



**Universidade Federal do Paraná**  
**Setor de Tecnologia**  
**Departamento de Engenharia Mecânica**

# **ECMA7037/EMEC7063**

## **Termodinâmica de Materiais /**

## **Termodinâmica dos Sólidos**

Termodinâmica de Interfaces

*Prof. Rodrigo Perito Cardoso*

# Onde estamos

- Introdução histórica.
- Leis da Termodinâmica.
- Potenciais Termodinâmicos.
- Conceitos de Termodinâmica estatística.
- **Termodinâmica de sólidos.**
- Termodinâmica de transformação de fase.
- Termodinâmica química.
- Diagramas de fases.
- Cinética de transformações

# Cronograma

1	11/mar	
3	18/mar	
5	25/mar	Prova curta 01
7	01/abr	Prova curta 02
9	08/abr	Prova curta 03
11	15/abr	Prova curta 04
13	22/abr	Prova curta 05
15	29/abr	Prova curta 06
17	06/mai	Prova curta 07
19	13/mai	Prova curta 08
21	20/mai	Prova curta 09
23	27/mai	Prova curta 10
25	03/jun	Prova curta 11
27	10/jun	Prova curta 12
29	17/jun	Prova curta 13 ???? (historicamente são 12)
31	24/jun	
33	01/jul	

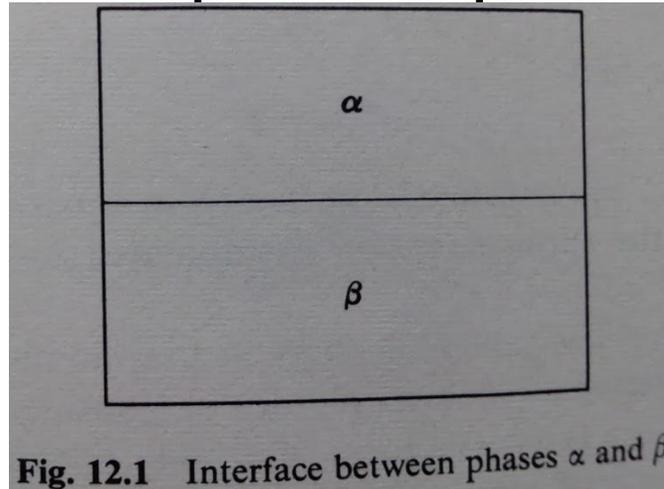
2	13/mar	
4	20/mar	
6	27/mar	
8	03/abr	
10	10/abr	
12	17/abr	
14	24/abr	
16	01/mai	Feriado
18	08/mai	
20	15/mai	
22	22/mai	
24	29/mai	
26	05/jun	
28	12/jun	
30	19/jun	
32	26/jun	Prova
34	03/jul	

# Introdução

- Para iniciarmos a discussão, vamos dividir as interfaces em dois tipos:
  - Superfície externa: entre sólido e vapor ou sólido e líquido
  - Superfície interna:
    - Entre cristais de mesma fase (contornos de grão)
    - Entre cristais de estrutura e/ou composição diferente
- Trataremos inicialmente aspectos gerais ligados à superfícies (válido para todos os tipos)

# Teoria geral de interfaces

- Considere uma superfície plana entre duas fases,  $\alpha$  e  $\beta$



- Esta interface é caracterizada por uma tensão superficial  $\sigma$ , expressa em força por unidade de comprimento

Como seria descrita a energia livre deste sistema?

# Teoria geral de interfaces

- A interfase é uma região de desordem em escala atômica, o ambiente entre os átomos da interface é diferente do ambiente dos átomos no interior do cristal. Assim, para aumentar a área de uma superfície o sistema precisa realizar trabalho

$$dW = -\sigma dA$$

$$dE = DQ - dW \quad \text{Primeira lei} \quad \text{Para processo reversível} \quad DQ = TdS$$

Se o trabalho para aumentar a área é realizado somente pelo sistema

$$dE = TdS + \sigma dA$$

# Teoria geral de interfaces

- Como  $H = E + PV$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

- A volume e pressão constantes (só a superfície varia)

$$dH = dE$$

- A energia livre de Gibbs  $G = H - TS$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad \leftarrow \quad dH = dE$$

Com T=cte

$$dG = dE - TdS \quad \leftarrow \quad dE = TdS + \sigma dA$$

$$dG = \sigma dA \quad \text{Integrando}$$

Aumento de área associada com aumento de energia livre -> dG positivo

Se  $\sigma$  for independente da área

$$G = \sigma A$$

$$\sigma = \frac{G}{A}$$

# Teoria geral de interfaces

$$G = \sigma A \quad \sigma = \frac{G}{A} \quad \text{Se } \sigma \text{ for independente da área}$$

- A tensão superficial está diretamente relacionada com a energia livre por unidade de área -> importante, pois podemos medir experimentalmente a tensão superficial.
  - Para cálculos termodinâmicos, é importante conhecer a energia livre
- Como a energia livre é função da temperatura, da pressão e da composição, a tensão de superfície também é.

# Teoria geral de interfaces

- Como o sistema mais estável é aquele com menor  $G$ , qualquer processo que reduza  $\sigma$ , como absorção seletiva de impureza, redução de superfícies, etc, ocorrerá espontaneamente.
- A energia livre será função da temperatura, e se considerarmos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  constante em uma reação

$$G = a - bT$$

logo,

$$\sigma = \sigma^o - b'T$$

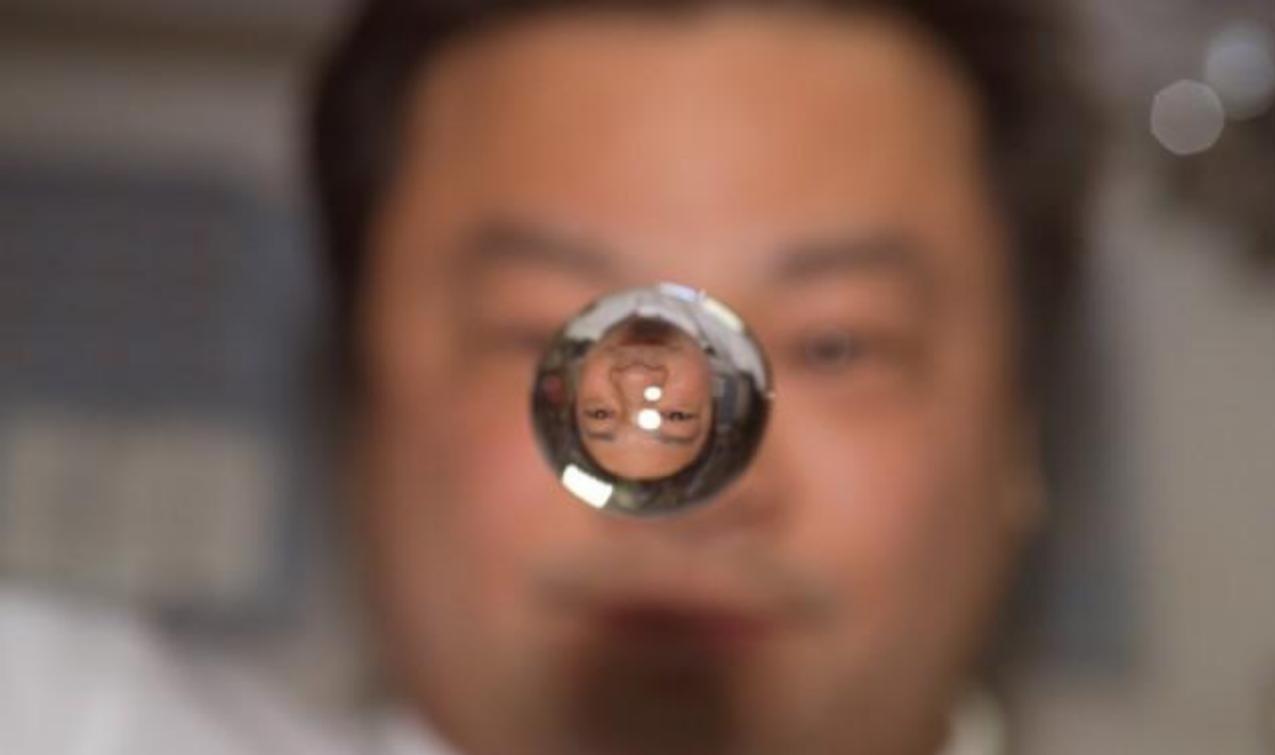
Tensão superficial  
extrapolada para o zero  
absoluto

constantes

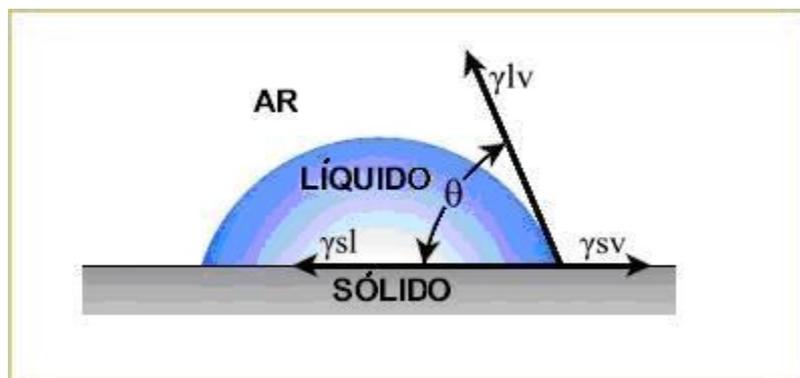
# Teoria geral de interfaces

- Aplicando a dedução geral para fases sólidas podemos realizar muitos cálculos. Vamos considerar, por exemplo, a forma de equilíbrio de uma fase.
- A forma geométrica que apresenta a menor relação área de superfície/volume é a esfera->assim poderíamos esperar que objetos tendam a uma forma esférica para minimizar a energia livre de superfície ( $G=\sigma A$ )-> ex. gota de mercúrio, água, óleo
- Entretanto isto não necessariamente ocorre para fases cristalinas





Gotas menores mais esféricas?



# Teoria geral de interfaces

- Suponha um monocristal cortado na forma de uma esfera e aquecido a elevada temperatura, ou imerso em um ácido. Ao invés de permanecer esférico o cristal mudará de forma, apresentando faces cristalina

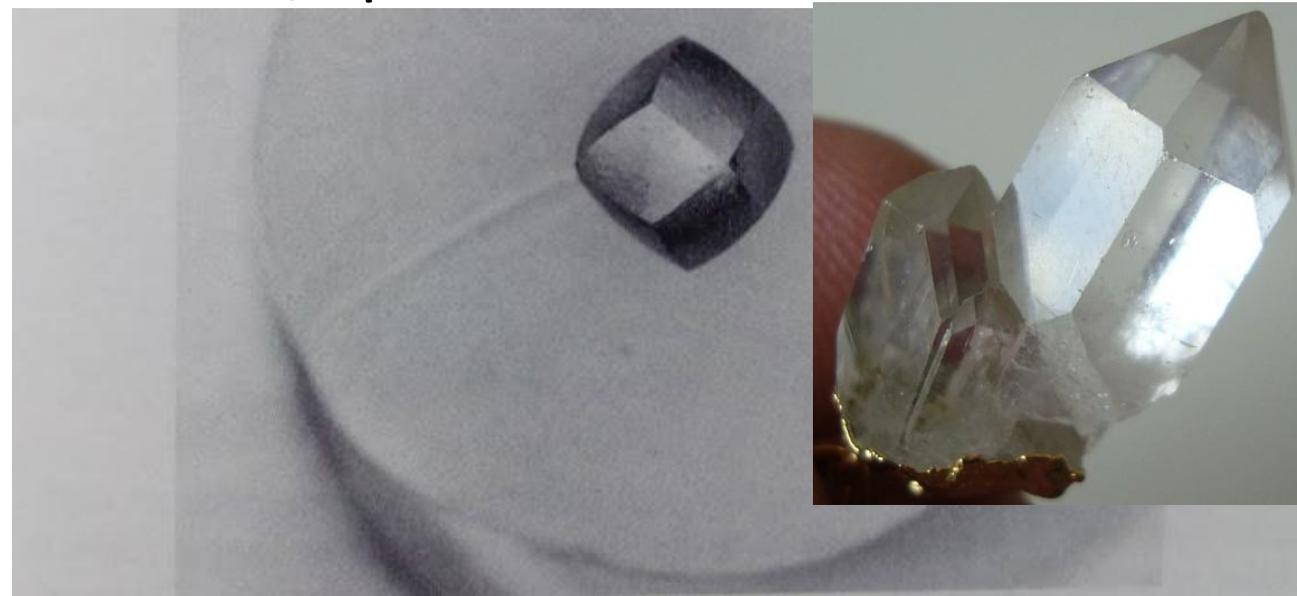
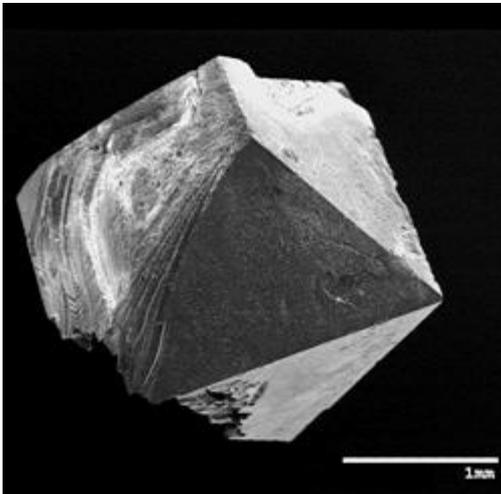
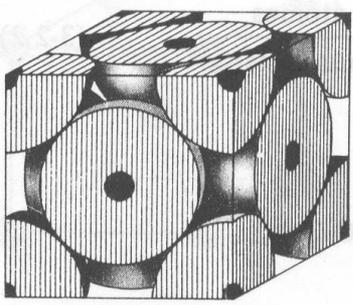


Fig. 12.2 Etched sphere of germanium. Note crystal faces which have appeared.  
From B. W. Batterman, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1236 (1957).

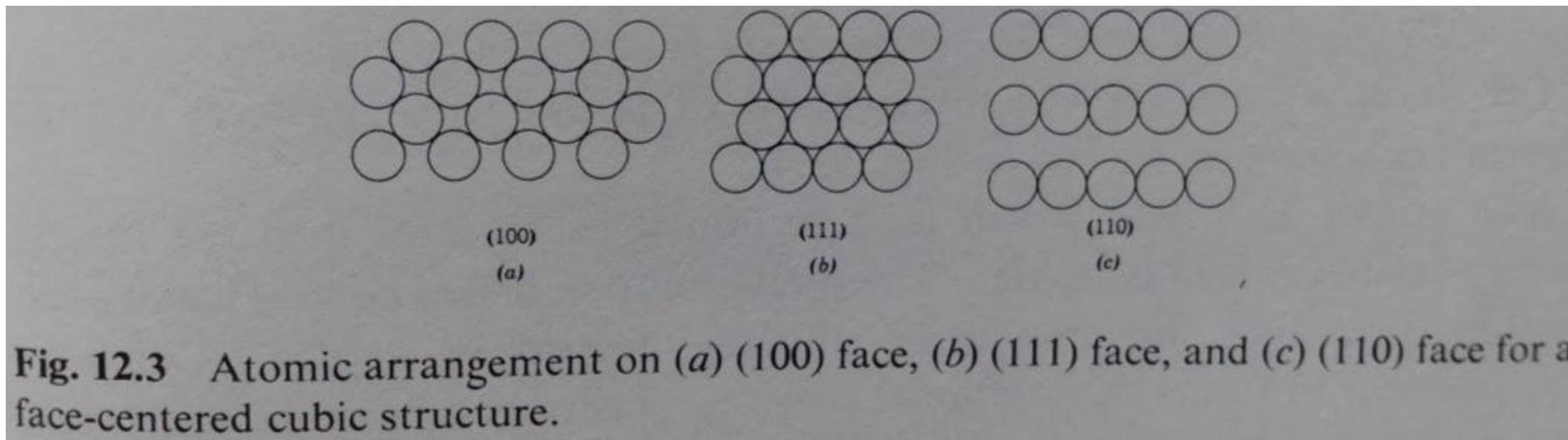
# Teoria geral de interfaces

- A razão para o observado é que  $\sigma$  não é independente da orientação cristalina, na realidade  $\sigma$  é fortemente dependente do plano cristalográfico que forma a superfície
- Esta diferença de comportamento de líquidos e sólidos pode ser entendida porque o empacotamento dos átomos é o mesmo em qualquer direção (arbitrária) de um líquido
- Para um sólido o arranjo de átomos é função do plano cristalino



# Teoria geral de interfaces

- Seguem alguns arranjos de átomos em diferentes planos de uma estrutura CFC



- Podemos esperar que a energia de superfície seja fortemente dependente do empacotamento dos átomos no plano e conseqüentemente da ligação destes átomos com a vizinhança

# Teoria geral de interfaces

- Assim podemos esperar que o plano compacto (111) apresentará o menor  $\sigma$ , e será o plano mais provável a se desenvolver como interface
- Com base nesta discussão podemos apresentar uma diferença importante entre sólidos e líquidos:  
“O valor da tensão superficial entre fases sólidas e outra fase é uma função do plano cristalino do sólido formando a interface”
- Existe outra discussão importante na diferenciação entre sólidos e líquidos relacionada com a eq.:  $G = \sigma A$

# Teoria geral de interfaces

- Para obter  $G = \sigma A$ , integramos  $dG = \sigma dA$ , considerando  $V$ ,  $P$  e  $T$  constantes. Consideramos ainda que  $\sigma$  não é uma função da área.
- Esta parece uma boa aproximação, mas.... Vamos examinar um sólido mais de perto
- Suponha que a interface entre um sólido e uma outra fase é aumentada de  $dA$ . A questão a ser respondida é: “A variação de energia livre é proporcional a  $dA$  como em  $dG = \sigma dA$  como seria o caso para  $\sigma$  constante?”

