

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
CAMPUS DE SÃO CARLOS  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

METALURGIA FISICA  
PARA ENGENHEIROS

Prof. WALDIR GÁRLIPP



São Carlos

1976

## INDICE

	pg
<u>CAPÍTULO I. PRINCIPAIS TIPOS DE LIGAÇÕES ENTRE AS PARTÍCULAS CONSTITUINTES DE ESTADO SÓLIDO</u> .....	1
Ligações iônicas .....	1
Propriedades físicas das ligações iônicas .....	3
Ligações homopolares .....	4
Propriedades elétricas .....	4
Propriedades óticas .....	5
Ligação de Van der Waals .....	5
Propriedades físicas-mecânicas .....	6
Propriedades elétricas e óticas .....	6
LIGAÇÕES METÁLICAS .....	6
Crítica da teoria elaborada por Drude-Lorentz ....	9
Introdução da teoria de Sommerfeld .....	10
<u>CAPÍTULO II. SISTEMAS DE CRISTALIZAÇÃO</u> .....	18
1º Sistema Triclínico .....	19
2º Sistema Monoclínico .....	19
3º Sistema rômboico ou ortorrômboico .....	20
4º Sistema Tetragonal .....	20
5º Sistema Cúbico .....	20
6º Sistema Hexagonal .....	20
7º Sistema Romboédrico ou Trigonal .....	20
Sistemas Cristalinos nos Metais .....	22
Estudo do comportamento dos elétrons de valência na estrutura cristalina .....	23
<u>CAPÍTULO III. ANISOTROPIA</u> .....	33
Transformações de fases .....	34
1. Transformação Polimórfica .....	35
2. Transformação Martensítica .....	38
3. Decomposição ou transformação eutetóide .....	39
4. Precipitação .....	41
Imperfeições nos cristais .....	41
Influências da superfície .....	42
Defeitos térmicos, vibração dos átomos .....	43
Defeitos de arranjo - desordem em empilhamento ...	44

	pg
Poligonização .....	45
Defeitos no reticulado-lacunas e discordâncias (Vacâncias e Deslocações) .....	46
Discordâncias ou Deslocações .....	49
Defeitos de concentração - Impurezas - Imperfeições de natureza química .....	49
Contornos de grãos .....	50
Dimensões dos cristais .....	51

CAPÍTULO IV. DIFUSÃO SÓLIDA NOS METAIS E SOLUÇÕES SÓLI-

<u>DAS</u> .....	54
Introdução .....	54
Leis de Fick .....	54
1ª lei de Fick .....	55
2ª lei de Fick .....	56
Curvas de difusão .....	57
Determinação do coeficiente de difusão .....	58
Variação do Coeficiente de Difusão com a temperatura	61
Auto Difusão .....	62
Mecanismo da Difusão .....	63
Efeito Kirkendall .....	65
Métodos experimentais para determinação do Coeficiente de Difusão .....	67

# METALURGIA FÍSICA

## CAPÍTULO I

### PRINCIPAIS TIPOS DE LIGAÇÕES ENTRE AS PARTÍCULAS CONSTITUINTES DE ESTADO SÓLIDO

Ligações iônicas: Também chamada polar, heteropolar ou eletrovalente. É a ligação que aparece pela atração entre íons de cargas opostas.

Um átomo, pode ser definido como constituído de um núcleo carregado positivamente mantendo elétrons gravitando em torno de si. São em número tal que a carga elétrica total é igual a do núcleo.

Esses elétrons se distribuem em camadas eletrônicas, conforme quatro números quânticos que provêm dos estudos experimentais de Balmer, Pfund, Paschen, em espectroscopia e das interpretações teóricas pela mecânica quântica por Bohr e Sommerfeld.

Pode-se verificar que os elétrons situados nas camadas internas estão ligados ao núcleo com forças crescentes quanto mais próximas estejam.

Os elétrons periféricos são os mais frouxamente ligados ao núcleo em relação aos internos. São, portanto, os que requerem menor energia externa para ocuparem órbitas com maior raio. Quando isto acontece os átomos se dizem excitados. Para permanecerem excitados devem continuamente receber energia externa.

Quando um elétron periférico recebe uma energia de excitação tal que o faça ocupar uma órbita mais externa do raio praticamente infinito, então ele se desliga do átomo, tornando-se livre e o átomo perdendo esse elétron se ioniza com uma carga positiva igual a do elétron, em valor absoluto.

Se dois elétrons periféricos sofrerem o mesmo efeito de se livrarem do átomo então este se ioniza com uma carga positiva igual a de dois elétrons em valor absoluto.

Também se sabe que na classificação periódica dos elementos a partir do hidrogênio, utilizando-se os números quânticos, os elementos hélio, criptônio, argônio possuem órbitas

eletrônicas periféricas completas. Com exceção do hélio que está completo com dois elétrons, todos os outros possuem-na com 8 elétrons.

A ligação iônica aparece entre átomos, quando se dá o seguinte fenômeno: um átomo para possuir uma órbita externa com 8 elétrons consegue-o através da perda ou ganho de elétrons. Na perda, o átomo, se ioniza positivamente e no ganho se ioniza negativamente.

Para certos elementos é mais fácil, sob o ponto de vista energético, o átomo perder que ganhar elétrons para possuir a órbita externa característica dos gases raros. Nos compostos iônicos, há uma transferência de elétrons do elemento eletropositivo para o menos eletropositivo.

Por exemplo, o cloro possui a tendência mais pronunciada em ganhar um elétron a fim de possuir a característica do argônio. (Figura 1).

Por seu lado, o sódio perde com facilidade um elétron e adquire a característica do neônio. (Figura 2).

Entretanto, o cloro e o sódio passam ao estado iônico respectivamente com uma carga negativa de valor  $e$  e o sódio uma carga positiva de valor  $e$  da carga do elétron. Se esses íons forem colocados próximos, aparecerá uma força coulombiana de atração eletrostática inversamente proporcional à distância  $r^2$ , que será equilibrada por uma força de repulsão, conforme as teorias de Born, Landé, Haber e Mayer.

As forças de repulsão variam na razão inversa da potência  $r^5$  da distância entre os íons. Daí a explicação da baixa resistência à deformação demonstrada pelos cristais iônicos.

Na formação do cristal o tamanho e a carga do íon deve ser levado em conta.

Assim na formação do cristal de NaCl o diâmetro do íon sódio é menor que o diâmetro do íon cloro suficiente para que admita em seu redor 12 ou mais íons deste. Entretanto, para satisfazer a neutralidade elétrica só é possível se disporem 6 íons cloro ao redor do íon sódio. Eles ocuparão então os vértices de 1 octaedro. Este número 6 é denominado de coordenação. Para satisfazer esta coordenação, igual número de íons sódio contornam um íon cloro. Deve-se notar que os íons

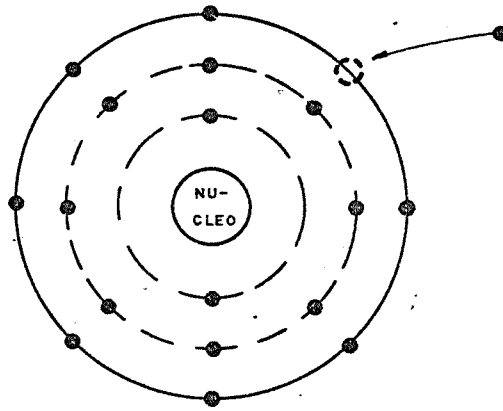


Figura 1

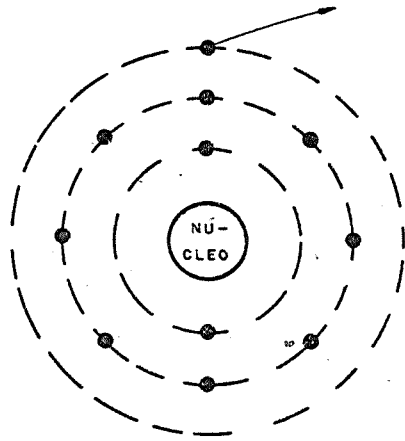


Figura 2

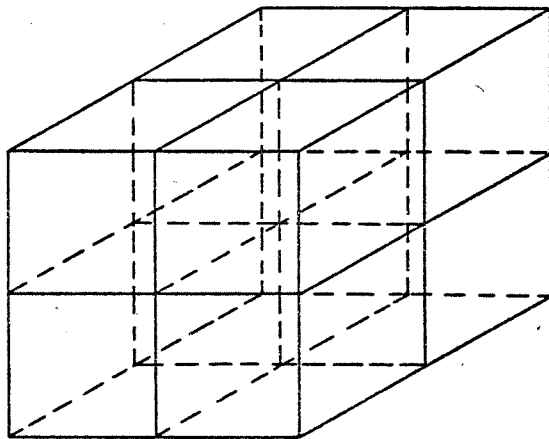


Figura 3

são aqui supostos como esferas porque em muitos compostos os seus raios são pouco variáveis.

Já no CsCl notamos que pelo fato dos seus íons serem aproximadamente iguais quanto aos seus diâmetros esféricos, o número de coordenação muda para oito. Os íons de um elemento são envolvidos por 8 do outro elemento dispostos nos centros de um cubo (Figura 4).

Não podemos, portanto, somente pela fórmula química NaCl e CsCl deduzir alguma diferença nas suas propriedades físicas, pois como vemos, depende da estrutura cristalina que nos dois casos citados são diferentes.

E ainda mais, as moléculas de NaCl ou CsCl não possuem individualidade no cristal.

Propriedades físicas das ligações iônicas. A resistência mecânica, dureza de Mohr e ponto de fusão relativamente elevado dos cristais iônicos, revelam uma energia de ligação elevada.

Os seus coeficientes de dilatação térmica são relativamente baixos.

O valor da condutibilidade elétrica é da ordem dos não condutores pois os elétrons estão firmemente presos às órbitas atômicas dos íons.

Há, entretanto, o fenômeno da condutibilidade fotoelétrica dependendo do comprimento de onda da luz incidente que geralmente é a do ultra violeta.

No estado fundido conduzem a corrente elétrica pois que seus íons estão em situação de tomarem parte na condução de cargas. É o chamado transporte iônico.

Apresentam constante dielétrica que depende da frequência do campo elétrico.

Propriedades óticas e magnéticas são aproximadamente as de um conjunto de íons e as refrigências assim como as susceptibilidades magnéticas são aditivas e dependem do número de elétrons no íon. Entretanto, nos cristais não simétricos, temos que a refrigência não depende somente da adição das propriedades consideradas individualmente.

Ligações homopolares. Os átomos dos elementos contribuem entre si com os elétrons periféricos de modo a completarem a órbita externa conforme um gás raro ou nobre.

Assim, por exemplo, dois átomos de cloro se unem colaborando cada um com um elétron perfazendo em comum uma órbita fechada externa em cada átomo.

Os átomos de carbono formam uma estrutura cristalina em que um átomo é rodeado por quatro que vêm a ocupar os vértices de um tetraedro. Tomando-se um cubo de face centrada com átomos de carbono devemos ainda colocar quatro átomos de carbono em interstícios da célula para se obter a estrutura do diamante (Figura 5).

Os átomos de cloro devem, formar sólidos pela ligação residual (ver adiante) dos conjuntos (Cl - Cl).

Para o oxigênio o conjunto (-O - O - O - O - O -), forma longas cadeias que no sólido se ligam entre si por forças residuais.

Interessante notar que os cristais de ZnS (blenda), AgI e AIP são de estrutura semelhante a do diamante.

A regra de ligação aplicada é: um elemento do grupo n da classificação periódica, pode formar (8-n) ligações de valência homopolar. Assim, por exemplo, o oxigênio que pertence ao 6º grupo é divalente na molécula de oxigênio. Em geral, as diversas ligações fornecidas por átomo polivalente possuem uma configuração espacial característica que é bem diferente da ligação iônica.

Quanto à natureza da força desta espécie de ligação de átomos é resultado da troca energética entre cada íon. Esta força só é explicada por raciocínio teórico da mecânica quântica. Algumas propriedades físicas dos homopolares:

Se comparados aos iônicos, apresentarão as propriedades de dureza (Mohr), ponto de fusão, resistência mecânica e coeficiente de dilatação térmica semelhantes, mas muito variáveis de corpo para corpo.

Propriedades elétricas. No estado fundido não conduzem e não se dissolvem na água como muitos dos iônicos. Entretanto, quando se dissolvem podem se tornar íons.



Propriedades óticas. A absorção da energia luminosa incidente, pelos elétrons cooparticipantes varia conforme a intensidade das forças de ligação. No silício, a absorção se dá para as radiações visíveis, no diamante para o ultra violeta, no estanho branco para radiação infra vermelha (o estanho branco possui também propriedades características de ligação metálica).

Compreende-se a intensidade das forças de ligação para cada caso se lembrarmos que quanto maior for a frequência da radiação absorvida, maior é a energia de ligação.

Neste caso o estanho tem ligação fraca e ainda podemos ver que é mole e baixo o seu ponto de fusão.

Ligação de Van der Waals. (ou também chamada de residual). A força de ligação é inversamente proporcional a  $r^6$ , onde  $r$  é a distância entre 2 moléculas.

Geralmente esta força de ligação nos corpos é fraca perante os outros aqui discutidos.

Na teoria cinética dos gases essa força é considerada como a de interação entre as moléculas dos gases reais, com a valência já saturada (na interação entre átomos de gases temos para os nobres e na interação entre moléculas para os monoatômicos).

No estado líquido destes gases a força de Van der Waals é de maior amplitude. No estado sólido temos por exemplo, para o argônio a  $-200,0$  °C um aglomerado de átomos ligados pelas forças residuais, comportando-se como um metal em suas propriedades mecânicas.

Entretanto, à temperatura normal, encontramos muitos compostos orgânicos em que suas moléculas se ligam por forças residuais diferentes da ligação molecular.

É o caso típico do nylon que forma cadeias gigantes moleculares. Essas cadeias se unem por forças residuais.

É o caso da grafita, onde átomos de carbono se ligam segundo hexágonos, como ladrilhos hexagonais encostados lado a lado. Cada camada assim colocada, uma em cima da outra, é ligada à vizinha por forças de Van der Waals. Como são forças de ligação fraca, uma camada pode se deslizar sobre outra. Daí a propriedade característica lubrificante da grafita.

Propriedades físicas - mecânicas. São de dureza Mohr e ponto de fusão baixos. Compressibilidade e coeficiente de dilatação térmica elevadas.

Propriedades elétricas e óticas. São aquelas que praticamente dependem dos átomos ou moléculas que constituem os corpos, não se alterando no estado sólido, líquido ou gasoso. Os elétrons, nesta ligação, estão ligados aos seus átomos ou moléculas e suas órbitas não se interpenetram pois estão à maior distância.

Os cristais moleculares são quase todos transparentes, não condutores e diamagnéticos.

### LIGAÇÕES METÁLICAS

A ligação metálica assim chamada é realizada por uma nuvem de elétrons de valência que liga os íons metálicos entre si, por sua presença constante entre eles. Tudo se passa como se os íons estivessem mergulhados na nuvem de elétrons de valência (Figura 6).

Os metais são elementos definidos tomando por base a totalidade das suas propriedades físicas como sejam massa específica, brilho, condutibilidade elétrica, condutibilidade térmica, capacidade calorífica e outras.

Pode-se reconhecer quando uma peça é de metal porém não é possível defini-la corretamente por meio de cada propriedade isolada acima citada.

Talvez aquela que melhor define um metal é a condutibilidade elétrica. Os metais são bons condutores de eletricidade e esta característica deve estar associada ao tipo de ligação entre os átomos que os constituem.

Assim os metais definidos por Drude, possuem a propriedade de terem seus elétrons de valência, também chamados de condução, postos com facilidade em movimento por um campo elétrico relativamente baixo (Figura 7). Mesmo a energia térmica realiza o deslocamento dos mesmos, que se comportam como um gás de elétrons. Não podemos esquecer que os elétrons podem estar desligados de qualquer íon, orbitando em torno a um núcleo ou no interior de um sólido.

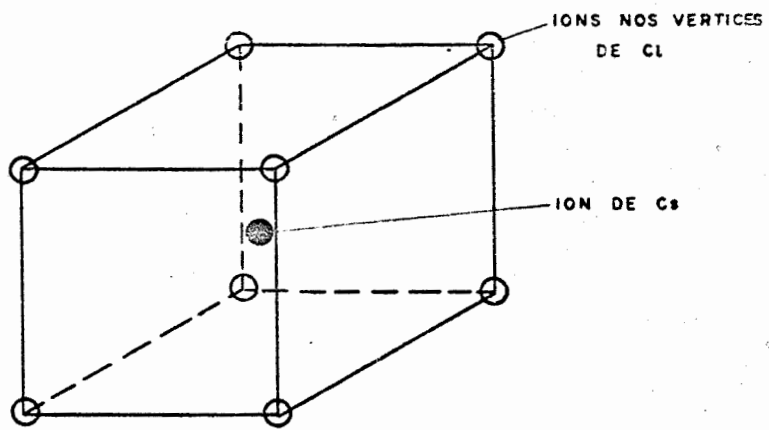


Figura 4

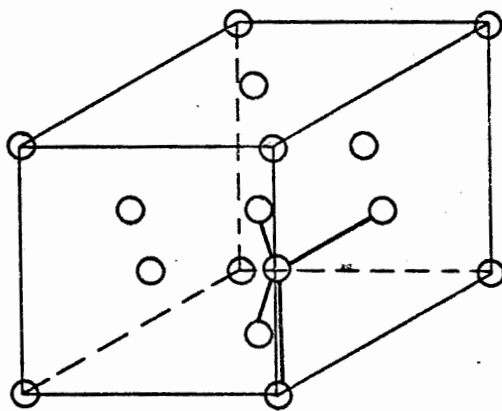


Figura 5

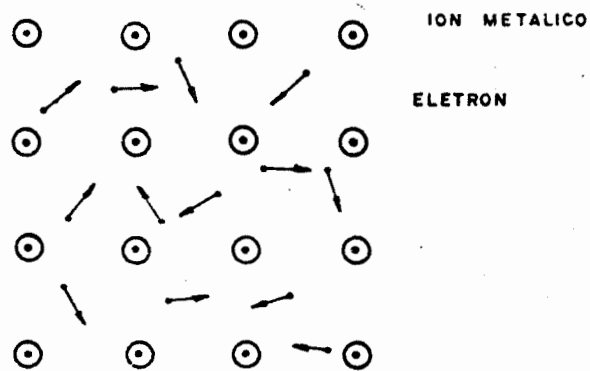


Figura 6

O gás ou nuvem eletrônica, com as propriedades de um gás perfeito, leva em conta condições tais como: elétrons associados a pontos, choque elástico, entre eles, movimento caótico, na ausência de campo de força e outras como se pode verificar na teoria cinética dos gases (Maxwell - Boltzmann). Esta consideração esboçada por Drude e desenvolvida teoricamente por Lorentz, considera por exemplo que um mol de elétrons no cobre à temperatura de 273 °K ocupa um volume de 7,1 cm<sup>3</sup>. A pressão a que está submetido para o volume citado, à temperatura constante é igual a 3143 atmosferas.

Da relação já conhecida

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{para} \quad T_1 = T_2 \quad \dots \quad P_1 = \frac{P_2 V_2}{V_1}$$

substituindo os valores

$$P_1 = \frac{1 \text{ atmosfera} \cdot 22\,400 \text{ cm}^3}{7,1 \text{ cm}^3}$$

$$P_1 = 3\,143 \text{ atmosferas}$$

A força de interação desses elétrons com os íons é equilibrada portanto por aquela que resulta da pressão do gás eletrônico.

Como os elétrons permanecem no interior do metal em determinadas condições, é fácil imaginar por analogia que estão dentro de um poço de profundidade  $W$  (energia potencial).

Neste caso a menor energia potencial dos mesmos é  $-W$ .

Considerando o movimento dos elétrons no campo elétrico uniforme é de se esperar a seguinte interpretação:

Elétrons se deslocando num determinado sentido (por meio de um campo elétrico),

$$V_A - V_B \cdot e = \frac{1}{2} m(v_a^2 - v_b^2)$$

onde:  $V_A - V_B$  é a diferença potencial elétrica, entre os pontos A e B.

$e$  - carga do elétron

$m$  - massa do elétron

$v_a$  e  $v_b$  - as velocidades do elétron nas posições A e B.

e chocando-se contra os íons, cuja ação é idêntica à de uma força de atrito, dão como resultado uma equação diferencial relacionando a força dada pelo campo, a força equivalente de atrito e a força resultante.

A solução desta equação diferencial conduz à expressão:

$$\rho = \frac{m \bar{v}}{N_e^2 \ell}$$

semelhante à relação obtida por Lorentz

$$\rho = \frac{3 \pi m \bar{v}}{8 n e^2 \ell}$$

onde:  $\rho$  = resistividade elétrica do metal

$m$  = massa do elétron

$\bar{v}$  = velocidade média do elétron

$n$  = número de elétrons por unidade de volume

$e$  = carga do elétron

$\ell$  = livre caminho médio dos elétrons

Da teoria cinética dos gases perfeitos, a energia cinética média da partícula é, :

$$\bar{E} = m \bar{v}^2 / 2 = \frac{3}{2} k T$$

ou  $m \bar{v} = \sqrt{3 m k T}$

portanto  $\rho = \frac{3 \pi \sqrt{3 m k T}}{8 e^2 \ell n}$

ou  $\rho = K \sqrt{T}$        $K$  - constante

Para o cobre há concordância com a medida experimental à temperatura ambiente, supondo  $\ell$  da ordem do espaço interiônico.

Se levarmos em consideração a capacidade calorífica por elétron do metal obtemos

$$\left( \frac{d \bar{E}}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} k$$

Para  $N$  elétrons (Número de Avogadro), temos:

$$N \left( \frac{d \bar{E}}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} \cdot R \approx 3 \frac{\text{calorias}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \quad \text{para } R = 1,98 \frac{\text{calorias}}{\text{mol } ^\circ\text{K}}$$

Isto se aplica para um átomo-grama metálico se cada átomo fornece apenas um elétron de valência.

Sê, entretanto, cada átomo fornece  $Z$  ( $Z \geq 1$ ) elétrons, corrigindo então a expressão anterior resulta:

$$N \left( \frac{d \bar{E}}{dT} \right)_V \cdot Z = \frac{3}{2} \cdot R Z = \frac{3 R Z}{2}$$

que será a capacidade calorífica por átomo-grama do metal somente devida aos elétrons livres nele existentes.

Crítica da teoria elaborada por Drude-Lorentz. Quanto à resistividade elétrica, vê-se que não concorda a expressão  $\rho = K/\sqrt{T}$  com o resultado experimental para um tipo de medida em que se consegue alta precisão) onde  $\rho = K.T.$  ( $K$ -const.)

Quanto à capacidade calorífica por mol ou átomo-grama do metal, por contribuição única dos elétrons, a experiência indica ser da ordem de  $10^{-4} T$  calorias/mol  $^\circ\text{K}$ , portanto bem inferior ao valor anteriormente indicado pela teoria.

Sabemos que a capacidade calorífica dos metais depende quase que exclusivamente da vibração dos íons metálicos na rede cristalina e é em geral a  $400 ^\circ\text{K}$ , um valor próximo de 6 calorias/mol  $^\circ\text{K}$  (valor proposto por Dulong-Petit, antes da teoria da estrutura metálica). Anomalias existem, como no caso do ferro em que na transição da estrutura alfa para a gama há uma brusca variação da capacidade calorífica eletrônica.

Podemos concluir que a teoria de Drude para os elétrons livres como formadores de uma nuvem de elétrons, com propriedades idênticas à de um gás perfeito não funciona.

O valor desta teoria está mais no aspecto qualitativo, como ponto de partida para o estudo da estrutura metálica, como função dos elétrons.

Introdução da teoria de Sommerfeld. Sommerfeld introduziu um vas condições de comportamento para o elétron no interior do metal sólido:

- a. Elétrons de valência são livres, ignorando a existência dos íons.
- b. Obedecem às condições da mecânica quântica.
- c. Obedecem ao princípio de exclusão de Pauli.

Estas duas últimas condições sendo importantes, requerem uma pequena discussão.

A segunda condição considera que um elétron em seu movimento, com uma quantidade de movimento de valor  $p = m.v$ , pode ser estudado como se fosse um movimento periódico se propagando na direção da velocidade  $\vec{v}$  com comprimento de onda  $\lambda$  e velocidade de propagação  $c$  (velocidade da luz no meio) de tal modo que vale a relação:

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

Esta relação foi deduzida por De Broglie.

Contemporaneamente recebeu confirmação experimental com o trabalho de Davisson e Germer quando realizaram difrações de um feixe de elétrons com velocidade conhecida por meio de lâminas metálicas. Fenômeno idêntico ao obtido com raios X.

O símbolo  $h$  é a constante de Planck que por meio de considerações teóricas conseguiu interpretar o espectro luminoso emitido por um corpo negro, em função da temperatura. Dessas considerações resultou a expressão:

$$E = n h \nu$$

Isto é a energia de uma radiação de frequência  $\nu$ , cujo comprimento de onda  $\lambda$  (onde  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ), é um múltiplo inteiro  $n$  do produto  $h\nu$ , onde  $h$  é uma constante igual a  $6,62 \cdot 10^{-27}$  erg.s.

A energia mínima que esta radiação pode apresentar é  $E_{\min} = h\nu$  (para  $n = 1$ ) conhecida pelo nome de quantum de energia ou foton.

