

## CAPÍTULO 6

### SOLIDIFICAÇÃO E SOLUÇÕES SÓLIDAS

#### Sumário

Objetivos deste capítulo .....	116
6.1 Introdução .....	116
6.2 Noções sobre a teoria de solidificação .....	117
6.3 Formação de núcleos estáveis em metais líquidos - nucleação homogênea....	119
6.3.1 Energias envolvidas na nucleação homogênea .....	119
6.4 Nucleação heterogênea .....	123
6.5 Crescimento de cristais num metal líquido e formação da estrutura de grão ....	126
6.6 Estrutura de grão nos processos industriais.....	127
6.7 Soluções sólidas metálicas .....	131
6.7.1 Soluções sólidas substitucionais .....	131
6.7.1.1 Sistemas isomorfos .....	133
6.7.2 Soluções sólidas intersticiais.....	137
6.8 Resumo .....	138
6.9 Referências bibliográficas do capítulo.....	138
Exercícios.....	139
Anexo I .....	141

## 6 SOLIDIFICAÇÃO E SOLUÇÕES SÓLIDAS

### Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo o aluno:

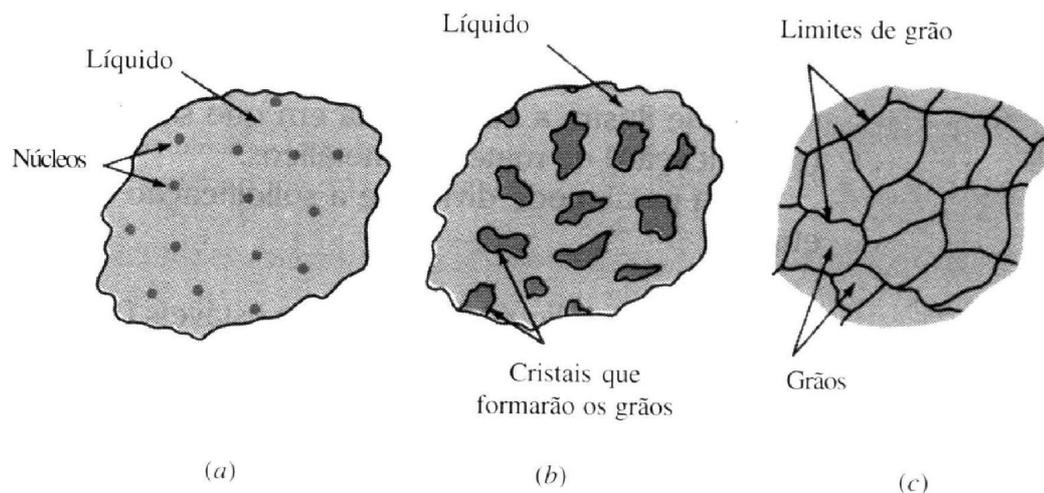
- conhecerá as teorias de solidificação;
- terá adquirido informações relevantes sobre a nucleação e o crescimento de cristais na solidificação;
- será capaz de estudar soluções sólidas em metais.

### 6.1 Introdução

A solidificação consiste no processo de verter um fundido em moldes com a finalidade de produzir formas sólidas requeridas. O estudo da solidificação de metais e ligas é importante por que a maioria dos produtos metálicos, exceto aqueles fabricados por eletrodeposição ou metalurgia do pó, em algum estágio da sua fabricação passa do estado líquido para o estado sólido numa forma acabada ou semi-acabada.

A estrutura formada após a solidificação determina as propriedades dos produtos finais e essa estrutura é ainda mais importante nos produtos acabados ou semi-acabados produzidos por fundição. Em geral, pode dividir-se a solidificação de um metal ou liga nas seguintes etapas:

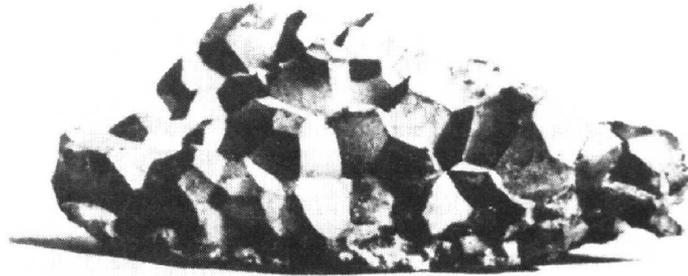
1. Nucleação - Formação de núcleos estáveis no líquido (Figura 6.1a);
2. Crescimento – Os núcleos formados originando cristais (Figura 6.1b), e formando uma estrutura de grão (Figura 6.1c).