# Teoria geral de interfaces

- Como  $\sigma$  está fortemente relacionado com o arranjo dos átomos na interface, a pergunta a ser respondida é: “A geometria da interface muda ou não?”
- À baixa temperatura, a expansão de uma superfície de  $dA$  causará significativa mudança de geometria pois a mobilidade dos átomos é baixa e a expansão da superfície se dará com criação de vacâncias, alterando a separação entre átomos e consequentemente  $\sigma$ .
- Se a temperatura for alta o suficiente para permitir significativa movimentação atômica, a geometria deve ser mantida

# Teoria geral de interfaces

- Se a geometria da superfície inicial for desordenada isto não apresenta problema.
- Algumas interfaces, como contornos de alto ângulo, parecem ser fortemente desordenados e similar a líquidos em muitos aspectos.
- Com isso chegamos a mais uma diferença importante entre sólidos e líquidos:
  - “ O valor da energia livre de interface para uma interface envolvendo sólido geralmente não é igual à tensão de superfície  $\times A$ . Esta afirmação não é válida para superfícies fortemente desordenadas ou para temperaturas elevada”

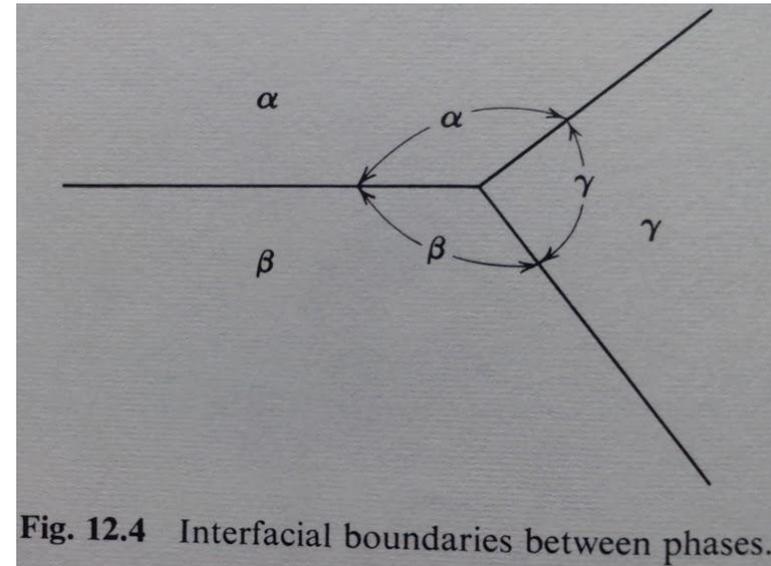
# Teoria geral de interfaces

- Vamos considerar agora uma interface entre várias fases que coexistem.
- Os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  se ajustam para a configuração de menor energia livre

- Mas:

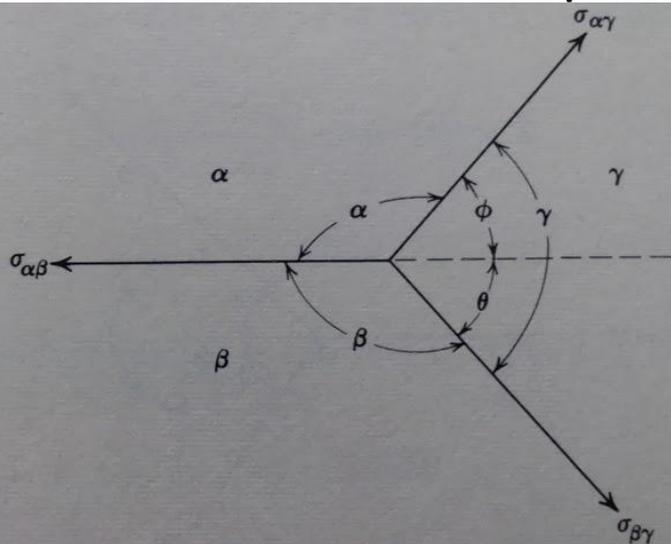
“Quais os fatores que governam estes ângulos?”

- Vamos tratar o problema em termos de tensão de superfície



# Teoria geral de interfaces

- A interface  $\alpha, \beta$  apresenta uma tensão  $\sigma_{\alpha\beta}$ . Esta age no sentido de reduzir o comprimento da interface  $\alpha, \beta$ .
- Podemos representar esta força por um vetor agindo na interface  $\alpha, \beta$  para encurtá-la
- Similarmente para  $\beta, \gamma$  e  $\alpha, \gamma$ ,  $\sigma_{\beta\gamma}$  e  $\sigma_{\alpha\gamma}$  que agem no sentido de encurtar estas superfícies.



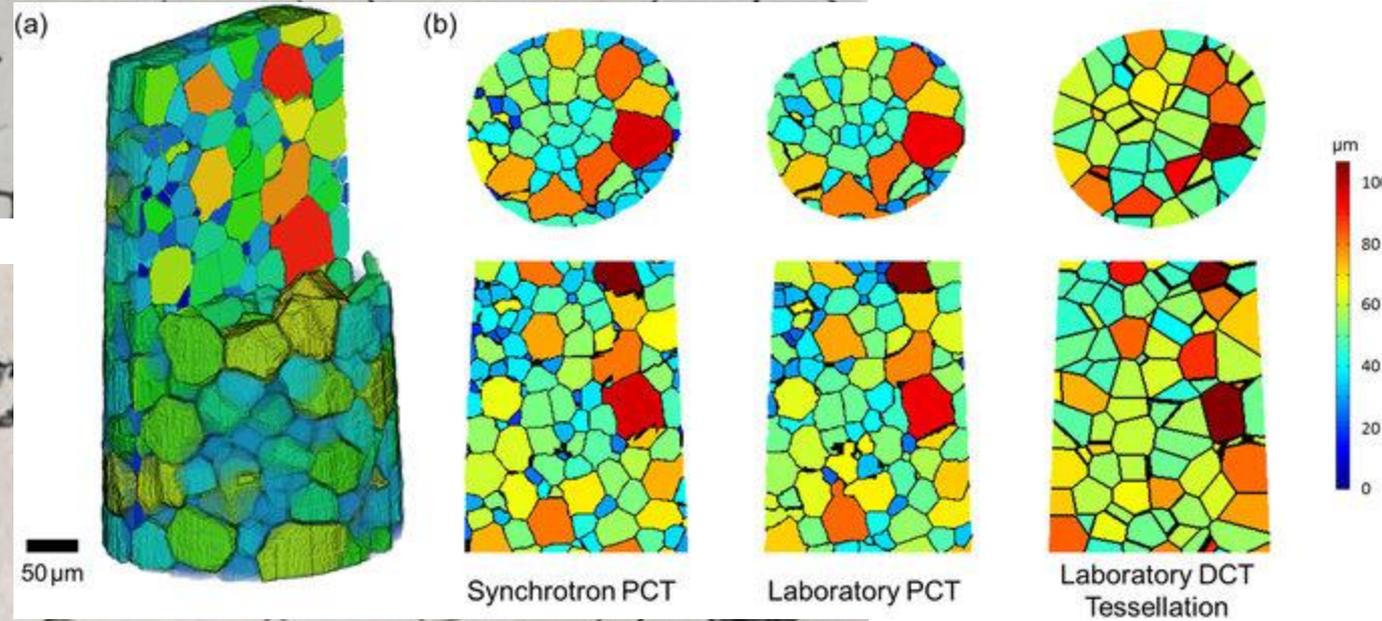
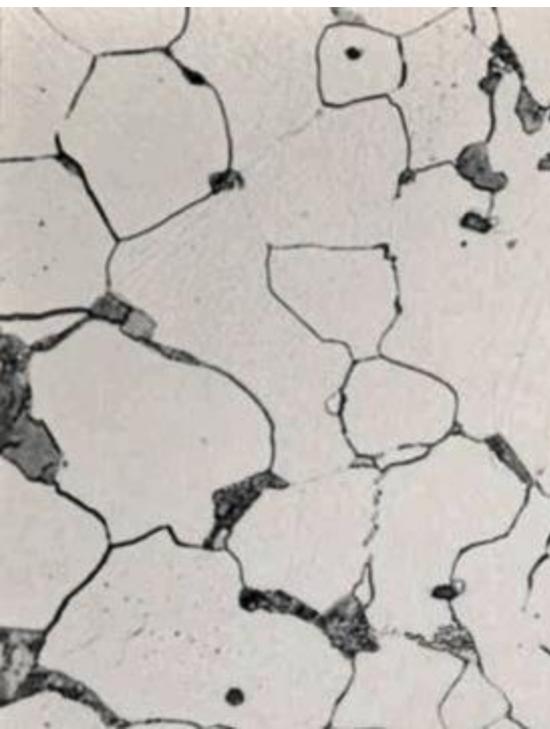
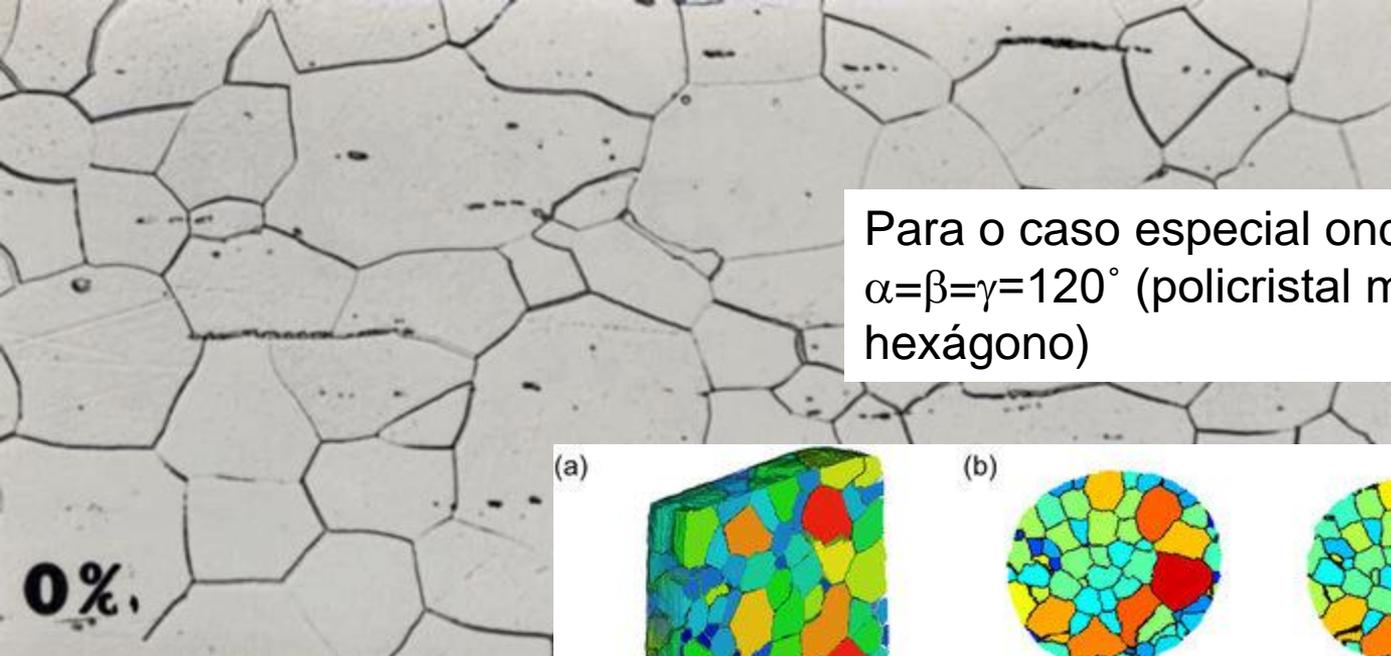
- Os ângulos  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  correspondem ao equilíbrio destas forças (resultante nula).  
No equilíbrio:

$$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\sin \gamma} = \frac{\sigma_{\alpha\gamma}}{\sin \beta} = \frac{\sigma_{\beta\gamma}}{\sin \alpha}$$

$$\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\gamma} \cos \phi - \sigma_{\beta\gamma} \cos \theta = 0$$

Fig. 12.5 Forces along boundaries which govern the boundary angles.

Para o caso especial onde  $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\gamma} = \sigma_{\alpha\gamma} \rightarrow \alpha=\beta=\gamma=120^\circ$  (policristal monofásico - hexágono)





# Teoria geral de interfaces

- As equações apresentadas são bem conhecidas e valem para fases líquidas. Para fases sólidas elas não são completas.
- Herring propôs algumas modificações
  - Considera  $\sigma$  como função do plano cristalográfico
- Como resultado, existirão forças agindo para encurtar a interface, e forças angulares agindo para girar a interface para uma orientação de menor energia livre.

# Teoria geral de interfaces

- Herring tratou o problema seguindo as seguintes linhas gerais:
  - Considerou o equilíbrio entre força
  - Considerou o deslocamento das fronteiras: os deslocamentos AP, BP e OP são considerados infinitesimais  $\rightarrow OP \ll AP$  e  $OP \ll BP$
  - Vamos considerar que a variação de energia livre é relacionada com  $\sigma$  e que a amostra tem comprimento L, perpendicular ao plano do papel

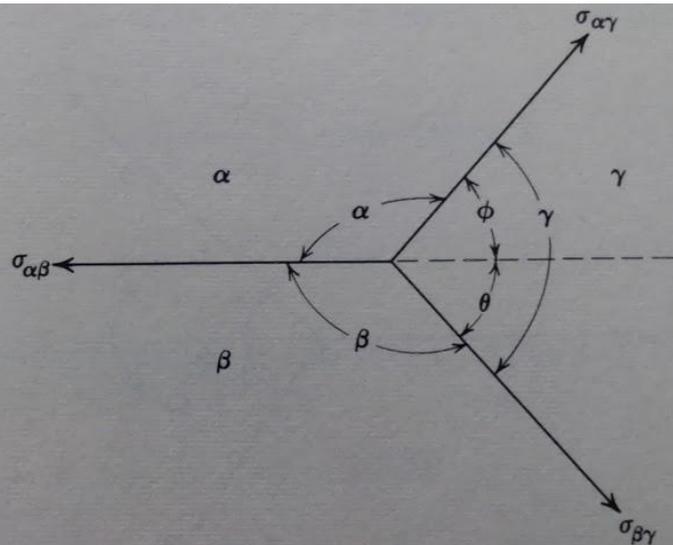


Fig. 12.5 Forces along boundaries which govern the boundary angles.

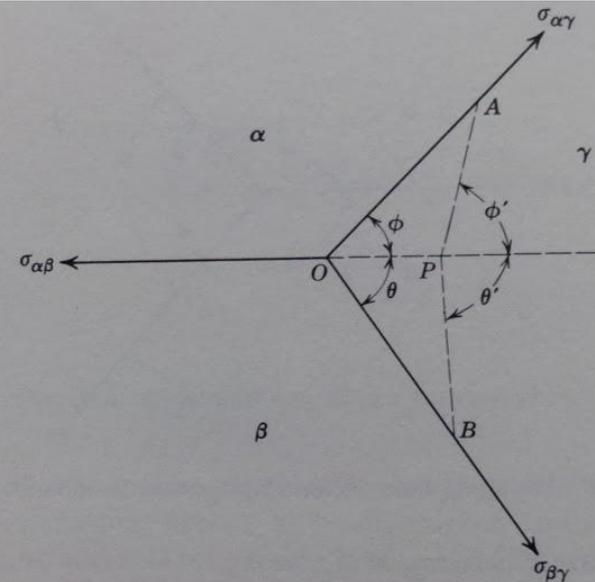


Fig. 12.6 Force diagram for angular displacement of boundaries between phases.

# Teoria geral de interfaces

- Então, a fronteira  $\alpha\text{-}\beta$  aumenta a área de  $OP \times L$  e a força se opondo a isso é:

$$\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\gamma} \cos\phi - \sigma_{\beta\gamma} \cos\theta$$

- Assim a variação de energia livre desta contribuição será

$$dG_1 = (\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\gamma} \cos\phi - \sigma_{\beta\gamma} \cos\theta)(OP \times L)$$

- Adicionalmente teremos contribuições resultantes da mudança de orientação de  $\alpha\text{-}\gamma$  e  $\beta\text{-}\gamma$

$$dG_2 = \left( \frac{\partial \sigma_{\alpha\gamma}}{\partial \phi} \partial \phi \right) (AP \times L) \quad \partial \phi = \phi' - \phi$$

$$dG_3 = \left( \frac{\partial \sigma_{\beta\gamma}}{\partial \theta} \partial \theta \right) (BP \times L) \quad \partial \theta = \theta' - \theta$$

# Teoria geral de interfaces

- Podemos simplificar as equação expressando AP e BP em função de OP
- Retornando à figura

$$\angle OPA = 180 - \phi'$$

$$\angle OAP = \partial\phi$$

$$\frac{\text{sen}(\partial\phi)}{OP} = \frac{\text{sen}(\phi)}{AP}$$

- Como  $\partial\phi$  é infinitesimal

$$\text{sen}(\partial\phi) \cong \partial\phi$$

$$\partial\phi = OP \frac{\text{sen}(\phi)}{AP}$$

- Similarmente

$$\angle OBP = \partial\theta \quad \longrightarrow \quad \partial\theta = OP \frac{\text{sen}(\theta)}{BP}$$

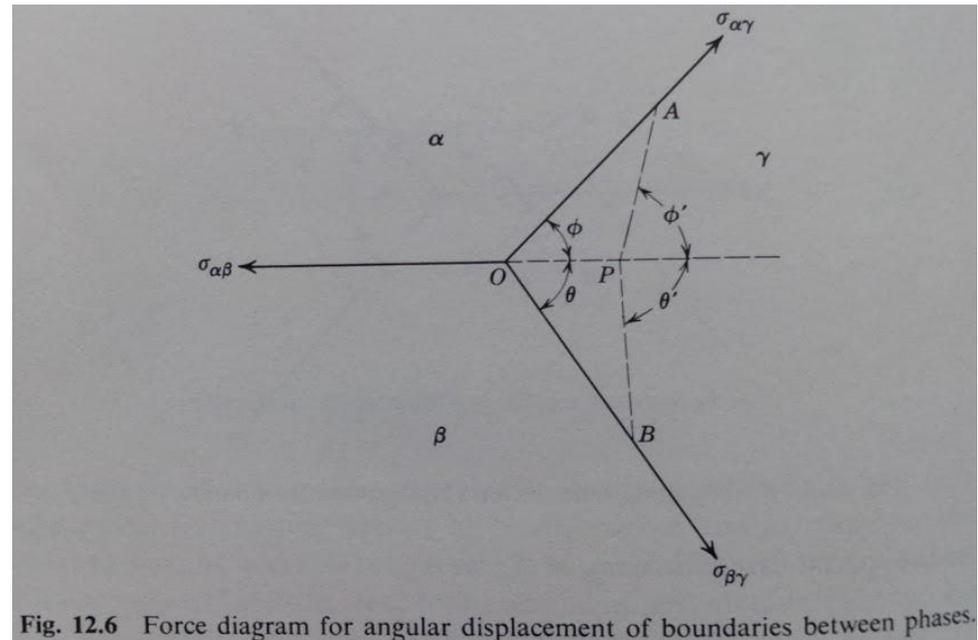


Fig. 12.6 Force diagram for angular displacement of boundaries between phases.