Heisenberg estabeleceu um princípio, que leva o seu nome, ligando a posição e a quantidade de movimento de um elétron numa determinada posição ou a sua energia num certo instante.

Diz o princípio que há uma indeterminação no conhecimento

do verdadeiro valor de um deles quando se conhece o do outro. A expressão é

$$\Delta x \cdot \Delta p \approx \frac{h}{2\pi}$$

E também

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \frac{h}{2\pi}$$

Portanto, não se dá para o elétron o que acontece na mecânica clássica, em que é possível se determinar  $\Delta x$  ou  $\Delta p$  e  $\Delta E$  ou  $\Delta t$ , para um certo corpo pelo conhecimento de um ou do outro.

Há pela expressão de Heisenberg uma indeterminação quando se conhece  $\Delta p$  e se deseja a correspondente posição  $\Delta x$ .

Ou quando se conhece  $\Delta E$  se tem com imprecisão o valor de  $\Delta t$ .

A terceira condição qual seja elétrons obedecendo ao princípio de Pauli; significa não ser possível encontrar dois elétrons no interior do metal em estudo, com os mesmos números quânticos  $n$ ,  $m$ ,  $l$  e  $s$ . Pelo menos dois elétrons podem ter os mesmos números  $n$ ,  $m$ ,  $l$  mas um deles possui o número  $s = \frac{1}{2}$  e o outro  $s = -\frac{1}{2}$ .

Para satisfazer as condições da mecânica quântica devemos associar aos estados energéticos dos elétrons uma função  $\Psi$  que resolve a equação de Schroedinger. Esta equação na mecânica quântica tem o mesmo significado que na mecânica clássica, expressa pela relação:

$$\frac{p^2}{2m} + V(r) = E$$

$\frac{p^2}{2m}$  - energia cinética

$V(r)$  - energia potencial na posição  $r(x,y,z)$  do espaço tridimensional

$E$  - energia total da partícula.

A equação de Schroedinger usa o aspecto ondulatório da partícula isto é, associada à partícula, no caso o elétron, existe uma onda cujo comprimento de onda é  $h/mv$  e cuja energia é  $h\nu = hc/\lambda$



A equação de Schrodinger para uma dimensão, segundo um eixo X é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

$$\hbar = h/2\pi$$

h = constante de Planck

m = massa do elétron

x = posição no eixo X

t = tempo

$\Psi$  = função psi ou função de onda

No caso geral:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(r) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Para o elétron livre resulta  $V(x) = K$  (K constante); logo é o caso em que não existe um campo de forças dentro do poço já descrito. Os elétrons se movimentam dentro deste poço com energia W no máximo igual a 10 eV.

Conforme já foi dito, a interpretação agora é feita de acordo com o aspecto ondulatório do elétron. Neste caso, aqueles que estão contidos no poço da dimensão  $x$  são os que têm seus comprimentos de onda obedecendo às condições de ondas estacionárias na distância L (Figura 8).

$$L = n \lambda/2 \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

No caso em que o tempo não altera o comportamento do estado eletrônico (caso de equilíbrio de estado) temos

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E \Psi$$

$E$  é chamado auto-valor e  $\Psi$  auto-função.

Alguns tipos de função  $\Psi$  resolvem a equação.

Por exemplo para  $\Psi(x) = A \sin rx$ , onde A é constante,

$$\frac{\hbar^2}{2m} A r^2 \sin rx = E A \sin rx$$

$$\text{temos } E = \frac{\hbar^2}{2m} r^2 \quad \text{ou} \quad r = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

desde que nas extremidades da caixa é necessário que  $\Psi = 0$

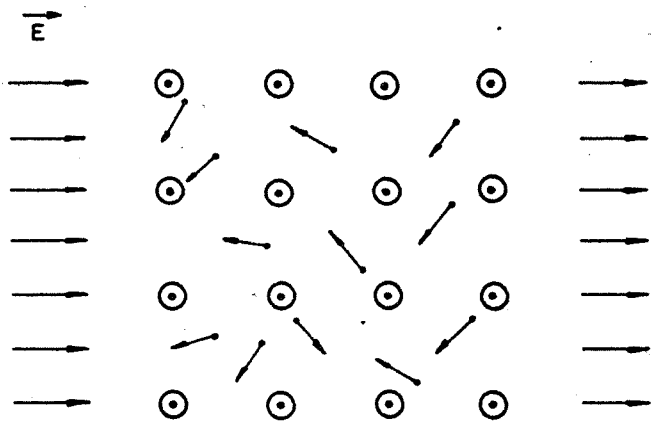


Figura 7

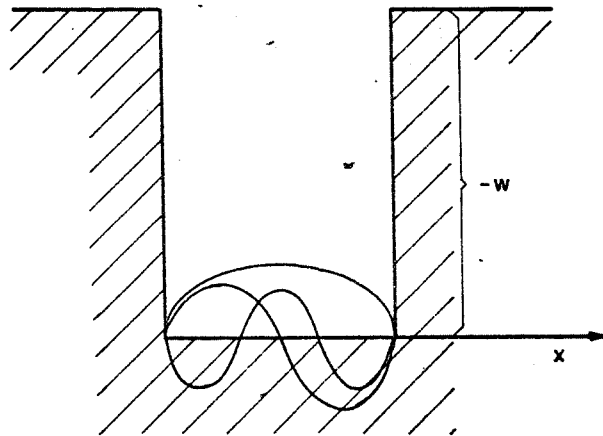


Figura 8

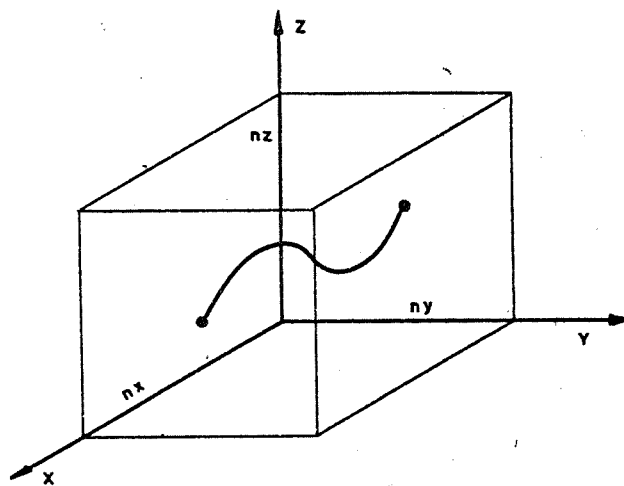


Figura 9

(formação de nós) então para:

$$x = 0 \quad \text{-----} \quad A \sin r0 = 0$$

$$x = L \quad \text{-----} \quad A \sin n\pi = A \sin rL = 0 \quad \text{donde } n\pi = rL$$

$$\text{Logo } r = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = \frac{n\pi}{L}$$

de acordo com  $L = n \lambda/2$  e

$$n = L \cdot \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar \pi} \quad \text{obtemos} \quad \frac{h}{\lambda} = \sqrt{2mE} \quad \text{ou} \quad p = \frac{h}{\lambda} = \sqrt{2mE}$$

Sendo  $p = h/\lambda$  a quantidade de movimento do elétron e  $E_c = p^2/2m$  a energia cinética do elétron livre resulta conforme De Broglie:

$$E_c = p^2/2m = E$$

Logo  $E$  é a energia do elétron livre sob o aspecto ondulatório. Resulta também que  $n$  assumindo valores discretos obriga  $E$  também a ser discreto, resultado sumamente importante.

Para o espaço tridimensional resulta, por meio de um adequado raciocínio, que a onda que existe na caixa (Figura 9) deve dar quando projetada segundo os três eixos, números de meio comprimento de onda,  $n_x, n_y, n_z$ , de tal modo que:

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

A expressão anterior para  $n$  se torna então

$$n = \frac{V^{1/3} \sqrt{2mE_n}}{\hbar \pi}$$

$n$  = número de estados com a energia  $E_n$

$m$  = massa do elétron

$V$  = volume do poço

$E_n$  = energia do elétron

Considerando todas as combinações  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$  para obter um determinado  $n^2$  é que percebemos as imensas possibilidades da existência de ondas de elétrons, em posições diferentes no espaço, para uma determinada energia  $E_n$ .

Exemplo:  $n = 1$

$$1 = 1^2 + 0^2 + 0^2$$

$$1 = 0^2 + 1^2 + 0^2$$

$$1 = 0^2 + 0^2 + 1^2$$

ou para  $n = 3$

$$3^2 = 2^2 + 2^2 + 1^2$$

$$3^2 = 3^2 + 0^2 + 0^2$$

$$3^2 = 2^2 + 1^2 + 2^2$$

$$3^2 = 0^2 + 3^2 + 0^2$$

$$3^2 = 1^2 + 2^2 + 2^2$$

$$3^2 = 0^2 + 0^2 + 3^2$$

Resulta que, apesar de não ser possível ocupar todos os estados energéticos, de um modo contínuo, um imenso número  $N$  de elétrons deve existir para uma energia  $E_n$  à medida que  $n$  cresce.

Resulta:  $N(E) = K \sqrt{E_n}$  (Figura 10)

No início, para  $n$  pequeno, é evidente que a curva é descontínua, mas tornam-se cada vez mais numerosos os pontos próximos entre si para valores crescentes de  $E_n$ , o que nos faz aceitar como contínua a curva acima de certo  $n$ .

Considerações devem ser feitas, entretanto. Vemos que a distribuição de estados energéticos dá uma probabilidade muito maior de ocupação pelos elétrons para  $n$  maiores ou mais perto do  $n$  fixado para o  $E_n$ .

Há, portanto, a verificação de que os elétrons devam ir ocupando os estados energéticos mais baixos ( $n=1$ ) até um valor limite  $n=a$ .

Percebe-se que os estados energéticos maiores são ocupados por muito menos elétrons do que se esperava, uma vez que os outros devem ocupar os estados inferiores. Uma pergunta entretanto aparece: podem sair destes estados e passar para estados energéticos acima dos outros os elétrons que ocupam energias menores? Necessitam energia externa e devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli. Este princípio já verificado e aplicado no estudo dos níveis energéticos dos elétrons nos átomos aqui foi também aplicado; ele diz que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado energético.

Este estado energético, melhor dizendo, seria o conjunto de estados parciais, incluindo o estado energético de rotação, moderna e teoricamente definido como spin. Só há dois estados relativos ao spin, sendo então possível dois elétrons possuírem os mesmos estados energéticos, mas diferenciando quanto à orientação do spin.

Se um mol de um metal apresenta um mol de elétrons, então teríamos que distribuir nas condições normais de temperatura e pressão  $6,02 \cdot 10^{23}$  elétrons pelos níveis energéticos existentes (usando os quatro números quânticos). Levando em consideração o espaço dos  $p$ , teríamos que um vetor  $\vec{p}$  tem sua origem na origem dos eixos de referência e extremidade aplicada num ponto do espaço que indica um caso particular.

Pelo princípio de indeterminação de Heisenberg:  $\Delta x \cdot \Delta p \approx h$

Então, em torno a qualquer ponto do espaço dos  $\vec{p}$  há um cubo de volume igual a  $h^3/V$  (Figura 11), dentro do qual permanece a extremidade de  $\vec{p}$ . Um volume do corpo daria  $V/h^3$  possibilidades distintas de aplicação da extremidade de  $\vec{p}$ .

$\frac{N}{2} \cdot \frac{h^3}{V}$  é o volume total ocupado a zero graus Kelvin pelos elétrons no espaço dos momentos.

Admitindo-se que existe a possibilidade de só dois elétrons por posição, no máximo, teríamos para  $p_{\max}$  a seguinte relação:

$\frac{N}{2} \cdot \frac{h^3}{V} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot p_{\max}^3$  (supondo ocupar o volume de uma esfera com raio  $p_{\max}$  (Figura 12)).

$$p_{\max} = h \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3}$$

Outra demonstração pode ser feita considerando o volume do elemento espacial no espaço dos  $\vec{p}$ :

$$dV = 4\pi p^2 dp \text{ (espaço dos } \vec{p}\text{)}$$

$$4\pi \int_0^{p_{\max}} p^2 dp = \frac{4\pi p_{\max}^3}{3} = \frac{N}{2} \frac{h^3}{V} \text{ com } p_{\max} = \left( \frac{3N h^3}{8\pi V} \right)^{1/3}$$

$$\text{ou } p_{\max} = h \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{1/3} \text{ com } E_{\max} = \frac{p_{\max}^2}{2m} = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}$$

A relação  $h/L$  dá a indeterminação da medida do momento segundo uma direção. Segundo as três direções a indeterminação é o produto (análogo ao produto das probabilidades, isto é, independência relativa).

$$\text{Para } Z(p) \quad Z(p) = 8\pi p^2 dp \frac{V}{h^3}$$

dá o número de possíveis estados correspondentes ao intervalo  $(p \rightarrow p + dp)$  e aparece o número 8 porque são dois elétrons para cada caso (spins opostos).

Estados permitidos no intervalo  $(E, E + dE)$ :

$$Z(E) dE = C E^{1/2} dE \quad \text{onde} \quad C = 4\pi V \cdot (2m)^{3/2}/h^3.$$

Fermi estudou a função de distribuição  $F(E)$  que dá a fração dos possíveis estados que são ocupados para o valor de energia  $E$ . (Figura 13).

$$F(E) = (e^{\alpha + E/kT} + 1)^{-1} = (e^{(E-E_F)/kT} + 1)^{-1}$$

$E_F$  - Energia de Fermi ou energia limite para  $T = 0^\circ\text{K}$

Esta estatística, portanto, é aplicada realmente no caso de se calcular  $N(E) dE$  igual a  $Z(E) dE$  (número de estados ocupados para a energia  $E$ ), para  $F(E) = 1$ . De fato, se estivéssemos a  $T = 0^\circ\text{K}$ , teríamos:

$$F(E) = 1 \quad \text{para} \quad E < E_F$$

$$F(E) = 0 \quad \text{para} \quad E > E_F$$

Então a integral  $\int_0^{E_F} F(E) dE = N$  é o número de estados existentes e dá:

$$E_{F0} = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (\text{Energia limite a } T = 0^\circ\text{K})$$

$n$  é o número  $\frac{N}{V}$ .

Vemos que os elétrons têm energia mesmo a  $0^\circ\text{K}$ . No caso clássico pela teoria cinética dos gases, isto não era possível pois de  $m\bar{v}^2/2 = 3/2 kT$ ,  $\bar{v} = 0$ , e portanto  $E = 0$ , para  $T = 0$ . A energia média dos elétrons a  $T = 0$  é  $\bar{E}_0 = 3/5 E_{F0}$ .

Quando entretanto estamos acima de  $0^\circ\text{K}$  temos que encarar certos casos e os mais difíceis são para  $kT \ll E_F$  e para  $E = E_F$ .

Para  $E = E_F$  a qualquer  $T$  temos  $F(E) = 1/2$ .

Isto é a probabilidade de elétron ocupar o estado  $E_F$  é  $1/2$  para qualquer  $T$ .

Se temos  $E_F - E \gg kT$  ainda  $F(E) = 1$  praticamente.

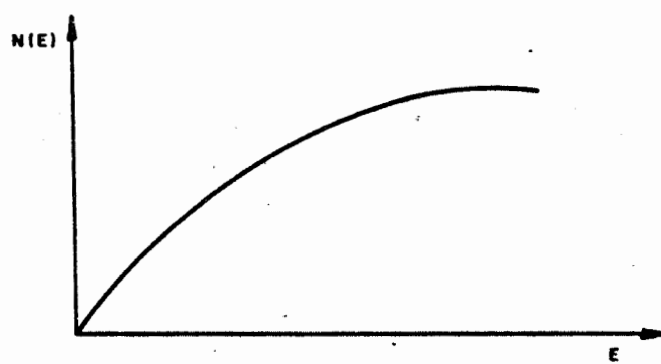


Figura 10

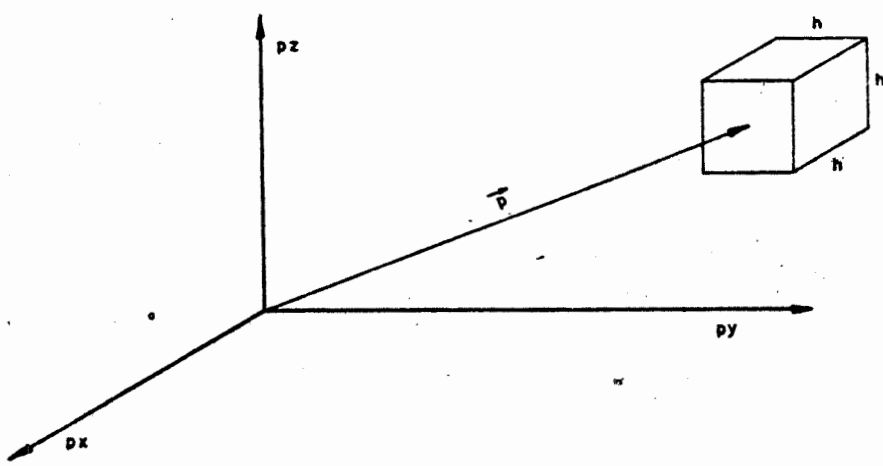


Figura 11

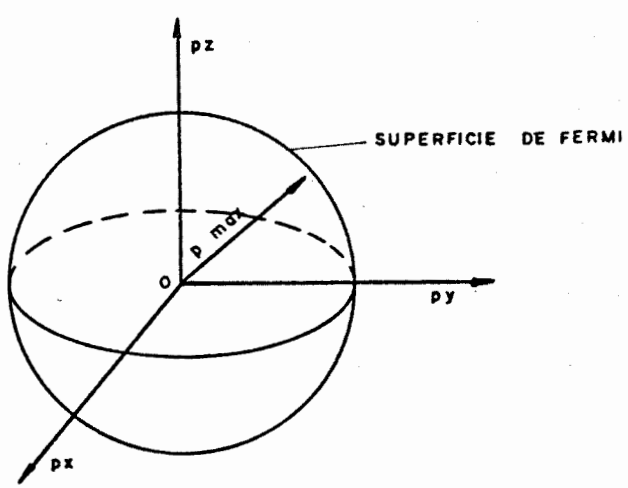


Figura 12

De fato

$$\frac{1}{e^{-\frac{(E_F - E)}{kT}} + 1} \approx 1$$

Mas para  $E - E_F \gg kT$  podemos desprezar o 1 junto da expres

são  $e^{-\frac{(E_F - E)}{kT}}$  dando  $F(E) = \frac{1}{\frac{E - E_F}{e^{-\frac{(E_F - E)}{kT}} + 1}} = e^{\frac{E_F - E}{kT}} = e^{-\frac{(E - E_F)}{kT}}$

Pode-se mostrar com esta discussão que temos o formato de curva da figura 13 e para  $E > E_F$  com  $(E - E_F) \gg kT$  temos uma distribuição de Boltzmann (relativa à distribuição de energia no caso clássico).

A distribuição de Boltzmann (ver teoria cinética dos gases) para as partículas do gás perfeito, em que a única interação que aparece é durante o choque elástico, é a função de distribuição para a energia:

$$F(E) = A \left( e^{-\frac{m v^2}{2kT}} \right)^{-1} \quad A - \text{constante}$$

Pode-se mostrar, por integração que  $N = \int_0^{\infty} Z(E) \cdot \left( e^{-\frac{(E - E_F)}{kT}} + 1 \right)^{-1} dE$

Com  $\bar{E} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} Z(E) \cdot \left( e^{-\frac{(E - E_F)}{kT}} + 1 \right)^{-1} \cdot E dE$  (Energia Média)

O cálculo dá:

$$E_F \approx E_{F_0} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right] \quad \text{com} \quad \bar{E} \approx \bar{E}_{F_0} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{E_{F_0}} \right)^2 \right]$$

Pode-se, a partir de  $\bar{E}$  calcular  $C_V = \left( \frac{d\bar{E}}{dT} \right)_V$  a volume constante e por elétron ( $C_V =$  capacidade calorífica a volume constante).

$$C_V = \frac{5\pi^2 k^2 T \bar{E}}{6 E_F^2} \quad \text{e se} \quad \bar{E}_{F_0} = \frac{3}{5} E_{F_0}$$

fica  $C_V = \pi^2 \left( \frac{T}{2T_F} \right)$  onde  $E_F = k T_F$  de acordo com Fermi.



Por exemplo, para  $E_F \approx 5 \text{ eV}$  na temperatura ambiente,  $C_V = k/40$  que comparado com  $3/2 k$ , visto antes, mostra ser bem menor; variando linearmente com a temperatura (em torno de  $298 \text{ OK}$ ), ao passo que pela influência da rede varia com  $T^3$ . A capacidade calorífica total de um cristal ideal é  $C_V = AT^3 + jT$ , último termo é o que equivale à contribuição da capacidade calorífica dos elétrons. No nosso caso  $(\frac{dE}{dT})_V$  é proporcional a  $T$ , confirmado para temperaturas muito baixas. Com isto vemos que o valor de  $C_V$ , apresenta teoricamente uma aproximação com o resultado experimental, sem a influência da vibração da rede.

## CAPÍTULO II

### SISTEMAS DE CRISTALIZAÇÃO

Em determinado instante e temperatura, certo número de átomos em sua agitação térmica se aproximam e se unem formando de início um germe cristalino com energia livre mais baixa que os átomos não ligados. Este germe é centro ou núcleo de crescimento do grão cristalino.

Mais adiante veremos como se dá o crescimento dos grãos, que podem tomar formas externas diferentes.

Por exemplo, o paralelepípedo da figura 14 representa uma célula unitária. Ela quando deslocada paralelamente a si mesma deve, sem haver intersecção das figuras, reproduzir a rede cristalina que forma determinado cristal.

Existem regras para a escolha da célula unitária de um cristal, levando em conta três operações de simetria:

1ª operação: sobreposição por translação da rede sobre si mesma.

2ª operação: sobreposição repetida por rotação da rede em torno de determinados eixos.

3ª operação: obtenção de imagem simétrica relativamente a um ponto, a uma linha ou a um plano.

A combinação das duas primeiras operações nos dá as possibilidades teóricas de 1, 2, 3, 4 e 6 superposições numa rotação completa de  $2\pi$ .

Levando-se em conta a 3ª operação, obtenção de pontos ima

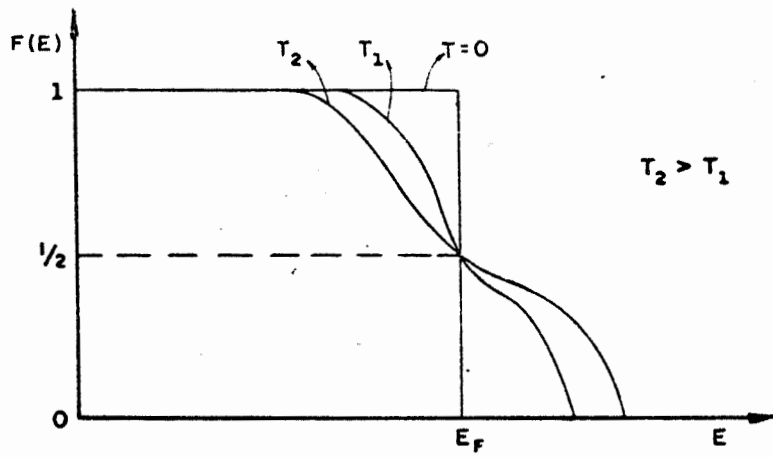


Figura 13

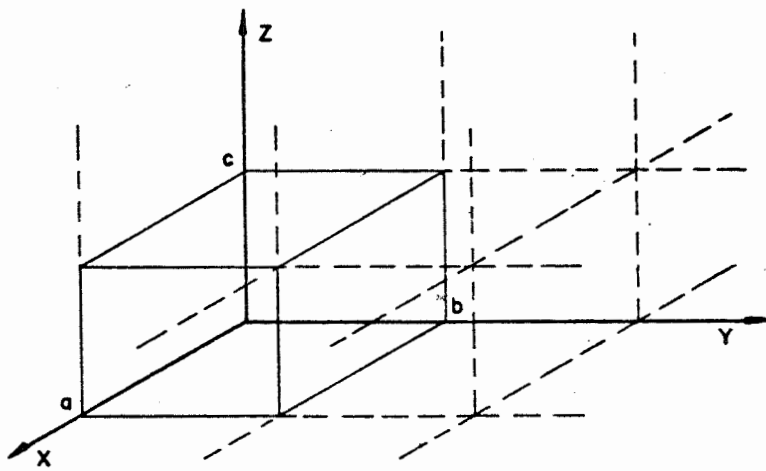


Figura 14

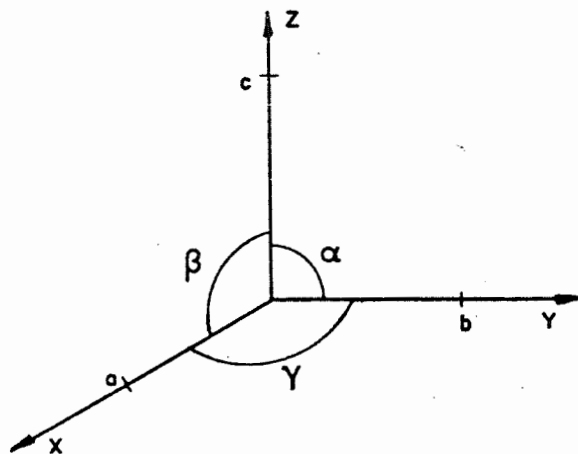


Figura 15

gens especulares, obtém-se 32 grupos de pontos possíveis e distintos no espaço e que cabem nos 7 sistemas de Bravais.