**Figura 6.1** - Esquema mostrando as várias etapas da solidificação de metais: (a) formação de núcleos, (b) crescimento dos núcleos, originando cristais, e (c) junção dos cristais para formar grãos e correspondentes limites de grão. Note-se que os grãos estão orientados aleatoriamente (ver as conseqüências na Figura 6.3).

Na Figura 6.2, podem ver-se as formas de alguns grãos reais obtidos na solidificação de uma liga de titânio. A forma que cada grão adquire após a

solidificação do metal depende de muitos fatores, entre os quais são importantes os gradientes térmicos. Os grãos representados na Figura 6.2 são equiaxiais, já que o seu crescimento foi idêntico em todas as direções.



**Figura 6.2** - Conjunto de grãos retirados, por meio de marteladas, de um lingote de uma liga de Titânio, fundido num forno de arco. O conjunto conservou as facetas de ligação entre os grãos da estrutura vazada original. (ampliação 1/6 X.)

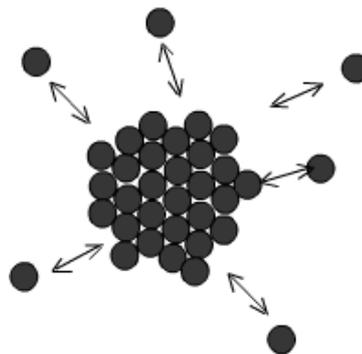
## 6.2 Noções sobre a teoria de solidificação

Neste item, serão vistos os seguintes conceitos:

- Temperatura na solidificação;
- Balanço de energia - Energia de Gibbs;
- Termodinâmica da nucleação.

No estado sólido os átomos de um metal vibram com certa frequência em torno de posições geométricas definidas (determinadas pelo tipo de arranjo cristalino específico do metal em questão). Entretanto, no estado líquido, tais átomos, além de vibrarem, possuem movimento de translação dentro do líquido e entram em colisão, envolvendo milhares de átomos simultaneamente.

Pode-se imaginar que nesta colisão, surge um agrupamento momentâneo de átomos, formando um núcleo, com um dado arranjo atômico (CCC, CFC, HC, etc). O núcleo é um sólido que pode crescer ou se dissolver, dependendo da temperatura do sistema. O crescimento do sólido se dá por migração de átomos do líquido para o sólido, acoplado os átomos nas posições de equilíbrio do reticulado que é específico do metal em questão, conforme indicado na Figura 6.3.



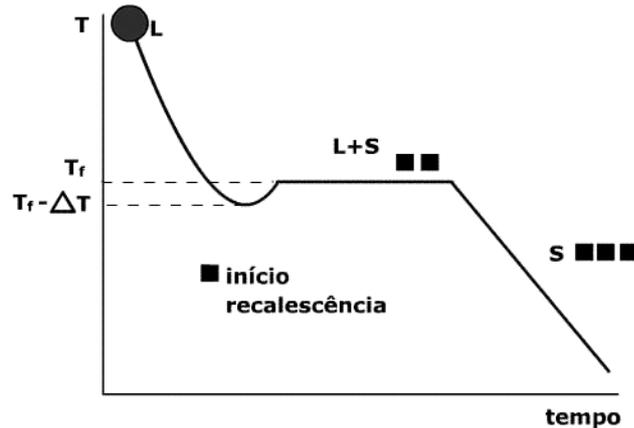
**Figura 6.3** - Migração de átomos do líquido para o sólido.

A temperatura na qual ocorre equilíbrio termodinâmico entre um sólido e seu respectivo líquido é a temperatura de fusão (que é igual à de solidificação apenas em substâncias puras e sistemas eutéticos, do grego *eutektos* que quer dizer “capaz

de ser fundido facilmente”). Contrariamente ao senso comum, tal definição não significa que a solidificação se inicia nesta temperatura.

O estudo da solidificação envolve duas abordagens distintas. Na abordagem termodinâmica analisa-se as energias envolvidas na solidificação enquanto na abordagem cinética, analisa-se a velocidade com que os processos de nucleação e crescimento acontecem. Trataremos aqui da abordagem termodinâmica.

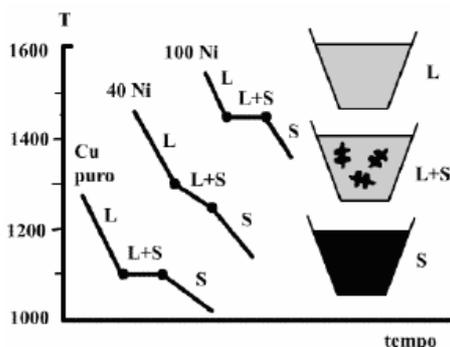
A solidificação é composta dos processos de nucleação e crescimento de cristais a partir de um líquido e ocorre no resfriamento, conforme a curva de temperatura na Figura 6.4.