# Teoria geral de interfaces

- Substituindo

$$\partial\phi = OP \frac{\text{sen}(\phi)}{AP}$$

$$\partial\theta = OP \frac{\text{sen}(\theta)}{BP}$$



$$dG_2 = \left( \frac{\partial\sigma_{\alpha\gamma}}{\partial\phi} \partial\phi \right) (AP \times L)$$

$$dG_3 = \left( \frac{\partial\sigma_{\beta\gamma}}{\partial\theta} \partial\theta \right) (BP \times L)$$



$$dG_2 = \left( \frac{\partial\sigma_{\alpha\gamma}}{\partial\phi} \right) \text{sen}\phi (OP \times L) \quad dG_3 = \left( \frac{\partial\sigma_{\beta\gamma}}{\partial\theta} \right) \text{sen}\theta (OP \times L)$$

# Teoria geral de interfaces

- A variação total de energia livre é a soma de :

$$dG_1 = (\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\gamma} \cos\phi - \sigma_{\beta\gamma} \cos\theta)(OP \times L)$$

$$dG_2 = \left( \frac{\partial \sigma_{\alpha\gamma}}{\partial \phi} \right) \text{sen } \phi (OP \times L) \quad dG_3 = \left( \frac{\partial \sigma_{\beta\gamma}}{\partial \theta} \right) \text{sen } \theta (OP \times L)$$

- Então temos

$$\begin{aligned} \frac{dG}{L} &= (\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\gamma} \cos\phi - \sigma_{\beta\gamma} \cos\theta)OP \dots \\ &+ \left( \frac{\partial \sigma_{\alpha\gamma}}{\partial \phi} \right) \text{sen } \phi \cdot OP + \left( \frac{\partial \sigma_{\beta\gamma}}{\partial \theta} \right) \text{sen } \theta \cdot OP \end{aligned}$$

# Teoria geral de interfaces

- No equilíbrio :

$$(\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\gamma} \cos\phi - \sigma_{\beta\gamma} \cos\theta)OP + \left(\frac{\partial\sigma_{\alpha\gamma}}{\partial\phi}\right)\text{sen}\phi \cdot OP + \left(\frac{\partial\sigma_{\beta\gamma}}{\partial\theta}\right)\text{sen}\theta \cdot OP = 0$$

- Para o caso especial de líquidos,  $\sigma$  não depende da orientação e:

$$\left(\frac{\partial\sigma_{\alpha\gamma}}{\partial\phi}\right) = \left(\frac{\partial\sigma_{\beta\gamma}}{\partial\theta}\right) = 0 \quad \text{Voltamos ao caso inicial}$$

- Para a maioria dos interfaces internos, as derivadas acima são pequenas e a expressão abaixo é uma boa aproximação

$$\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\gamma} \cos\phi - \sigma_{\beta\gamma} \cos\theta = 0$$

- Para interfaces “especiais” a situação pode ser diferente. Ex. interfaces de energia livre muito baixa como a de precipitados coerentes e maclas -> neste caso  $\sigma$  pode variar rapidamente com a orientação pela perda de coerencia

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- Suponha agora duas fases de composição diferente com uma interface. Neste caso temos dois tipos de descontinuidade:
  - Para fase de estrutura diferente ou com parâmetro de rede diferente -> descontinuidade geométrica
  - Para fases com composição diferente -> descontinuidade química
- Falaremos da descontinuidade geométrica mais tarde, agora vamos tratar o problema da descontinuidade química

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- É tentador, mas não preciso, representar a composição em função da distância em relação a um plano perpendicular à superfície como um degrau

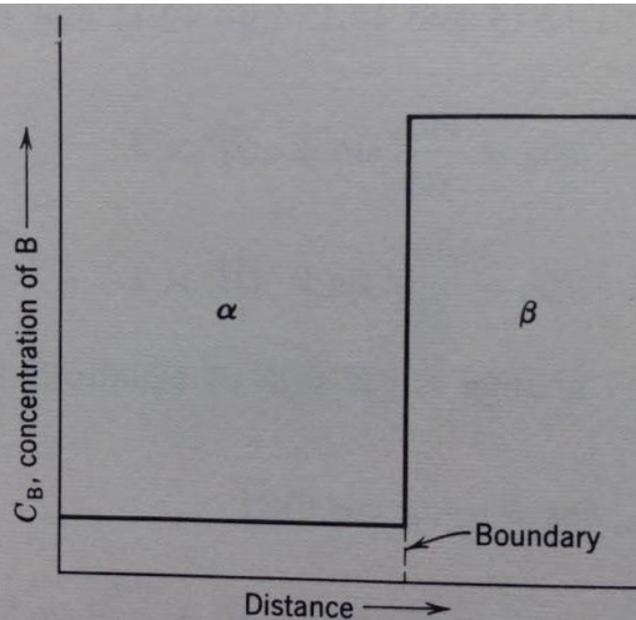


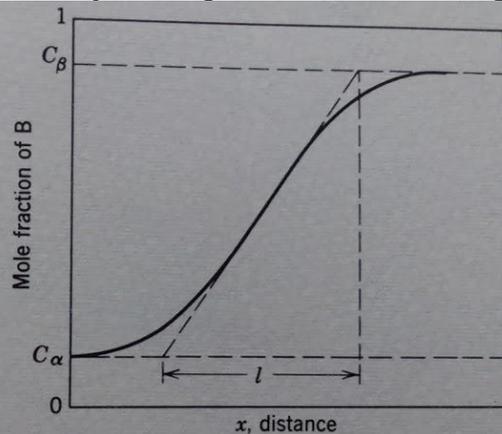
Fig. 12.7 Idealized composition of phases  $\alpha$  and  $\beta$  normal to the plane of the boundary.

Neste caso a interface representa uma descontinuidade química abrupta

Se este não for o caso, surge o problema da espessura de uma interface

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- A espessura e composição da interface não são variáveis independentes, mas serão governadas pela termodinâmica para minimizar a energia livre da interface -> configuração que apresentar menor energia
- Aplicando a termodinâmica para uma solução regular, Cahn e Hilliard obtiveram o resultado da figura abaixo para composição em função da distância



Neste modelo, a espessura efetiva da interface,  $l$ , será dependente da temperatura e da entalpia de mistura

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- No caso de cristais com a mesma estrutura e composição, também podemos ter uma interface de espessura importante, → um exemplo seriam contornos de alto ângulo

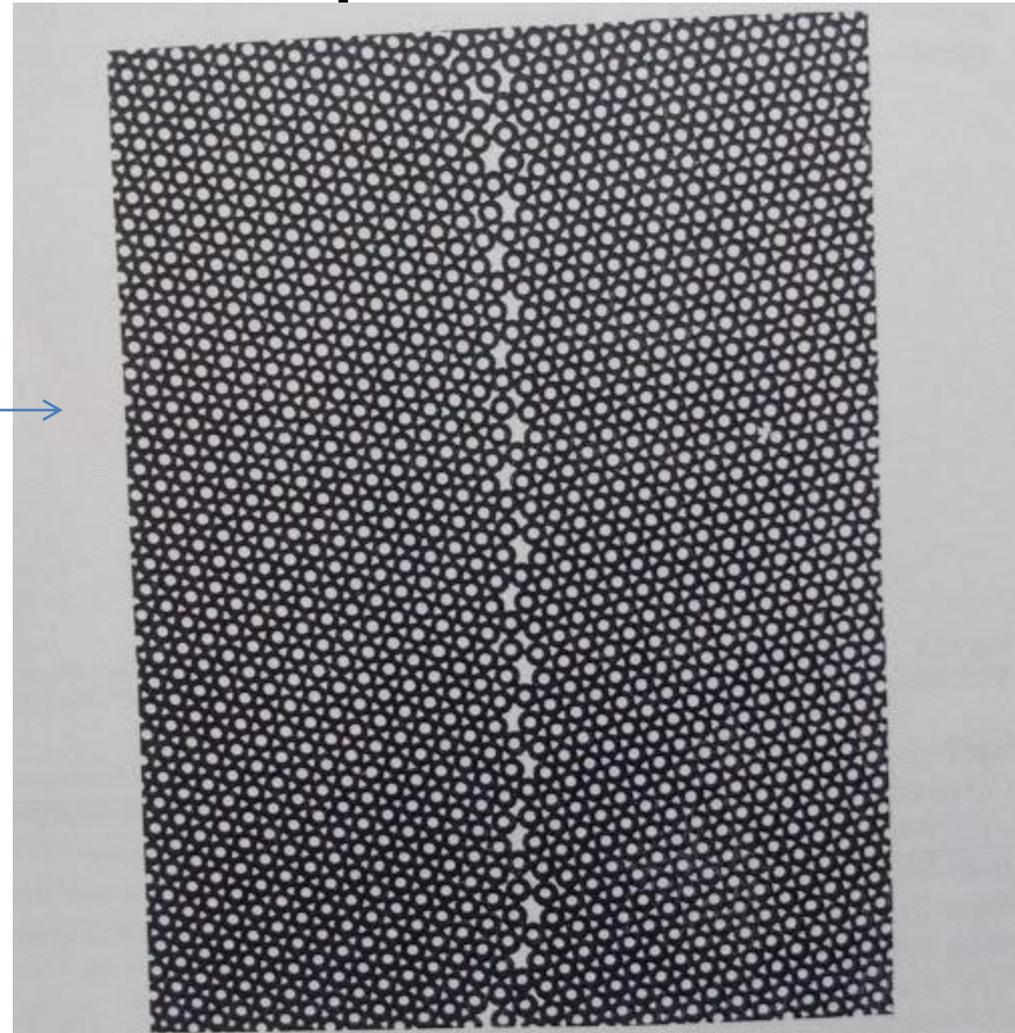


Fig. 12.9 Soap bubble model of a high angle grain boundary. From W. M. Lomer and J. F. Nye, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A212, 576 (1952).

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- Vamos considerar agora o problema de segregação de impurezas em interfaces, do ponto de vista da termodinâmica. Para simplificar, considere  $\alpha$  e  $\beta$  sendo cristais “puros” de mesma fase e considere que ambos tem uma única impureza B -> a única diferença entre os cristais é a orientação
- Como vimos, a interface deve ser vista com uma região difusa, assim podemos imaginar a interface contida entre duas superfícies paralelas U e V.
- Imagine agora uma terceira superfície paralela Y entre U e V -> Considere esta interface aleatória separando  $\alpha$  e  $\beta$ .

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- A fase  $\alpha$  consiste em  $n_\alpha$  átomos grama e contem fração molar uniforme de solvente e soluto ( $X_A^\alpha$  e  $X_B^\alpha$ )
- A fase  $\beta$  consiste em  $n_\beta$  átomos grama e contem fração molar uniforme de solvente e soluto ( $X_A^\beta$  e  $X_B^\beta$ )
- O total de moles de B,  $n_B$ , no sistema é

$$n_B = n_\alpha X_B^\alpha + n_\beta X_B^\beta + n_B^Y$$

$n_B^Y$  é o número de moles de soluto na superfície Y. Esta superfície tem área A e a concentração de soluto é definida como:

$$\Gamma_B^Y = \frac{n_B^Y}{A}$$

Similarmente para A  $\rightarrow n_A = n_\alpha X_A^\alpha + n_\beta X_A^\beta + n_A^Y$

$$\Gamma_A^Y = \frac{n_A^Y}{A}$$

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- Se a segregação de impurezas ocorre na interface  $Y$ , resultando em enriquecimento em  $B$ ,  $n_B^Y$  será positivo e  $n_A^Y$  será negativo
- No caso oposto, se  $n_B^Y$  é negativo e  $n_A^Y$  será positivo
- Os valores de  $n_B^Y$  e  $n_A^Y$  dependem da posição do plano  $Y$
- Por conveniência em cálculos futuro, colocaremos a superfície  $Y$  em uma posição onde  $n_A^Y=0$ . Isso pode ser feito movendo o plano  $Y$  entre  $U$  e  $V$ . Assim em  $Y$

$$n_A = n_\alpha X_A^\alpha + n_\beta X_A^\beta \quad \Gamma_A^Y = 0$$

- Para um sistema de um componente a energia livre é dada por (se  $\sigma$  não for função de  $A$ )

$$G_A^Y = \sigma A$$

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- Para um sistema de dois componentes, a T constante

$$G_A^Y = \sigma A + n_A^Y \mu_A^Y + n_B^Y \mu_B^Y$$

- Diferenciando

$$dG_A^Y = \sigma dA + Ad\sigma + n_A^Y d\mu_A^Y + \mu_A^Y dn_A^Y + n_B^Y d\mu_B^Y + \mu_B^Y dn_B^Y$$

- Sabemos do capítulo 8 que:  $\sum \mu_i dn_i = 0$

- Logo

$$dG_A^Y = \sigma dA + Ad\sigma + n_A^Y d\mu_A^Y + n_B^Y d\mu_B^Y$$

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- No equilíbrio

$$dG_A^Y = \cancel{\sigma dA} + Ad\sigma + n_A^Y d\mu_A^Y + n_B^Y d\mu_B^Y = 0$$

$$d\sigma = \frac{-n_A^Y d\mu_A^Y - n_B^Y d\mu_B^Y}{A} \quad d\sigma = -\Gamma_A^Y d\mu_A^Y - \Gamma_B^Y d\mu_B^Y$$

- Escolhendo Y tal que  $\Gamma_A^Y = 0$

$$d\sigma = -\Gamma_B^Y d\mu_B^Y$$

- Lembrando que no equilíbrio

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^Y = \mu_B \quad \therefore d\mu_B^Y = d\mu_B$$

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- Reescrevendo  $d\sigma = -\Gamma_B^Y d\mu_B^Y$        $d\mu_B^Y = d\mu_B$

$$\Gamma_B^Y = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_B}\right)_T$$

- Agora

$$\mu_B = \mu_B^\bullet + RT \ln a_B = \mu_B^\bullet + RT \ln X_B + RT \ln \gamma_B$$

- Para solução diluída  $\gamma_B = \gamma_B^o = cte$  , lei de Henry

$$\therefore d\mu_B = +RT d \ln X_B$$

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- Substituindo

$$d\mu_B = +RTd \ln X_B \rightarrow \Gamma_B^Y = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_B}\right)_T$$

$$\Gamma_B^Y = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln X_B}\right)_T$$

- Desta equação podemos perceber que se a adição de  $X_B$  na interface reduz a tensão interfacial (sinal -) -> soluto será “absorvido/adsorvido” pela interface
- Se o soluto aumenta a tensão interfacial -> soluto será “rejeitado” da interface

# Natureza da interface entre sólidos e segregação de impurezas

- Esta equação, uma forma especial da equação de absorção de Gibbs, é fundamental para muitos trabalhos em química de superfícies.
- Para a maioria das interfaces  $\frac{\partial \sigma}{\partial \ln X_B} < 0$ , devido à liberação de deformação da rede. Assim, a entalpia de mistura é reduzido quando o soluto migra para o contorno (desordenado) -> Favorece segregação
- Até mesmo a energia ligada a desordem da interface é reduzida (aumento de desordem) com a migração -> Favorece segregação

# Energia de superfície em metais e compostos

- Se a temperatura for suficientemente elevada,  $\sigma$  não será função de  $A$  e a tensão de superfície se relaciona numericamente com a energia livre da superfície sólido vapor ( $\Delta G^{SV}$ ). Como

$$\Delta G^{SV} = \Delta H^{SV} - T\Delta S^{SV}$$

- Para sólidos  $\Delta H^{SV}$  e  $\Delta S^{SV}$  são virtualmente independentes de  $T$ , então é possível obter  $\Delta H^{SV}$  e  $\Delta S^{SV}$  medindo  $\sigma$  em função de  $T$ . No zero absoluto  $\Delta G^{SV} = \sigma = \Delta H^{SV}$

# Energia de superfície em metais e compostos

- A tensão de superfície foi medida para Ag, Au e Cu em diversas temperaturas e  $\Delta H^{SV}$  e  $\Delta S^{SV}$  foram obtidos a extrapolação a 0 K e da inclinação da reta. Os dados apresentados abaixo representam valores médios sem considerar a variação de  $\sigma$  com a direção.

TABLE 12.1

Values of Free Energy, Enthalpy, and Entropy of Solid-Gas Interfaces

Metal	$\Delta G^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	$\Delta H^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	$\Delta S^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> °K)	$T$ (°C)
Ag <sup>a</sup>	1140	1678	0.47	903
Au <sup>b</sup>	1400	2006	0.43	1204
Cu <sup>c</sup>	1650	2350	0.55	1000

<sup>a</sup> E. R. Funk, H. Udin, and J. Wulff, *J. Metals*, 3, 1206 (1951).

<sup>b</sup> F. H. Buttner, H. Udin, and J. Wulff, *J. Metals*, 3, 1209 (1951).

<sup>c</sup> H. Udin, A. J. Shaler, and J. Wulff, *J. Metals*, 1, 1936 (1949).