Estes sete sistemas são conhecidos pelas seguintes denominações: cúbico, hexagonal, romboédrico, ortorrômbico, monoclinico, triclinico e tetragonal. Em mineralogia já se usavam os 32 grupos obtidos pelo estudo da disposição externa das faces dos cristais.

A sucessão de duas operações de simetria ainda é uma operação de simetria. Cada operação tem seu simétrico que ainda é uma operação de simetria.

Formam estas propriedades os elementos de um grupo. Existem diferentes tipos de grupos de simetria cristalina que constituem um grupo espacial. Um grupo espacial caracteriza especificamente um sólido rígido. Finalmente, todos os grupos espaciais são subgrupos de um outro que os contém e que é o grupo de todas as translações, rotações e reflexões.

Pode-se mostrar que qualquer ponto situado nos nós de redes cristalinas obedece à relação

$$\vec{r} = a\vec{x} + b\vec{y} + c\vec{z}$$

onde  $a, b, c$ , são números inteiros e  $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ , vetores unitários segundo XYZ e constituem a célula unitária.

A simetria de Bravais se justifica matematicamente pela demonstração de 5 teoremas.

Resultam então as 14 possibilidades ou 14 redes espaciais de Bravais, que se distribuem pelos sete sistemas de Bravais inicialmente citados.

### 1º Sistema Triclinico (Figura 15)

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

Rede paralelepípeda triclinica ou simplesmente triclinica.

### 2º Sistema Monoclinico (Figura 16)

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma \neq 90^\circ$$

Rede paralelepípeda monoclinica ou simples monoclinica. Rede prismática dinorrômbica ou monoclinica, de base centrada.

3º Sistema rômboico ou ortorrômboico (Figura 17)

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Rede prismática ortorrômboica ou simples ortorrômboico. Rede paralelepípeda retangular. Rede prismática ortorrômboica de corpo centrado. Rede paralelepípeda retangular de corpo centrado.

4º Sistema Tetragonal (Figura 18)

$$a = a_2 \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Rede prismática de base quadrada. Rede prismática de base quadrada e corpo centrado.

5º Sistema cúbico (Figura 19)

$$a_1 = a_2 = a_3 \quad \text{ou} \quad a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Rede cúbica de corpo centrado. Rede cúbica de faces centradas. Rede cúbica.

6º Sistema Hexagonal (Figura 20)

$$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \quad \gamma = 120^\circ$$

Rede prismática de 60º ou 120º.

7º Sistema Romboédrico ou trigonal (figura 21)

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

Rede romboédrica.

A mais elevada simetria possível é portanto encontrada nestes sete sistemas de Bravais.

Com menor simetria se enquadrará nos 32 grupos já citados e levando-se em conta a simetria de cada uma em relação ao conjunto de elementos de simetria teríamos 236 classes.

Podemos fazer passar planos (mesmo retas) por um cristal

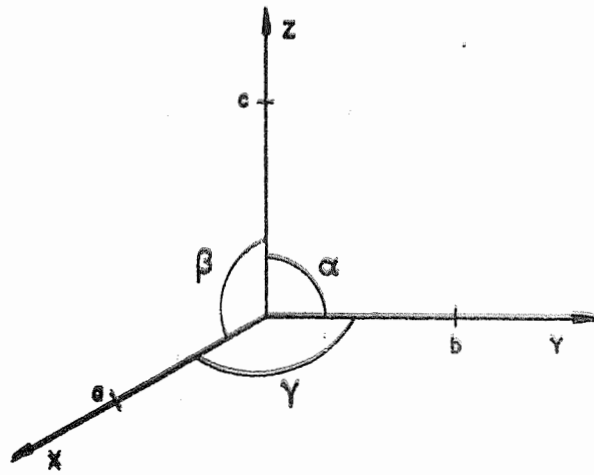


Figura 16

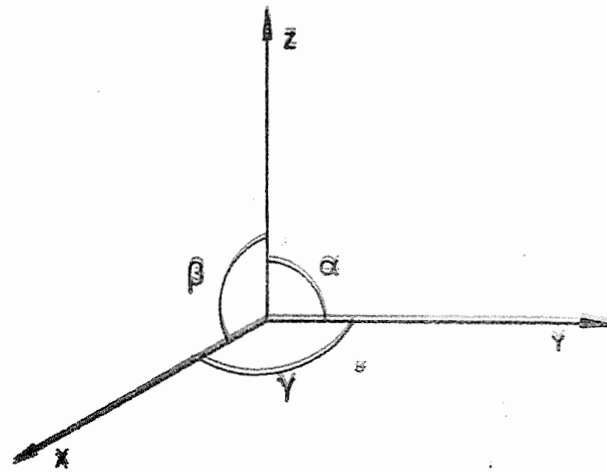


Figura 17

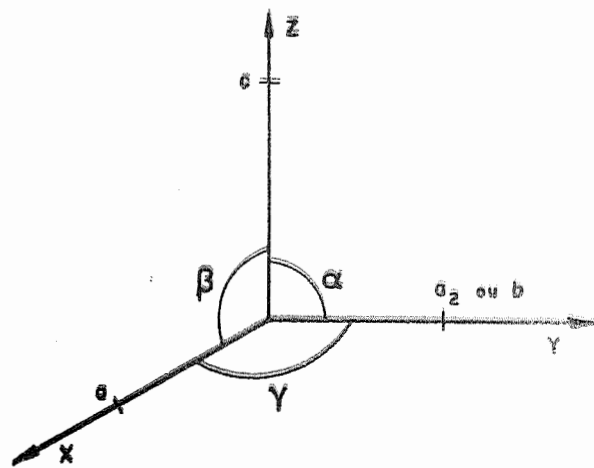


Figura 18

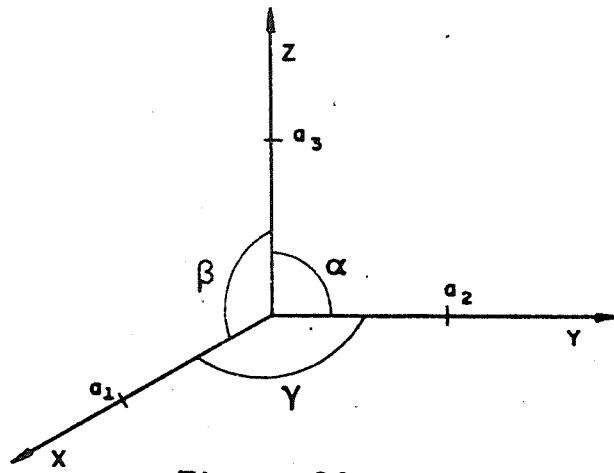


Figura 19

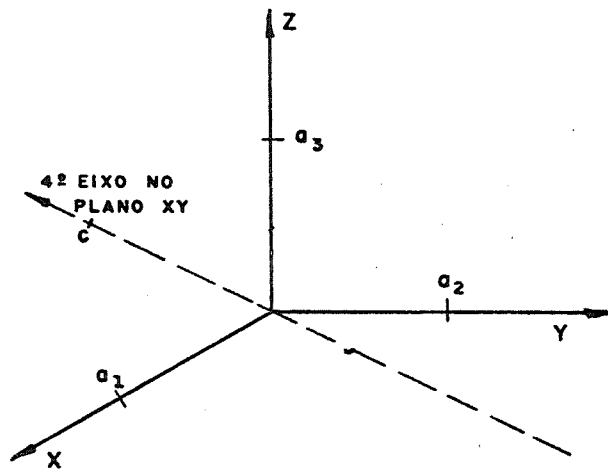


Figura 20

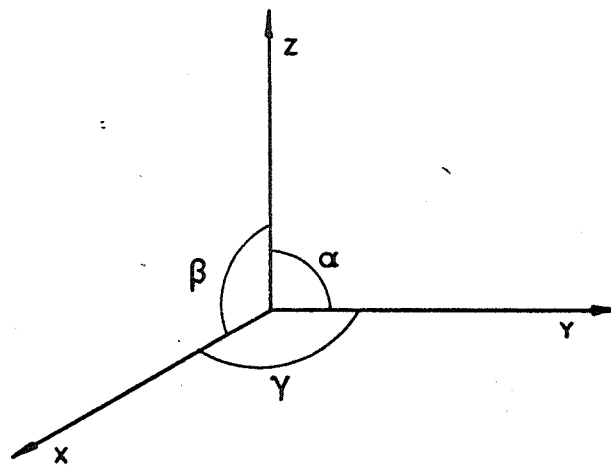


Figura 21

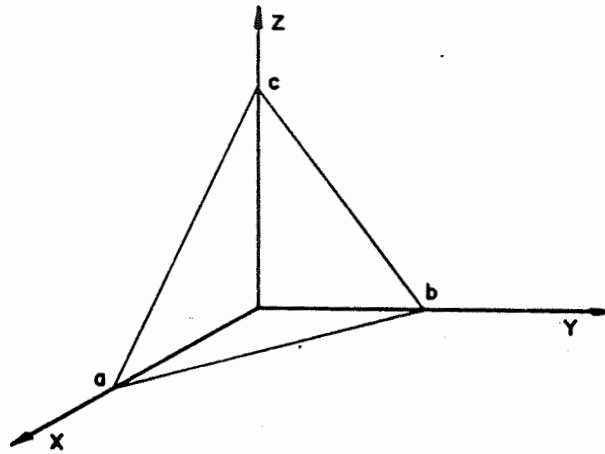


Figura 22

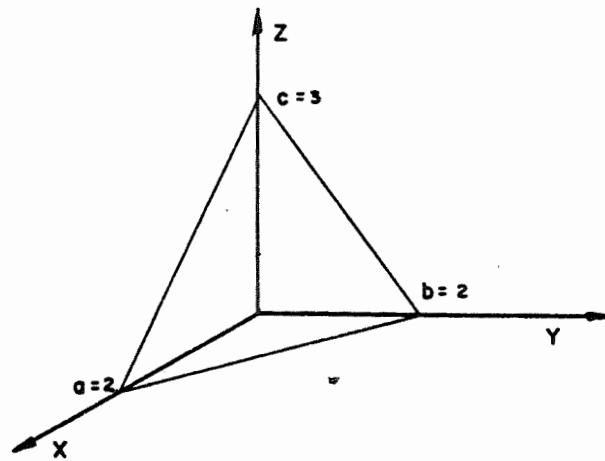


Figura 23

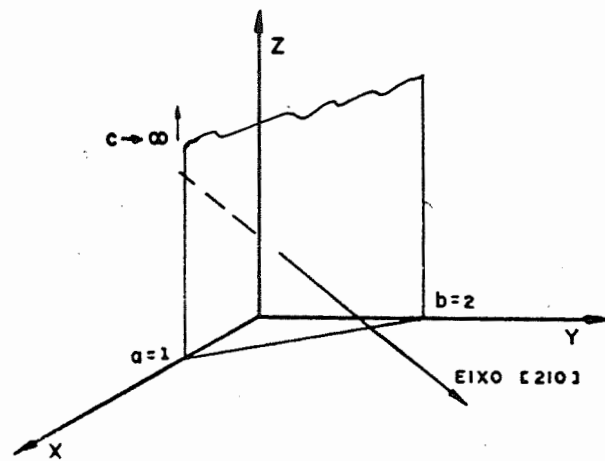


Figura 24

e que contenham determinado número de átomos espaçados. Conforme o plano, a densidade de átomos (número de átomos por unidade de área) é variável.

Na realidade um plano para ser cristalino precisa pertencer a uma família de planos do cristal que sejam paralelos, com mesma distância  $d$  e com a mesma densidade iônica.

Estes planos são relacionados aos eixos do cristal e escolhidos conforme o sistema, o que facilita a sua localização e notação.

A notação é dada pelos índices de Miller que são representados por três números (colocados entre parêntesis) e que são os produtos dos inversos das distâncias (medidas em parâmetros de cada eixo) da origem dos pontos onde o plano cristalino corta os eixos coordenados pelo número mínimo que torna os produtos inteiros.

Um exemplo é dado para melhor compreensão (Figura 22)  
 $1/a \cdot x = h; \quad 1/b \cdot x = k; \quad 1/c \cdot x = l$   
( $x$ ) é o menor número que torna os produtos inteiros;  $h, k, l$ , são os índices de Miller, também inteiros como  $x$ .

Se, por exemplo:  $a = 2; \quad b = 2; \quad c = 3$ , então (Figura 23):  
 $1/2 = h/x; \quad 1/2 = k/x; \quad 1/3 = l/x$ .

$$\frac{1}{2} = \frac{3}{6}; \quad \frac{1}{2} = \frac{3}{6}; \quad \frac{1}{3} = \frac{2}{6}$$

Os índices de Miller são:  $(hkl) = (332)$ . Na realidade os índices se referem à família de planos.

Outro exemplo: para  $a = 1; \quad b = 2; \quad c = \infty$  (Figura 24):  
 $1/2 = h/x; \quad 1/2 = k/x; \quad 1/0 = l/x$

$$\frac{1}{1} = \frac{2}{2}; \quad \frac{1}{2} = \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{\infty} = \frac{0}{2}$$

Então:  $(hkl) = (210)$

Quando desejamos levar em conta retas que atravessam o cristal basta verificar que plano  $lhe$  é normal. A indicação é dada pelos mesmos índices deste plano, somente que colocados entre colchetes.

Assim, por exemplo, a reta  $\underline{d}$  na figura é indicada por



[210] porque o plano (210) lhe é normal.

Sistemas Cristalinos nos Metais. Na sua quase totalidade os metais e suas ligas apresentam-se distribuídos pelo sistema cúbico (para o caso da rede com célula unitária e rede hexagonal compacta).

No 1º sistema apresentam-se nas redes de cubo de corpo centrado e de cubo de face centrada e em alguns casos cúbica simples.

No 2º caso apresenta-se com a rede hexagonal compacta.

O reticulado de cubo de corpo centrado pode ser imaginado formado por esferas que se localizam num plano, estando seus centros nos vértices de um quadrado. Estas esferas não se tangenciam (Figura 31).

A segunda camada de átomos, colocada sobre a primeira, se dispõe como se fossem esferas cujas projeções dos centros se localizam nos centros dos quadrados formados pelos centros das esferas inferiores. As camadas subsequentes repetem-se na ordem já citada.

O reticulado hexagonal compacto é representado por esferas que se localizam em um plano, estando seus centros nos vértices de um triângulo com as esferas tangenciando-se. (Figura 32).

A segunda camada de esferas teria também os seus centros formando triângulos, cujas projeções dos vértices coincidiriam com vazios na camada inferior (dir.). Cada esfera de uma camada fica em contato com três esferas da outra camada. As camadas subsequentes: 3ª, 4ª, etc. são colocadas em posição idêntica, respectivamente à 1ª, 2ª, isto é: as projeções dos centros das esferas da 3ª camada coincidem com os centros da 1ª; os centros das esferas da 4ª com os da 2ª ...

No sistema cúbico de face centrada o arranjo da 1ª e 2ª camadas de átomos é idêntico ao anterior, porém a 3ª camada, cujas esferas representativas, justapostas, formam um triângulo, estão deslocadas em relação à 1ª camada, os seus centros não coincidindo com os daqueles, mas sim com os vazios não cobertos pela 2ª camada (Figura 33).

A tabela abaixo dá uma relação de vários metais, segundo

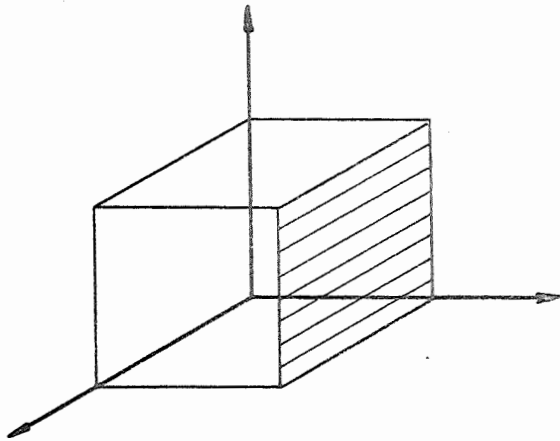


Figura 25

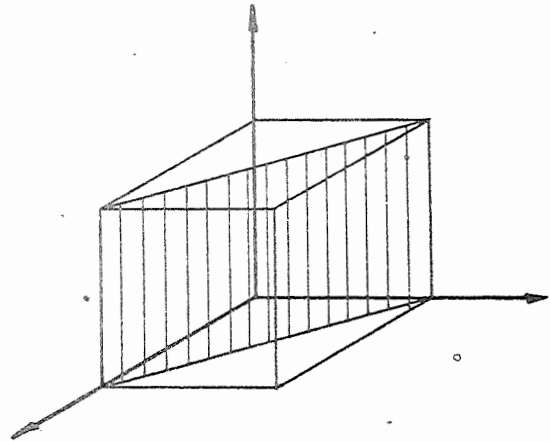


Figura 26

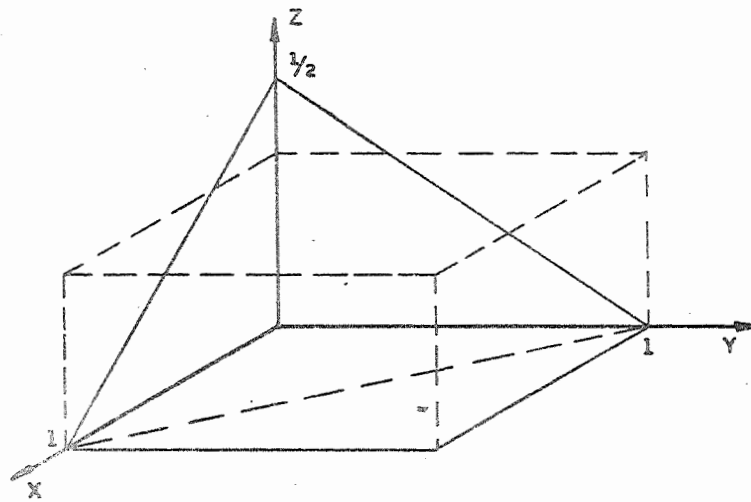


Figura 27

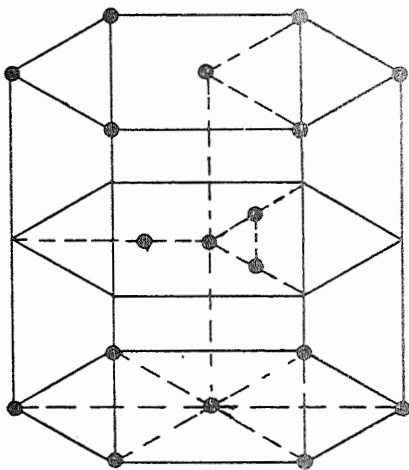


Figura 28

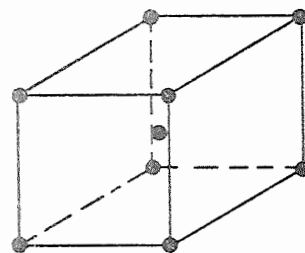


Figura 29

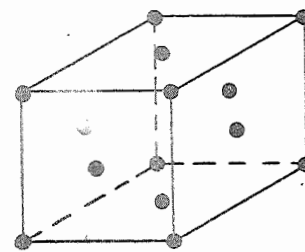


Figura 30

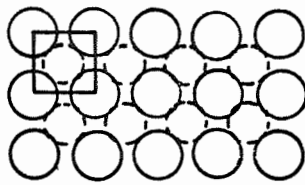
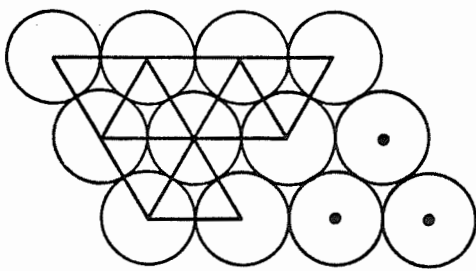


Figura 31



- ▽ - POSIÇÃO CENTRAL NESTE TRIANGULO É OCUPADA PELOS IONS DO 2º PLANO
- △ - POSIÇÃO CENTRAL NESTE TRIANGULO NÃO É OCUPADA

Figura 32

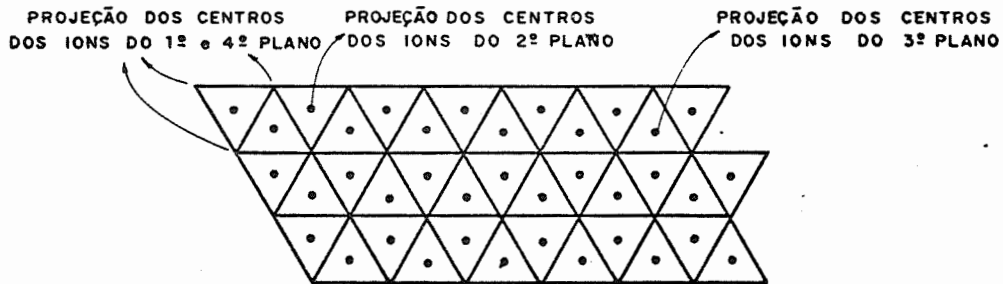


Figura 33

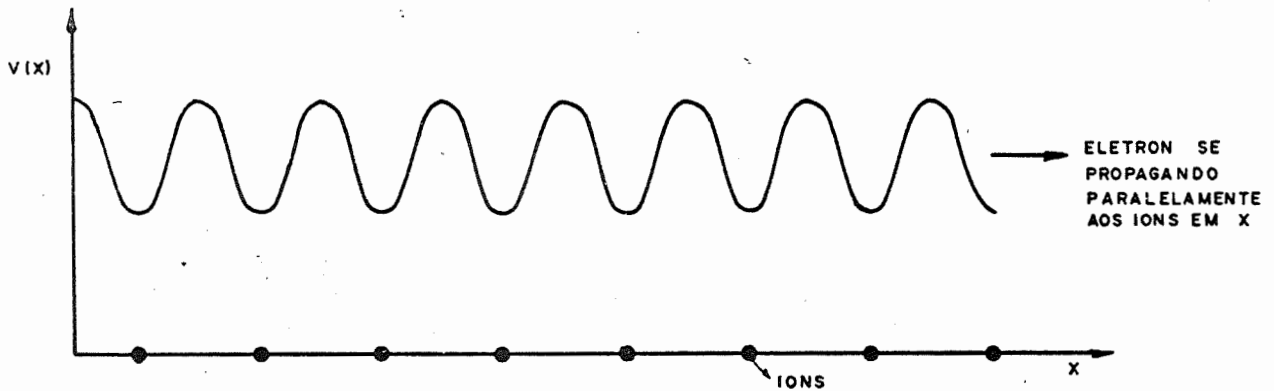


Figura 34

o sistema cristalino que representam. A escolha ou preferência que uma liga metálica tem por uma dessas estruturas obedece ao princípio de nível energético mais baixo, quanto à distribuição dos íons, para a temperatura em que se encontra.

Um metal ou liga passando de sua temperatura de solidificação para a temperatura ambiente pode variar a estrutura cristalina, em diferentes faixas de temperaturas.

TABELA - Cubo de corpo centrado

Li - Na - K - Ti - V - Cr - Fe - Rb - Mo - Cs  
Ba - Eu - W - Tl - Zr - Tl

Cubo de face centrada

Al - Ca - Sc - Fe - Co - Ni - Cu - S - Rh - Pd - Ag  
Ir - Pt - Au - Pb - Th - La - Ce - Pa - Yb

Prisma hexagonal compacto

Be - Mg - Cs - Sc - Ti - Cr - Co - Ni - Zn - Yt  
Ru - Cd - Pr - Nd - Gd - Ho - Er - Hf - Zr - La  
Ce - Tb - Dy - Tm - Lu - Re - Os - Tl

Figura explicativa da distribuição dos íons na rede cúbica de face centrada.

Nela temos para facilitar, um esquema das projeções dos centros dos íons no plano do papel.

Conforme Figura 33 consideremos os triângulos  $\nabla$   $\Delta$ , seus vértices correspondem aos centros dos íons do primeiro e do quarto planos. Os centros do primeiro triângulo correspondem aos centros dos íons localizados no segundo plano.

Os centros do segundo triângulo correspondem aos centros dos íons localizados no terceiro plano.

Estudo do comportamento dos elétrons de valência na estrutura cristalina. Da equação de Schroedinger já vimos que:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Quando um fluxo de elétrons se encaminha num determinado sentido, na direção do eixo x do cristal metálico, com disposição organizada dos seus íons, irá no trajeto, encontrar um campo elétrico variável e periódico como o da figura 34.

Para  $V(x) = \frac{K}{x}$  onde K é constante, x é a distância percorrida e V(x), a energia potencial variável e periódica do elétron.

Podemos considerar então como se  $V(x) = V(x+X)$ , isto é, há uma periodicidade em relação à posição, para a energia potencial do elétron.

Vemos que o V(x) deve ser considerado não mais constante na equação de Schroedinger, e portanto o elétron não é mais livre.

Se pusermos os elétrons em movimento no metal como numa atmosfera de gás rarefeito, o comportamento deles será conforme o gráfico explicativo da figura 35.

Vemos que a velocidade é crescente no campo elétrico, mas a colisão após certo tempo  $2\tau$  (tempo de relaxação) faz cair a mesma a zero; novo aumento de velocidade e após tempo  $4\tau$ , nova queda a zero e assim por diante.

Entretanto no sólido o comportamento dos elétrons se situa nos diferentes e crescentes níveis de energia. Por exemplo, na temperatura ambiente só 1% deles estão com a propriedade de ser livres. Por isso não podem ser como os daqueles no gás rarefeito, do exemplo anterior.

