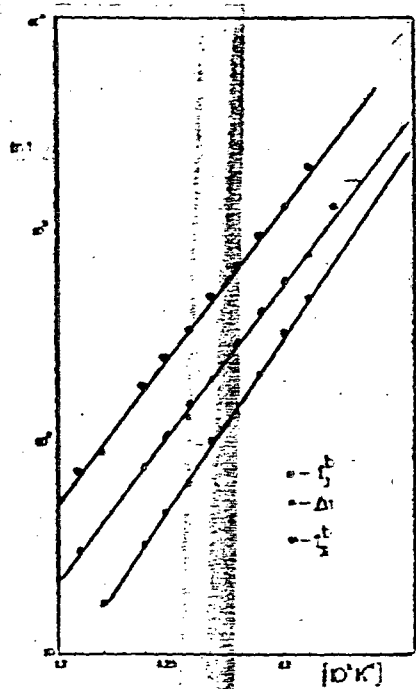


Fig. 4.11 - Energias de ativação aparente para a primeira ( $t_I^b$ ) e segunda ( $t_{II}^b, \Delta t$ ) transformação.

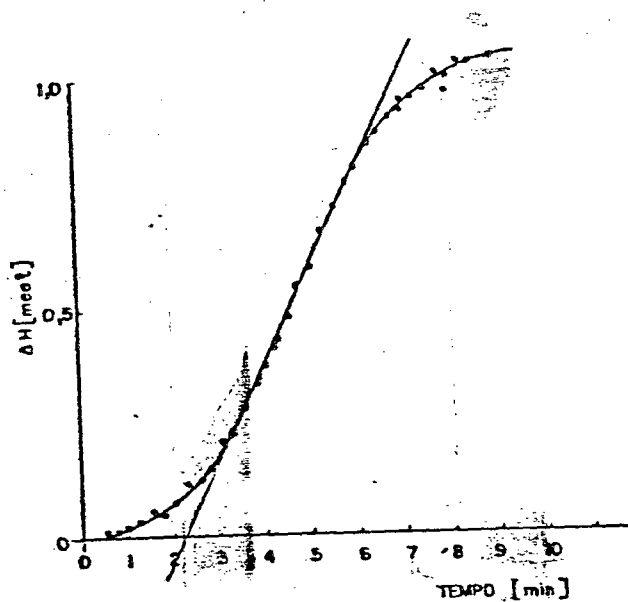


Fig. 4.12 - Percentual de massa transformado em função do tempo.

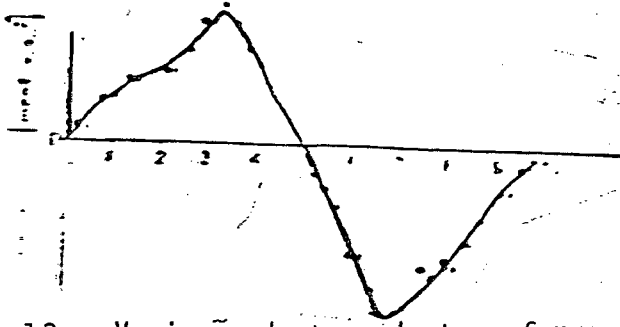


Fig. 4.13 - Variação da taxa de transformação, contra o tempo

$$\frac{d^2H}{dt^2}$$

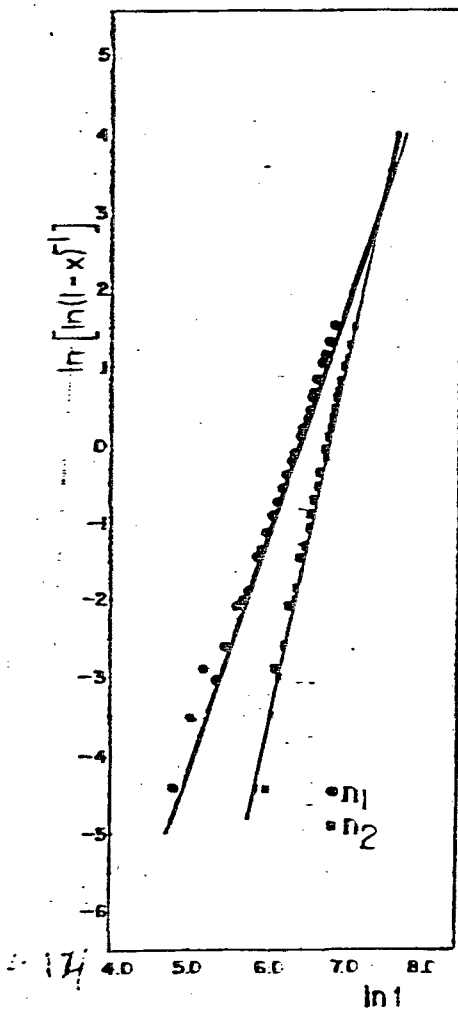


Fig. 4.14 - Curva de  $\ln \ln (1 - y)^{-1}$  contra o logaritmo do tempo. A inclinação nos dá as constantes de reação  $n_1 = 2.85 (t_{II}^a)$  e  $n_2 = 4.44 (t_I^c)$ .



Esses valores são algo mais elevados que aqueles obtidos por medidas dinâmicas usando o método de Kissinger<sup>(19)</sup> que são neste caso, de 3.36 ev e 3.35 ev. A energia de ativação também foi calculada usando as inclinações da tangente das massas transformadas (ver fig. 4.12), no qual a influência do tempo inicial sobre  $t_{II}^b$  foi eliminada e o resultado (3,66 ev) coincidiu com o valor acima.