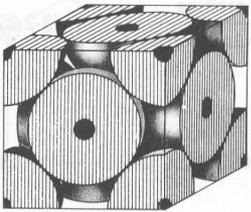
1 erg = 1.0·10<sup>-7</sup> J

# Energia de superfície em metais e compostos

- Parece tentador usar a abordagem quasequímica para calcular  $\Delta H^{SV}$ , pois as forças entre átomos são de curto alcance e a energia livre de superfície pode ser imaginada como resultado do fato que os átomos da superfície não estão ligados à vizinhança da mesma maneira que estão no interior do cristal
- Seguindo a abordagem de Herring, vamos considerar um cristal com número de coordenação  $Z$  -> o número total ligação para um cristal com  $N_0$  átomos é  $1/2ZN_0$ . A energia de ligação é igual à entalpia de sublimação dividido pelo número de ligações

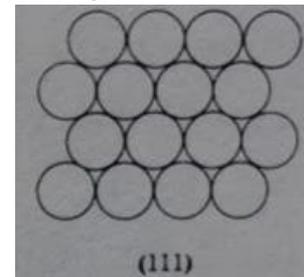
$$\epsilon = \frac{\Delta H_s}{1/2ZN_0}$$

# Energia de superfície em metais e compostos



- Vamos considerar agora um cristal CFC onde a superfície é criada por clivagem do cristal ao longo do plano (111). Cada átomo do plano (111) está ligado a 6 vizinhos no plano, 3 abaixo e 3 acima do plano. Na formação da superfície 3 ligação por átomo são quebradas.
- Entretanto, na clivagem são formadas duas superfícies, logo o número de ligação quebradas por átomos será 3/2. Assim a entalpia da superfície por átomos é

$$\frac{\Delta H}{\text{átomo da superfície}} = \frac{3}{2} \epsilon = \frac{\Delta H_s}{4N_0} \quad Z=12$$



- Se temos  $N$  átomos por  $\text{cm}^2$  no plano (111), a entalpia de superfície por unidade de área é

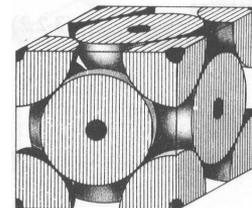
$$\Delta H^{sv} = \frac{N\Delta H_s}{4N_0}$$

# Energia de superfície em metais e compostos

- Para átomos de diâmetro em torno de  $3\text{\AA}$ ,  $N=10^{15}/\text{cm}^2$ , o que leva a  $\Delta H^{SV}$  de 1140, 1550 e 1380 ergs/cm<sup>2</sup> para Ag, Au e Cu, que são bastante próximos dos valores experimentais

**TABLE 12.1**  
Values of Free Energy, Enthalpy, and Entropy of Solid-Gas Interfaces

Metal	$\Delta G^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	$\Delta H^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	$\Delta S^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> °K)	$T$ (°C)
Ag <sup>a</sup>	1140	1678	0.47	903
Au <sup>b</sup>	1400	2006	0.43	1204
Cu <sup>c</sup>	1650	2350	0.55	1000



- Para uma superfície (100) 
$$\Delta H^{SV} = \frac{N\Delta H_s}{3N_0}$$
- Desta discussão parece que a entalpia de superfície deveria ser proporcional à entalpia de sublimação

Que superfície seria esta?  
Sólido – vapor? (que vapor?)

# Energia de superfície em metais e compostos

- Medidas de  $\Delta G^{SV}$  foram também realizadas para:
    - Si (face (111)) ->1240 ergs/cm<sup>2</sup>
    - Zinco (face (0001)) ->105 ergs/cm<sup>2</sup>
    - Fe contendo 3% de Si (Face (100)) ->1360 ergs/cm<sup>2</sup>
  - Os experimentos foram realizados a temperatura baixa o suficiente para que o termo  $T\Delta S^{SV}$  seja pequeno e  $\Delta G^{SV} \cong \Delta H^{SV}$
  - Da abordagem quasequímica:
    - Si (face (111)) ->uma ligação rompida (1310 ergs/cm<sup>2</sup>)
    - Zinco (face (0001)) -> três ligações rompidas (510 ergs/cm<sup>2</sup>)
    - Fe 3% de Si (Face (100)) -> quatro ligações rompidas (cálculos não válidos visto a importância das ligações com a segunda vizinhança em estruturas CCC -> abordagem quasequímica só considera vizinhos próximos)
- 

# Energia de superfície em metais e compostos

- Valores de energia de superfície estão disponíveis para uma grande variedade de compostos. Seguem alguns valores típicos obtidos a baixa temperatura ( $\Delta G^{SV} \cong \Delta H^{SV}$ )

**TABLE 12.2**  
**Values of Surface Free Energies for Compounds**

Compound	$\Delta G^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	Compound	$\Delta G^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> )
NaCl <sup>a</sup> (100)	300	CaF <sub>2</sub> <sup>a</sup> (111)	450
LiF <sup>b</sup> (100)	340	BaF <sub>2</sub> <sup>b</sup> (111)	280
MgO <sup>b</sup> (100)	1200	CaCO <sub>3</sub> <sup>b</sup> (1010)	230

<sup>a</sup> From U. D. Kusnetsov and P. P. Feterim in *Surface Energy of Solids*, Her Majesty's Stationery Office, London, 1957.

<sup>b</sup> From J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **31**, 2208 (1960).

# Energia de superfície em metais e compostos

- No caso de cristais iônicos, o termo energia de ligação não é apropriado, pois as forças atrativas que mantêm os átomos próximos é de natureza coulombiana. Assim é interessante desenvolver uma visão mais genérica que se aplique tanto para compostos iônicos, como covalente e metálicos
- Consideremos um plano clivado para formar duas superfícies.
  - Antes da clivagem, a energia entre átomos através do plano é função da distância interatômica

# Energia de superfície em metais e compostos

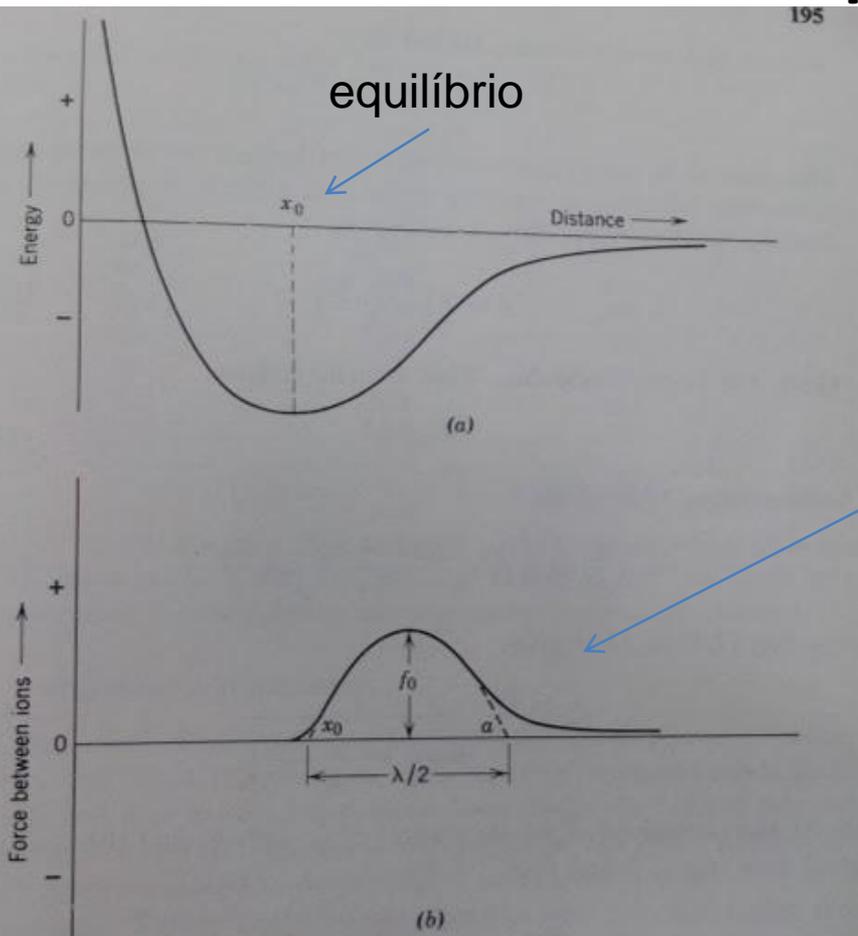


Fig. 12.10 (a) Potential energy between atoms in a crystal as a function of separation. (b) Force between atoms in crystal as function of separation.

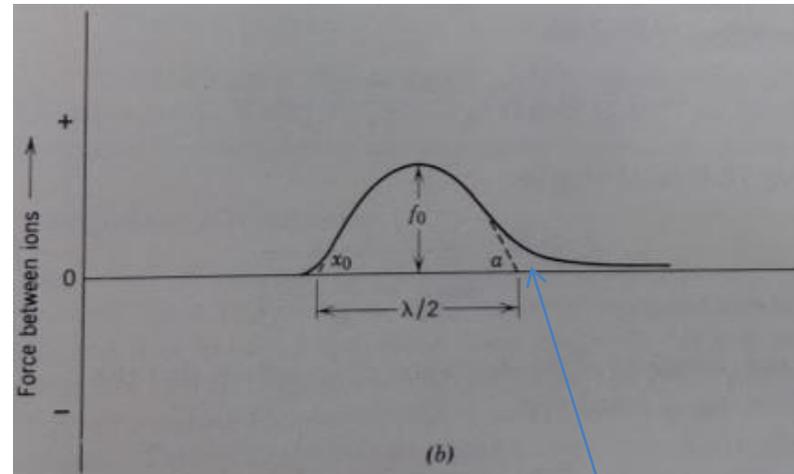
- A energia de superfície pode ser imaginada como o trabalho necessário para separar os planos de átomos a uma distância infinita ( $\infty$ )
- A força é a derivada da energia ( $dE/dx$ )
- O trabalho (energia de superfície) necessário para separar átomos de sua posição de equilíbrio  $x_0$  para  $x \rightarrow \infty$  é a área sob a curva

$$work = \int_{x_0}^{\infty} f dx$$

# Energia de superfície em metais e compostos

- Para realizar a integração a equação  $f(x)$  deve ser conhecida
- Uma boa aproximação para a maioria das curvas pode ser uma função seno (linha tracejada)

$$work = \int_{x_0}^{\infty} f dx$$



- Se a função seno é utilizada a integração é simples e estamos desconsiderando apenas uma pequena parte da área

$$f = f_0 \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi(x - x_0)}{\lambda}\right) \quad \longrightarrow \quad work = \int_{x_0}^{x_0 + \lambda/2} f_0 \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi(x - x_0)}{\lambda}\right) dx = \frac{\lambda f_0}{\pi}$$

# Energia de superfície em metais e compostos

- Se duas superfícies de área unitária são formadas

$$\Delta E^{sv} = \frac{1}{2} work = \frac{\lambda f_0}{2\pi}$$

- Precisamos colocar estes cálculos em termos mais significativos, pois  $f_0$  é difícil de ser medido
- Próximo de  $x_0$  a lei de Hooke é obedecida  $f = Y \left( \frac{X - X_0}{X_0} \right)$ ,  $Y$  é o módulo de Young
- Assim, para pequena deformação  $\frac{df}{dx} = \frac{Y}{X_0}$

- De  $f = f_0 \sin\left(\frac{2\pi(x - x_0)}{\lambda}\right)$  temos  $\frac{df}{dx} = f_0 \cos\left(\frac{2\pi(x - x_0)}{\lambda}\right) \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{Y}{X_0}$

- De onde obtemos

$$f_0 = \frac{Y\lambda}{2\pi X_0} \frac{1}{\cos\left(\frac{2\pi(x - x_0)}{\lambda}\right)}$$

# Energia de superfície em metais e compostos

- Na condição da derivada, pequena deformação,  $(x-x_0) \ll \lambda$

$$\cos\left(\frac{2\pi(x-x_0)}{\lambda}\right) \cong 1$$

$$f_0 = \frac{Y\lambda}{2\pi X_0} \frac{1}{\cos\left(\frac{2\pi(x-x_0)}{\lambda}\right)} \cong \frac{Y\lambda}{2\pi X_0}$$

- Retornando a  $\Delta E^{sv} = \frac{1}{2} work = \frac{\lambda f_0}{2\pi}$

$$\Delta E^{sv} \cong \frac{\lambda}{2\pi} \frac{Y\lambda}{2\pi X_0} = \frac{Y\lambda^2}{4\pi^2 X_0}$$

O módulo de Young é conhecido para a maioria dos compostos, assim se  $\lambda$  for obtido podemos calcular  $\Delta E^{sv}$

# Energia de superfície em metais e compostos

- Para sólidos o termo em PV é pequeno e  $\Delta E^{SV} \cong \Delta H^{SV}$  se a temperatura é suficientemente baixa  $\Delta H^{SV} \cong \Delta G^{SV}$
- Devido a natureza exponencial das interação interatômicas de curto alcance,  $\lambda$  será um valor pequeno, e para simplificar os cálculos consideraremos  $\lambda = x_0$ . A força é considerada pequena a esta distância ( $x_0$  vem da estrutura cristalina)

Valores experimentais e calculados por esta metodologia apresentam excelente concordância



**TABLE 12.3**  
Comparison of Calculated and Experimental Values of Surface Energies<sup>a</sup>

Crystal	Experimental $\Delta G^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	Calculated $\Delta G^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> )
NaCl	300	310
LiF	340	370
MgO	1200	1300
CaF <sub>2</sub>	450	540
BaF <sub>2</sub>	280	350
CaCO <sub>3</sub>	230	380
Si	1240	890
Zn	105	185
Fe (3% Si)	1360 (?)	1400

<sup>a</sup> From J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.*, **31**, 2208 (1960).

Que superfície seria esta?  
Sólido – vapor? (que vapor?)

# Interfaces internas

- Como discutido anteriormente, a energia livre de superfície é sempre positiva. Termodinamicamente falando, as interfaces internas são termodinamicamente instáveis e tendem a se ajustar geometricamente de maneira a minimizar a energia livre total.
  - Podemos esperar então que um monocristal de uma dada fase é mais estável que um sistema policristalino da mesma fase
- Isto é geralmente verdade, mas exceções foram apontadas por Fullman
  - A energia livre total de interface é a soma das interfaces internas e externas
  - Para um cristal anisotrópico, Fullman mostrou que é possível arranjar um sistema policristalino de maneira a ter menor energia que um monocristal de mesmo volume

# Interfaces internas

- Para continuar esta discussão vamos dividir as interfaces internas em dois grupos:
  - Entre cristais da mesma fase (diferença de orientação)
  - Entre fases de composição e/ou estrutura diferente
- Para entender os contornos de grão, iniciaremos analisando algumas interfaces idealizadas
  - Contornos de baixo ângulo
    - Regiões de acordo e desacordo de rede
    - N° de discordâncias depende de  $\theta$
    - A energia de superfície depende de  $\theta$

Gerado por inclinação

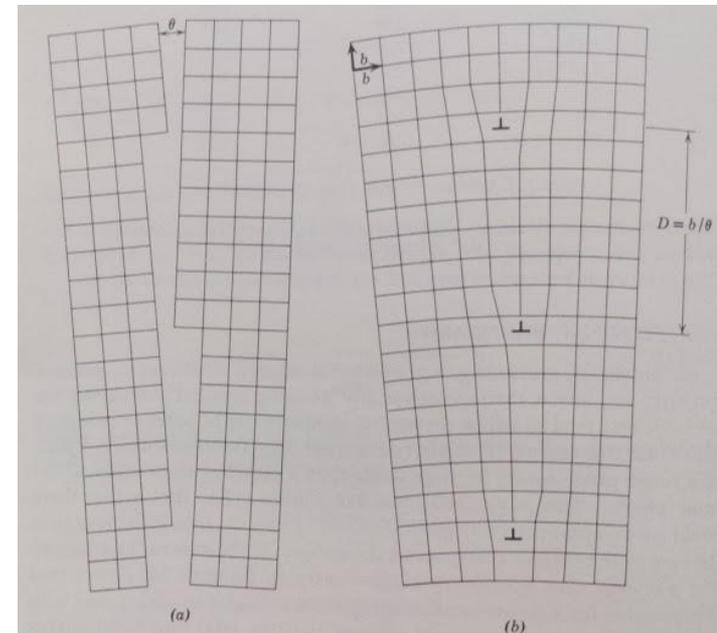


Fig. 12.11 Low angle tilt boundary. From W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

# Interfaces internas

- Gerados por torção

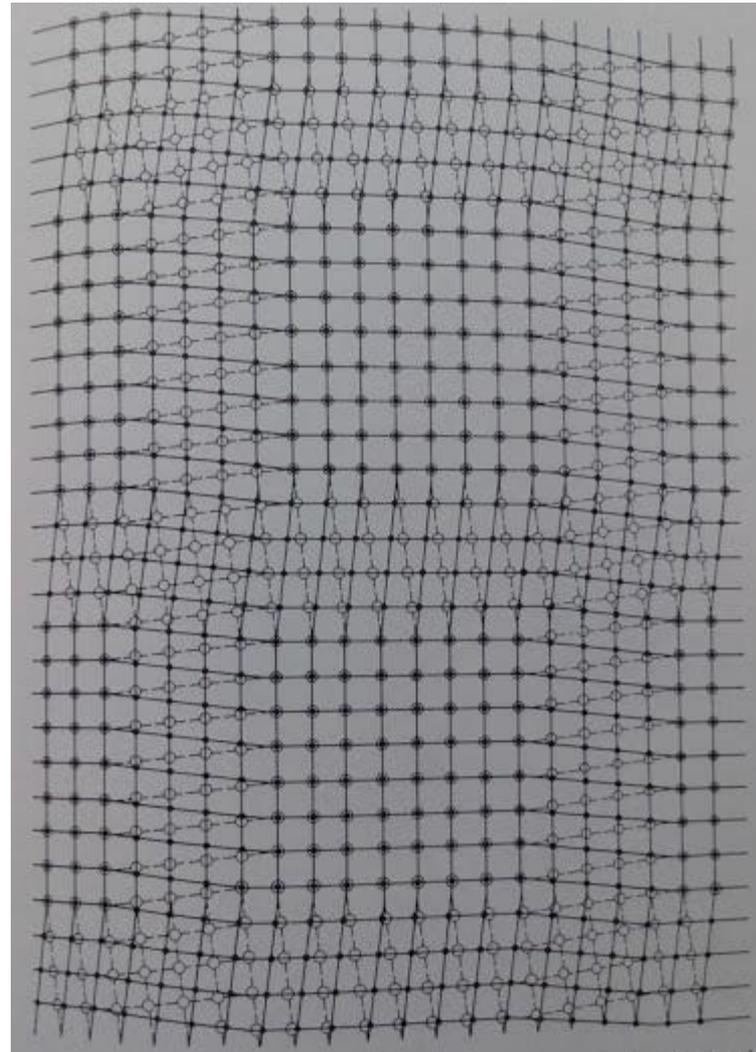


Fig. 12.12 Low angle twist boundary. From W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953.