**Figura 6.4** - Curva típica de temperaturas de resfriamento.

Na região L (estado líquido), a temperatura diminui por efeito de transmissão de calor através do molde. A temperatura aumenta a partir de  $T_f - \Delta T$  pelo efeito de rescalescência,  $\Delta T$  representa o grau de superresfriamento. Inicia-se a solidificação, através do aparecimento dos primeiros núcleos sólidos. No patamar L + S há a coexistência dos estados líquidos e sólidos. Ao final do patamar toda a massa está solidificada (início da região S).

Na Figura 6.5 é mostrado um gráfico de temperatura versus tempo para dois metais puros e uma liga metálica.



Considere um metal puro no estado líquido e que está sendo resfriado até a temperatura ambiente.

Na medida em que este metal perde calor, a evolução da temperatura com o tempo ocorre de acordo com o indicado na figura abaixo.

No caso de cobre puro e níquel puro, a etapa de solidificação ocorre a  $1085\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1455\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Nesta etapa tem-se a presença simultânea de duas fases (uma sólida e outra líquida)

**Figura 6.5** - Temperatura versus tempo no processo de solidificação de cobre e níquel puro e uma liga de Ni.

A solidificação se inicia numa temperatura situada no intervalo  $\Delta T$ , portanto o líquido se encontra abaixo da temperatura de fusão ( $T_f$ ), super-resfriado. O grau de superresfriamento máximo para os metais varia entre 80 e 332 °C como mostrado na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1** - Valores da temperatura de solidificação, calor de solidificação, energia de superfície e do sobreaquecimento máximo de alguns metais.

Metal	Temperatura de solidificação		Calor de solidificação ( $\Delta H_s$ ) J/cm <sup>3</sup>	Energia de superfície ( $\gamma$ ) J/cm <sup>2</sup>	Sobreaquecimento máximo observado $\Delta T$ (°C)
	°C	K			
Pb	327	600	-280	$33,3 \times 10^{-7}$	80
Al	660	933	-1066	$93 \times 10^{-7}$	130
Ag	962	1235	-1097	$126 \times 10^{-7}$	227
Cu	1083	1356	-1826	$177 \times 10^{-7}$	236
Ni	1453	1726	-2660	$255 \times 10^{-7}$	319
Fe	1535	1808	-2098	$204 \times 10^{-7}$	295
Pt	1772	2045	-2160	$240 \times 10^{-7}$	332

### 6.3 Formação de núcleos estáveis em metais líquidos - nucleação homogênea

Os dois principais mecanismos pelos quais ocorre a nucleação de partículas sólidas num metal líquido são a nucleação homogênea e a nucleação heterogênea.

A nucleação homogênea ocorre aleatoriamente em todo o sistema, ou seja, não existem sítios preferenciais para a formação de núcleo. Uma condição necessária para este tipo de nucleação é que a matriz seja química, estrutural e energeticamente homogênea. Do ponto de vista experimental questiona-se a ocorrência ou não de nucleação homogênea visto que cada fase real contém algum tipo de defeito, como inclusões sólidas, impurezas, superfícies estranhas, etc.

Num metal líquido, a nucleação homogênea ocorre quando o próprio metal fornece os átomos para formar os núcleos. Quando um metal líquido puro é resfriado abaixo da temperatura de fusão,  $T_f$ , criam-se numerosos núcleos homogêneos através do movimento lento dos átomos que vão ligando-se uns aos outros. Para que um núcleo seja estável, de modo a crescer e formar um cristal, o mesmo deve atingir um raio crítico,  $r^*$ . Assim um “cluster” de átomos ligados uns aos outros forma um embrião, se o embrião atingir um tamanho superior que  $r^*$ , eles crescem e levam à cristalização total. Este processo é chamado de nucleação e a taxa na qual os embriões da fase estável aparecem é denominada taxa de nucleação.

#### 6.3.1 Energias envolvidas na nucleação homogênea

Em sistemas sob pressão e temperatura constantes, a energia controladora do processo é a energia livre de Gibbs (G). Tal energia é definida por

$$G = H - T S \quad (6.1)$$

onde T é a temperatura, H é a entalpia e S a entropia da substância em questão. A entalpia pode ser entendida fisicamente como uma medida da quantidade de calor existente na substância e a mesma é “estocada” na forma de amplitude de vibração dos átomos. Portanto, a entalpia (unidades de energia) reflete uma medida da energia de ligação entre os átomos.