Pela mecânica ondulatória sabemos que o elétron é considerado como um pacote de ondas em lugar de partícula.

Isto é, sob o aspecto de elongação em torno de um valor  $k_0$  a integral.

$$E_z(x) = \int_{k_0 - k}^{k_0} e^{i k(x-x_0)} dk \quad \text{nos dá a elongação } E_z \text{ no pon-}$$

to P distante da distância  $x - x_0$  do ponto Q. Esta integral nos revela o produto

$$E_z(x) = \frac{2 \operatorname{sen} \Delta k (x - x_0)}{x - x_0} e^{i k_0 (x - x_0)} \quad \text{onde } \Delta k \ll k_0$$

Um pacote de ondas compreende um grupo de ondas de  $k \underline{S}$ ,

muito pouco diferentes entre si, com fases e amplitudes assim escolhidos de modo que interferem construtivamente somente em trechos curtos de espaço dos x. Fenômeno que por analogia se dá no caso do batimento sonoro.

Define-se a velocidade de grupo como a velocidade com que o grupo de ondas que formam o pacote caminha. É diferente do caso para velocidade de fase que é a velocidade de propagação de uma onda somente.

A diferença está em:

I. velocidade de grupo =  $(\frac{d\omega}{dk})_{k_0}$  ou  $v_g = 2\pi (\frac{d\nu}{dk})_{k_0}$   $v_g =$   
 $= \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk}$  onde  $\omega$  ou  $\nu$  são funções de k.

II. velocidade de fase =  $v_f = \frac{2\pi \nu}{k}$

se  $E = h\nu$  então  $E = \frac{h\omega}{2\pi}$

donde  $\omega = \frac{2\pi E}{h}$

Portanto  $v_f = \frac{2\pi}{h} \frac{E}{k}$

Para aceleração do elétron

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{2\pi}{h} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt}$$

mas  $dE = (\frac{dE}{dk}) dk$  o que pode ser igual a  $dE = \epsilon dx$  (supondo aceleração no campo elétrico uniforme  $\epsilon$ , no trecho  $dx$ ).

$$dE = (\frac{dE}{dk}) dk = e\epsilon dx = e\epsilon \cdot v_g dt = \frac{2\pi e\epsilon}{h} \cdot \frac{dE}{dk} dt \quad \text{por}$$

substituição de  $v_g = \frac{2\pi dE}{hdk}$  e de  $dx = v_g dt$ .

$$\text{Então } \frac{dk}{dt} = \frac{2\pi}{h} e\epsilon$$

$$\text{logo } a = \frac{e\epsilon 4\pi^2}{h^2} \cdot \frac{d^2E}{dk^2} = \frac{e\epsilon}{h^2} \frac{d^2E}{dk^2}$$

$$a = \frac{e\epsilon}{h^2} \frac{d^2E}{dk^2}$$

Mas da teoria do elétron livre já vimos que  $\frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{h^2}{4\pi^2 m}$   
 pois  $E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}$

Se antes para o elétron livre  $a = \frac{e\mathcal{E}}{m}$  agora  $a = e\mathcal{E} \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot \frac{1}{h^2}$   
 onde podemos considerar por analogia como  $m^* = \frac{h^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}}$ . A este

$m^*$  denominamos de massa efetiva do elétron, quando situado no interior do cristal metálico e submetido à ação do potencial elétrico periódico.

Entretanto sabe-se que a curva de  $E = f(k)$  em lugar de ser uma parábola conforme o caso do elétron livre é descontínua com inflexão da curva proximamente a esses trechos de descontinuidade. Isto é conclusão, das considerações de Bloch, e adotadas por Brillouin, Peierls, Kronig e Penney.

Há também a técnica que supõe a oscilação em grupo de massas ligadas em uma cadeia unidimensional por forças elásticas entre si. Conduz ao mesmo resultado.

Temos que, considerando a massa do elétron como  $m^* = \frac{h^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}}$ , vai depender da inclinação da curva de  $E = f(k)$  e da mudança de inflexão dela.

A solução da equação de Schrodinger considera  $V(x) = V(x+a)$  e vários pesquisadores introduziram condições de contorno.

Bloch por meio de um teorema imaginou que a solução da equação de Schrodinger onde  $V(x) = V(x+a)$  fosse do tipo

$\Psi(x) = e^{\pm ikx} \cdot \mu(x)$  onde  $\mu_k(x) = \mu_k(x+a)$ . Isto é uma solução por meio de ondas planas moduladas pela função  $\mu_k(x)$  que possui a mesma periodicidade que a rede cristalina na direção do eixo X.

Pode-se mostrar que  $\Psi(x+a) = \Psi(x) e^{\pm ika}$

O teorema é demonstrado supondo-se primeiro duas solu-

ções independentes e reais da equação de Schoroedinger. Por meio da combinação linear das soluções e aplicando a propriedade de periodicidade, resolvendo-se as constantes que aparecem, se chega a expressões do tipo

$$\Psi_1(x+a) = e^{ikx} \Psi_1(x) \quad \text{e} \quad \Psi_2(x+a) = e^{-ikx} \Psi_2(x)$$

como as funções de Bloch

ou 
$$\Psi_1(x) = e^{\mu x} \mu(x) \quad \text{e} \quad \Psi_2(x) = e^{-\mu x} \mu(x)$$

onde  $\mu$  é real. Estas não podem ser aceitas como funções de onda descrevendo elétrons, por ausência de condição de contorno. Então para estes dois últimos casos não há estados energéticos para o elétron.

Daqui se obtém a noção de que há estados possíveis e outros impossíveis para a energia do elétron, no caso do potencial periódico.

Pode-se compreender ainda que de acordo com o raciocínio de Bloch

$$k = \frac{2\pi n}{Na}$$

onde  $N$  é o número de nós da rede na direção  $X$ ,  $a$  é a distância em que se dá a periodicidade do potencial  $V$  e  $Na$  portanto o comprimento total da rede em questão (na realidade o raciocínio matemático só é válido se o comprimento  $Na$  completar um caminho anular).

Conclui-se também que  $\mu_k(x)$  é modulada por  $e^{ikx}$  (onde  $k$  depende de  $n$ ), para dar as diferentes funções de onda que satisfazem à rede em questão.

O modelo de Kronig-Penney foi aplicado à propagação de elétrons no cristal considerando que irão encontrar em sua propagação numa determinada direção  $X$  um potencial elétrico variável periodicamente de acordo com a Figura 37.

Esta figura é uma modificação para efeito de simplificação da solução da equação de Schoroedinger. De fato o elétron encontraria um potencial elétrico periódico mais de acordo com a figura 38.



Da equação de Schrodinger, considerando o auto valor E obtemos

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \Psi = 0$$

A auto função  $\Psi$  neste caso é do tipo anterior já demonstrado por Bloch para ondas planas propagando-se na direção de X. Aqui são os elétrons sob o aspecto ondulatório que se propagam naquela direção.

A distância é periódica em  $(a+b)$ . A função  $\Psi(x)$  é igual a  $\mu_k(x)e^{ikx}$ . A solução procurada deve ser para a equação:

$$\frac{d^2 \mu}{dx^2} + 2ik \frac{d\mu}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - E_k - V) \mu = 0$$

onde  $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

As condições de contorno para a solução são que  $\mu(x)$  e  $\frac{d\mu(x)}{dx}$  sejam contínuas para  $x=0$  e  $x=a$  e por causa da periodicidade de  $\mu(x)$ , os valores para  $x=a$  devem ser iguais àqueles para  $x=-b$ .

Chega-se à expressão

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka$$

onde  $P = \lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \beta \rightarrow \infty}} \frac{\beta^2 a b}{2}$

sendo  $\alpha = \sqrt{\frac{2m E}{\hbar^2}}$

$$\beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

A solução da expressão transcendental acima em função de  $\alpha \cdot a$  a fim de acharmos os intervalos de existência de  $(x)$  é, conforme a Figura 39.

Isto conduz ao espectro de energia para  $P = \frac{3\pi}{2}$ , de acordo com Sommerfeld e Bethe. (Figura 40)

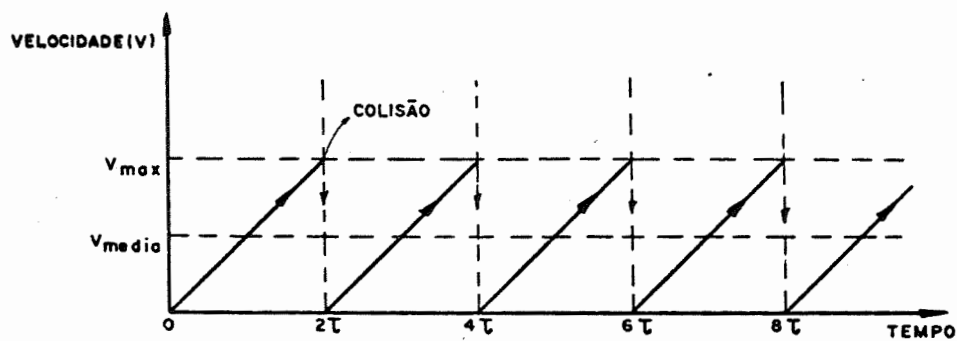


Figura 35



Figura 36

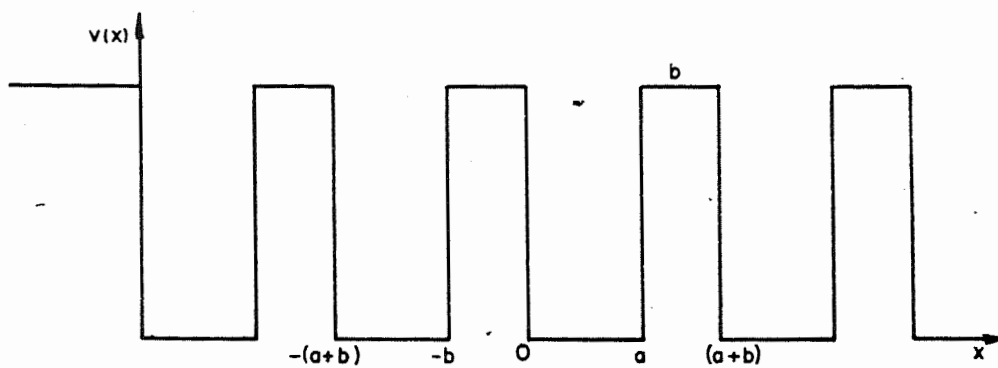


Figura 37

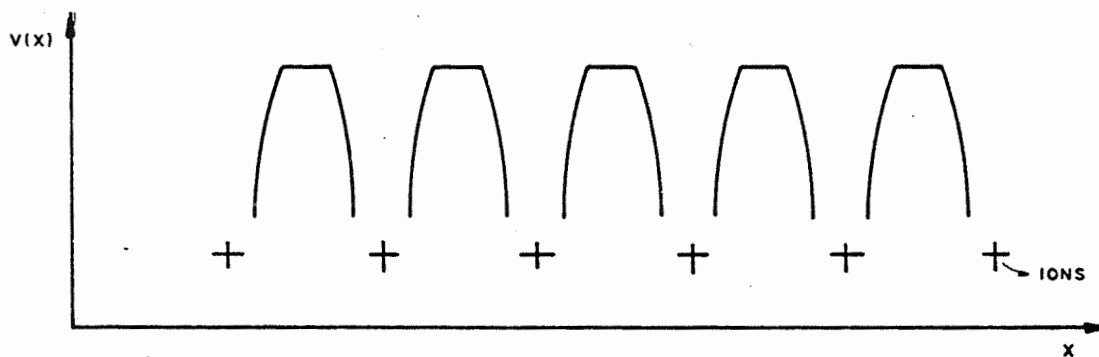


Figura 38

Vemos que a existência da energia para o elétron se dá nos intervalos de  $0 \leq k \leq \pi, \pi \leq k \leq 2\pi, \dots$  para  $k \cdot a$  e é dada pela expressão

$$E = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2}$$

Nos pontos  $0, \pi, 2\pi, 3\pi$ , o elétron não possui energia.

A energia sob esta forma  $E = \frac{n^2 h^2}{8 m a^2}$  é a mesma que aquela apresentada anteriormente (para elétron livre),  $E = \frac{h^2 k^2}{8 \pi^2 m}$

De fato da igualdade de ambos podemos concluir por  $\frac{k^2}{\pi^2} = \frac{n^2}{a^2}$  donde  $\frac{k}{\pi} = \frac{n}{a}$  e em seguida  $a = \frac{n \lambda}{2}$ , condição de existência de ondas estacionárias para o comprimento de onda  $\lambda$  na distância  $a$ .

Podemos perceber que o resultado obtido para a massa efetiva  $m^*$  do elétron, cabe perfeitamente na conclusão anterior.

Na figura 40 as inflexões de curva de  $E = f(k)$  mostram que  $m^*$  passa de um valor positivo para o negativo. Para  $ka = \pi, 2\pi, 3\pi \dots n\pi$  já vimos que  $E$  não possui definição.

O elétron ao ter sua massa mudando de positiva para negativa indica na realidade que o elétron passa a ser acelerado no mesmo sentido que o do campo elétrico.

Em muitos condutores  $m^* = m$  ( $m$  massa do elétron fora do cristal) porque a banda não está inteiramente ocupada. Nos semicondutores e não condutores a banda de valência está cheia ou quase cheia e nestes casos  $m^* \neq m$ .

A curva parabólica anterior sofre interrupções correspondentes aos valores de  $\Delta E_1, \dots, \Delta E_2, \dots$ , proibidas aos elétrons.

Pode ser mostrado também que sendo  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  ( $\lambda$  - comprimento de onda), então  $k$  também está relacionado com  $p$ , uma vez que  $\lambda = h/p$  donde

$$k = \frac{2\pi}{h} p$$

A lei de Bragg aplicada aos elétrons sob o aspecto ondulatório, mostra que para que eles sofram reflexão total ao incidirem sobre um plano cristalino é necessário que: (ver figura 42)

$$n\lambda = 2a \sin \theta$$

$\lambda$  = comprimento de onda do elétron, função da energia que possui:

$a$  = distância entre os planos cristalinos da mesma família de planos;

$\theta$  = ângulo de incidência da radiação eletrônica com o plano cristalino.

$n$  = número inteiro ( $n=1,2,3\dots$ )

Se usarmos a intensidade do vetor  $k$ , isto é  $|k| = \frac{2\pi}{\lambda}$  e que possui a mesma direção de  $v$  (vetor velocidade) resulta

$|k| = \frac{n\pi}{a \sin \theta}$  ou simplesmente  $k = \frac{n\pi}{a \sin \theta}$ . Daqui vemos que para  $n=1$  resulta  $ka \sin \theta = \pi$ . Esta relação mostra uma reflexão total para  $\theta = \frac{\pi}{2}$ . Mas também mostra que aqui  $ka = \pi$ , coincidindo já com resultado anterior de proibição do elétron possuir energia neste valor.

Para um  $n$  inteiro qualquer, o resultado também é análogo  $ka = n\pi$ .

Por outro lado para  $ka \sin \theta = \pi$  podemos concluir que o elétron seguindo outra direção desde que a sua projeção sobre a direção de  $ka$  seja  $ka \sin \theta = \pi$  também sofre reflexão.

Vemos concordância portanto entre a condição de reflexão total do elétron e a não existência de um intervalo de energia para o mesmo nas posições de  $ka = n\pi$ .

Por outro lado, pode-se concluir que o número total de prováveis funções de onda em alguma banda de energia é igual ao número de células unitárias  $N$ .

Para a primeira zona de Brillouin corresponde uma quantidade de elétrons igual a  $2N$  (onde  $N$  é o número de células unitárias). Logo, a densidade eletrônica é de 2 elétrons/átomo na primeira Zona de Brillouin.

Verifica-se, entretanto, que há uma pequena modificação no formato da curva para  $N(E)$  função de  $E$  (Figura 43).

Isto mostra então que o recurso da difração de raios-X ou de elétrons é sumamente importante na dedução da zona de Brillouin.

Quanto à distribuição de elétrons pelas zonas de Brillouin

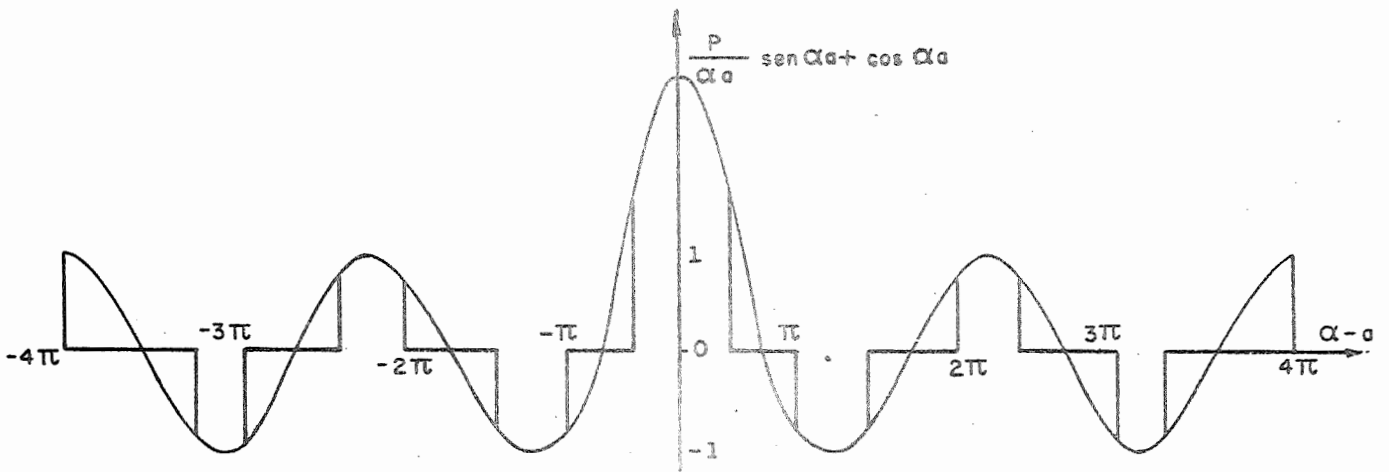


Figura 39

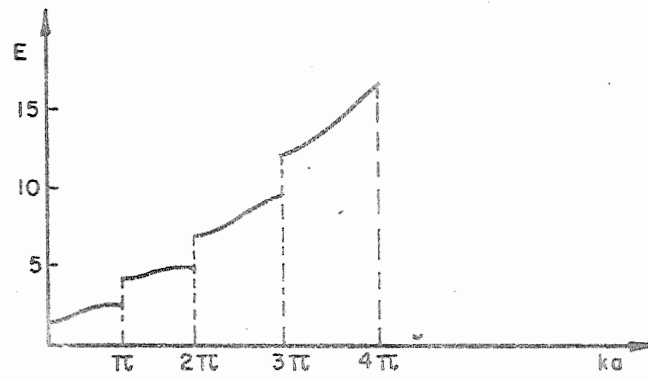


Figura 40

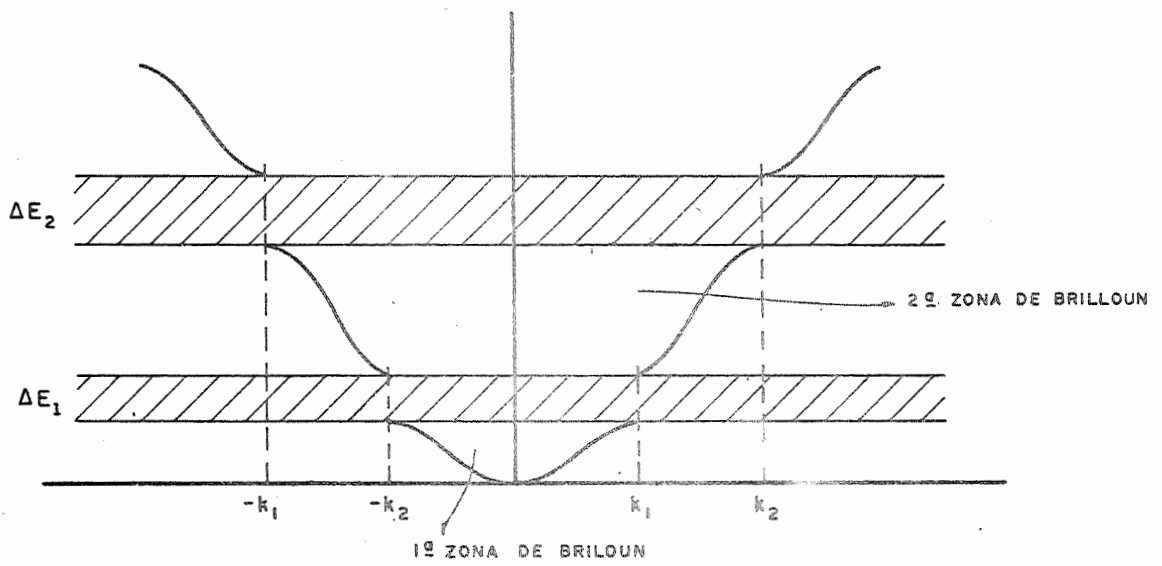


Figura 41

loun, principalmente as duas primeiras, é possível mostrar algumas das propriedades de que gozam os metais e o porque da diferença quantitativa entre os diferentes metais.

Inicialmente, podemos indicar as quatro possibilidades para um sólido qualquer, da distribuição eletrônica em relação à quantidade para as duas primeiras zonas.

Com melhor visualização retomemos a curva  $N(E)$  função de  $E$ .

Para elétrons livres já vimos ser  $N(E) \propto E^{1/2}$ .

No novo caso, a curva sofre modificações em virtude do aparecimento das zonas de Brillouin.

Se levarmos em conta a  $0^\circ K$  a colocação no espaço dos  $k$  de um número  $N$  de elétrons, irão eles, como vimos, ocupar os  $N/2$  mais baixos estados de energia e possuindo então uma superfície de Fermi que poderá ir aumentando à medida que  $N$  cresça. Isto deve ser dado enquanto a superfície de Fermi não tocar a primeira zona. Além deste caso, então a superfície vai sofrendo deformação, sempre cortando a primeira zona de Brillouin normalmente. O  $N(E)$  função de  $E$  a partir dos valores de  $k$  (na figura 43) em que a superfície de Fermi toca a primeira zona de Brillouin, começa a decrescer até se anular por completo, quando o último valor de  $k$  for atingido.

Caso exista o intervalo  $\Delta E$  entre a primeira e segunda zona de Brillouin em que as energias não têm definição então diremos ser necessário se atingir um valor energético  $E_2$  para o qual e acima do qual passam outros elétrons a se distribuir. Estaremos na segunda ZB, conforme a figura. Notamos que  $E_2 = E_1 + \Delta E$ .

Os picos corresponderão à maior concentração de elétrons possíveis a uma determinada  $E$  dentro da primeira zona.

Logo, os elétrons têm a maior probabilidade em possuir a energia  $E$  correspondente ao pico  $N(E)$ . Pode-se dizer que possui a primeira zona de Brillouin  $2 \frac{\text{elétrons}}{\text{átomos}}$ . Para a estrutura cúbica de face centrada o primeiro pico de  $N(E)$  corresponde a  $1,36 \frac{\text{elétrons}}{\text{átomos}}$ . Para a estrutura cúbica de corpo centrado  $1,48 \frac{\text{elétrons}}{\text{átomos}}$ .

Finalmente, podemos aqui mostrar como se explicam as pro-

priedades de condutibilidade elétrica e térmica dos metais e as propriedades magnéticas.

Verifica-se logo de início, que essas propriedades quase não dependem da estrutura cristalina ou arranjo geométrico que os íons tomam no estado sólido.

As propriedades de condutibilidade elétrica se explicam por meio da zona de Brillouin.

Assim, como já foi dito se o metal é condutor é porque o campo elétrico ao qual foi submetido fornece aos elétrons energias superiores às existentes na primeira zona, para passar à segunda zona de Brillouin não preenchida. Isto depende, é claro, do valor do campo elétrico. Para facilitar supondo duas zonas de Brillouin que não se entrelaçam podemos verificar que quando a primeira zona é ocupada medianamente, o campo elétrico precisa ser suficientemente grande para fazer com que os elétrons de energia  $E_{\max}$  ultrapassem todo o intervalo  $E_{\max} \rightarrow E_1$ . (Figura 43).

É evidente que à medida que  $E_{\max}$  seja maior à medida que a primeira zona esteja ocupada, o campo elétrico é menor para os elétrons passarem à segunda zona.

Esta assim mesmo é característica própria dos corpos isolantes. Nesses a resistência elétrica pode variar com a temperatura até certo ponto, porque sendo os elétrons excitados pelo aumento da temperatura a níveis energéticos mais elevados, podem, entretanto, não atingir o valor de  $E_2$  da segunda zona.

Acima de determinada temperatura (desde que não se fundam) os isolantes podem se comportar como semicondutores, conforme o esquema (Figura 44).

Para uma variação de temperatura suficiente os elétrons em energia  $E_{\max}$  passam a  $E_2$  ou superior a esta.

Verifica-se no caso em que se dá o fenômeno da queda da resistência elétrica do semicondutor ou aumento de condutividade elétrica com o crescer da temperatura.

Muitas vezes a existência de impurezas em pequena porcentagem atômica em relação ao semicondutor da ordem de  $10^{-4}$  % permite ou favorece a condutibilidade à temperatura constante e baixa com campo elétrico suficientemente baixo.