# Interfaces internas

- Para contornos gerados por inclinação, geometricamente, o espaço entre discordâncias

$$D = \frac{b}{\sin \theta} \cong \frac{b}{\theta} \quad \theta \text{ pequeno}$$

- Para contornos gerados por torção

$$D = \frac{b}{2 \sin \theta} \cong \frac{b}{2\theta}$$

- $b$  é o vetor de Burger
- A energia por unidade de comprimento para uma só discordância em aresta vale

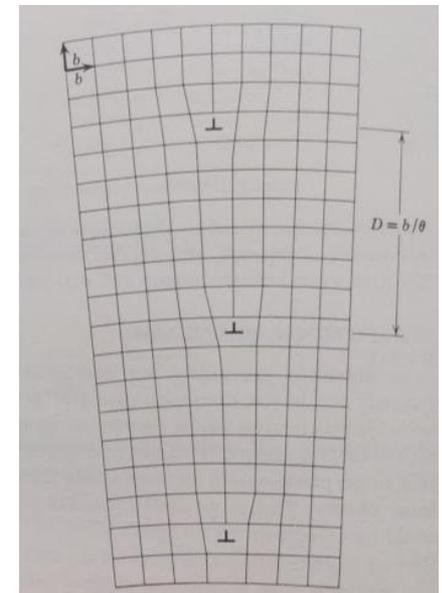
Módulo de cisalhamento

$$E_{\perp} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{b} + B$$

Módulo de Poisson

Distância de alcance do campo elástico de deformação a partir do núcleo da discordância

Constante



# Interfaces internas

- Foi demonstrado que  $R=D$   $D \cong \frac{b}{\theta}$

$$E_{\perp} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{b} + B = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{1}{\theta} + B$$

- O número de discordâncias por unidade de comprimento de interface é  $1/D$ , assim a energia  $E$  por unidade de área de interface é  $E_{\perp} / D$

$$E = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{1}{\theta} + \frac{B\theta}{b}$$

- Podemos reescreve na forma  $E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$

$$E = E_0\theta[A - \ln \theta]$$

$$A = \frac{4\pi(1-\nu)B}{Gb^2}$$

# Interfaces internas

- O mesmo desenvolvimento para contornos gerados por torção leva a

$$E_0 = \frac{Gb}{2\pi} \qquad A = \frac{2\pi B}{Gb^2}$$

- Deve-se enfatizar que esta dedução só fale para contornos de baixo ângulo.
- No caso de contornos de alto ângulo, a distância entre discordâncias cai tanto que o conceito de uma interface composta por discordâncias perde o sentido

# Interfaces internas

Contorno de Baixo ângulo

Contorno de Alto ângulo

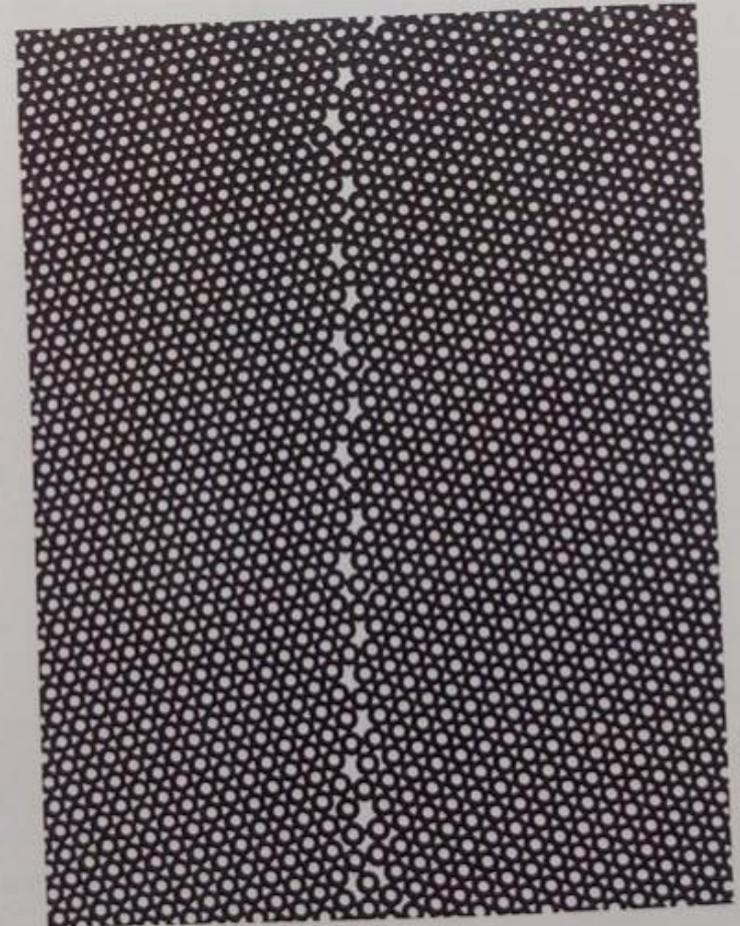
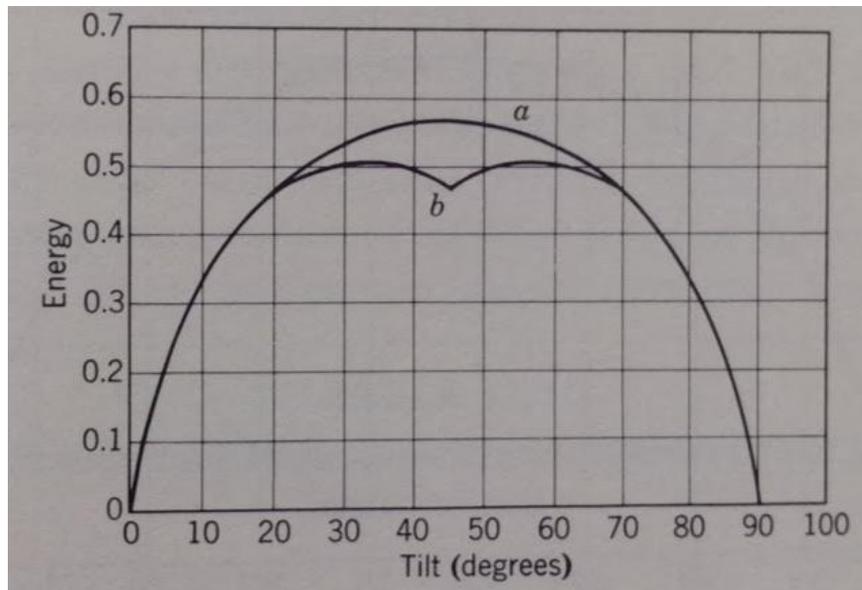


Fig. 12.13 Bubble raft model of a low angle grain boundary. From W. M. Lomer and J. F. Nye, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A212, 576 (1952).

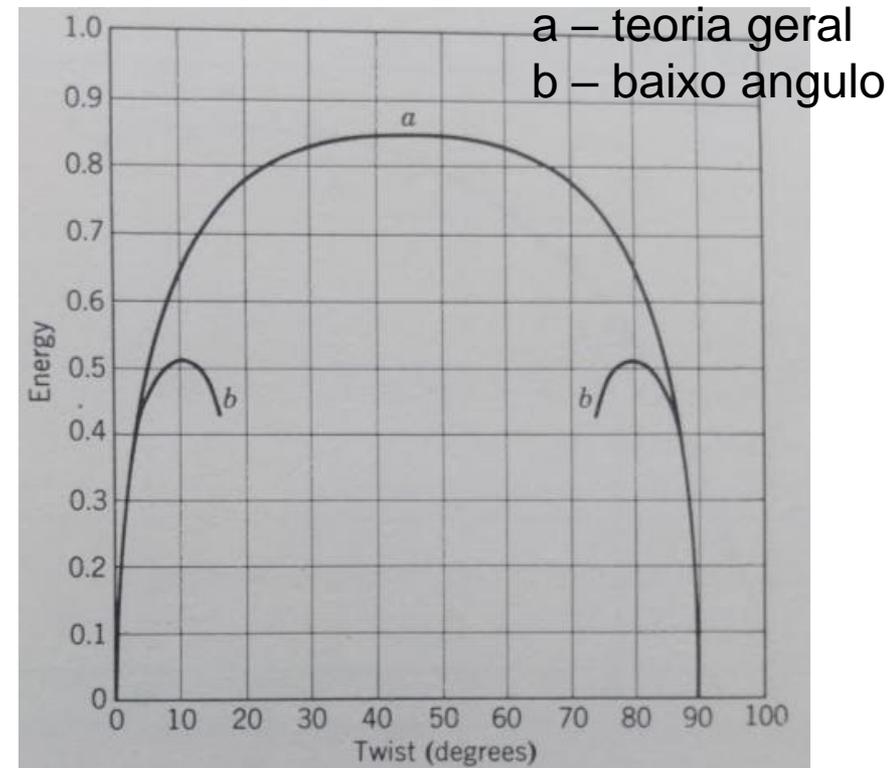
Fig. 12.14 Bubble raft model of a high angle grain boundary. From W. M. Lomer and J. F. Nye, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A212, 576 (1952).

# Interfaces internas

- A teoria geral, mais rigorosa, considerado outros aspectos importantes foi desenvolvida por Merwe. As previsões de sua teoria são apresentadas abaixo



O desacordo aumenta entre 0 e 45 ° e volta a cair ente 45 ° e 90 ° -> Para um cubo um giro de 90° é com o retornar ao mesmo ponto (acordo perfeito)



# Interfaces internas

- Gjostein e Rhines testaram esta teoria experimentalmente para o Cu e os resultados são apresentados abaixo

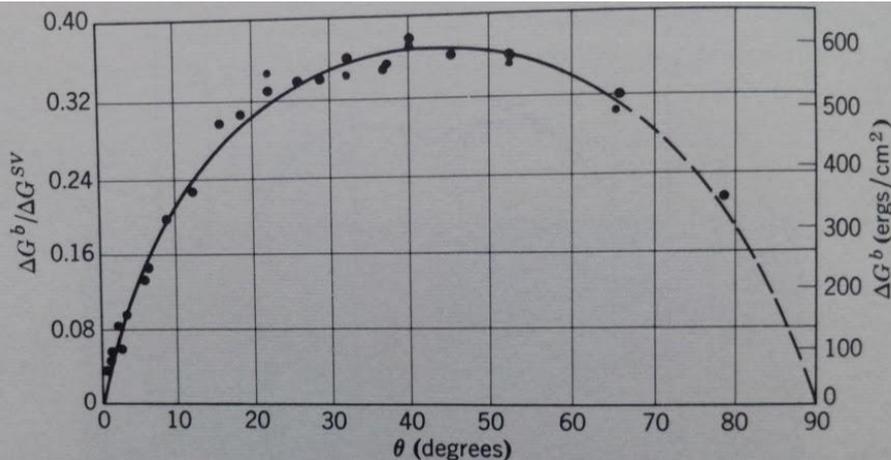


Fig. 12.17 Experimental value of the grain boundary energy as a function of misorientation for a simple tilt boundary in copper at 1065°C. From N. A. Gjostein and F. N. Rhines, *Acta Met.*, 7, 319 (1959).

Os pontos experimentais seguem a tendência apresentada na teoria de Merwe

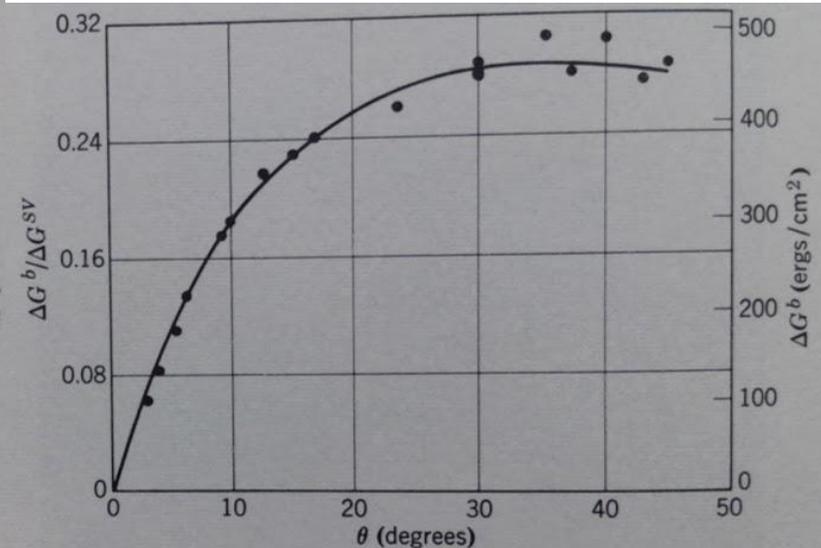


Fig. 12.18 Experimental value of the grain boundary energy as a function of misorientation for a simple twist boundary in copper at 1065°C. From N. A. Gjostein and F. N. Rhines, *Acta Met.*, 7, 319 (1959).

$\theta \sim 45$       $\Delta G^b / \Delta G^{SV} = \sigma_b / \sigma_{SV} \sim 1/3$   
 A variação de  $\Delta G^b$ , logo de  $\sigma_b$ , é  
 pequena para  $20 < \theta < 70 \rightarrow$  independente  
 do ângulo  $\rightarrow \frac{\partial \sigma}{\partial \alpha}$  pequeno

# Interfaces internas

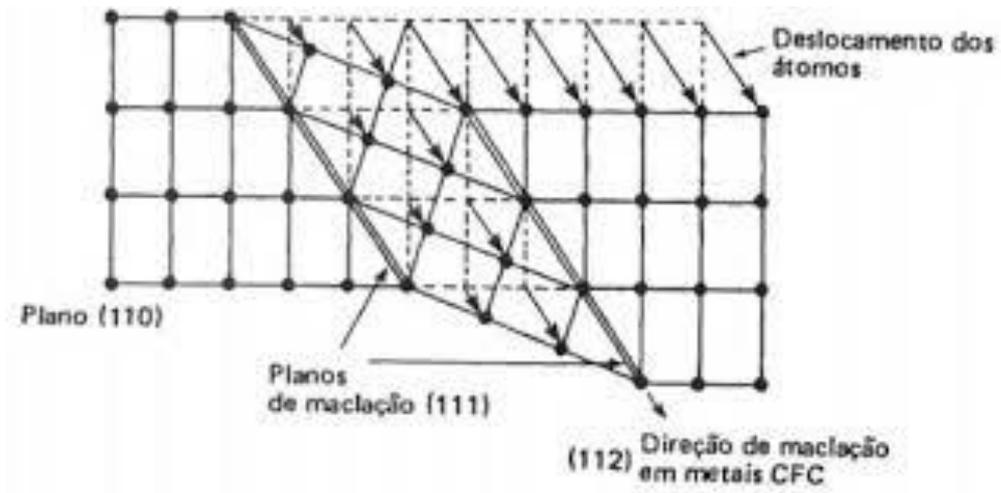
- Valores típicos de  $\Delta G^b$  para metais (contornos de alto ângulo)

**TABLE 12.4**  
**Interfacial Energies for High Angle Grain Boundaries and Relation to Surface Energy**

Crystal	$\Delta G^b$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	$\Delta G^b/\Delta G^{SV}$	Reference
Copper	600	0.36	N. A. Gjostein and F. N. Rhines, <i>Acta Met.</i> , <b>7</b> , 319 (1959)
$\gamma$ -Iron	850	—	L. H. Van Vlack, <i>J. Metals</i> , <b>3</b> , 25 (1951)
$\alpha$ -Iron (4% Si)	760	0.55	L. H. Van Vlack, <i>ibid.</i>
Lead	200	—	K. T. Aust and B. Chalmers, <i>Proc. Roy. Soc. (London)</i> , <b>A204</b> , 359 (1951)
Tin	100	—	K. T. Aust and B. Chalmers, <i>Proc. Roy. Soc. (London)</i> , <b>A201</b> , 210 (1950)
Silver	400	0.35	A. P. Greenough and R. King, <i>J. Inst. Met.</i> , <b>79</b> , 415 (1951)

# Interfaces internas

- Em algumas orientações especiais a relação entre o espaçamento atômico, entre uma fronteira e outra, são muito similares -> Baixa energia
- Estes tipos de contornos, **chamados coerentes**, levam a existência de “pontas” na curva de energia livre  $x \theta$
- Um exemplo disto são as maclas, no caso onde o contorno coincide com o plano da macla
- Maclas onde a interface não coincide com o plano de macla são incoerentes



# Interfaces internas

- Na tabela abaixo são listados valores de energia livre para maclas coerentes e incoerentes

**TABLE 12.5**  
**Interfacial Energies for Crystals in Twin Relationship<sup>a</sup>**

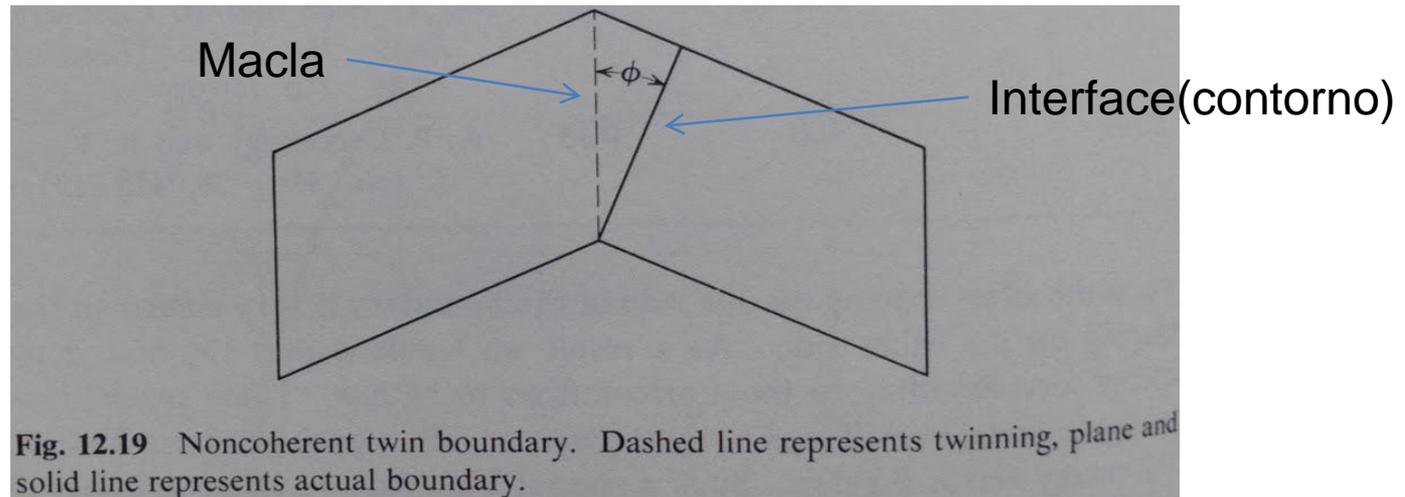
Crystal	$\Delta G^b$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	Reference
Cu (coherent)	25	R. L. Fullman, <i>J. Appl. Phys.</i> , <b>22</b> , 448 (1951)
Cu (noncoherent)	440	R. L. Fullman, <i>ibid.</i> , <b>22</b> , 456 (1951)
Fe (coherent)	187	C. G. Dunn, F. W. Daniels, and M. J. Bolton, <i>J. Metals</i> , <b>2</b> , 368 (1950)
Fe (noncoherent)	705	<i>Ibid.</i>
Al (coherent)	120	R. L. Fullman, Table III in article by H. Brooks in <i>Metal Interface</i> , ASM, 1952

<sup>a</sup> From D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Oxford, London, 1957.