Por sua vez, a entropia pode ser entendida como uma medida da desorganização interna da substância, isto é, uma medida de como os átomos se arranjam. Em um líquido, os átomos se arranjam de modo desordenado enquanto

em um sólido, há maior ordenação (menor entropia), pois os átomos ocupam posições regulares (formando o reticulado cristalino CCC, CFC e outros).

Sabe-se que no universo a energia é constante e que a variação da entropia é igual ou maior que zero (tendência à desordem). A energia de Gibbs é, portanto um parâmetro indicador da estabilidade em sistemas sob temperatura e pressão constantes. O sistema tende a seu estado de mínima energia livre.

Para o caso de transformação de fases numa substância, trabalha-se com a variação da energia livre  $\Delta G$ , na forma:

$$\Delta G = G_{\text{sólido}} - G_{\text{líquido}} \text{ ou } \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (6.2)$$

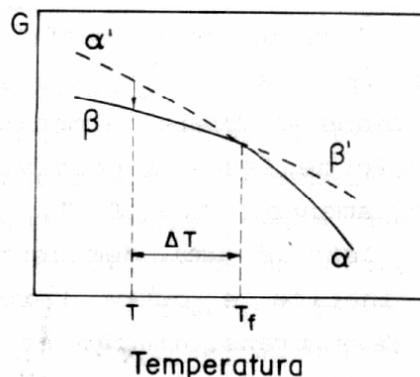
sendo,  $\Delta H$  a variação de entalpia e  $\Delta S$  a variação de entropia entre os estados da transformação (líquido e sólido).

Como conseqüência do fato de que o sistema (sob temperatura e pressão constantes) tende a evoluir no sentido de minimizar a energia livre de Gibbs,  $\Delta G$ , este parâmetro é um indicador do sentido espontâneo de uma reação se:

- $\Delta G > 0$ : reação impossível (não ocorre espontaneamente);
- $\Delta G = 0$ : reação em equilíbrio;
- $\Delta G < 0$ : reação pode ocorrer (sentido espontâneo).

Além de indicar a tendência de uma reação,  $\Delta G$  é uma medida da energia disponível para que ocorra a reação, podendo ser interpretado como a força motriz da transformação. Quanto mais negativo for  $\Delta G$ , maior a força motriz e maior a tendência de que ocorra a reação.

Deve ser demonstrado inicialmente por num diagrama de energia livre versus temperatura (Figura 6.6) que para na formação de um núcleo cristalino, a diferença de energia livre de Gibbs,  $\Delta G$  ( $\Delta G = G_{\alpha} - G_{\beta}$ ) entre um núcleo cristalino de fase  $\beta$  e uma matriz de fase  $\alpha$  ambas de composição idêntica, é a força motriz para nucleação de cristais em T e P constantes e  $\Delta G$  é negativa porque a fase  $\beta$  formada é termodinamicamente mais estável que a fase inicial  $\alpha$ . Na Figura 6.6 as curvas contínuas representam as fases estáveis e as curvas tracejadas as fases metaestáveis (estado de precária estabilidade, uma pequena perturbação leva a um novo estado de equilíbrio).