## C O N C L U S Ō E S

O comportamento de cristalização do amorfo metálico  $Fe_{78} B_{13} Si_9$  foi estudado, usando-se um calorímetro de Varredura Diferencial Perkin-Elmer D S C - 2. A análise calorimétrica mostra dois estágios de cristalização. Devido à existência de tempos de incubação desconhecidos e superposição no papel dos picos correspondentes às duas transformações torna-se difícil a determinação da constante de reação. A constante de reação foi determinada por um método que independe do conhecimento do início do estágio de cristalização.

Para o segundo estágio obtivemos valores de n entre 2.85 e 4. Estes valores mostram que existe uma taxa de nucleação nula e temperatura mais baixa pois o segundo estágio de cristalização cresce sobre a superfície do primeiro e à temperatura mais alta aparece uma taxa de nucleação característica. Nosso resultado constata com o de outros autores que obtiveram um valor  $n=4$  para o segundo estágio desta transformação que pode ser devido à faixa de tempeartura usada para obter o segundo estágio de cristalização.

Determinado "n" foi possível estimar o tempo inicial do segundo estágio de cristalização escolhendo para tempo inicial  $t_I^C$  ou  $t_{II}^a$  de acordo com o valor de "n".

Determinamos também as energias de ativação 4.14 e 3.66 ev para o primeiro e segundo estágios da transformação respec

tivamente, resultados estes obtidos do gráfico de  $\ln t$  contra  $T^{-1}$ . Estes valores são mais elevados do que aqueles obtidos, para o caso dinâmico, usando o método de Kissinger<sup>(19)</sup> que são neste caso 3.36 e 3.35 ev. A energia de ativação também foi calculada observando a inclinação da tangente à curva da massa transformada em função do tempo (ver fig. 4.11) e deu 3.66 ev.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. H. N. OK e A. H. MORRISH, Phys. Rev. B. 22 3471 (1980).
02. U. GOUSER, M. CHAFARI, M. ACKERMAN, H. P. KLEIN, J. BAUER e H.G. WAGNER, Proc. Ath. Inb Conj. On Rapidly Quenched Metals. eds. T. Masumoto e K. Suzuki (The Japan Instituto of Metals, Sedoi 1980) p. 639.
03. S. AL BIJAT, R. Italdi, E. CUNAT, G. LE CAEK, J.M. DOBOIS, e C. TETE, Ibid p. 687.
04. M. TANIVAKI, M. MAEDA, S. UMEYAMA e Y. ISHIDA, Ibid p. 699.
05. A. ZUKUSKA e H. MATIJA, Ibid p. 683.
06. A. ZAKUSKA, I. Mater. Sci. 18 2163 (1983).
07. S. F. H. PARKER, P.J. GRUNDY, G.A. JONES e R.S. TEBLE, J. Appl. Phys. 53 7840 (1982).
08. V. R. V. RAMANAN e G.E. FISH, IBID 2273.
09. J. L. WALTER, A.E. BERKOWITZ e E.F. KOCH, Mater, Sci. Eng. 60 31 (1983).
10. A. E. BERKOWITZ, J.C. GRANDE, S.A. MULER, R.J. MURPHY e J. L. WALTER, Ibid 62 217 (1984).
11. M. TANIWAKI, K. MAKICHI, M. SUGIYAMA e M. MAEDE, J. Non - Cryst. Solids 61 3 63 397 (1984).
12. K. V. RAD, K. A. BERTNESS, R. AIDUN, S. ARAJS e H.H. LIEBERMAN, Ibid. 853.

13. G. A. MERRY e H. REISS, Acta Metall 32 1447 (1984).
14. J. MORALES, L. HERMAN, M. MACIAS, e A. ORTEGA, J. Mat. Sci. 18 2117 (1983).
15. M. AVRAMI, J. Chem, Phys, 7 1103 (1939).
16. W. A. JONNISON, R.F. MEHL, Trans. AIME. 135 416 (1939).
17. S. SURINACH, M. D. BARO, N. CLAVAGUERA, Rapidly Quenched Me tals, S. Stech and H. Warlimont (eds.) p. 323 (1985).
18. D. W. HENDERSON, J. Non-Crystalline Solids, 30 301 (1979).
19. H. E. KISSINGER, Anal. Chem., 29 1702 (1957).
20. V. H. SANTOS, T. GRANDI, W. MAY, Anais 7<sup>o</sup> CBECIMAT, p. 455-457 (1986).
21. D. J. TURNBULL, J. Chem. Phys. 18 769 (1950).
22. R. BECKER e TORING, Ann. Phys, 32 128 (1938).
23. J. W. CHRISTIAN, "The Theory of Transformation in Metal and Alloys", 2<sup>o</sup> Ed; Cap. I, p. 1-20, Pergamon Press, N.Y.
24. M. Volmer e A. WEBER, Z. Phys..Chem. 119 277 (1925).
25. C. ZENER e C. WERT., J. Appl. Phys 21 5 (1950).
26. F. S. HAM, J. Chem. of Solids 6 325 (1958).
27. E. ZENER, J. Appl. Phys 20 962 (1949).
28. C. WERT, J. Appl. Phys, 20 943 (1949).