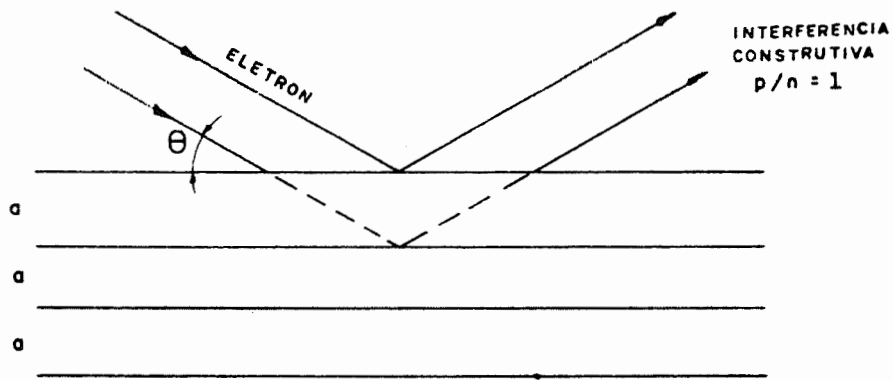


Figura 42

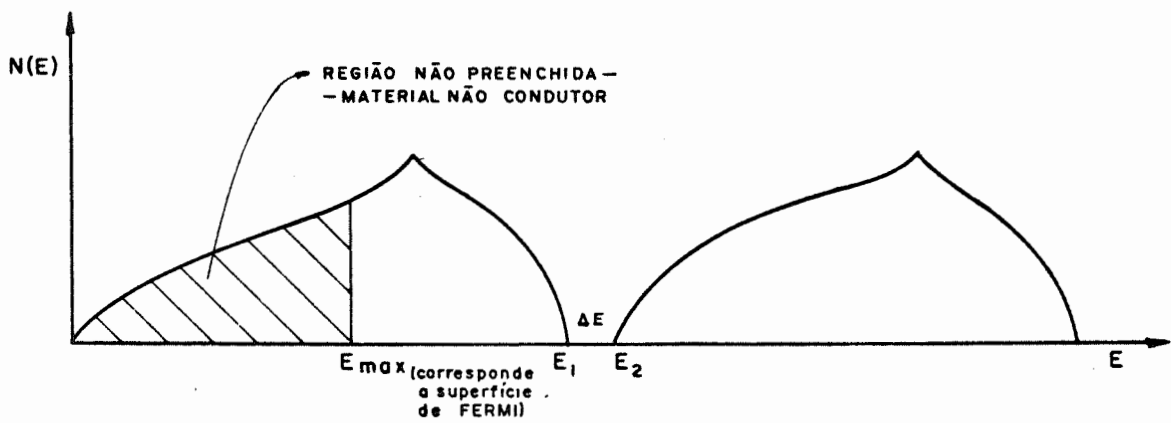


Figura 43

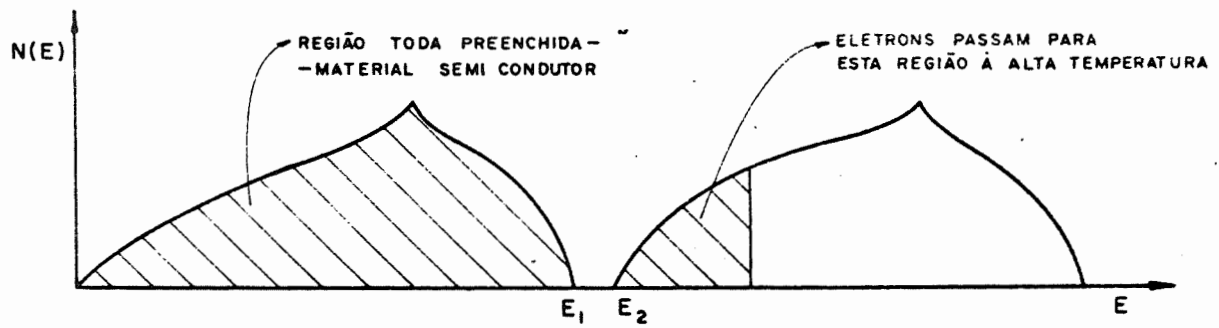


Figura 44

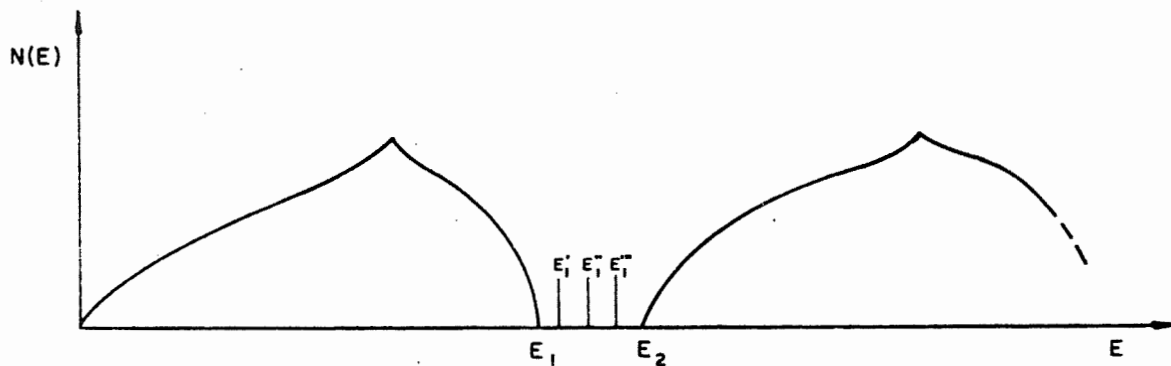


Figura 45



De fato, o campo elétrico na ausência das impurezas no se micondutor precisa fornecer uma energia  $E_2 \rightarrow E_{\max}$  para vencer o trecho proibido. Mas, se existem os níveis energéticos acima de  $E_1, E_1', E_1'', E_1'''$ , é possível com o campo elétrico fazer elétrons no estado  $E_{\max}$  saltar até um desses novos níveis e mesmo conseguir preenchimento da energia  $E_1'''$  sem nenhum campo (Figura 45).

O comportamento, então é análogo ao do metal porque com campo baixo (relativos aos isolantes e semicondutores puros) se conseguem elétrons livres em movimento pelo corpo, para os isolantes e semicondutores impurificados.

Os metais entretanto, apresentam as duas primeiras zonas de Brillouin entrelaçadas. Em certos metais é possível determiná-las experimentalmente.

Isto faz com que não haja barreira energética a ser ultrapassada a fim de que o elétron fique livre.

Qualquer campo elétrico consegue mover e manter os elétrons com energia superior a  $E_{\max}$ .

Para metais de valência 2, será a curva  $f(E) = N(E)$  da figura 46. Para metais de valência 3 será a curva  $f(E)$  da figura 47.

### CAPÍTULO III - ANISOTROPIA

Como conseqüência do arranjo dos átomos no metal que apresenta diferenças nas diversas direções, quanto à periodicidade de distribuição dos átomos, possui o cristal o fenômeno da anisotropia.

Assim por exemplo, o cobre apresenta segundo a diagonal do cubo de corpo centrado, célula unitária que constitui a sua rede cristalina, uma resistência mecânica duas vezes maior do que ao longo da aresta.

O mesmo ocorre com o monocristal de ferro Armco ferro comercial de alta pureza, (célula unitária cúbica de corpo centrado). A sua resistência na direção da aresta é de  $13,5 \text{ kg}^*/\text{mm}^2$  e na direção da diagonal do cubo da ordem de  $29 \text{ kg}^*/\text{mm}^2$ .

Outras propriedades também são influenciadas: condutibilidade térmica, permeabilidade magnética e outras. O mesmo cristal de ferro citado acima possui, segundo a aresta, uma permeabilidade magnética de 112,5. Segundo a diagonal do cubo o valor de 67,5. (Para um campo magnético aplicado de 200 oersted)

Transformações de fases. Numerosos elementos tomam estrutura cristalina diferente sob a ação de modificações de temperatura, de pressão ou quando são submetidos a tratamentos térmicos ou mecânicos.

Um número muito grande de processos comerciais depende dessas mudanças de fases no estado sólido.

Os diagramas de equilíbrio mostram em vários sistemas a existência de diferentes fases em equilíbrio em determinadas condições, equilíbrios esses nem sempre atingidos por processos semelhantes.

As transformações indicadas pelos diagramas podem muitas vezes ser suprimidas por um resfriamento rápido, mantendo o metal ou liga em um estado instável, mas outras vezes, elas não podem ser suprimidas e causam outras transformações, como é o caso do aço, em que o esfriamento rápido, acima de uma certa velocidade crítica dá causa ao aparecimento de uma nova fase denominada martensita, com estrutura correspondente ao do sistema tetragonal com célula de corpo centrado.

Os efeitos de mudanças de fases, ou de sua supressão nas propriedades das ligas, podem ser assim resumidos:

- a. Melhoria das propriedades por mudança controlada completa de fase.
- b. Melhoria das propriedades por mudança controlada e incompleta da fase.
- c. Melhoria das propriedades por supressão da mudança de fase.

De acordo com o comportamento do metal ou liga no resfriamento podemos separar as mudanças de fase no estado sólido, em quatro grupos principais:

1. Transformação de fases de determinadas temperaturas em outras fases a temperaturas menores (transformação polimórfica)

2. Transformação martensítica
3. Decomposição eutetóide
4. Precipitação

1. Transformação Polimórfica. O fenômeno da transformação do sistema cristalino de metal puro é denominado de transformação polimórfica ou transformação alotrópica.

Um exemplo bem característico é o caso do ferro puro.

Acima de 1539 °C o metal está no estado líquido. No resfriamento, ao atingir essa temperatura começa a se solidificar, a temperatura permanecendo constante até a completa solidificação após um certo tempo. O ferro assim solidificado se apresenta sob a forma alotrópica denominada ferro delta, cristalizado com estrutura cúbica de corpo centrado (aresta da célula unitária igual a 2,93 kx).

Prosseguindo o resfriamento, ao ser atingida a temperatura de 1410 °C, este ferro se transforma, passando para outra forma cristalina, alotrópica, denominada ferro gama, com estrutura cúbica de face centrada aresta 3.63 V kx.

À temperatura de 910 °C, nova transformação se processa passando o ferro gama a ferro alfa, com estrutura cúbica de corpo centrado (aresta 2,90 kx), e que é a forma encontrada habitualmente na temperatura ambiente.

Uma curva esquemática do resfriamento do ferro tem o aspecto mostrado na figura 48.

O manganês existe sob três formas denominadas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A  $\alpha$  é cúbico de corpo centrado com o parâmetro  $a = 8,894$  kx. A  $\beta$  é cúbico simples com  $a = 6,300$  kx e  $\gamma$  é tetragonal de corpo centrado com os parâmetros  $a = 3,774$  kx e  $c = 3,526$  kx.

O Sn possui uma forma alotrópica estável à temperatura ambiente, estanho branco ou  $\alpha$ , do sistema cúbico, e outra do sistema tetragonal de corpo centrado e estável a baixas temperaturas - abaixo de 13 °C e denominado estanho cinzento ou  $\beta$ .

Na passagem de uma fase para outra há grande variação de densidade passando de 7,3 do estanho  $\alpha$ , para 5,75 do estanho  $\beta$  causando esta expansão a sua desintegração.

Corresponde, esta passagem do Sn, do estado metálico para o estado não metálico (ligação homopolar).

Esta desintegração é denominada peste do Sn, que assim a denominavam os antigos.

Esses são exemplos bastante interessantes da transformação alotrópica dos metais, e foi observado que eles não se limitam a poucos elementos, nem a alguns tipos de estruturas cristalinas.

Podemos explicar segundo Cotrell as transformações polimórficas da seguinte maneira:

À temperatura de zero grau absoluto temos uma estrutura cristalina estável, com a mais baixa energia de ligação iônica.

Com a elevação de temperatura, sua energia livre diminui, assim como a energia livre de outras fases possíveis de ocorrerem; porém a energia da fase estável diminui mais lentamente - ela tem menor calor específico e maior energia de ligação.

A uma dada temperatura, indicada por  $T_c$  (temperatura crítica), as curvas representativas das energias livres se cruzam (Figura 49).

A curva representativa da energia livre da fase líquida, também diminui com a temperatura.

Se esta curva cortar a da fase estável no início (fase  $\alpha$ ), após a temperatura  $T_c$  teremos nesse metal uma mudança de fase, transformação polimórfica, antes da fusão, pois até ser atingido o ponto  $T_n$ , a energia livre da fase  $\beta$  é menor.

A fase  $\beta$  fundirá à temperatura  $T_n$  e se a curva da fase líquida cortar a fase  $\alpha$  inicial antes da temperatura  $T_c$ , esse metal não apresentará transformação polimórfica.

É sempre possível ocorrer mais de uma transformação polimórfica, dependendo do metal, e das variações de energia livre das fases possíveis de existir, como já exemplificamos para os casos do Fe e do Mn.

Não existe uma teoria completa que possa explicar estas transformações. A diferença de energia livre das formas alotrópicas é muito pequena, e as estimativas teóricas não são suficientemente exatas e não se pode calcular com segurança,

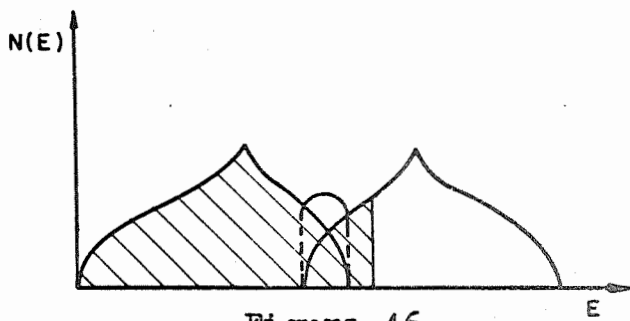


Figura 46

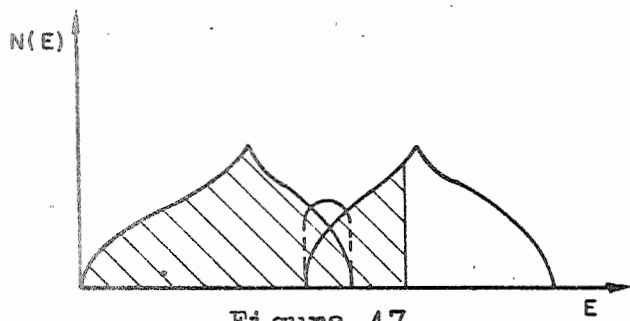


Figura 47

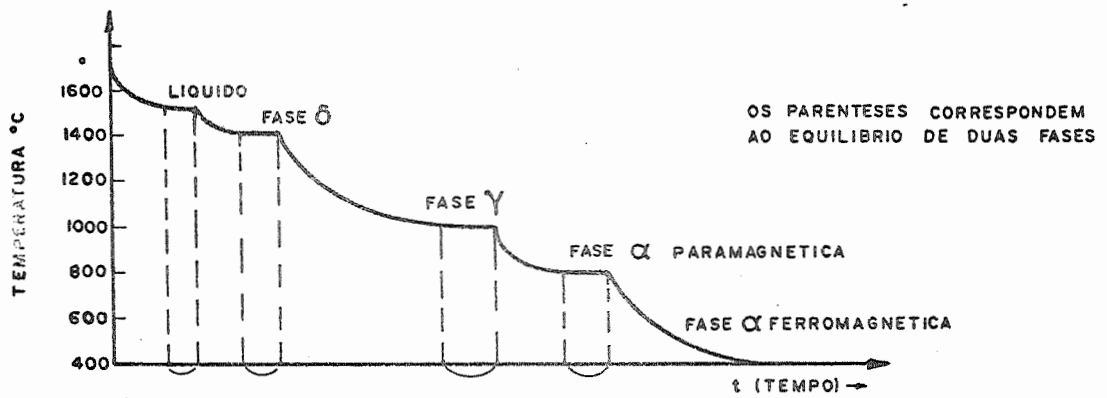


Figura 48

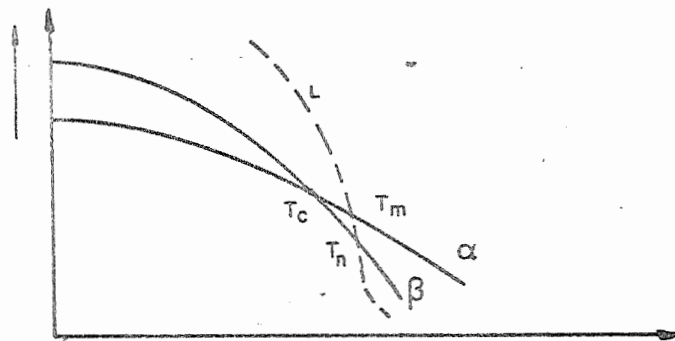


Figura 49

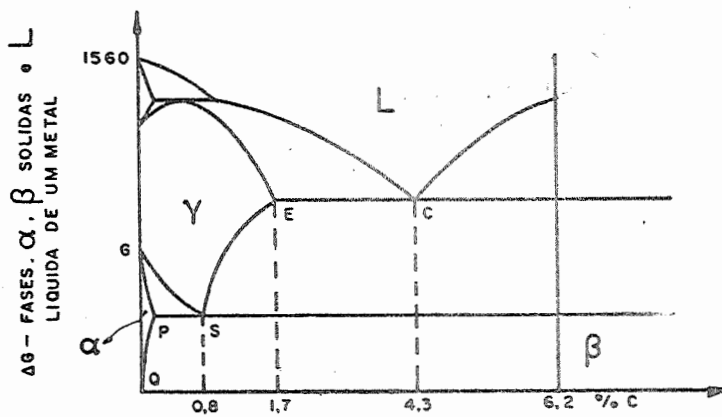


Figura 50

para um determinado estado de temperatura e pressão, qual a forma estável.

Sabemos como já foi citado, que as superposições de átomos para formar as estruturas *c f c* e *h c* são pouco diferentes, e somente na disposição dos átomos nas diferentes camadas. A passagem de uma para a outra não é portanto tão surpreendente.

Porém existem exemplos de transformações mais complexas: o Fe, o Ti, o Zr, passam de uma estrutura cúbica, centrada, para uma estrutura mais compacta e vice-versa.

As transformações alotrópicas são produzidas habitualmente por modificação de temperatura, mas resultados idênticos podem ser obtidos por meio de fortes pressões hidrostáticas ou encruamentos, isto é, deformações mecânicas. Com o aumento da pressão a transformação ocorre sempre no sentido de formar estruturas mais densas (mais átomos por unidade de volume do cristal).

Descobriu-se no caso do cério uma transformação na qual as duas formas são do sistema *c f c*. A forma estável sob alta pressão possui um volume 1.655 vezes menor do que a forma estável à pressão normal. A transformação ocorre também por resfriamento à pressão normal. É bem conhecido o fenômeno de transformação de fase por encruamento que ocorre nos aços ao manganês austeníticos (aços Hadfield). A estrutura austenítica que é obtida à temperatura ambiente por um resfriamento rápido de temperaturas elevadas, se transforma em uma estrutura martensítica quando o material é submetido a deformações.

A austenita se cristaliza na estrutura cúbica de face centrada e a martensita no sistema tetragonal de corpo centrado. Talvez deva ser chamado de rede prismática de base quadrada e corpo centrado, do sistema tetragonal. A martensita aparece sob a forma de plaquetas dispostas em certos planos preferenciais da austenita.

Quando a martensita obtida por têmpera ou encruamento, é aquecida, sofre uma transformação passando para o sistema cúbico, eliminando carbono que se precipita em um estado finamente dividido sob a forma de carbeto de ferro, cristalizado no sistema ortorrômbico.

Ligas não ferrosas também apresentam transformações martensíticas, denominação estendida a esses sistemas, desde que a transformação ocorra por movimentos regulares de átomos e que causem uma mudança de estrutura na região. São transformações distintas das que se processam por germinação, por crescimento e por difusão.

Assim encontramos nas ligas In-Tl, com 20,75% atômica de Tl, Cu-Mn, Cr-Mn, Cu-Al, etc.

Metais puros também as apresentam como o Zr, Co e Li.

2. Transformação Martensítica. Estas reações ocorrem quase que instantaneamente ao ser atingida a temperatura adequada, e a ela não podemos ligar o fenômeno de crescimento do núcleo por difusão.

Formadas as plaquetas de martensita, a uma determinada temperatura, há estabilidade do processo, que só se reinicia com novo abaixamento de temperatura e com formação de novas plaquetas. Não há crescimento das plaquetas já formadas.

A martensita se forma por cisalhamento em certas regiões dos grãos de austenita, alterando a estrutura cristalina, como já citamos, sem movimentos de grande amplitude dos átomos.

Ela pode ser considerada como uma solução sólida supersaturada e metaestável, apresentando sistema cristalino diferente.

Já vimos também que essas agulhas ou melhor plaquetas, (dizemos agulhas pois as plaquetas tomam essa forma nos cortes para exame micrográfico) têm orientações cristalográficas bem definidas e determinadas pela da fase original. Os planos nos quais ocorrem os cisalhamentos e orientam as plaquetas são denominados planos de hábito.

Nos aços a martensita não é um constituinte estável, é um produto de transição e quando aquecida, se decompõe em ferrita e cementita.

Nas outras ligas, habitualmente, a reação é reversível, isto é, a martensita por aquecimento se transforma na fase que lhe deu origem.

3. Decomposição ou transformação eutetóide. Esta transformação ocorre quando de uma fase sólida, no esfriamento, separam-se duas fases sólidas, que são estáveis, a temperaturas mais baixas.

Procuremos um exemplo para melhor explicar essas reações. Não iremos fugir de exemplo clássico que é a transformação austenita-perlita que ocorre nos aços.

Tomemos então o diagrama Fe-C -Figura 50.

Nesse sistema encontramos o campo designado por  $\gamma$  ou austenita constituída por uma solução sólida de carbono no ferro cristalizado no sistema cúbico de face centrada e carbetto de ferro, fase intermetálica bastante estável.

A solubilidade do carbetto de ferro (cementita), na solução sólida, denominada austenita decresce segundo a linha ES, com o esfriamento.

A linha GS marca o início de transformação de ferro  $\gamma$  em ferro  $\alpha$ , cristalizado no sistema cúbico de corpo centrado.

Esta forma alotrópica do ferro, só pode manter em solução, baixos teores de carbono, cujos valores máximos a cada temperatura são dados pelas linhas GP e PQ.

As transformações que ocorrem estão na dependência da constituição da liga, para teores acima de S, separação provocada por supersaturação da solução sólida e para valores inferiores a S, separação de parte do solvente por transformação alotrópica.

Em qualquer dos casos ao ser atingida a temperatura do ponto S a liga apresentará uma parte de solução sólida austenita com a composição dada pelo ponto S.

Logo abaixo do ponto S as duas reações ocorrem concomitantemente.

O ponto S é denominado ponto eutetóide, a temperatura em que ocorre a reação de temperatura eutetóide, e ao agregado das duas fases que se precipitam de eutetóide, que no caso dos aços recebe a designação micrográfica de perlita.

A formação da perlita se dá por nucleação e crescimento alternado de lamelas de ferrita (ferro  $\alpha$ ) - e cementita, nos contornos de grão da austenita, devido aos gradientes de composição criados pela separação desses constituintes de



composições tão diferentes.

Concorrem então para a formação desse eutetóide fenômenos de nucleação e de crescimento por difusão e de transformação polimórfica.

A reação conjunta pode ser assim explicada: devido às flutuações térmicas que ocorrem no cristal, em um determinado instante, forma-se um núcleo de ferro  $\alpha$ , por transformação alotrópica, que pode ocorrer com pequena variação de energia.

O ferro  $\alpha$  não pode manter em solução altos teores de carbono, e este então se difunde para regiões vizinhas ao núcleo. Dessas regiões enriquecidas precipita-se carbeto de ferro, pois a essa temperatura está ultrapassado o seu limite de solubilidade. O fenômeno se repete, as áreas de ferrita e cementita vão crescendo em camadas alternadas, até toda a austenita se transformar em perlita.

A temperatura de superesfriamento determinará a velocidade de nucleação, a de crescimento, de difusão e a de transformação alotrópica, determinando conseqüentemente a estrutura do produto transformado.

A figura 51 mostra esquematicamente a influência de temperatura nas velocidades de crescimento e nucleação. Vemos por aí que quanto mais elevada a temperatura, mas inferior ao da reação eutetóide, a estrutura resultante é mais grosseira devido à maior velocidade de crescimento dos núcleos formados, do que a velocidade de nucleação.

Em transformações isotérmicas, isto é, transformações durante as quais a temperatura é mantida constante, realizadas a temperaturas bem inferiores a da transformação eutetóide, dada pelo diagrama de equilíbrio, o produto da transformação, ainda formado por um agregado de cementita e ferrita, toma um aspecto muito fino, acicular ao qual é dada a designação de bainita.

Se o esfriamento for muito rápido, e ultrapassar uma determinada temperatura ocorrem transformações de outro tipo. São as chamadas reações martensíticas.

Estas transformações ocorrem, como já vimos, por movimentos de átomos, de pequena amplitude, com alteração da estrutura cristalina, mas sem alteração na sua composição química.

Quando qualquer desses produtos obtidos por reação no es-

friamento são aquecidos, acima da temperatura eutetóide, a reação ocorre em sentido contrário, havendo novamente formação da fase  $\gamma$ .

Esta se forma sempre a partir de ferrita e cementita, pois sabemos que a martensita ou a bainita por aquecimento se decompõe nessas duas fases, antes de atingir a temperatura eutetóide.

4. Precipitação. Estas reações de transformação de fase são as que ocorrem no estado sólido, por diminuição de solubilidade com abaixamento de temperatura.