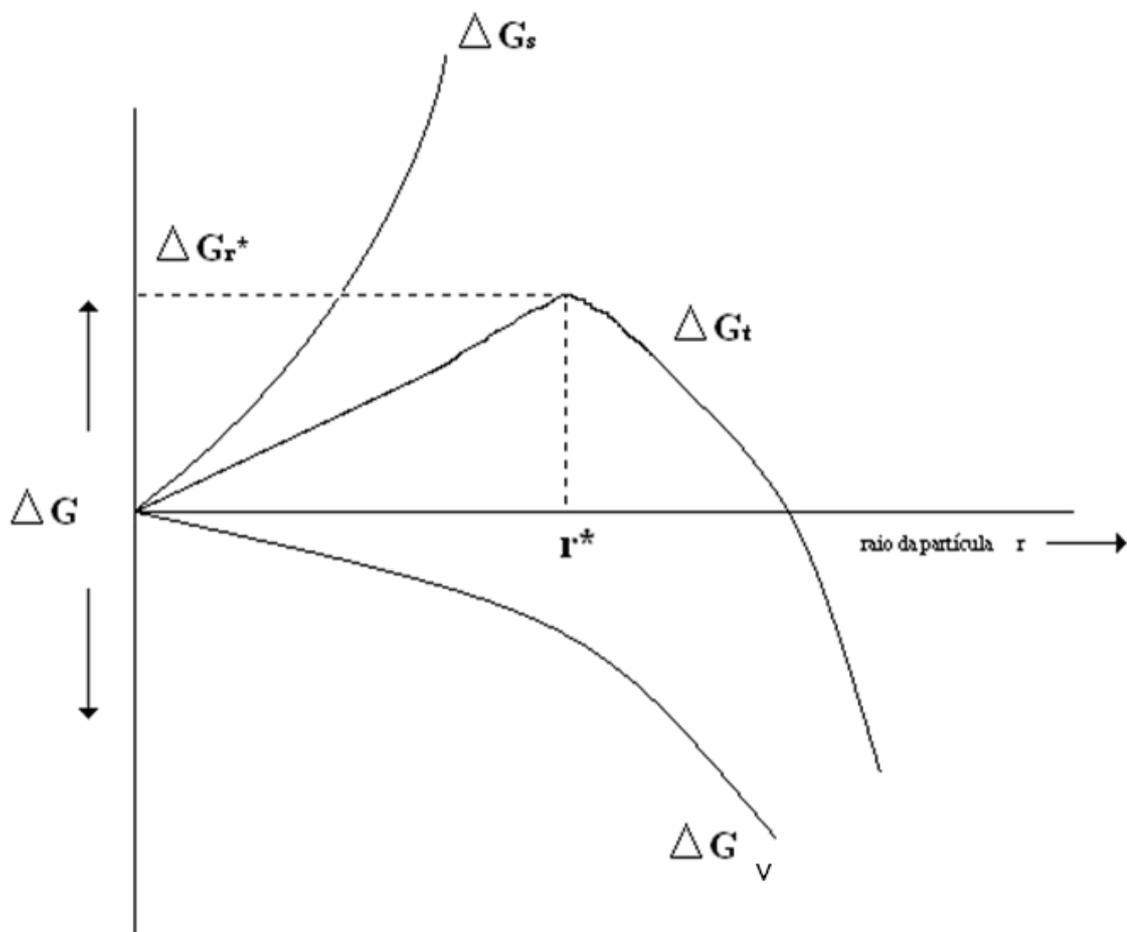


**Figura 6.6** - Energia livre molar de Gibbs,  $G$ , de um cristal,  $\beta$ , e de um líquido super-resfriado,  $\alpha$ , em função da temperatura ( $\alpha'$  é o líquido super-resfriado e  $\beta'$  é o cristal superaquecido).

O processo de formação se dará espontaneamente, mas uma nova superfície entre  $\alpha$  e  $\beta$  é formada. Assim, a formação de um núcleo envolve duas energias. A primeira é uma energia de volume ( $\Delta G_{VL}$ ), resultante da transformação do líquido em sólido e que é liberada pelo sistema, atuando como força motriz da solidificação. A segunda é uma energia de superfície ( $\gamma_{sup}$  ou  $\Delta G_S$ ), pois o surgimento do núcleo implica na criação de uma interface entre sólido e líquido, que exige consumo de energia pelo sistema e atua como barreira à solidificação. Assim:

- Energia livre de volume ( $\Delta G_V$ ): liberada pela transformação líquido-sólido, sempre negativa;
- Energia de superfície ( $\Delta G_S$ ): requerida para formar as novas superfícies das partículas solidificadas é positivo e proporcional à superfície da esfera, isto é, proporcional ao quadrado do raio ( $\Delta G_S \sim R^2$ ).

Na Figura 6.7, representa-se esquematicamente a variação dessas energias em função do raio do embrião ou núcleo.



**Figura 6.7** - Gráfico da variação da energia livre em torno do raio do embrião ou núcleo criado durante a solidificação de um metal puro. Se o raio foi maior que  $r^*$ , o núcleo é estável e continuará a crescer.

Se a energia de superfície por unidade de área,  $\gamma_s$ , for isotrópica e nenhuma tensão for exercida sobre o núcleo ele será esférico, e a área da superfície de uma esfera é  $4\pi r^2$ . Sendo  $r$  o raio dos núcleos e o volume dos mesmos  $4/3\pi r^3$ , então o trabalho realizado,  $W$ , para formar um núcleo esférico por nucleação homogênea é

dado pela equação da variação total de energia livre na transformação de um líquido num sólido não deformado:

$$W = \Delta G_T = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma \quad (6.3)$$

onde  $\Delta G_V = \Delta G/V_m$  é a diferença de energia livre termodinâmica entre a fase  $\alpha$  e  $\beta$  por unidade de volume da fase nucleada,  $V_m$  o volume molar ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ). Como foi mencionado acima, os embriões formados são instáveis até atingirem certo raio crítico  $r^*$ , ao qual corresponde uma energia livre  $W^*$ , como é mostrado na Figura 6.7. As coordenadas do máximo  $r^*$  e  $W^*$  podem ser encontradas da condição  $dW/dr = 0$ :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_V} \quad (6.4)$$

$$W^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2} = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3\Delta G^2} \quad (6.5)$$

$W^*$  representa a barreira termodinâmica para nucleação homogênea.