Maclas incoerentes apresentam energia livre próxima de uma interface “comum”

# Interfaces internas

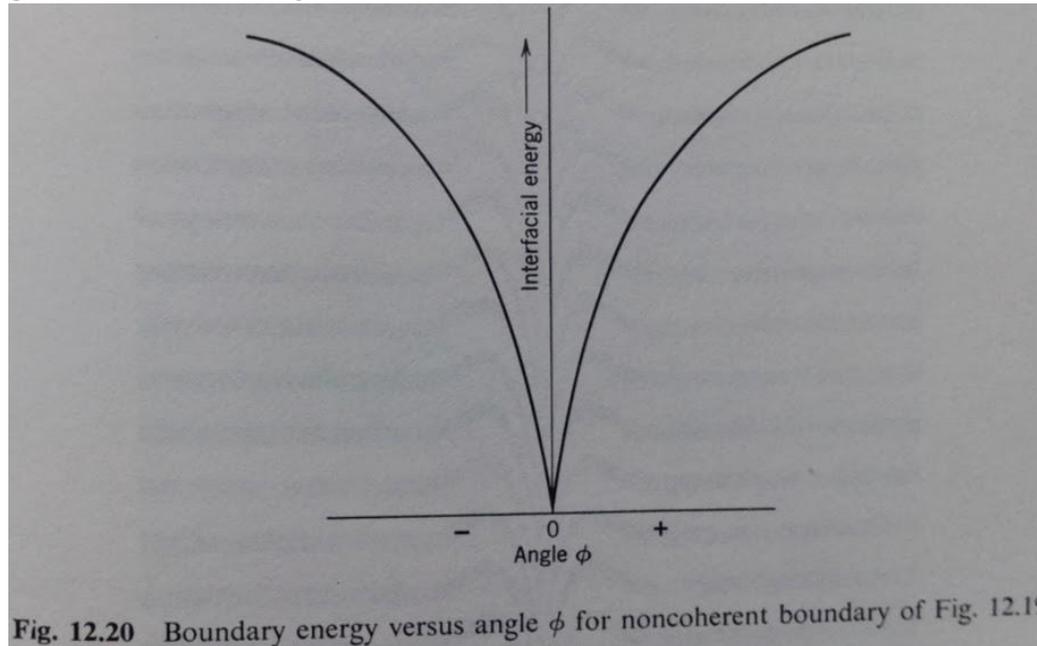
- Considere a situação apresentada abaixo



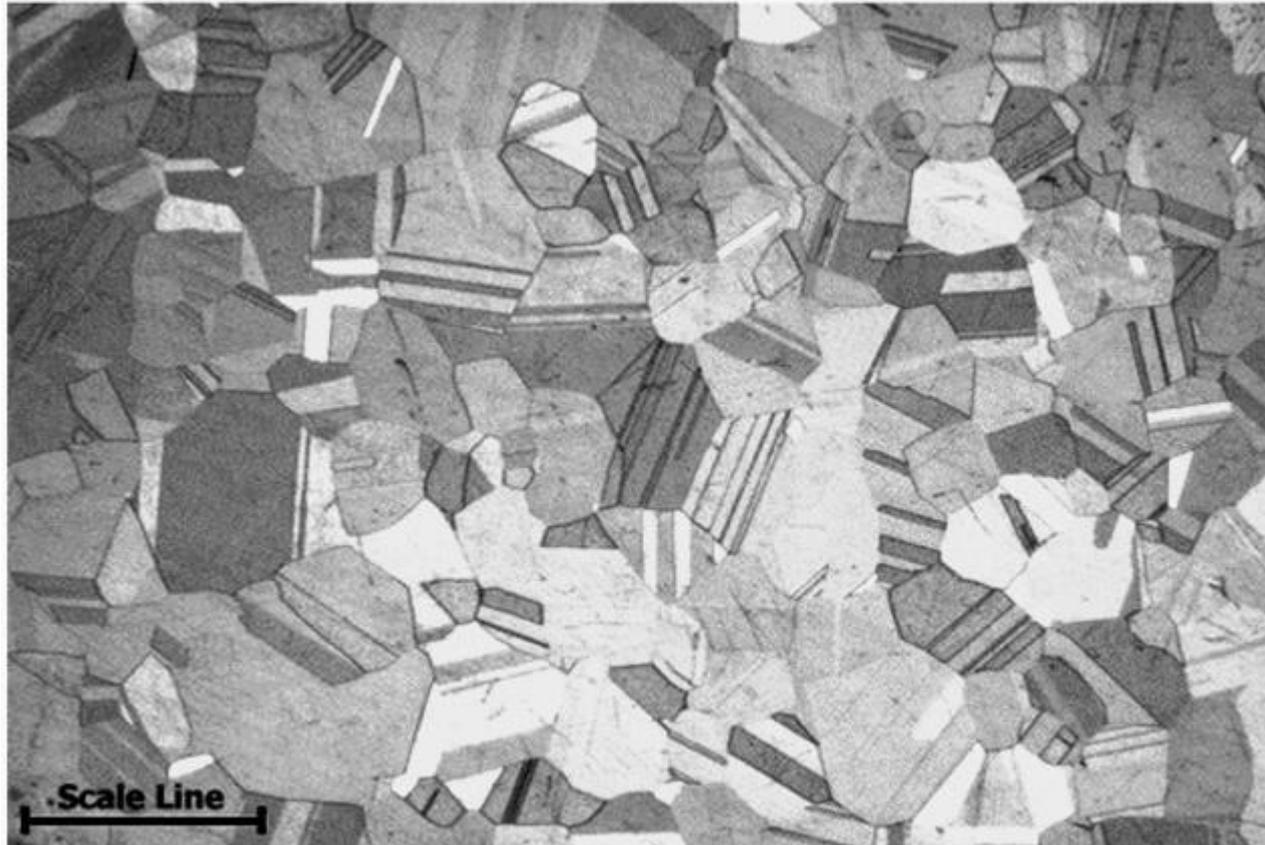
- A energia livre da interface varia com  $\phi$  e é mínima para  $\phi=0$  e cresce rapidamente com  $\phi$

# Interfaces internas

- Representação do exposto



- Como resultado  $\frac{\partial \sigma}{\partial \phi}$  grande e uma grande força tentando levar a interface para o estado de menor energia



# Interfaces internas

- Vamos considerar agora um método para medir a energia de contornos. Para isto vamos considerar um fenômeno interessante que acontece em policristais
- Quando o cristal é aquecido em uma atmosfera inerte, após um período de tempo, um sulco aparece na superfície, como mostrado na figura ao lado (um tipo de “ataque” térmico)
- Experimentalmente, este “sulcamento” pode ser quantificado utilizando, por exemplo, franjas de interferência

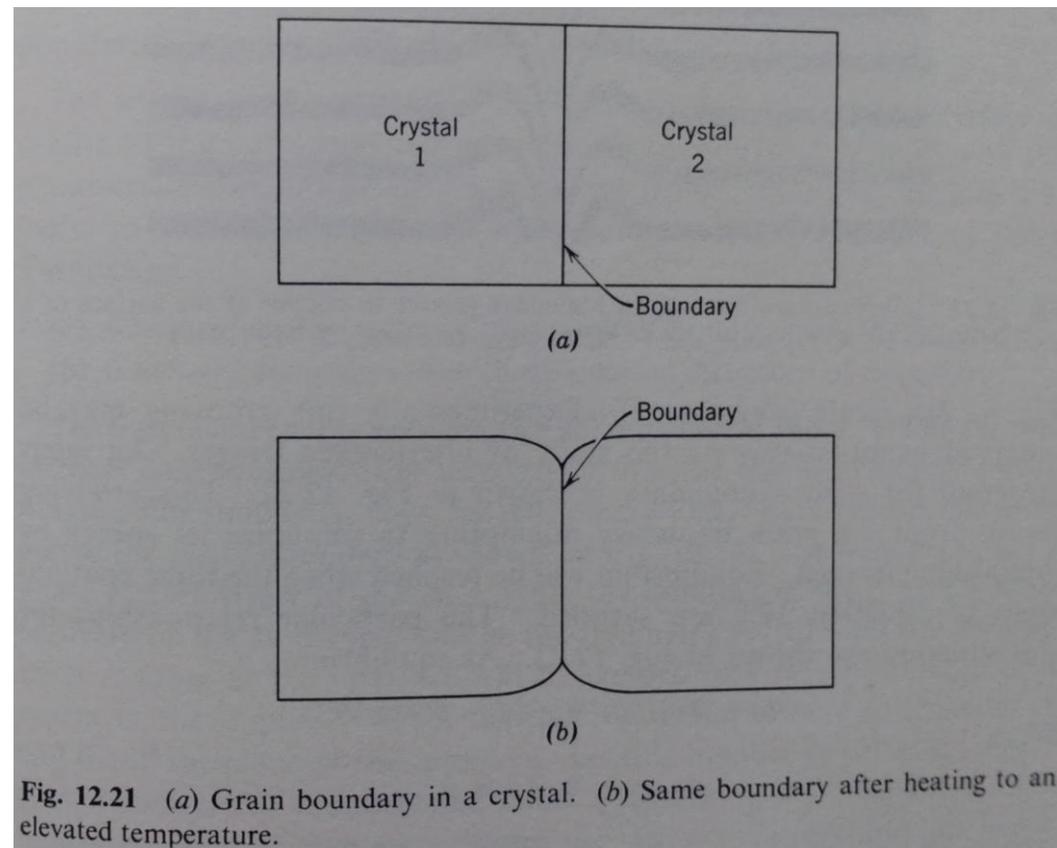
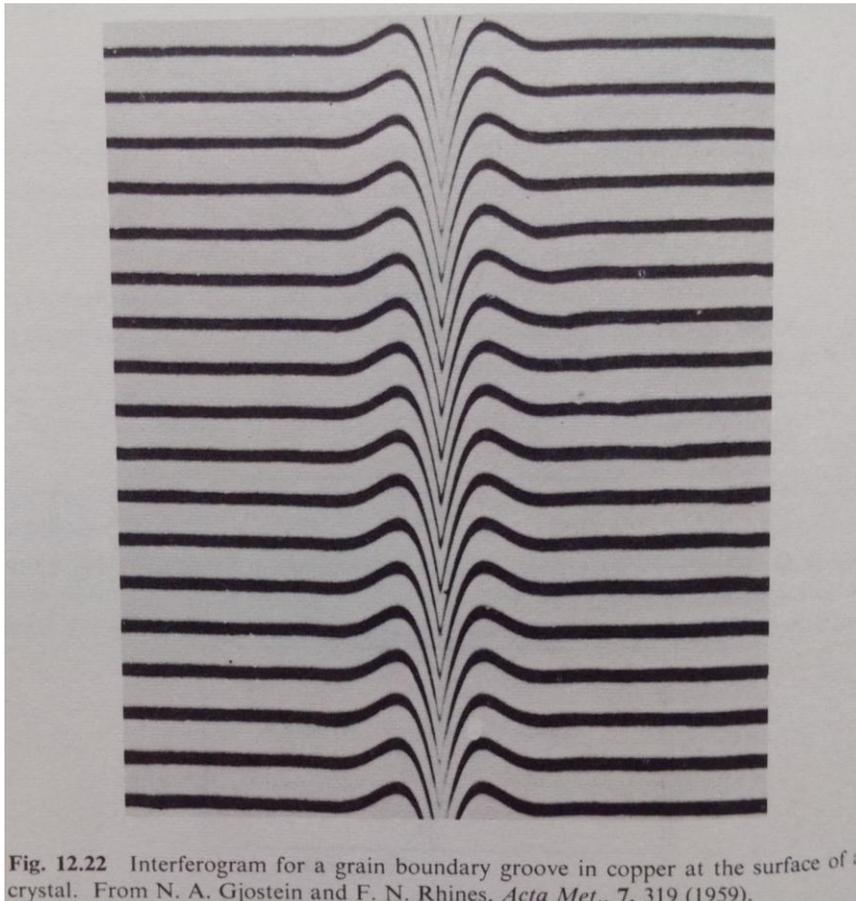


Fig. 12.21 (a) Grain boundary in a crystal. (b) Same boundary after heating to an elevated temperature.

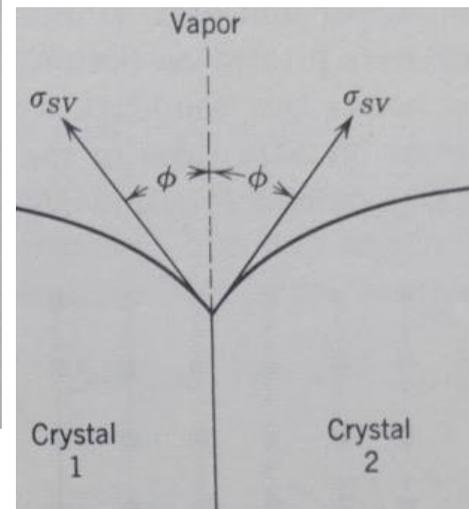
# Interfaces internas

- Exemplo de franja de interferência



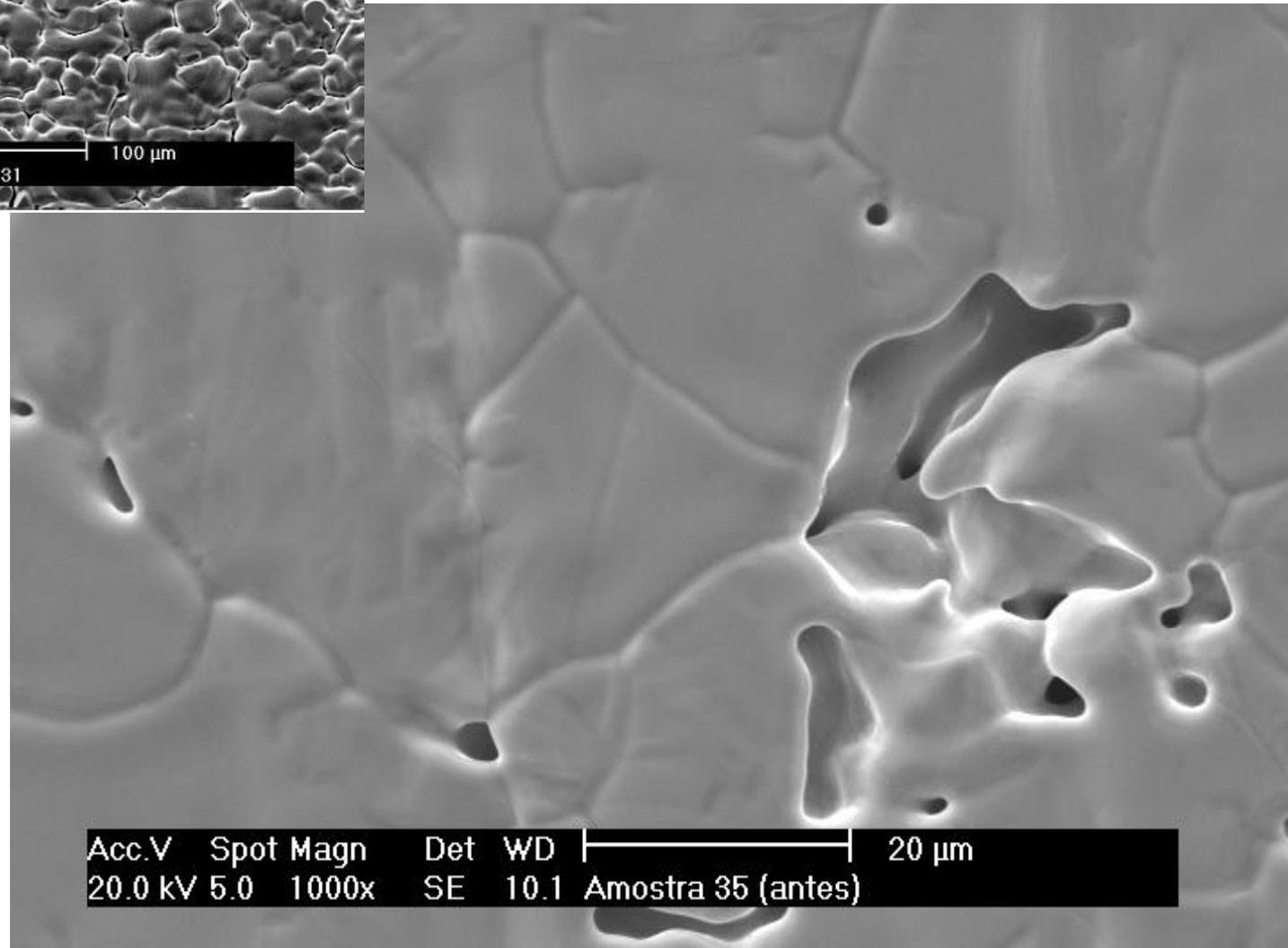
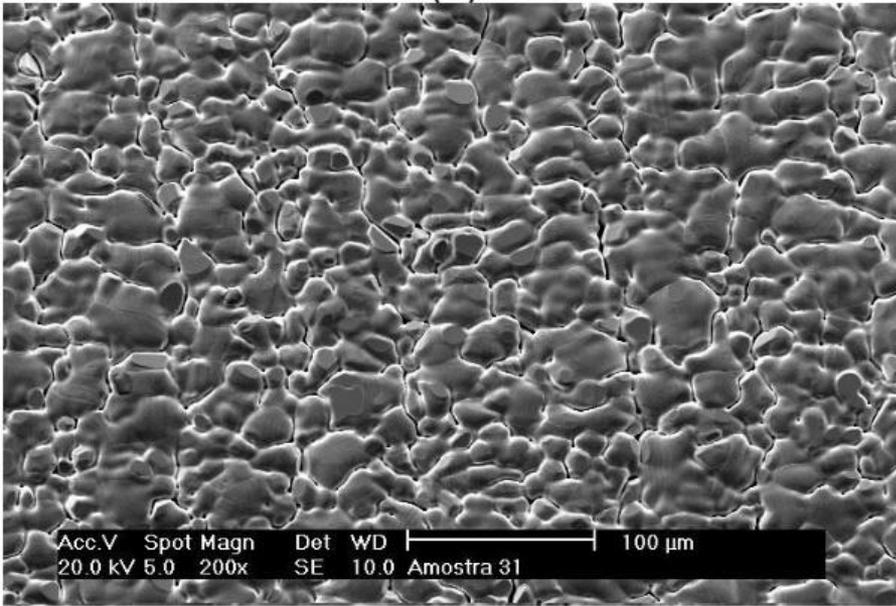
- O sulcamento é resultado de uma tentativa do sistema de reduzir a energia livre.
- Em equilíbrio