De uma solução sólida saturada ou supersaturada precipita-se uma fase intermediária, ou composto intermetálico, ou ainda outra fase sólida, dependendo do diagrama de equilíbrio da liga (Figura 52).

Esta alteração da estrutura acarreta modificações nas propriedades mecânicas, e muitas ligas hoje em dia são tratadas pelo processo denominado solubilização e precipitação para melhoria de suas características.

Imperfeições nos cristais. Como já foi citado, os cristais reais nunca são perfeitos e geralmente se apresentam solidificados constituindo um agregado de inúmeros cristais ou grãos.

As propriedades dos metais puros e ligas podem ser classificadas de acordo com a influência que os defeitos e a agregação dos cristais têm sobre elas. Algumas são muito pouco sensíveis aos defeitos como densidade, parâmetro médio do reticulado, e calor específico; pouco sensíveis à agregação dos cristais temos a densidade e módulo de elasticidade. Todas elas são denominadas propriedades insensitivas estruturais.

Outras propriedades são extremamente sensíveis aos defeitos e agregação dos cristais, como por exemplo, resistência mecânica à tração ou ao cisalhamento, atrito interno, difusão, resistividade elétrica: são as chamadas propriedades sensitivas estruturais.

Essas imperfeições podem ser de natureza química ou de natureza estrutural.

Entre os inúmeros defeitos ou causas de defeitos que po-

dem ser encontrados nos cristais e agregados cristalinos te  
mos:

- a. influência da superfície
- b. defeitos térmicos
- c. defeitos de arranjo dos íons no cristal
- d. poligonização
- e. defeitos no reticulado - lacunas ou vacâncias e discor-  
dâncias ou deslocações
- f. defeitos da concentração - impurezas
- g. influência do contorno do grão.

Essas imperfeições podem ser classificadas da seguinte ma  
neira:

Imperfeições pontuais ou sem dimensões - lacunas, átomos  
intersticiais.

Imperfeições unidimensionais - discordâncias

Imperfeições bi-dimensionais ou em superfície-contornos  
do grão, de domínios magnéticos, de maclas, superfícies de  
fases, defeitos de empilhamento, superfície do cristal.

Imperfeições tri-dimensionais ou em volume - inclusões,  
bolhas, e vazios macroscópicos.

Influências da superfície. Uma superfície é limitação de um  
cristal e o seu vizinho.

A superfície de um cristal metálico pode estar em conta-  
to com outro cristal, com um líquido, um gás ou vácuo.

As condições físicas dos átomos superficiais variam de  
acordo com o meio envolvente mas de qualquer maneira são di  
ferentes das dos átomos internos.

No interior do cristal, considerado perfeito, cada átomo  
é mantido em posição pelas forças de ligação que resultam da  
interação com todos os seus vizinhos, e na superfície esses  
átomos vizinhos não ocorrem fora do plano da superfície, ou  
ocorrem em posições diferentes, em outro meio resultando for  
ças assimétricas, que mantêm os átomos na superfície e logo  
abaixo dela fora de sua simetria em relação ao restante do  
cristal.

Apresentam uma estrutura distorcida. Essa distorção indi  
ca um acúmulo de energia, que também se estende aos elétrons  
de valência e à formação de um campo residual de forças.

A existência da superfície torna mais fácil a reação com

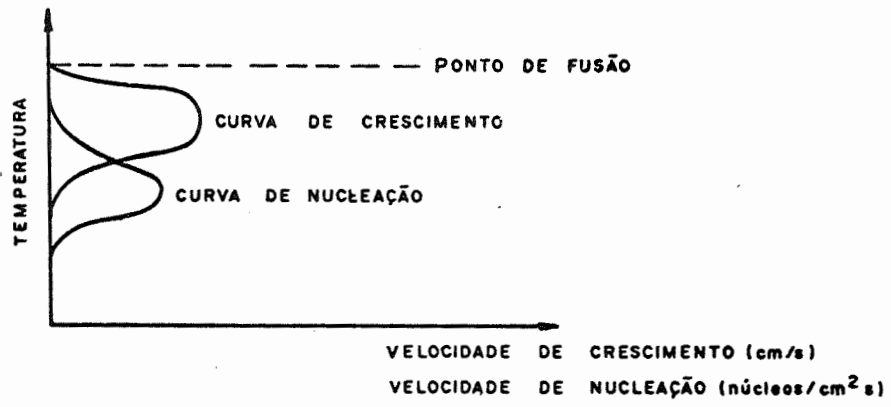


Figura 51

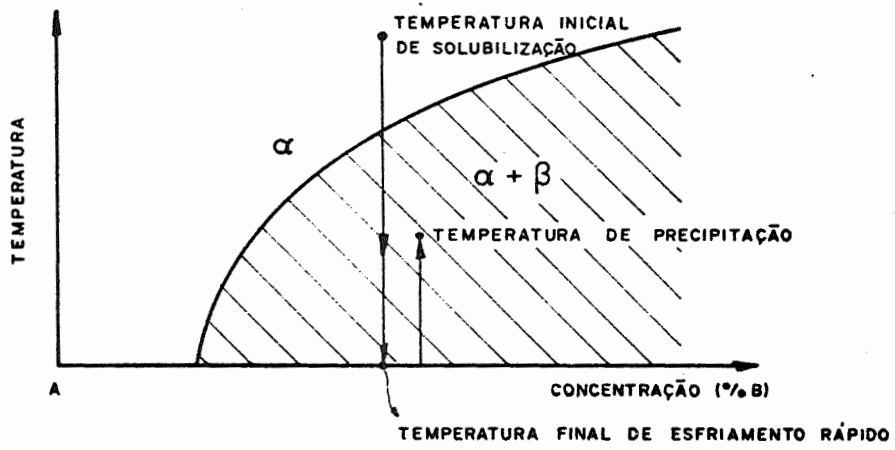


Figura 52

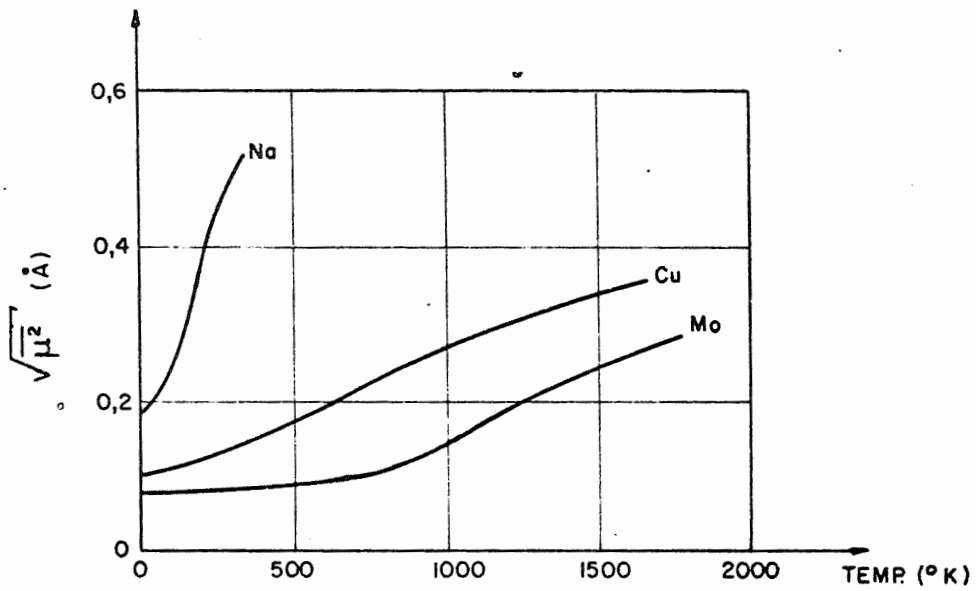


Figura 53

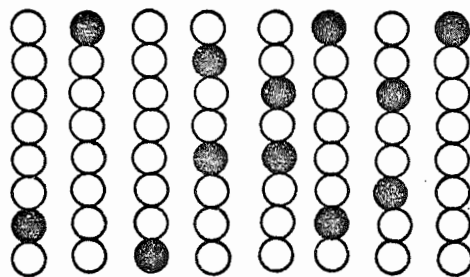


Figura 54

o meio, e sendo o campo de forças nessa superfície, não uniforme, mesmo nas superfícies mais polidas, facilita a reação com o meio promovendo a formação de células eletrolíticas.

De acordo com a segunda lei da Termodinâmica, que estabelece que todo sistema tende a atingir o mínimo de energia livre, essa energia superficial é uma das causas que favorecem agrupamentos de diferentes grãos ou cristais, com menor relação superfície/volume, e portanto menor energia superficial, à determinada temperatura.

Defeitos térmicos, vibração dos átomos. Já citamos no início que os átomos em um cristal, vibram, isto é, possuem uma certa energia cinética.

Quando aquecemos um material a vibração dos átomos aumenta em amplitude, isto é, aumenta a energia de oscilação dos átomos. A temperatura nada mais é do que uma consequência dessa energia.

Acima de zero graus absolutos portanto a vibração atômica é um fato geral, ocorrendo em todos os corpos.

A figura 53 nos mostra as amplitudes médias calculadas para as vibrações do Na, Cu e Mo, em função da temperatura.

Por analogia podemos citar - na mecânica clássica, o movimento periódico simples que apresenta uma energia total.

$$E = \frac{m \omega^2 A^2}{2} \quad \text{onde}$$

m - massa em oscilação

$\omega$  - oscilação igual a  $2\pi \nu$

$\nu$  - frequência

A - amplitude do movimento (valor médio)

A frequência das vibrações é praticamente independente da temperatura, sendo da ordem de  $10^{12}$  a  $10^{13}$  vibrações por segundo.

Essas vibrações também não são uniformes em todo o reticulado, podendo ocorrer concentrações de energia em certos pontos, em tempos muito curtos e os átomos nessa região apresentam amplitudes de vibração tão grandes, que podem destruir momentaneamente o arranjo cristalino.

Por isso ocorrem flutuações térmicas no interior do cristal, e podemos muitas vezes dizer que ocorrem fusões locais

nesses pontos de maior concentração de energia.

Essa variação de vibração térmica dos átomos, que causa desarranjos momentâneos do reticulado, em função da temperatura, facilita a ocorrência de diversos fenômenos tais como a difusão, a precipitação de novas fases, a transformação alotrópica.

Os átomos interagem uns com os outros e tendem a vibrar em sincronismo, isto é, grupos de átomos tendem a se mover na mesma direção, mas são também restringidos pelo espaçamento periódico dos átomos e nem todas as vibrações são possíveis e cada tipo de cristal tem as suas vibrações características.

Defeitos de arranjo - desordem em empilhamento. Em certos cristais aparecem defeitos de empilhamentos das camadas atômicas.

Sabemos que o processo de formação das estruturas dos cristais metálicos se assemelha ao processo de empilhamento de esferas, em primeira aproximação, e que três são os arranjos que permitem obter os tipos mais correntes de estrutura cristalina do metal a saber: estruturas cúbicas de corpo centrado, cúbica de face centrada e hexagonal compacta (c c c, c f c, h c).

Há grande semelhança entre os tipos c f c e h c.

No sistema cúbico de face centrada denominando as camadas por letras A,B,C, teríamos a seguinte repetição de camadas superpostas: A,B,C,A,B,C,A,B,C,... segundo a localização dos átomos na camada.

O reticulado hexagonal compacto é formado por camadas idênticas às citadas no caso anterior somente que a repetição segue a seguinte ordem: A,B,A,B,A,B,...

Podem ocorrer muitas vezes para os metais arranjos do tipo A,B,A,B,C,A,B,C,A,B,A,B,..., isto é, uma camada se coloca em posição anormal principalmente quando ocorrem modificações alotrópicas, como no caso do Co que no esfriamento passa da estrutura c f c a h c.

Quando ocorrem deslizamentos devidos a esforços que produzem o escoamento plástico, também há a possibilidade de camadas se colocarem em posições incorretas.

Outro defeito de arranjo, é o da desordem de arranjo atômico.

Em soluções sólidas substitucionais a distribuição dos átomos do soluto na estrutura cristalina do solvente habitualmente ocorre no acaso.

Em certas ligas no entanto, como tratamento térmico adequado, os átomos de soluto localizam-se em posições específicas da estrutura. Nestas condições a solução é denominada ordenada.

As figuras 54, 55, 56 e 57 esquematizam para um plano de átomos as noções de ordem e desordem.

As propriedades de resistividade elétrica e calor específico são bastante modificadas por este tipo de arranjo.

As propriedades mecânicas de dureza e resistência à ruptura também são alteradas.

Segundo alguns autores essa variação de propriedades mecânicas é exceção, e só ocorre quando há formação de compostos, e não simples ordenamento.

Quando há mudança de estado de desordenado para ordenado podem ocorrer três alternativas:

- a. A fase ordenada apresenta praticamente o mesmo parâmetro anterior.
- b. Há grande variação do parâmetro com modificação da célula em forma e dimensões.
- c. As vacâncias ou lacunas, defeitos que aparecem também podem ficar ordenadamente distribuídos, as ligas podendo ser consideradas neste caso com mais um constituinte: se era por exemplo binária, passará a ser considerada ternária, as lacunas substituindo átomos do hipotético terceiro elemento.

Poligonização. Um estudo desenvolvido por Darwin do poder refletor dos raios X pelos cristais conduz à suposição de que os cristais reais são formados por um agrupamento de pequenos blocos com dimensões de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  cm de lado. Cada bloco seria um cristal perfeito mas em conjunto com orientações ligeiramente diferentes.

Em certas condições a observação desta estrutura é favorecida, como por exemplo, quando é feito um recozimento prolongado, seguido de uma pequena deformação e novo aquecimento abaixo da temperatura de recristalização.

Essas imperfeições aparecem também durante o crescimento do grão, e suas dimensões dependem das condições de crescimento, variando grandemente de amostra para amostra.

O crescimento dendrítico tem influência no desenvolvimento das imperfeições e os erros de alinhamento se acumulam.

Podemos muitas vezes, com vantagem, considerar um cristal como um agregado cristalino, apresentando uma orientação preferencial.

O microscópio eletrônico permite o exame desses agrupamentos de sub-grãos, e o raio X permite medir as diferenças de orientação entre os planos cristalinos de mesma família.

Os contornos dos sub-grãos são semelhantes aos contornos dos grãos, mas apresentando menor energia superficial devido às menores diferenças de orientação.

Esta teoria foi posteriormente desenvolvida com a introdução da teoria das discordâncias, por Taylor, Orowan, Polanyi, Bragg, Burgers e as imperfeições descritas em relação à estrutura atômica, em lugar da descrição macroscópica.

Defeitos no reticulado - Lacunas e discordâncias (Vacâncias e Deslocações). Já verificamos a existência de uma série de defeitos, quase todos eles considerando a rede cristalina, dentro de certos limites perfeita, isto é, todos os nós das redes, ocupados regularmente. Isto não ocorre, porém, porque os cristais apresentam defeitos denominados lacunas ou vacâncias, justamente pela não existência de uma rede perfeita de átomos. Em posições em que pela geometria ou simetria do cristal deveriam existir átomos, se apresentam vazias.

O reticulado naturalmente fica distorcido nos arredores de uma vacância.

A ocorrência de defeitos pontuais nos sólidos cristalinos era de se prever. Pela introdução desses vazios em um reticulado perfeito o número possível de distintos arranjos dos átomos cresce enormemente, segundo Van Bueren de 1 até  $10^{23}$  em alguns casos. A introdução desses defeitos aumenta grandemente a entropia, que supera largamente a energia necessária para a sua formação, diminuindo assim a energia livre do sólido.

São esses vazios também que permitem, segundo a teoria mais aceita, a ocorrência do fenômeno da difusão nas soluções substitucionais, permitindo a realização de muitos tratamentos térmicos que dependem da difusão.



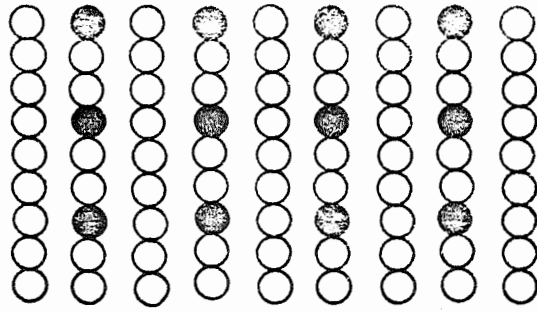


Figura 55

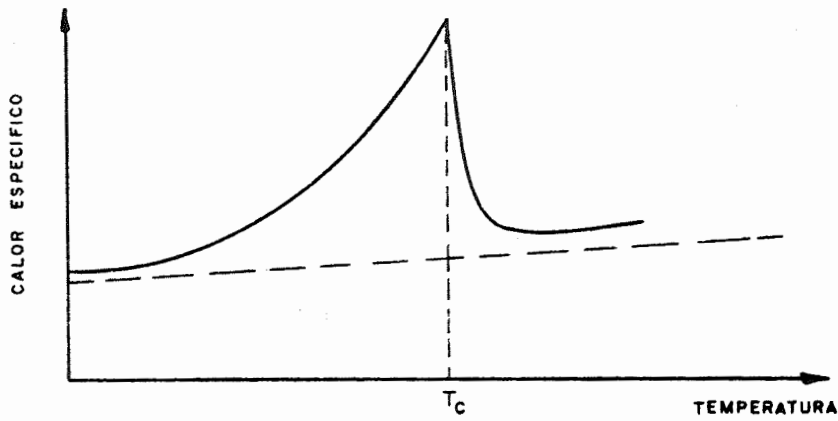


Figura 56

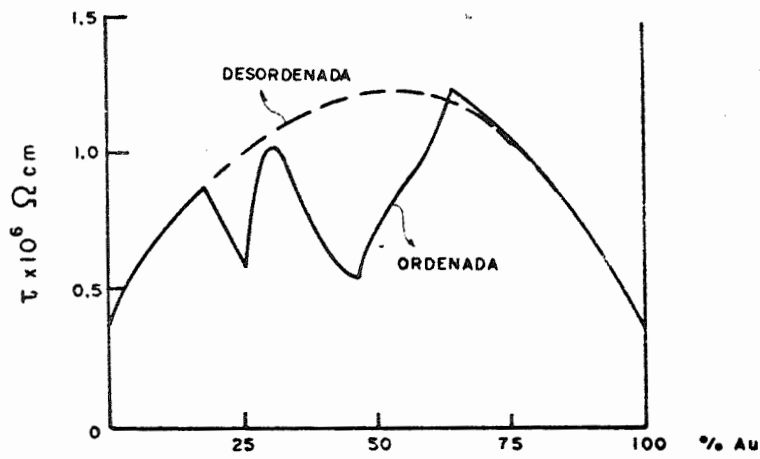


Figura 57

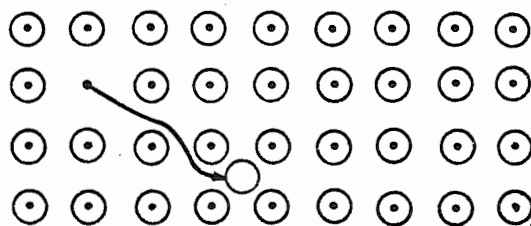


Figura 58

Esses vazios são gerados por agitação térmica, por bombardeio de neutrons, ou a partir de outros defeitos.

Já vimos que os átomos estão em constante agitação, e que o aumento da temperatura favorece o aumento da energia cinética ou da vibração dos átomos.

A altas temperaturas, as vibrações térmicas podem se tornar tão intensas a ponto de deslocar certos átomos de suas posições de equilíbrio, colocando-os em posições intersticiais. (Figura 58).

Esse defeito é denominado defeito Frenkel, e consiste no conjunto de uma vacância e o átomo intersticial.

Nas soluções substitucionais as tensões criadas por esses átomos intersticiais são muito grandes existindo grande instabilidade do átomo nessa posição. Os metais alcalinos apresentam este caso.

Como ocorrem também flutuações térmicas no interior do cristal, estas facilitam o caminhamento desses átomos, que vão para a superfície ou encontram outros vazios para alojarem.

Quando aparece um vazio no cristal, sem a ocorrência de átomo intersticial (Figura 59), nós o denominamos de defeito Schottky. O átomo deslocado vai para a superfície do cristal.

A uma temperatura qualquer existirá sempre um número característico de vacâncias. Se o número tende a aumentar muito, agrupam-se formando uma discordância. Se a agitação térmica tende a diminuir, formam-se vazios a partir das discordâncias.

Estas podem se formar também a partir de defeitos de superfícies internas ou externas, ou neles se diluírem mantendo sempre a mesma ordem de grandeza.

O número de vazios presentes em um cristal já foi estimado por Seitz e Huntington para o caso do Cu a várias temperaturas. Podemos verificar na Tabela I a relação dos números de lacunas para o número total de átomos, que cresce rapidamente com a temperatura.

A relação citada pode ser deduzida termodinamicamente pela criação de lacunas do tipo Schottky.

Tabela I

Temperatura (°K)	Relação $\frac{n}{N}$ p/ Cu
0° (zero absoluto)	0
300 (temperatura ambiente)	$3 \cdot 10^{-15}$
1000 (temperatura média de tratamento térmico)	$4 \cdot 10^{-5}$
1350 (temp. logo abaixo do ponto de fusão)	$6 \cdot 10^{-4}$

$n$  - número de vacâncias

$N$  - número total de átomos

Supõe-se um cristal monoatômico com  $N$  átomos e que  $W$  seja a energia necessária para levar um átomo de sua posição no interior do cristal para sua superfície independente do número  $n$  de defeitos criados por ser pequeno comparado a  $N$ .

A energia total necessária é  $nW$  para criar os  $n$  defeitos.

A variação de entropia se refere à mistura de  $n+N$  para  $T$  constante. O número de posições que os  $N$  átomos podem ocupar é

$$\frac{(N+n)!}{n! N!} \quad \frac{(N+n)!}{n! N!}$$

Mas da relação de Boltzmann

$$S = k \ln \frac{(N+n)!}{n! N!}$$

usando o teorema de Stirling resulta

$$S = k \left[ (N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n \right]$$

Então a energia livre será

$$F = nW - kT \left[ (N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n \right]$$

Para o equilíbrio em que  $\frac{dF}{dn} = 0$  (mínimo valor para  $F$ )

$$0 = W - kT \left[ \ln(N+n) + 1 - \ln n - 1 \right]$$

$$0 = W - kT \ln \frac{N+n}{n}$$

$$\frac{n}{N+n} = e^{-\frac{W}{kT}}$$

sendo  $N \gg n$  então desprezamos  $n$  dando

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{w}{kT}} \quad \text{ou} \quad \frac{n}{N} = e^{-\frac{W}{RT}}$$

Por exemplo, para o cobre  $W = 23.000 \frac{\text{calorias}}{\text{átomo grama}}$

e sendo  $R = -2 \frac{\text{erg}}{\text{OC}}$  para  $T = 1000 \text{ OK}$  resulta

$$\frac{n}{N} \approx 10^{-5}$$

Para um cristal com a massa de um atomograma nestas condições devem existir  $6.10^{18}$  defeitos de Schottky.

Compreendemos como este número grande de defeitos contribui para a fusão metálica que se dá à  $1353 \text{ OK}$ . Como normalmente os metais são esfriados mais depressa que o tempo necessário para uma difusão completa dos defeitos é natural se aceitar que em temperaturas de  $20 \text{ OC}$  existam maior número de defeitos que o previsto por cálculo.

Discordâncias ou Deslocações. Baseado no cálculo das forças inter-atômicas e a resistência que os metais oferecem aos esforços mecânicos, vários pesquisadores concluíram pela necessidade da existência de um particular defeito da rede cristalina, que permitisse conciliar a teoria com a experimentação.

Não abordaremos nesta publicação o estudo deste defeito.

Defeitos de concentração - Impurezas - Imperfeições de natureza química. Esses defeitos são causados pela ocorrência de átomos estranhos no reticulado cristalino.

Eles podem aparecer isolados ou agrupados.

Quando a proporção de átomos estranhos ao dos reticulados é pequena, eles tendem a se apresentar isolados. Quando a proporção é elevada e entre esses átomos houver maior energia de ligação, do que entre os dos diferentes elementos presentes, eles tendem a se agrupar.

Os átomos de impurezas introduzem distorções no reticulado que podem afetar uma área de vários diâmetros atômicos. (Figura 59).

Os metais, mesmo os de mais elevada pureza até hoje conseguidos, apresentam grande quantidade de impurezas, que influem em suas propriedades, e como é de se prever, a influência varia com a proporção de átomos estranhos.

Como exemplos da influência de impurezas mesmo em pequenas proporções podemos citar os casos dos elementos denominados semicondutores: o acréscimo de um átomo de Boro a cada  $10^5$  átomos de Si, aumenta a condutividade deste, em relação ao estado puro, de  $10^3$  vezes.

No caso dos metais podem ser citadas as influências de 0,005% de Bi no Cu (1 átomo de Bi para 50.000 átomos de cobre) ou de 0,005% de Pb no Au (1 átomo de Pb para 20.000 átomos de Au), tornando esses metais solventes quebradiços.

A influência das impurezas é bastante grande também nas propriedades elétricas, por alterarem a regularidade da faixa eletrônica, que se refere à faixa de condução que foi descrita como a 2ª zona de Brillouin. O comportamento desta faixa, alterada pelas impurezas, em relação à temperatura é importante.

Os locais onde eles permanecem são também pontos de maior energia facilitando os fenômenos de difusão e precipitação.