Observa-se que o  $\Delta G_{\text{TOTAL}}$  é menor que zero para raio do núcleo igual a  $r^*$ , o que sugere que o menor núcleo estável é aquele que possui raio  $r^*$ . O raio crítico está relacionado com o superresfriamento por  $\Delta G_V$

$$r^* = \frac{-2\gamma T_m}{\Delta H_s \Delta T} \quad (6.6)$$

Aqui  $\Delta H_s$  é o calor latente de solidificação e  $\Delta T$  o grau de superresfriamento em que o núcleo se forma.

**Exemplo 1:** (a) Calcule o raio crítico (em cm) de um núcleo, que se forma por nucleação homogênea, quando o cobre puro líquido solidifica. Considere  $\Delta T$  (sobresaturação) =  $0,2T_m$ . (b) Calcule o número de átomos num núcleo com o tamanho crítico, para este grau de sobresaturação.

Resolução:

(a) Cálculo do raio crítico do núcleo:

$$\Delta T = 0,2T_m = 0,2 (1083 \text{ }^\circ\text{C} + 273) = (0,2 \times 1356 \text{ K}) = 271 \text{ K}$$

$$\gamma = 177 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$$

$$\Delta H_s = -1826 \text{ J/cm}^3$$

$$T_m = 1083 \text{ }^\circ\text{C} = 1356 \text{ K}$$

$$r^* = \frac{-2\gamma T_m}{\Delta H_s \Delta T} = \frac{-2 \times 177 \times 10^{-7} \times 1356}{-1826 \times 271} = 9,70 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

(b) Cálculo do número de átomos num núcleo de tamanho crítico

Volume do núcleo com o tamanho crítico =

$$V^* = \frac{4}{3} \pi \cdot r^*{}^3 = \frac{4}{3} \pi \cdot (9,70 \times 10^{-8})^3 = 3,82 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$$

$$\text{Volume da célula unitária do Cu (a = 0,361 nm)} = a^3 = (3,61 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 4,70 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

Já que existem quatro átomos na célula unitária CFC

$$\text{Volume/átomo} = \frac{4,70 \times 10^{-23} \text{ cm}^3}{4} = 1,175 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

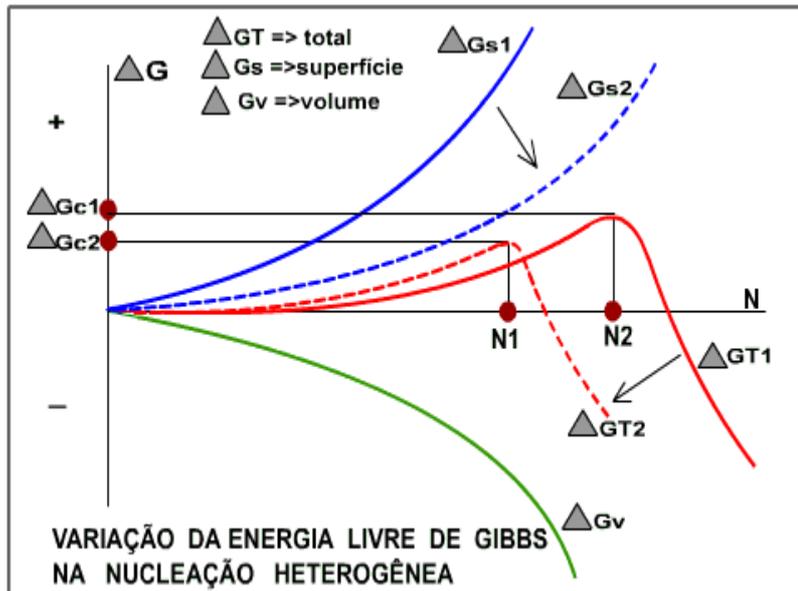
Assim, o número de átomos no núcleo crítico, nucleado homogeneamente, é

$$\frac{\text{Volume do núcleo}}{\text{Volume/átomo}} = \frac{3,82 \times 10^{-21} \text{ cm}^3}{1,175 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 325 \text{ átomos}$$