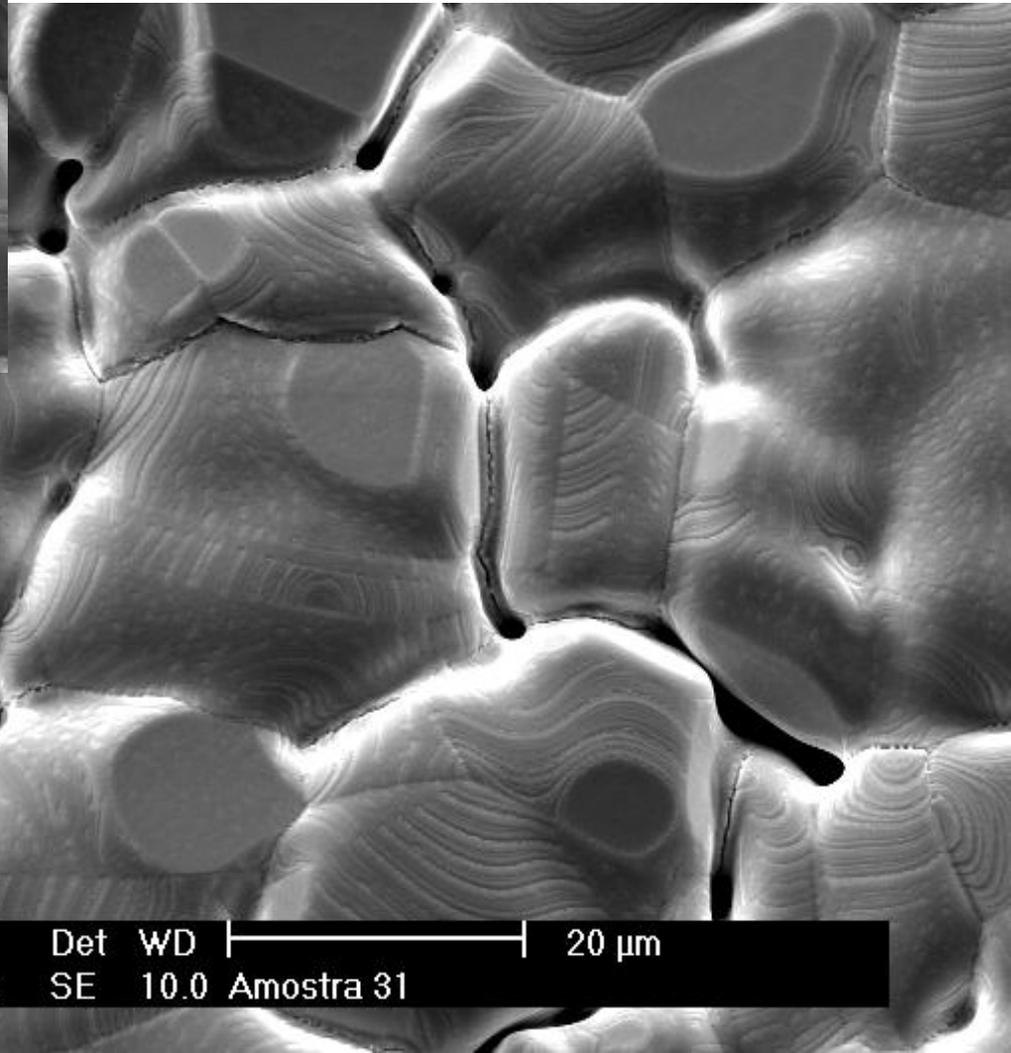
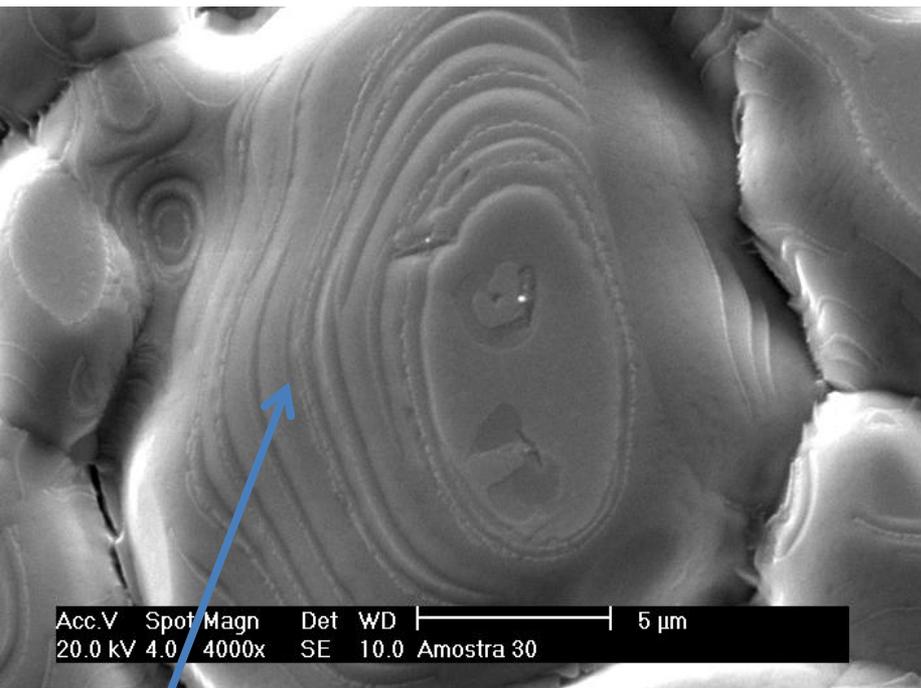
$$\sigma_b - \sigma_{SV} \cos\phi - \sigma_{SV} \cos\phi = 0$$

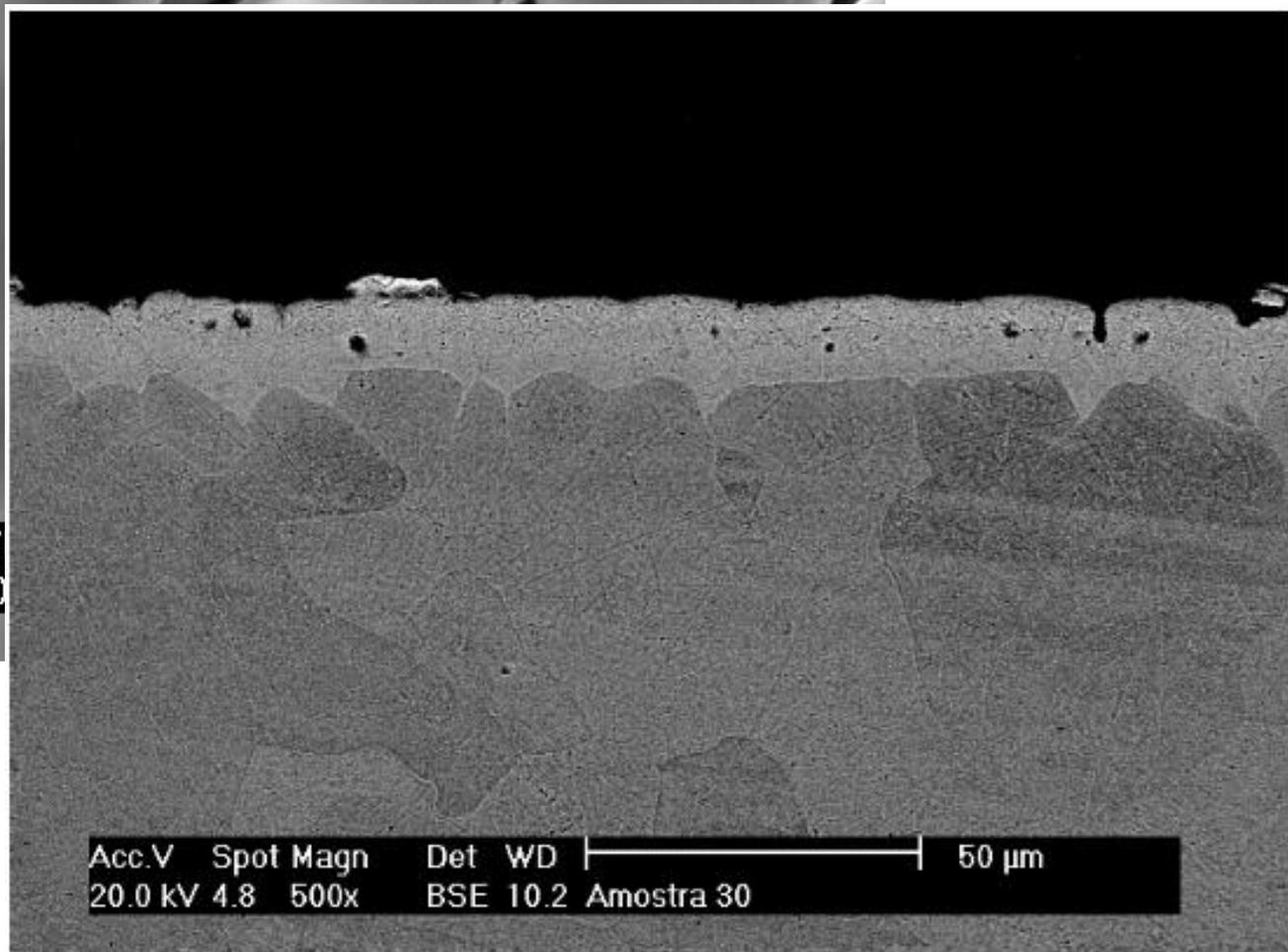
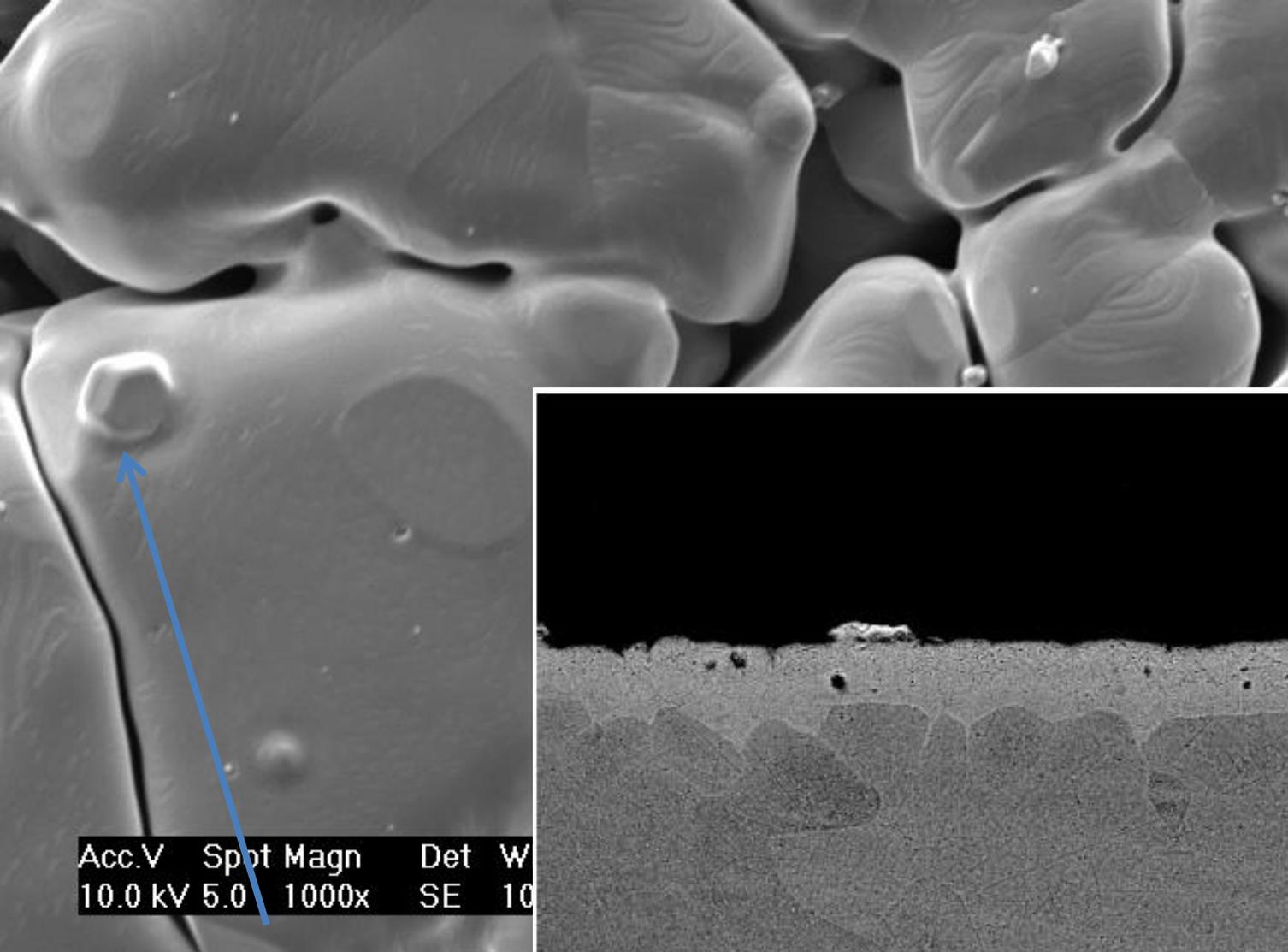


$$\frac{\sigma_b}{\sigma_{SV}} = 2 \cos\phi$$

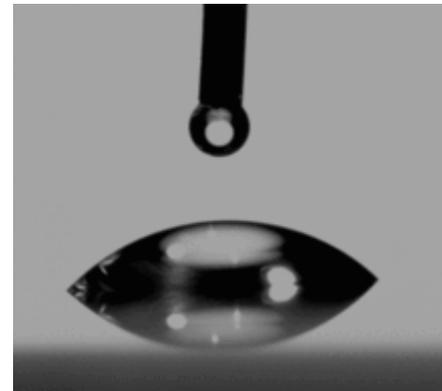
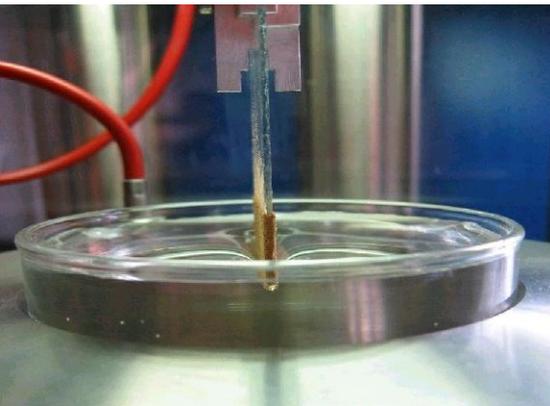
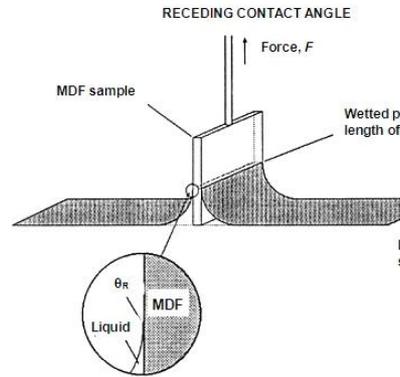
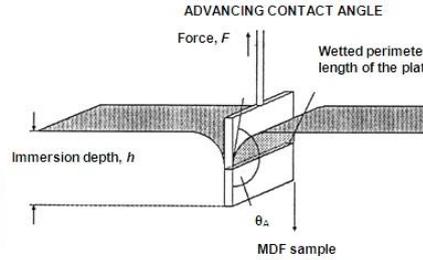
Medindo  $\phi$  e conhecendo  $\sigma_{SV}$  obtemos  $\sigma_b$







# Outras medidas

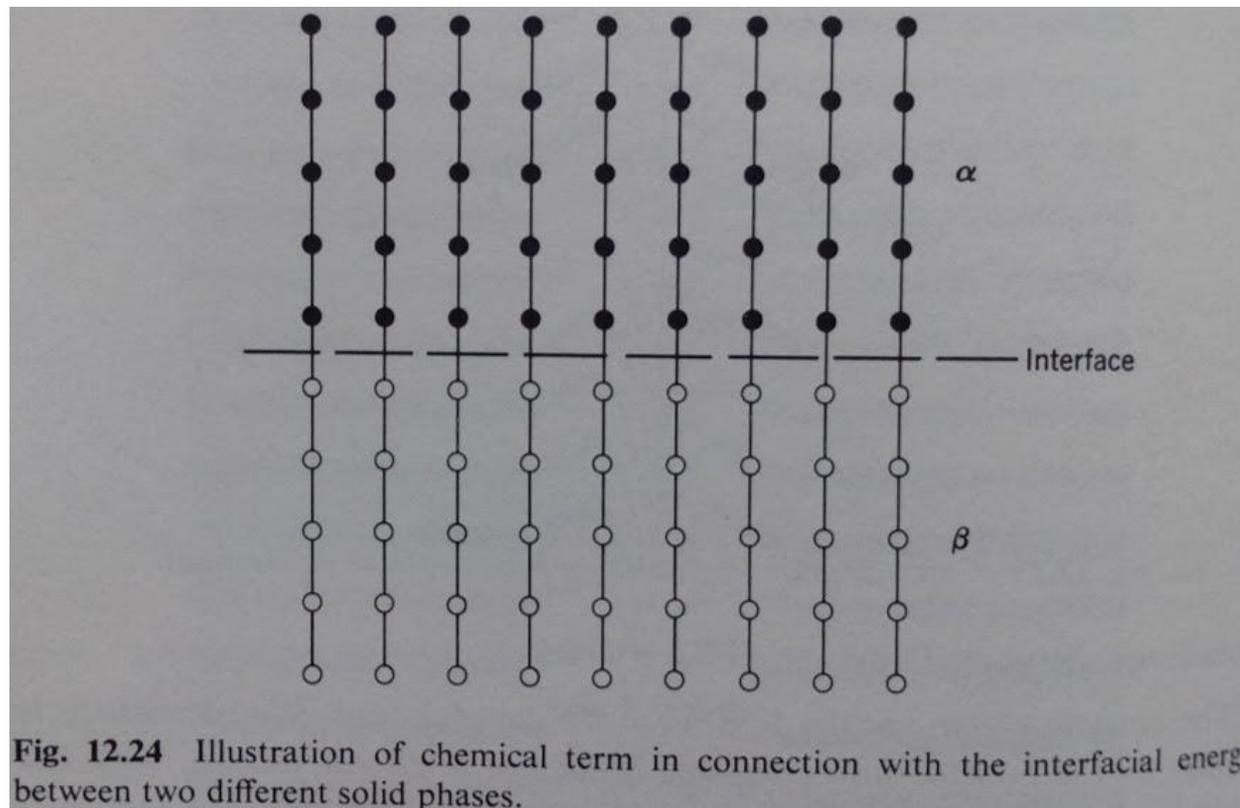


# Interfaces internas

- Fronteiras/Contornos entre fases diferentes
  - Este é um caso mais geral de contorno, e é muito similar ao que já apresentamos, mas adicionado de uma parcela química
  - Na realidade é útil separarmos as contribuições de energia de interface em duas componentes:
    - Energia química: devido ao não casamento das ligação através da fronteira
    - Energia Geométrica: devido aos defeito na interface (discordâncias)
  - A energia livre de uma interface  $\alpha$ - $\beta$  será a soma destas contribuições