Grande parte desses átomos de impurezas, durante a solidificação e formação dos cristais, pode ficar na parte líquida que se solidifica no final do processo, e se concentram nos contornos dos grãos já formados; segregam-se portanto e nessas posições têm grande importância também nas propriedades do metal.

Quando o número de átomos de impurezas é muito grande, na dependência dos elementos em presença, o excesso pode se separar da solução, cristalizando separadamente e constituindo outra fase.

Contornos de grãos. As propriedades dos agregados cristalinos são influenciadas por dois fatores: as propriedades intrínsecas de cada um dos cristais, ou cristais simples e pelas restrições que os diversos grãos exercem sobre os outros,

principalmente os seus contornos.

Se assim não fosse, as propriedades dos agregados poderiam ser tomadas como média das propriedades dos cristais únicos com várias orientações.

Os diferentes grãos de um metal têm sua origem em diferentes núcleos, na passagem do estado líquido para o sólido. Já citamos também que as impurezas tendem a se segregar nas partes líquidas, e se concentram em maior parte por esse motivo nos contornos dos grãos introduzindo deformações e tensões.

Nesses contornos ocorre também um arranjo anormal dos átomos, assim como nas suas vizinhanças. Existe uma camada de átomos que ocupam posições diferentes das dos reticulados de ambos os grãos, sujeitos que estão às forças de atração dos átomos dos dois reticulados com orientações diferentes.

A ocorrência dessas zonas deformadas, sob tensão dificulta o caminhar das discordâncias que são envolvidas por um campo de tensões.

A evidência de maior resistência à deformação, a temperaturas bem inferiores à de recristalização, nos contornos de grão, é a maneira como os metais se rompem quase sempre transcrystalinamente e não intercrystalinamente.

As teorias mais recentes tratam essas zonas deformadas entre os grãos como áreas de grande concentração de discordâncias, com tensões variáveis, conforme a sua concentração.

Chalmers mostrou que no caso do Sn essas zonas são menos estáveis, com abaixamento do ponto de fusão de 0,14 °C.

Experiências sobre difusão mostram também que ela é mais rápida nos contornos do que no interior dos grãos.

Dimensões dos cristais. Ao ser atingida no resfriamento uma temperatura pouco inferior ao da solidificação de um metal, formam-se os núcleos de cristalização nos pontos de menor energia, se estes já não existiam na massa líquida.

A termodinâmica clássica, aplicada à físico e química, demonstra que a energia livre  $F$  varia com a temperatura para cada fase - gás, líquido e sólido, como também já foi explicado no caso das transformações polimórficas e como é obser

vado na figura 60 existindo pontos em que elas são idênticas, as fases estando em equilíbrio instável. O tamanho dos núcleos formados têm grande influência nesse equilíbrio.

Sabemos que:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad \text{onde}$$

$\Delta F$  = variação de energia livre

$\Delta U$  = variação de energia interna

$T$  = temperatura em que se dá a transformação

$\Delta S$  = variação de entropia

Para um mesmo metal tanto  $\Delta U$  como  $\Delta S$  variam com a temperatura.

Entretanto na figura citada podemos perceber que a curva da energia livre em função de  $T$  tem desenvolvimento diferente conforme a fase.

A curva relativa a cada fase tem continuidade além de determinado limite de temperatura, que na figura é representada em traços.

Levando-se em conta a intersecção das curvas, obtemos as temperaturas de equilíbrio.

Em cada temperatura a fase existente é aquela que apresenta a mais baixa energia livre.

Assim na figura 60 na pressão constante  $P_1$  para temperaturas inferiores a  $T_f$  a curva de energia livre mais baixa é a correspondente à fase sólida.

Entre os pontos  $T_f$  e  $T_e$  a curva de energia livre mais baixa corresponde à fase líquida e acima de  $T_e$ , a correspondente à fase gasosa.

Podemos notar ainda pela figura a perfeita correspondência entre os diagramas  $P-T$  e  $F-T$  para a pressão  $P_1$ .

Quanto à variação de  $U$  e de  $S$  com a temperatura para um elemento metálico, notamos que o tratamento teórico é diferente conforme a fase em estudo é sólida, líquida ou gasosa.

O sólido formado, no estado cristalino, apresenta propriedades direcionais quanto à energia de superfície nos diferentes planos.

Foi observado que a formação do núcleo e seu posterior crescimento ocorre de acordo com o seguinte critério:

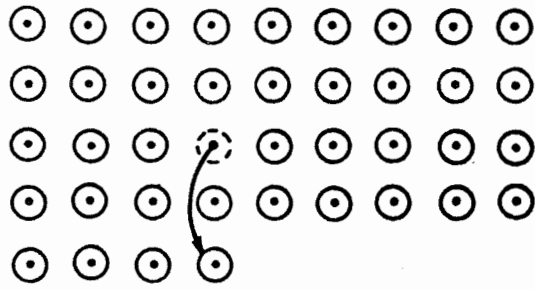
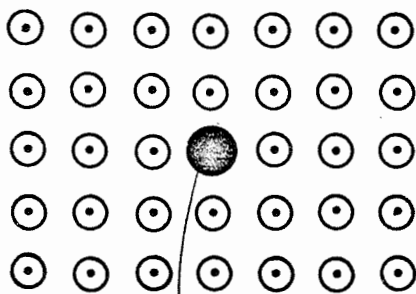
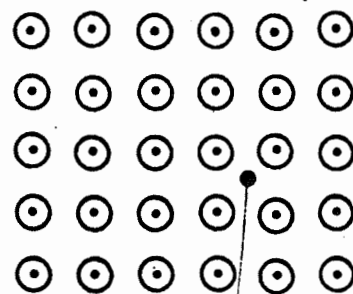


Figura 59 (a)



ION DE IMPUREZA COM DIAMETRO  
MAIOR EM POSIÇÃO SUBSTITUCIONAL



ION DE IMPUREZA COM DIAMETRO  
MENOR EM POSIÇÃO INTERSTICIAL

Figura 59 (b)

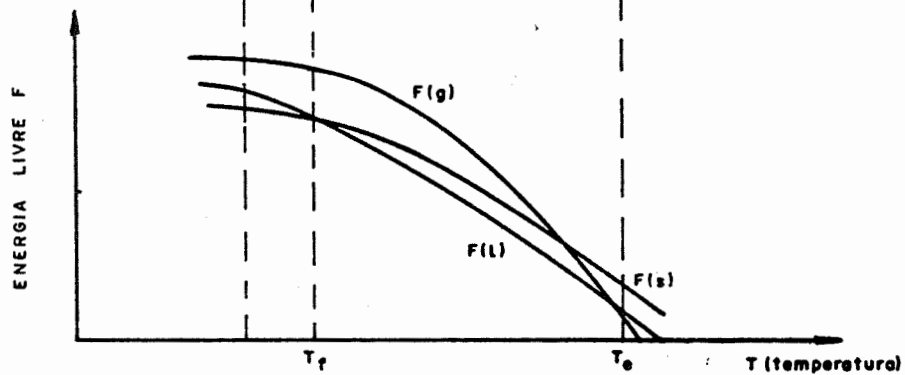
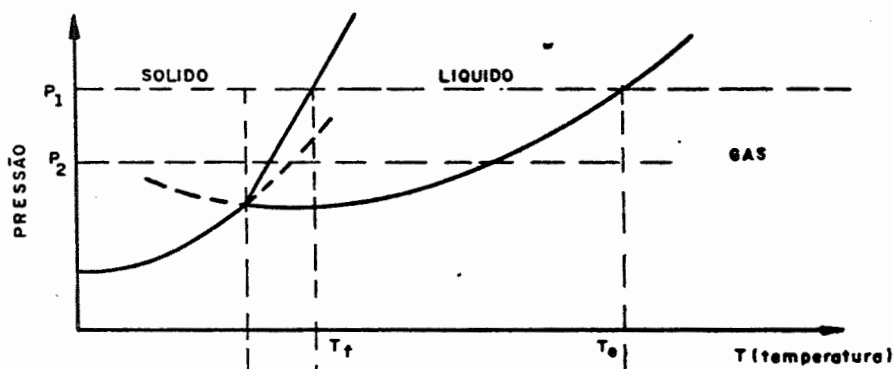


Figura 60 (a) (b)



1. Aparecimento inicial de um agrupamento de átomos que tendem a se dispor em posição relativa de modo a manter o menor estado de energia livre de Gibbs.
2. Sobre esse agrupamento ao acaso depositam-se outros átomos e que de acordo com suas características - assimetria de forças de ligação, diâmetro, número de elétrons periféricos e outras tomam posições relativas preferenciais.
3. O crescimento, segundo as direções preferenciais, se realiza em planos normais a elas, sendo a velocidade de crescimento proporcional à energia livre superficial, por unidade de área quando o cristal está em quase equilíbrio com a vizinhança.

Muitas vezes o crescimento pode se dar conforme é mostrado na figura 61, fato observado por Verma e outros, utilizando a técnica micrográfica de contraste de fase.

É possível ser estudado experimentalmente o crescimento de um cristal, para a sua maior dimensão, em centímetros por segundo, em função da temperatura, assim como a velocidade de nucleação, isto é, número de núcleos que se formam, por centímetro cúbico por segundo. Traçadas as curvas elas se apresentam como o aspecto visto na figura 51.

Desse fato resulta que manter um metal a uma temperatura de super-resfriamento favorecerá o aparecimento de grande número de grãos de pequenas dimensões, ao passo que, um resfriamento a uma temperatura pouco abaixo do ponto de solidificação dará uma estrutura grosseira - poucos grãos e de grandes dimensões.

O valor da velocidade de nucleação  $N$  pode ser aumentado artificialmente, dando por consequência um material com granulação mais fina.

Como exemplos de aplicação desse fenômeno podem ser citados: inoculação em ferros fundidos e modificação das ligas Al-Si pela adição de metais alcalinos e alcalino-terrosos ou de seus sais, cloretos e fluoretos.

## CAPÍTULO IV - DIFUSÃO SÓLIDA NOS METAIS E SOLUÇÕES SÓLIDAS

Introdução. Compreendemos por difusão sólida o caminhar de átomos através do reticulado cristalino, de maneira a se verificar um fluxo de átomos, em escala macroscópica em uma determinada direção.

É o processo que permite uma equalização da concentração de átomos, obedecendo ao 2º princípio da termodinâmica ao aumentar a entropia do sistema.

Constitui este, um fenômeno importantíssimo e que explica uma série de outros tais como, cementação e outros tratamentos termoquímicos semelhantes, decomposição da austenita no resfriamento dos aços, grafitização dos ferros fundidos, tratamentos da solubilização e precipitação, sinterização de pós metálicos e outros.

Sabemos que os átomos que constituem a matéria, quando acima da temperatura de zero graus absolutos ( $-273^{\circ}\text{C}$ ) vibram, e no caso dos materiais sólidos, em torno dos centros de oscilação do reticulado cristalino.

Os átomos que atingem um certo estado de energia, suficiente para vencer a barreira de potencial existente entre os sítios atômicos, podem se afastar de suas posições, de um modo definitivo, trocando ou não de posição com outros átomos.

Para o cristal ideal a movimentação desses átomos é puramente casual e não pode explicar por si o caminhar de muitos átomos em uma só direção, com modificação de composição nos diferentes locais do sistema.

Pela interpretação estatística do fenômeno deduzimos as leis de Fick.

Leis de Fick. Consideremos duas secções planas paralelas de um cristal de uma solução sólida metálica, separadas por uma distância interatômica, onde existe um gradiente de concentração  $\frac{\partial c}{\partial x}$  (figura 62).

Consideremos este gradiente muito pequeno, de modo que a diferença de concentração entre os planos atômicos vizinhos seja infinitesimal.

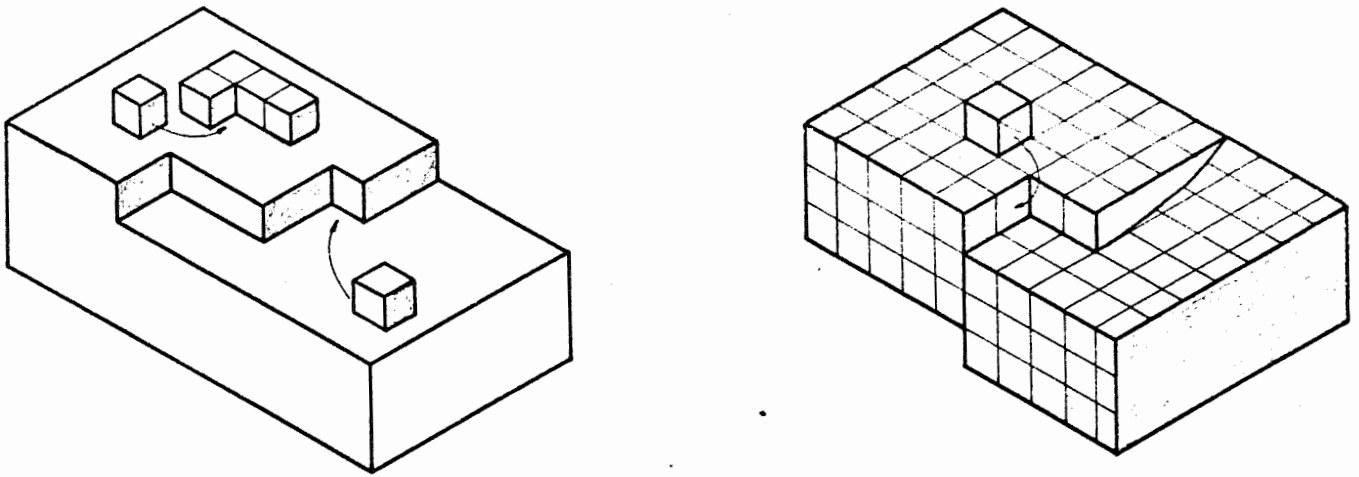


Figura 61

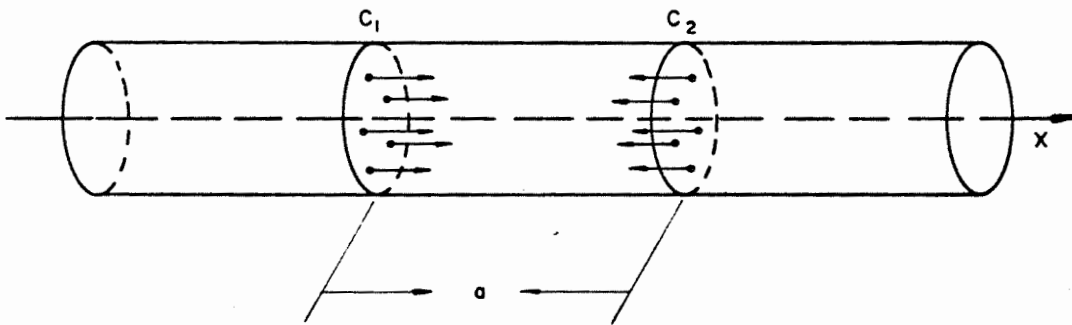


Figura 62

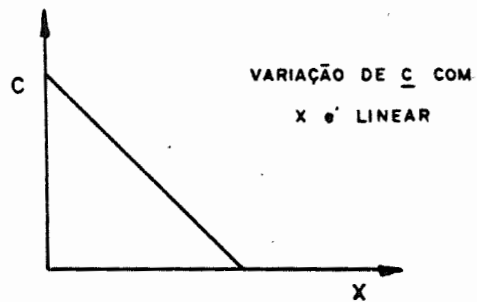


Figura 63

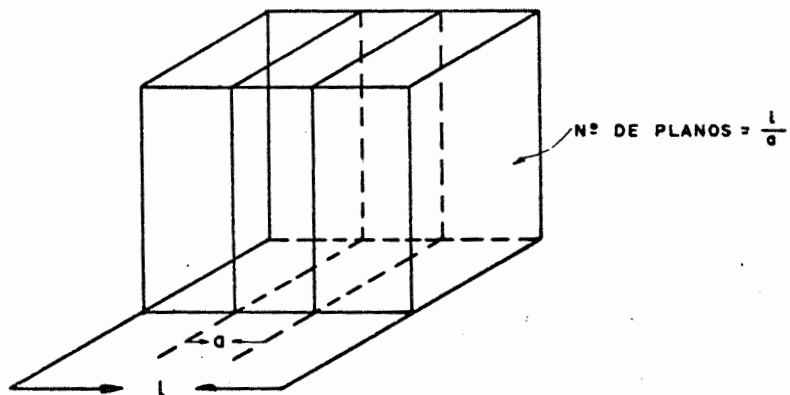


Figura 64

Consideremos ainda a ocorrência de um estado de fluxo estacionário, isto é  $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$  (não há variação da concentração com o tempo).

A frequência  $f$  de saltos com que um átomo ultrapassa a barreira de potencial, é a mesma para todos os outros, independente da sua concentração, e seus saltos individuais são ao acaso.

Se os movimentos dos átomos são independentes e ao acaso, num determinado instante, mais átomos do soluto atravessarão um plano, vindos da região de mais alta concentração, do que na direção oposta, simplesmente pela ocorrência de maior número de átomos.

De fato: suponhamos  $C_1$  e  $C_2$  como as concentrações de soluto em cada seção e que  $C_1 < C_2$ .

Se  $N$  é o número total de átomos de um dos planos, o número de átomos do soluto no plano 1 será  $n_1 = N C_1$  e no plano 2,  $n_2 = N C_2$ .

Sendo  $f$  a frequência dos saltos, o número de átomos do soluto que deixa o plano 1 na unidade de tempo será  $f \cdot n_1$  e o que deixa o plano 2 será  $f \cdot n_2$ . Os saltos ocorrendo nas duas direções, ao longo do eixo dos  $x$  em média serão

$\frac{1}{2} f n_1$  e  $\frac{1}{2} f n_2$ , e o número de átomos transportados será a diferença:

$$M = \frac{dm}{dt} \approx \frac{1}{2} f (n_1 - n_2) = \frac{N}{2} f (C_1 - C_2) = - \frac{N}{2} a f \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Esta expressão não é exata, pois  $\frac{\partial c}{\partial x}$  (derivada parcial) não tem sentido com a concentração atômica que é descrita. Considerando porém uma variação de concentração muito pequena é possível fazer essa aproximação.

1ª lei de Fick. A velocidade de transporte de massa através de um plano é proporcional ao gradiente da concentração onde  $C_1 - C_2 = - a \frac{\partial c}{\partial x}$

Pode-se deduzir outra equação mais rigorosa para o qual o escoamento não é mais estacionário ( $\frac{\partial c}{\partial t} \neq 0$ ) isto é, a concentração varia com o tempo.

Calculemos a acumulação atômica de átomos do soluto, num determinado volume elementar, entre os dois planos (figura 64).

Se  $l$  é pequeno, sendo  $(c)$  a concentração no primeiro plano, no 2º plano esta será  $(c + \frac{\partial c}{\partial x} l)$ .

O número de átomos que se afasta do volume considerado através do primeiro plano é dado por

$$- \frac{N}{2} a f \frac{\partial c}{\partial x}$$

e a quantidade que entra pelo 2º plano é

$$\frac{N}{2} a f \frac{\partial}{\partial x} (c + \frac{\partial c}{\partial x} l)$$

A quantidade acumulada no volume será a diferença

$$\frac{N}{2} a f \left[ \frac{\partial}{\partial x} (c + \frac{\partial c}{\partial x} l) - \frac{\partial c}{\partial x} \right] = \frac{N}{2} a f l \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Existindo  $l/a$  planos no volume considerado, a quantidade de átomos acumulada em um plano qualquer interno será

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{N}{2} a^2 f \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{e sendo } c = \frac{n}{N}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{onde } D = \frac{1}{2} f a^2$$

que é a fórmula geral de Fick considerando  $D$  constante, ou a chamada 2ª lei de Fick.

A variação com o tempo de concentração do átomo soluto pelo plano interceptor de uma solução sólida metálica é proporcional à determinada temperatura, à variação de segunda ordem de mesma concentração com a variável dimensional de comprimento normal ao plano.

Ao fator de proporcionalidade denominamos de coeficiente  $D$  de difusão. Ele é definido como equivalente à quantidade de substância que se difunde na unidade de tempo, atra

vés uma superfície unitária, com um gradiente de concentração igual à unidade. A sua dimensão corresponde a de uma superfície dividida pelo tempo  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

A solução da equação diferencial que traduz a 2ª lei ou fórmula geral de Fick nos apresenta a expressão

$$C = C_0 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \right]$$

onde  $2\sqrt{Dt}$  é o caminho médio percorrido pelos átomos durante o tempo  $t$ .

A integral  $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy$  é conhecida pelo nome

de função da probabilidade a respeito da localização média dos átomos difundidos dentro do intervalo  $-\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  e  $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ .

Esta função é representada por  $\Theta\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ .

A figura explicativa para a difusão de um metal B num metal A relaciona  $\frac{C}{C_0}$  com  $x$ , onde  $C_0$  é a concentração inicial,  $C$  a concentração em qualquer posição  $x$  (após haver se dado a difusão) e  $x$  a posição em estudo no sentido longitudinal de propagação.

Curvas de Difusão. Para estudo da difusão inúmeras experiências têm sido feitas, e nelas geralmente é determinada a chamada curva de difusão, ou seja, curva que mostra a concentração em função da distância.

Tomando-se dois blocos metálicos e colocando-os em contato íntimo por meio de duas superfícies, submetendo-os a uma pequena pressão e a uma elevação de temperatura, em condições próprias, durante um certo tempo, verifica-se após o esfriamento, a composição de diferentes camadas paralelas à interface inicial de contato. Traça-se a curva concentração-distância, como é exemplificado pela figura 65 para o

caso de blocos soldados de Cu e Ni.

Observamos na figura 66 que ela não é simétrica em relação ao ponto inicial de interface-distância zero e isto se explica devido ao fato de o coeficiente de difusão D não ser constante com a concentração.

De fato, D e portanto f - a frequência dos saltos deve depender das energias de ligação atômica da liga, que variam com a composição.

Determinação do Coeficiente de Difusão. A Figura 67 mostra a variação do valor de D com a concentração em três sistemas diferentes.

Tendo em vista estas variações, Matano modificou a equação de Fick (2ª lei) para a seguinte forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Para traçar as curvas como a da Figura 67 sobre a variação de D com a concentração é necessário conhecer a função  $D=f(c)$ , ou seja, conhecer soluções para a equação que não pode ser integrada diretamente.

Boltzmann em 1894 mostrou que uma equação desse tipo, pode ser resolvida englobando as variáveis x e t em uma variável  $\lambda$ , ligadas pela relação

$$\lambda = x t^{-1/2}$$

De fato, da equação de Fick (2ª lei) obtemos

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

calculando as derivadas separadamente

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{dc}{d\lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial t} = - \frac{\lambda}{2t} \frac{dc}{d\lambda}$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{dc}{d\lambda} \quad \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{t^{1/2}} \frac{dc}{d\lambda}$$

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{dc}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) = \frac{1}{t} \frac{d^2 c}{d\lambda^2}$$

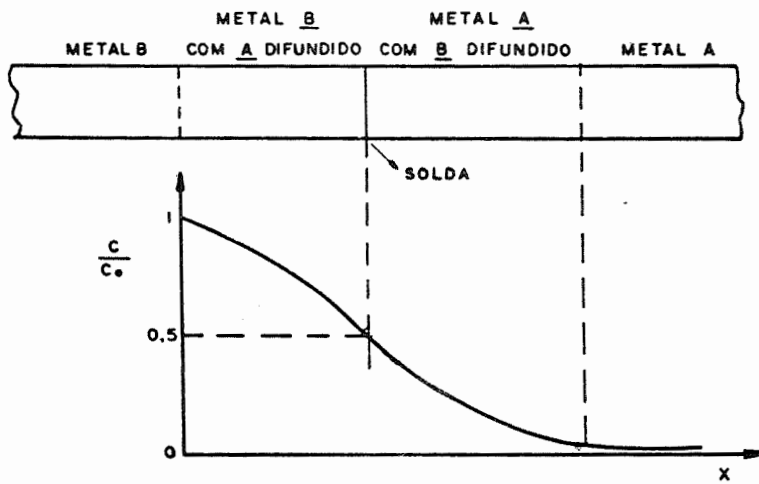


Figura 65

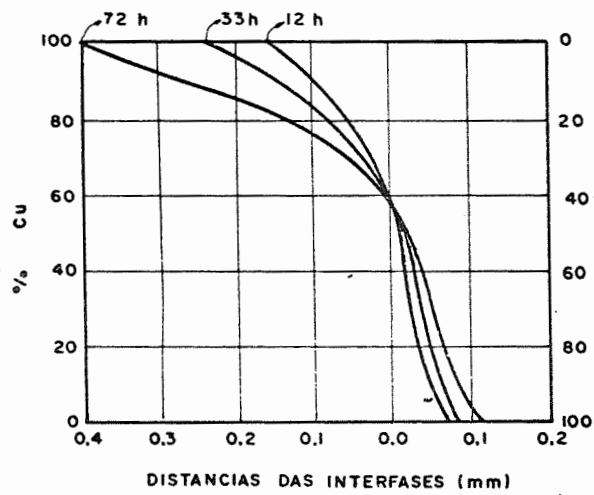


Figura 66

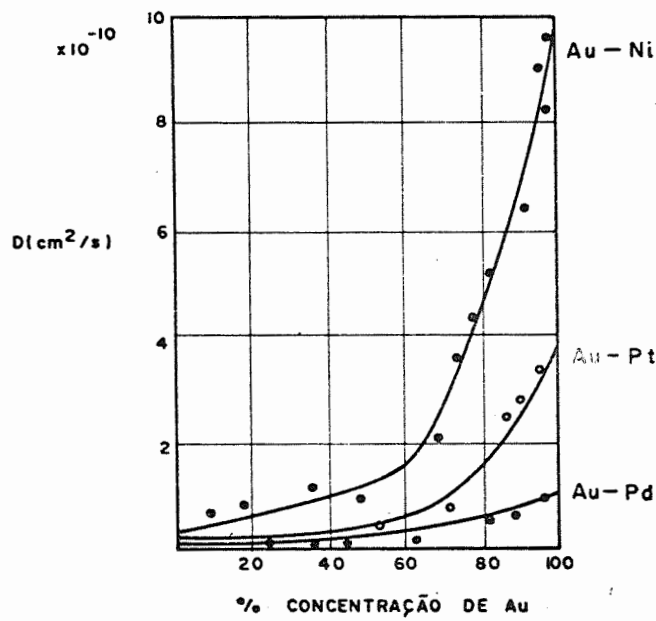


Figura 67



$$\frac{\partial D}{\partial x} = \frac{dD}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{t^{1/2}} \frac{dD}{d\lambda}$$

Substituindo esses resultados na equação e multiplicando ambos os termos por  $t$ , obteremos

$$\frac{-\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} = D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} + \frac{dD}{d\lambda} \frac{dc}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dc}{d\lambda} \right)$$

as variáveis  $x$  e  $t$  desaparecem. Multiplicando-se os membros dessa equação por  $d\lambda$  e transpondo obtemos

$$d \left( D \frac{dc}{d\lambda} \right) = -\frac{\lambda}{2} dc, \text{ que integrada de } c = c_0 \text{ onde}$$

$$\frac{dc}{d\lambda} = 0, \text{ até } c = c \text{ dá}$$

$$D \frac{dc}{d\lambda} = -1/2 \int_{c_0}^c \lambda dc \quad \text{ou}$$

$$D = -1/2 \frac{d\lambda}{dc} \int_{c_0}^c \lambda dc \quad \text{com a condição de ser}$$

$$\int_{c_1}^{c_2} \lambda dc = 0 \quad \text{onde } c_1 \text{ e } c_2 \text{ são as concentrações iniciais.}$$

Fazendo-se nova mudança de variável de  $\lambda$  para  $x$  e  $t$ , que podem ser medidas diretamente na experiência, temos novas expressões em  $x$  e  $t$ .