#### 6.4 Nucleação heterogênea

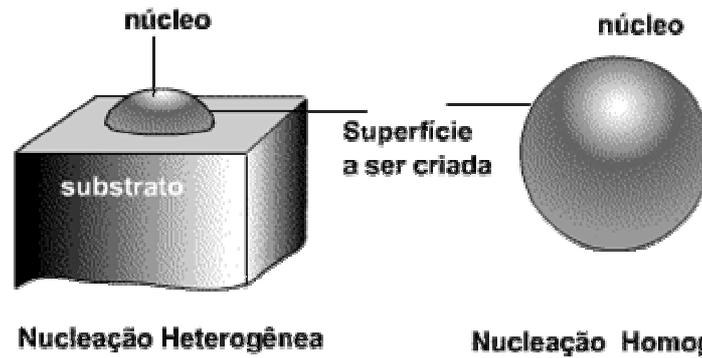
Nucleação heterogênea é a que ocorre no líquido quando há sítios preferenciais como contornos de grão, discordâncias, inclusões, bolhas, sobre as paredes do recipiente, impurezas insolúveis ou outro material presente na estrutura, estas superfícies já existentes diminuem a energia interfacial,  $\gamma$ , ou energia de superfície da Equação 6.3 e, portanto há uma diminuição da barreira termodinâmica necessária para formar um núcleo estável.

Nas operações industriais de vazamento, a nucleação será certamente heterogênea e não homogênea. A Figura 6.8 ilustra que a superfície a ser criada pela nucleação a partir de um substrato (nucleação heterogênea) é menor, (comparada a da nucleação homogênea) podendo facilitar o processo, pois exige menor energia de interface (barreira energética). Observa-se também que o núcleo resultante da presença de um substrato (N1) possui menor volume e, portanto, menor número de átomos.



**Figura 6.8** - Comparação entre as energias envolvidas na nucleação homogênea e heterogênea.

Para que ocorra nucleação heterogênea, o agente nucleante do sólido (cristal) a impureza (parede do recipiente) terá que ser molhado pelo metal líquido. O líquido deverá igualmente solidificar facilmente sobre o agente nucleante, como ilustrado na Figura 6.9. Na mesma é mostrado um agente nucleante, substrato que é molhado pelo líquido a solidificar.

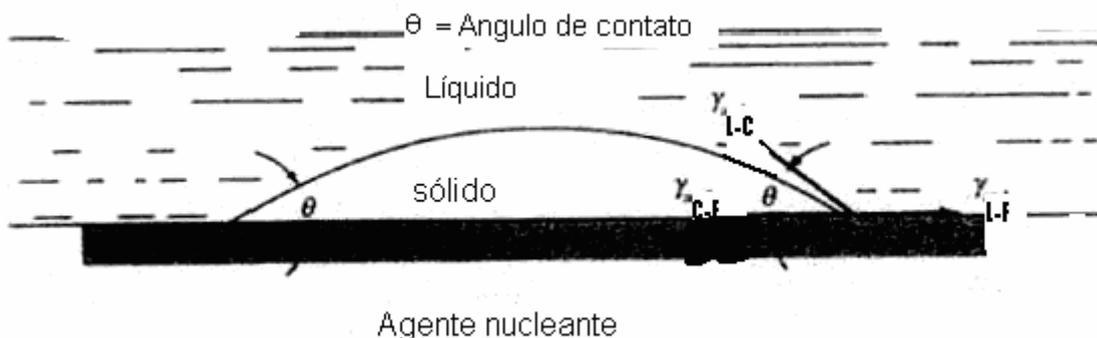


**Figura 6.9** - Superfície a ser criada pela nucleação a partir de um substrato.

A presença de qualquer tipo de substrato não é garantia de facilitar a nucleação, pois depende da tensão superficial entre núcleo e substrato, isto é, depende da molhabilidade entre ambos que, por sua vez, depende da composição química do núcleo e do substrato. Esta molhabilidade pode ser avaliada pelo ângulo de molhamento. Para a formação de um núcleo cristalino (c), de um líquido superresfriado (l), assumindo uma calota esférica de rádio  $r$  no substrato (f), o ângulo de contato de equilíbrio ( $\theta$ ) tem que obedecer a equação seguinte:

$$\cos \theta = \left( \frac{\gamma_{lf} - \gamma_{cf}}{\gamma_{cl}} \right), \quad (6.7)$$

onde  $\gamma_{lf}$ ,  $\gamma_{cf}$  e  $\gamma_{cl}$  são as energias livres interfaciais por unidade de área entre líquido-substrato, cristal-substrato, e líquido-cristal, respectivamente, como ilustrado na Figura 6.10.



**Figura 6.10** - Nucleação heterogênea de um sólido sobre um agente nucleante.

A barreira termodinâmica para nucleação heterogênea é determinada pela equação (JAMES,1982):

$$W_h^* = \frac{16\pi\sigma^3 f(\theta) V_m^2}{3\Delta G^2} \quad (6.8)$$

onde  $f(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) / 4$ ,  $\sigma = \sigma_{lc}$  é a energia interfacial de líquido-cristal por unidade de área,  $V_m$  o volume molar da fase cristalina.