# Interfaces internas

- Vamos considerar a energia química. Por simplicidade, vamos considerar  $\alpha$  e  $\beta$  puros e com interface coerente



# Interfaces internas

- As ligações na fase  $\alpha$  são exclusivamente do tipo A-A. As ligações na fase  $\beta$  são exclusivamente do tipo B-B. Na fronteira temos ligações A-B.
- Cada átomo A na interface estará ligado com um determinado número de átomos B em  $\beta$ , o que dependerá da estrutura de  $\alpha$  e  $\beta$  e do plano na interface. Por ex. para um cristal CFC e interface (111),  $z_b=3$ , e para interface (100)  $z_b=4$

# Interfaces internas

- Existem  $n_b$  átomos por unidade de área de interface e assim o número de ligações A-B por unidade de área será  $n_b z_b$
- Se, na figura apresentada,  $\alpha$  estivesse presente dos dois lados da interface, a entalpia total de ligação seria  $n_b z_b H_{AA}$  e se  $\beta$  estivesse presente dos dois lados da interface, a entalpia total de ligação seria  $n_b z_b H_{BB}$
- Quando  $\alpha$  e  $\beta$  formam a interface a entalpia total de ligação/interface seria  $n_b z_b H_{AB}$

# Interfaces internas

- Então, a contribuição química da interface seria,  $\Delta H_c^b$ , é

$$\Delta H_c^b = n_b z_b \left[ H_{AB} - 1/2(H_{AA} + H_{BB}) \right]$$

- Buscando converter esta eq. para quantidade mais usuais, vamos lembrar de  $\Delta H_m$  deduzido anteriormente

$$\Delta H_m = N_0 (1 - X_B) X_B Z \left[ H_{AB} - 1/2(H_{AA} + H_{BB}) \right]$$

- A entalpia molar parcial de B

$$\overline{\Delta H}_B = \Delta H_m + (1 - X_B) \frac{\partial \Delta H_m}{\partial X_B}$$

# Interfaces internas

- Substituindo

$$\Delta H_m = N_0 (1 - X_B) X_B Z [H_{AB} - 1/2 (H_{AA} + H_{BB})]$$



$$\Delta \bar{H}_B = \Delta H_m + (1 - X_B) \frac{\partial \Delta H_m}{\partial X_B}$$



$$\Delta \bar{H}_B = N_0 Z [(1 - X_B) X_B + (1 - X_B)(1 - 2X_B)] [H_{AB} - 1/2 (H_{AA} + H_{BB})]$$

- Se B está muito diluído em A, a lei de Henry é válida e  $\Delta \bar{H}_B$  é constante. Fazendo  $X_B \rightarrow 0$

$$\Delta \bar{H}_B = N_0 Z [H_{AB} - 1/2 (H_{AA} + H_{BB})]$$

# Interfaces internas

$$\overline{\Delta H}_B = N_0 Z [H_{AB} - 1/2(H_{AA} + H_{BB})]$$

- Esta entalpia parcial molar relativa é disponível para sistemas binários (diagrama de fase). Substituindo em

$$\Delta H_c^b = n_b z_b [H_{AB} - 1/2(H_{AA} + H_{BB})]$$

- Temos

$$\Delta H_c^b = \frac{n_b z_b \overline{\Delta H}_B}{N_0 Z}$$

- Para ilustrar a magnitude deste termo, considere uma interface (111) entre Cu e Ag.  $\overline{\Delta H}_{Cu} = 8500 \text{ cal/mol}$ , substituindo temos o termo químico de  $200 \text{ ergs/cm}^2$

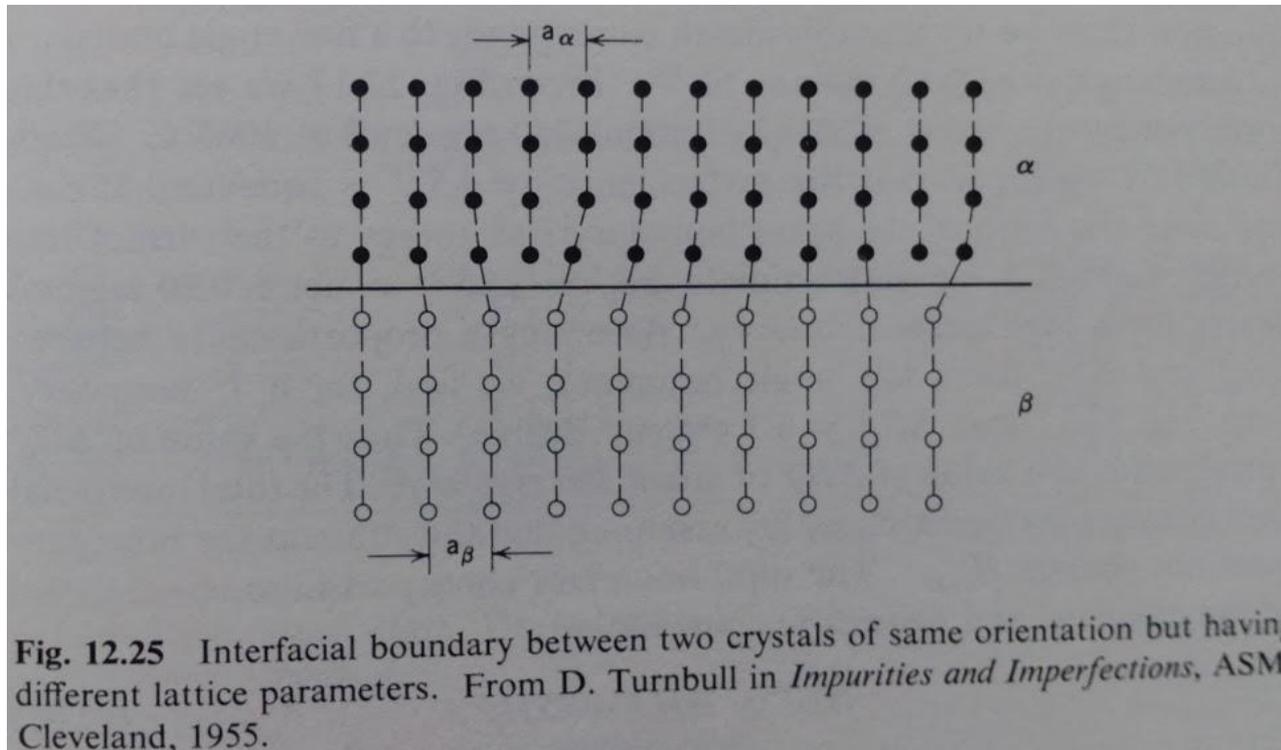
# Interfaces internas

- Vamos considerar agora o termo geométrico  $\Delta H_g^b$ , para os cristais  $\alpha$  e  $\beta$  de mesma estrutura e orientação, mas diferente parâmetro de rede. A diferença é definida como:

$$\delta \equiv \left| \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha} \right|$$

- Considere  $\delta=1/6$ . Neste caso um acordo perfeito entre planos ocorre, a cada 6 átomos de  $\beta$  e 7 átomos de  $\alpha$ . Como resultado, existe um plano extra de  $\alpha$  cada 6 planos de  $\beta$ . Veja a figura a seguir:

# Interfaces internas

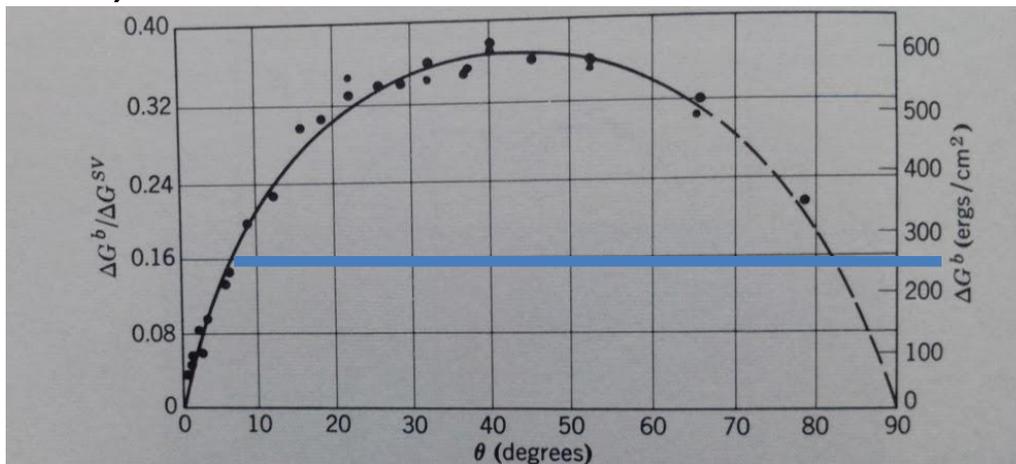


- Consequentemente, podemos considerar esta interface como uma interface coerente com uma discordância a cada 6 planos de  $\beta$ . O que pode ser escrito como:

$$D = \frac{a_{\beta}}{\delta}$$

# Interfaces internas

- O cálculo de  $\Delta H_g^b$  é, como uma primeira aproximação, igual ao cálculo realizado para contornos de pequeno ângulo com espaçamento entre discordâncias  $D$ .
- No caso da Interface Ag-Cu,  $a_{Ag}=2,88\text{\AA}$  e  $a_{Cu}=2,55\text{\AA}$ . Logo  $\delta=0,12$ , isto corresponde a um contorno de pequeno ângulo de  $0,12$  rad ou  $7^\circ$ . De



$$\Delta G_g^b \cong 250 \text{ ergs/cm}^2 \text{ a } 1065^\circ \text{ C}$$

Fig. 12.17 Experimental value of the grain boundary energy as a function of misorientation for a simple tilt boundary in copper at 1065°C. From N. A. Gjostein and F. N. Rhines, *Acta Met.*, 7, 319 (1959).

# Interfaces internas

- De

**TABLE 12.1**  
Values of Free Energy, Enthalpy, and Entropy of Solid-Gas Interfaces

Metal	$\Delta G^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	$\Delta H^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> )	$\Delta S^{SV}$ (ergs/cm <sup>2</sup> °K)	$T$ (°C)
Ag <sup>a</sup>	1140	1678	0.47	903
Au <sup>b</sup>	1400	2006	0.43	1204
Cu <sup>c</sup>	1650	2350	0.55	1000

- $\Delta S^{SV} = 0,55$ , podemos estimar  $\Delta S_g^b = 1/3 \Delta S^{SV} = 0,20$  ergs/cm<sup>2</sup>grau, para contorno de alto ângulo.
- Assumindo proporcionalidade entre  $\Delta G_g^b$  e  $\Delta S_g^b$  para contornos de baixo ângulo encontramos

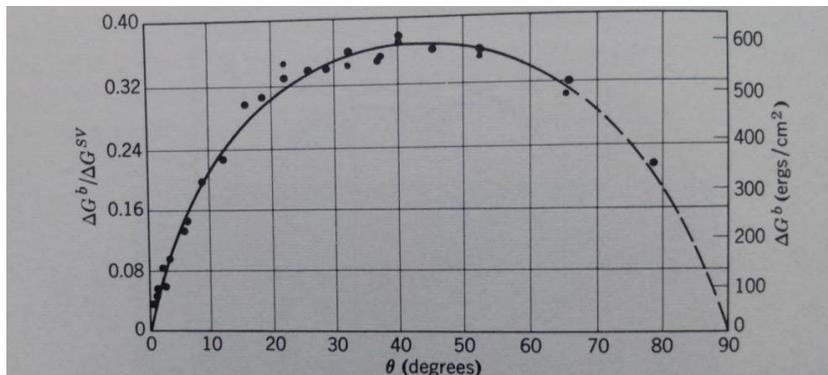


Fig. 12.17 Experimental value of the grain boundary energy as a function of misorientation for a simple tilt boundary in copper at 1065°C. From N. A. Gjostein and F. N. Rhines, *Acta Met.*, 7, 319 (1959).

$\Delta S_g^b = 0,10$  ergs/cm<sup>2</sup>grau  
Logo  $\Delta G_g^b$ , corresponde a um valor de  $\Delta H_g^b = 380$  ergs/cm<sup>2</sup>

# Interfaces internas

- A energia total de interface será a soma das contribuições química e geométrica:

$$\Delta H^b = \Delta H_c^b + \Delta H_g^b$$

- Para Cu-Ag  $\Delta H^b \cong 580 \text{ ergs/cm}^2$ . Isto é muito próximo da entalpia de formação de um contorno de grão.
- Contudo, não é obvio que esta interface tenha a estrutura de discordâncias proposta. A energia associada às discordâncias é bastante grande e muitas vezes a energia do sistema pode ser reduzida se, ao invés de formar discordâncias, a distância interplanar aumenta na vizinhança da fronteira, aumentando a distância entre discordâncias.

# Interfaces internas

- Para fases com estruturas radicalmente diferente ou para  $\delta$  muito grande, a situação não é tão simples como a descrita. Nesta caso as discordâncias estão muito próximas para que a analogia de contorno de pequeno ângulo seja válida -> neste caso a situação é mais similar ao caso de um contorno de alto ângulo.
- Assim, podemos esperar que a contribuição estrutural deste tipo de interfase é aproximadamente igual à energia de um contorno de grão de alto ângulo.
- A contribuição química será geralmente consideravelmente menor que  $250 \text{ ergs/cm}^2$ , calculado para o sistema Ag-Cu, pois a entalpia parcial molar é geralmente menor.

# Interfaces internas

- Na tabela são apresentados valores de energia livre de interface para vários sistemas, relativos a contornos de grão de alto ângulo.
- Os valores são próximos mostrando a validade do discutido anteriormente

TABLE 12.6

Relative Interface Free Energies<sup>a</sup>

System	Interface between		Grain Boundary Used as a Comparison Interface, $D$	$\frac{\Delta G_{AB}^b}{\Delta G_D^b}$	$T$ (°C)
	Phase A	Phase B			
Cu-Zn <sup>b</sup>	$\alpha$ F.C.C.	$\beta$ B.C.C.	$\alpha/\alpha$	0.78	700
Cu-Zn <sup>b</sup>	$\alpha$ F.C.C.	$\beta$ B.C.C.	$\beta/\beta$	1.00	700
Cu-Al <sup>b</sup>	$\alpha$ F.C.C.	$\beta$ B.C.C.	$\alpha/\alpha$	0.71	600
Cu-Al <sup>b</sup>	$\beta$ B.C.C.	$\gamma$ C.C. <sup>e</sup>	$\gamma/\gamma$	0.78	600
Cu-Sn <sup>b</sup>	$\alpha$ F.C.C.	$\beta$ B.C.C.	$\alpha/\alpha$	0.76	750
Cu-Sb <sup>c</sup>	$\alpha$ F.C.C.	$\beta$ B.C.T.	$\alpha/\alpha$	0.71	600
Cu-Ag <sup>c</sup>	$\alpha$ (Cu) F.C.C.	$\beta$ (Ag) F.C.C.	$\beta/\beta$	0.74	750
Cu-Si <sup>c</sup>	$\alpha$ F.C.C.	$\beta$ B.C.C.	$\alpha/\alpha$	0.53	845
Cu-Si <sup>c</sup>	$\alpha$ F.C.C.	$\beta$ B.C.C.	$\beta/\beta$	1.18	845
Fe-C <sup>a</sup>	$\alpha$ B.C.C.	Fe <sub>3</sub> C.o.r. <sup>e</sup>	$\alpha/\alpha$	0.93	690
Fe-C <sup>a</sup>	$\alpha$ B.C.C.	$\gamma$ F.C.C.	$\alpha/\alpha$	0.71	750
Fe-C <sup>d</sup>	$\alpha$ B.C.C.	$\gamma$ F.C.C.	$\alpha/\alpha$	0.74	950
Fe-Cu <sup>d</sup>	$\alpha$ B.C.C.	F.C.C.	$\alpha/\alpha$	0.74	825
Zn-Sn <sup>c</sup>	$\beta$ (Sn) B.C.T.	$\alpha$ (Zn) H.C.P.	$\alpha/\alpha$	0.74	160

<sup>a</sup> From C. S. Smith in *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, W. Shockley, ed., John Wiley and Sons, New York, 1952.

<sup>b</sup> C. S. Smith, *Trans. AIME*, **175**, 15 (1948).

<sup>c</sup> C. S. Smith, unpublished.

<sup>d</sup> J. Van Vlack, *J. Metals*, **3**, 251 (1951).

# É importante lembrar

- Tratamento geral de interfaces
- Influência da orientação cristalina na energia livre de interface
- Tratamento da segregação
- Tratamento quasequímico das interfaces
- Tratamento que leva em conta a distância entre átomos e a força de reação
- Generalidades sobre interfaces internas

# Lista de exercícios

Apêndice 3 do livro, pg. 332:

- 12.2, 12.3, 12.4, 12.6, 12.7, 12.8, 12.10.

Resolver algebricamente entendendo todos os passos.