De fato

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{t} \frac{d\lambda}{dc}$$

$$D = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dx}{dc} \int_{c_0}^c x dc =$$

$$D = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_{c_0}^c x dc \quad \text{também para} \quad \int_{c_1}^{c_2} x dc = 0.$$

$c_1$  e  $c_2$  seriam neste caso, as concentrações iniciais em ambos os lados da interface.

A determinação de D agora pode ser feita, por um método gráfico, denominado método de Matano.

A aplicação desse método é feita da seguinte maneira: Em uma curva de difusão, determina-se uma interface denominada interface de Matano, tal que as áreas compreendidas entre esta reta e a curva de difusão, sejam iguais de ambos os lados da interface. Ver o exemplo gráfico onde as áreas AFGA e ADEA são iguais (Figura 68).

Essa interface de Matano, tomada como base, traz como consequência a condição imposta de

$$\int_{C_1}^{C_2} x \, dc = 0$$

Onde  $C_1$  é a concentração mínima de um lado da interface original para o alumínio e  $C_2$  é a concentração máxima para o outro lado da interface.

Calcula-se a seguir a inclinação da tangente à curva de difusão, no ponto, correspondente à concentração para a qual desejamos saber o valor de D. Ponto J da figura. A inclinação dessa reta nos dá o valor de  $\frac{dc}{dx}$ .

Determina-se a área JIDEJ que corresponde ao valor do termo:

$$\int_{C_0}^C x \, dc$$

Dessa maneira temos todos os dados para calcular o valor de D, desde que o tempo t de difusão tenha sido anotado.

A curva de difusão pode ser estudada também em função de c e x. As curvas obtidas para diferentes tempos, quando representadas em função de c e x, coincidem em uma só, em função da variável  $\lambda$ .

Esta curva de difusão, é denominada de curva mestra da difusão.

Vimos também que a cada valor de c existe um único valor de  $\lambda$ , isto é, para cada concentração obtemos

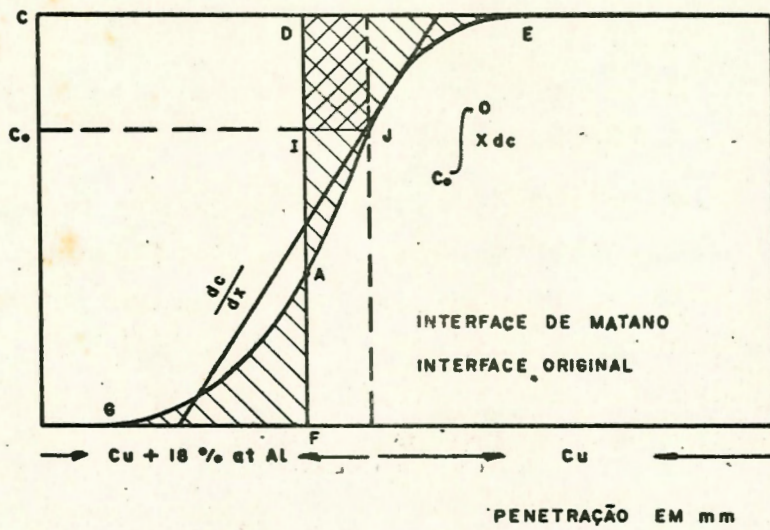


Figura 68

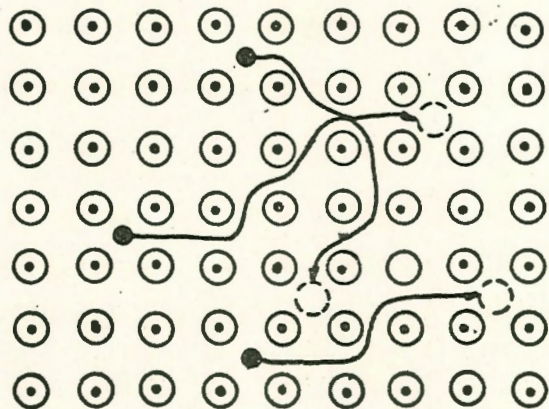


Figura 69

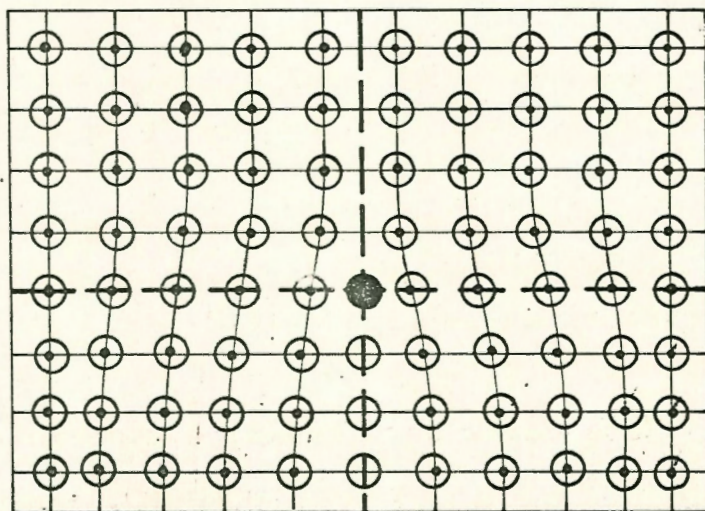


Figura 70

$$\lambda = x / \sqrt{t} = K = \text{constante}$$

ou

$x = K \sqrt{t}$  ou seja a penetração de difusão é sempre proporcional à raiz quadrada do tempo.

Variação do Coeficiente de Difusão com a temperatura. Já foi citado, na introdução deste estudo, que a difusão ocorre devido à movimentação dos átomos, e que esta só ocorre quando o átomo atinge um nível de energia suficiente para vencer a barreira energética que existe entre os diferentes sítios atômicos.

Era de se esperar portanto, que o coeficiente de difusão variasse com a temperatura; esse fato foi verificado, e também que ele varia em função da temperatura de acordo com a seguinte lei:

$$D = A e^{-\frac{Q}{RT}}$$

onde A é uma constante, Q a energia de ativação necessária para produzir a difusão, dada em calorias/átomo grama. R a constante dos gases perfeitos = 1,98 cal/mol, e T a temperatura absoluta. Depende ainda o D da estrutura cristalina em que o metal matriz se apresenta, que sabemos depender também da temperatura.

Já havíamos visto, na dedução da lei de Fick, que  $D = \frac{1}{2} a^2 f$  onde a é a distância interatômica e f a frequência dos saltos na direção da difusão. Aqui f deverá ser igual ao número de vibrações atômicas por unidade de tempo, na direção considerada, multiplicado pela probabilidade do átomo possuir uma energia de ativação suficiente, para ultrapassar a barreira de potencial.

Chamando de  $\nu$  a frequência de vibração atômica, e considerando que para saltar a barreira ele deve possuir uma energia igual ou maior que Q, o número de saltos por segundo numa direção no cristal, suposto isotrópico para este fenômeno é:

$$p = \frac{1}{3} \nu e^{-\frac{Q}{RT}}$$

numa determinada direção.

Esse valor é a frequência de saltos para N átomos, e onde Q é a energia de ativação. Substituindo na expressão de D temos:

$$D = 1/2 f a^2 = 1/6 v a^2 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \text{onde } A = 1/6 v a^2$$

A expressão encontrada, apresenta em seus resultados acordo razoável com as medidas experimentais. Aplicando à expressão de D a forma logarítmica obtemos:

$$\log D = \log A - \frac{Q}{RT}$$

que representa em um gráfico com coordenadas  $\log D$  e  $\frac{1}{T}$ , numa reta, o coeficiente angular  $-\frac{Q}{R}$ , e que corta o eixo das ordenadas no ponto  $\log A$ .

Determinando o valor de D, para várias concentrações e várias temperaturas, traçando o gráfico com as coordenadas citadas, podemos determinar os valores de A e Q, que caracterizam a difusão em um sistema dado.

Auto Difusão. Pelas fórmulas de Fick, a difusão deve terminar quando o gradiente da concentração torna-se nulo, a fórmula não sendo então aplicável no caso da auto difusão.

A auto difusão é o fenômeno que ocorre pela difusão de átomos de um determinado metal, no mesmo metal, considerado puro.

A constatação desse fenômeno foi feita pela primeira vez por G. von Hevesy em 1920, com a aplicação de isótopos radioativos. Estes se comportam química e metalurgicamente aos metais não radioativos.

No caso da auto difusão, temos um gradiente de concentração nulo

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

mas  $\frac{dm}{dt} \neq 0$ , isto é o transporte de átomos acontece.

É interessante supor que a difusão varia em função de um gradiente de potencial químico, como fizeram Darken e outros.

Chamando esse gradiente de  $\frac{d\mu}{dx}$  a fórmula de difusão toma a forma (1ª lei de Fick):

$$\frac{dm}{dt} = -L \frac{d\mu}{dx} \quad \text{onde } \mu \text{ é o produto da mobilidade atômica média pela concentração.}$$

Várias pesquisas já foram realizadas neste campo da auto difusão, e as conclusões principais são:

- a. O coeficiente de auto difusão aumenta com a concentração de impurezas, em alguns casos exponencialmente e em outros proporcionalmente.
- b. Quanto mais elevado o ponto de fusão do metal, menor será o coeficiente de difusão.  
Este é um fenômeno de fácil compreensão, pois a energia de ativação para a difusão, a energia de ligação e o ponto de fusão, são por assim dizer medidas das forças de ligação dos átomos.
- c. O coeficiente de auto difusão, de um cristal, parece ser menor que o coeficiente de difusão em uma liga em que o metal é o solvente.

No caso geral, podemos colocar  $\frac{dm}{dt} = -L \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right) \frac{\partial c}{\partial x}$  e sendo  $\mu =$  gradiente do potencial dado por  $\mu = RT \log c \gamma$  onde  $\gamma =$  coeficiente de atividade.

$$D = L \frac{\partial \mu}{\partial c} = \left( \frac{K T L}{c} \right) \left( 1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log c} \right)$$

fazendo

$D^* = \frac{K T L}{c}$ , na auto difusão, pois o coeficiente de atividade é constante. Em função da concentração, temos:

$$\frac{D}{D^*} = \left( 1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log c} \right)$$

Temos portanto a ligação do coeficiente de difusão com o de auto difusão.

Expressão análoga a  $D = (N_1 D_2^* + N_2 D_1^*) \left( 1 + N_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2} \right)$

onde  $N_2$  e  $\gamma_2$  se referem à fração atômica e ao coeficiente de ativação do metal que se difunde numa liga e  $N_1$  é do solvente.

### Mecanismo da Difusão.

O mecanismo do caminhamento dos átomos no interior de uma rede cristalina pode ser diferente, dependendo de vários fatores.

Podemos indicar de início duas maneiras diferentes, a di fusão intersticial e a difusão substitucional.

Na difusão intersticial ocorre um deslocamento de átomos soluto através dos átomos, isto é, nos espaços existentes en tre átomos do reticulado cristalino (Figura 69)

Os diâmetros atômicos dos diferentes elementos variam grandemente, e sabemos que somente o H, o B, o C, o N e o O, podem formar soluções sólidas do tipo intersticial, e por — tanto somente esses elementos podem se difundir interstici — almente.

Todos os outros elementos se difundem substitucionalmen — te, isto é, por troca de posição dos átomos que se difundem, com posições dos átomos do elemento onde ocorre a difusão.

Neste processo, pode ocorrer, o que é pouco provável, de — vido à quantidade enorme de energia requerida (cálculos de Seitz e Huntington) uma troca de posição entre dois átomos vizinhos (Figura 70).

Trabalhos de Smigelkas, Kirkendall, Mehl e outros pare — cem provar que esse fenômeno não ocorre (isto é, troca de posições de dois átomos).

A maior probabilidade é a da passagem de um átomo que se difunde para um vazio, ou vacância existente na rede crista lina (Figura 71).

Estes vazios também se difundem na rede, e se comportam como átomos de massa nula.

As trocas de posição ocorrem mais facilmente com uma das espécies atômicas presentes, causando um fluxo de vazios em um sentido, e de átomos de mais fácil permutação, no outro sentido.

Essa ocorrência explicaria o efeito Kirkendall. Zener, es tudando o assunto da difusão, propõe um outro mecanismo que é o da troca de quatro átomos (Figura 72 ). Este mecanismo, segundo seus cálculos, requer apenas 40% de energia necessá — ria para a troca de dois átomos apenas. Ele segundo o pes — quisador tem preferência para ocorrer nos metais de estrutu ra cúbica de corpo centrado. Pode-se mostrar ainda que con siderando  $G$  a energia livre os átomos do metal dissolvido,

$D = Ac(1-c) \frac{\partial^2 E}{\partial c^2}$ , onde  $A$  é constante,  $c$ , a concentração do me

tal que se difunde. Portanto um átomo metálico pode caminhar de baixas concentrações para as mais altas, dependendo de  $\frac{\partial^2 G}{\partial^2 c}$ , mostrando nova faceta quanto ao fenômeno inicialmente dado por Fick, onde os átomos só vão de mais alta para mais baixa concentração.

O fenômeno da difusão pode ocorrer também através dos grãos ou entre eles. São as chamadas difusão intragranular e intergranular. Outro mecanismo é a difusão em superfície.

As primeiras observações a respeito da difusão intergranular foram feitas em 1924 por Dushman, Koller e Clausing, estudando a difusão do tório na superfície do Wolframio.

Poucas outras observações foram feitas nos 25 anos seguintes, pois esse tipo de difusão era pouco conhecido.

A partir de 1951 os estudos se tornaram mais intensos e hoje, já se pode ter bem melhor conhecimento.

A estrutura das juntas dos grãos varia em função da orientação dos metais contíguos. Nessas juntas ocorrem muitas falhas e discordâncias, que possibilitam ou permitem por sua movimentação a ocorrência do fenômeno.

Os coeficientes de difusão em volume ou intragranular e em superfície ou em intergranular são bastante diferentes.

A difusão intergranular é em geral preponderante em baixas temperaturas. Esse talvez o motivo de seu pouco conhecimento até 1951. Até essa data as pesquisas eram levadas a efeito a temperaturas elevadas.

O estudo da difusão intergranular tem permitido a pesquisa da configuração da estrutura cristalina nas juntas dos grãos.

O estudo da difusão deve considerar também os processos transientes além dos processos em regime permanente, porque é impossível acharmos átomos de metal B numa posição  $x$  num metal A se o tempo de difusão é insuficiente para isto. As leis de Fick supõem que o fenômeno já se deu para a distância  $x$ .

Efeito Kirkendall. Abordemos um outro efeito que ocorre no fenômeno da difusão.



Consideremos um corpo de prova de difusão, constituído por dois metais A e B. Pela teoria cinética sabemos que os seus átomos têm frequências de vibração térmica diferentes, e energia de ligação diferentes.

Neste exemplo, um dos metais, A por exemplo, pode trocar de lugar com os vazios mais facilmente que os átomos de B.

Em relação aos planos do reticulado a velocidade de transporte de A em um sentido é maior que o de B em sentido contrário.

Dessa maneira o trecho de metal B deve crescer, para conter o maior número de átomos, enquanto o outro trecho de metal A deve se retrair.

Se tomávamos em consideração somente um coeficiente de difusão  $D$ , agora devemos considerar dois coeficientes  $D_A$  e  $D_B$ , denominados coeficientes de difusão intrínsecos ou parciais. Ao coeficiente  $D$  denominou-se coeficiente de difusão química.

Esses coeficientes estão ligados entre si pela equação de Darken.

$$D = N_A D_B + N_B D_A$$

onde  $N_A$  e  $N_B$  são as frações molares dos átomos A e B na liga.

Smigelkas e Kirkendall em 1947 publicaram o primeiro trabalho em metalurgia provando a movimentação da rede do reticulado. Antes deles Hartley em 1946, havia realizado experiência semelhante trabalhando com acetato de celulose,

A experiência de Kirkendall, como é mais conhecida é a seguinte:

Os autores colocaram sobre faces paralelas de um bloco de latão, fios extremamente finos de molibdênio e a seguir recobriram o conjunto com cobre eletrolítico (Figura 73).

A amostra foi aquecida a 785 °C diversas vezes. Após cada aquecimento era cortada uma fatia da barra e medidas as distâncias entre os fios de molibdênio.

Verificaram estes pesquisadores, que a distância entre os fios diminuía com o tempo de difusão, mostrando uma diminuição do bloco de latão, explicado pela maior velocidade de difusão do Zn - maior número de átomos de Zn saem do bloco, que os átomos de cobre que o penetram.

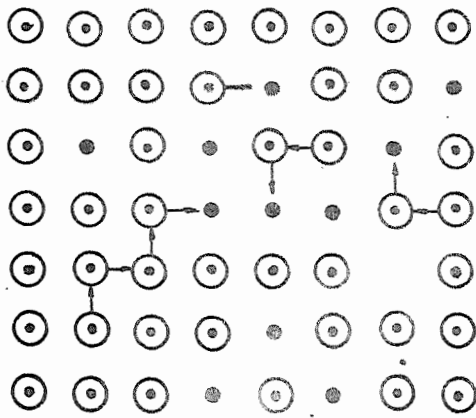


Figura 71

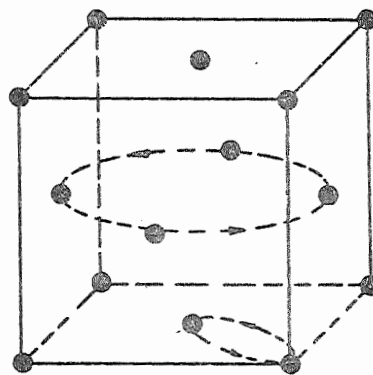


Figura 72

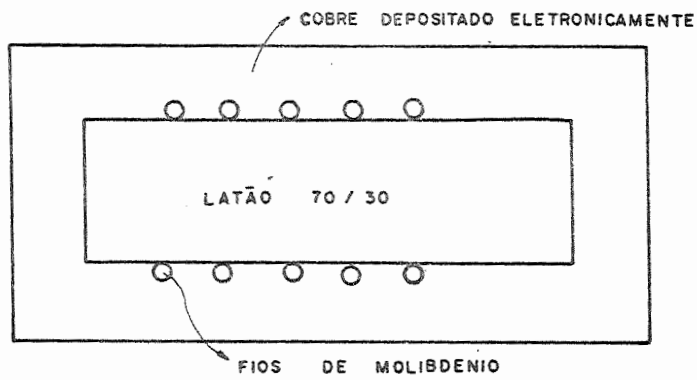


Figura 73

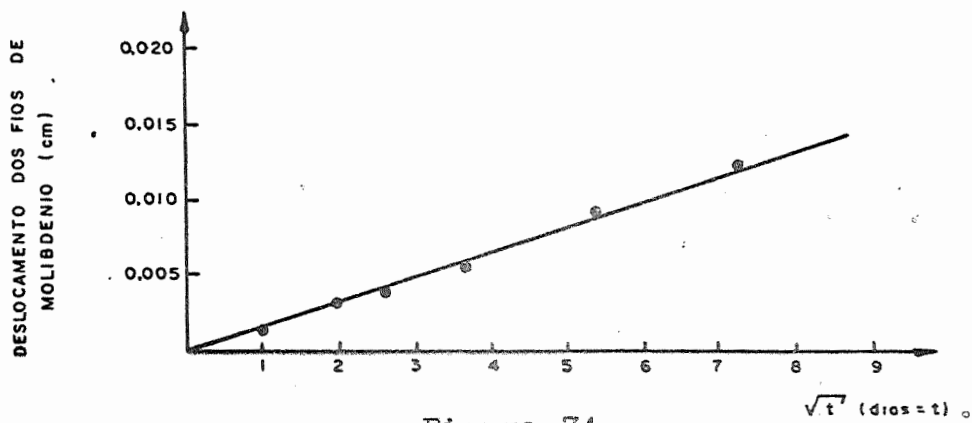


Figura 74

Em trabalho posterior Darken mostrou que o deslocamento dos fios obedece à lei já conhecida

$$x = K \sqrt{t}$$

Métodos experimentais para determinação do Coeficiente de Difusão. As primeiras pesquisas sobre difusão nos metais foram realizadas por Faraday, seguindo-se-lhe Spring, Robert Austin e outros.

Em anos mais recentes temos as pesquisas de Von Hevesy sobre auto-difusão no chumbo, utilizando chumbo radioativo.

Foi, portanto, este um dos primeiros trabalhos experimentais e este método pode ser feito por dois processos diferentes:

- a. Difundindo o elemento radioativo através da superfície em um único aquecimento isotérmico e medindo em diferentes profundidades a sua radiação ou atividade.
- b. Difundindo o elemento radioativo através da superfície, por meio de mesmos aquecimentos isotérmicos sucessivos. Entre cada aquecimento é medida a radioatividade superficial, permitindo essa observação determinar a quantidade de elemento ativo que se difundiu.

As medidas de radioatividade podem ser feitas por meio de contadores Geiger ou por meio de autoradiografias.

Estas são feitas por recobrimento de superfície a estudar de uma película fina de emulsão sensível às radiações, e que podem ser reveladas no local, permitindo o estudo da película e da estrutura dos grãos subjacentes pelo microscópio.

Essas películas são extremamente sensíveis, e permitem, por exemplo, no caso do Cu, no qual se difundiu Ni radioativo, detectar até 0,005% de Ni em peso.

Outro método bastante utilizado é o da retirada de finas camadas, por meios mecânicos ou químicos, paralelas à interface de difusão, e procedendo a uma análise desse material retirado. É um dos processos mais utilizados para o estudo da radio-difusão.

Um terceiro método é o metalográfico.

Utiliza a propriedade de sensibilidade de alguns reativos micrográficos, que permite revelar pequenas diferenças de concentração em solução sólida.

Entre outros autores que empregaram este método podemos citar Barnes, Achter, Smoluchowsky, Flanagan e Sisca.

Outro processo bastante interessante é da aplicação do micro analisador de sonda eletrônica, ideado por Castaing em 1957.

O aparelho utiliza o princípio da espectrometria de raio X por emissão, constituindo a amostra o anti-catodo.

É feita uma incidência de um feixe de elétrons, ultra fino, diâmetro médio de 1 micron, sobre o metal, medindo-se a intensidade das radiações do espectro de raio X emitido. O exame com este aparelho é feito em uma secção normal à interface de difusão.

Outros métodos empregados são:

Difração de raio X, quando há grande variação do parâmetro da rede com a concentração.

Medidas de condutividade elétrica, de emissão termoiônica, de deslocamento da temperatura de Curie e método termo-magnético.

Para método de autodifusão também se recomenda aquele de colocar uma esfera de um metal sobre uma placa do mesmo. Após certo tempo a esfera se deforma por difusão de átomos e utilizando-se medidas de suas dimensões pode-se concluir, para o tempo e a temperatura de tratamento, qual o coeficiente de auto difusão.

Para processos mais sofisticados utiliza-se o microscópio eletrônico de transmissão que permite a observação do diâmetro médio dos anéis de deslocação em certos metais e sua relação com o tempo em temperaturas fixas.

De acordo com trabalhos teóricos de Wagner, Lifshitz e Kirchner é possível assim medir o coeficiente D para as vacâncias por meio do comportamento dos anéis de deslocação em vários tempos e temperaturas.