De acordo com a teoria clássica, a taxa de nucleação heterogênea,  $I_h$ , é determinada pela seguinte equação (JAMES,1982):

$$I_h = n_s \left( \frac{kT}{h} \right) \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{W_h^*}{kT}\right) \quad (6.9)$$

onde  $I_h$  é o número de núcleos cristalinos formado por unidade de área de substrato por unidade de tempo [ $m^{-2}s^{-1}$ ],  $n_s$  o número de fórmula unitária de líquido por unidade de área próximo do substrato [ $m^{-2}$ ],  $k$  é a constante de Boltzmann [J/K],  $h$  é a constante de Planck [Js],  $\Delta G_D$  a energia de ativação molar para transporte na interface núcleo-líquido, i.e., a barreira de energia livre cinética para nucleação [J/mol],  $R$  a constante dos gases [J/molK] e  $w_h^*$  a barreira termodinâmica por molécula para nucleação heterogênea [J].

Para  $M$  partículas de substrato ativas idênticas, por unidade de área no líquido superresfriado, a taxa de nucleação heterogênea por unidade de área de superfície de líquido é:

$$I_h^s = Mn_s A \left( \frac{kT}{h} \right) \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{W_h^*}{kT}\right), \quad (6.10)$$

onde  $A$  é a área superficial de uma partícula em contato com o líquido superresfriado. Nesta equação assume-se que  $n_s$  é igual a  $(n_v)^{2/3}$ , com  $n_v$  dado por  $n_v = N_A \rho / m$ , onde  $N_A$  é o número de Avogadro,  $\rho$ , a densidade e  $m$  a massa molecular ou massa de fórmula.

Assumindo que o rearranjo molecular para o processo de nucleação pode ser descrito por um coeficiente de difusão efetivo,  $D$ , tem-se:

$$D = \left( \frac{kT a_0^2}{h} \right) \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right), \quad (6.11)$$

onde  $a_0$  é distância de salto, da ordem de dimensões atômicas.  $D$  pode ser relacionado à viscosidade,  $\eta$ , por meio da relação de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{kT}{3\pi a_0 \eta} \quad (6.12)$$

Então, a combinação das equações (6.10 - 6.12) dá:

$$I_h^s = \left( \frac{M v^{2/3} A k T}{3\pi a_0^3 \eta} \right) \exp\left(-\frac{W_h^*}{kT}\right) \quad (6.13)$$

Substituindo 6.8 então, a equação (6.13) pode reescrever-se na forma:

$$\ln[I_h^s \eta / T] = \ln A_h - \left( \frac{16\pi\sigma^3 f(\theta) V_m^2}{3k\Delta G^2 T} \right), \quad (6.14)$$

$$\text{com } A_h = \frac{M \eta_v^{\frac{2}{3}} A k}{3 \pi a_0^3}.$$

Assim, plotando-se  $\ln (I_h^s \eta / T)$  versus  $1/(\Delta G^2 T)$  deveria ser uma linha reta, com intercepto  $A_h$  e inclinação  $16 \pi \sigma^3 f(\theta) V_m^2 / 3k$ .

## 6.5 Crescimento de cristais num metal líquido e formação da estrutura de grão

Depois de se terem formado núcleos estáveis no metal a solidificar, estes núcleos crescem e formam cristais, conforme se mostra na Figura 6.11. Em cada cristal, os átomos estão dispostos da mesma maneira, mas a orientação varia de cristal para cristal (Figura 6.11b). Quando a solidificação do metal está completa, os cristais, com diferentes orientações, juntam-se uns aos outros e originam fronteiras nas quais as variações de orientação têm lugar numa distância de alguns átomos (Figura 6.11c). Do metal solidificado contendo muitos cristais, diz-se que é policristalino. Os cristais, no metal solidificado, designam-se por grãos e as superfícies entre eles por limites de grão ou fronteiras de grão.

O número de locais de nucleação disponíveis no metal a solidificar afetará a estrutura de grão do metal sólido produzido. Se, durante a solidificação, o número de locais de nucleação for relativamente pequeno, produzir-se-á uma estrutura grosseira ou de grão grosso. Se, durante a solidificação, estiverem disponíveis muitos locais de nucleação, resultará uma estrutura de grão fino. A maior parte dos metais e ligas de engenharia é vazada de modo a obter uma estrutura de grão fino, já que esta é a estrutura mais desejável em termos de resistência mecânica e de uniformidade dos produtos metálicos acabados.

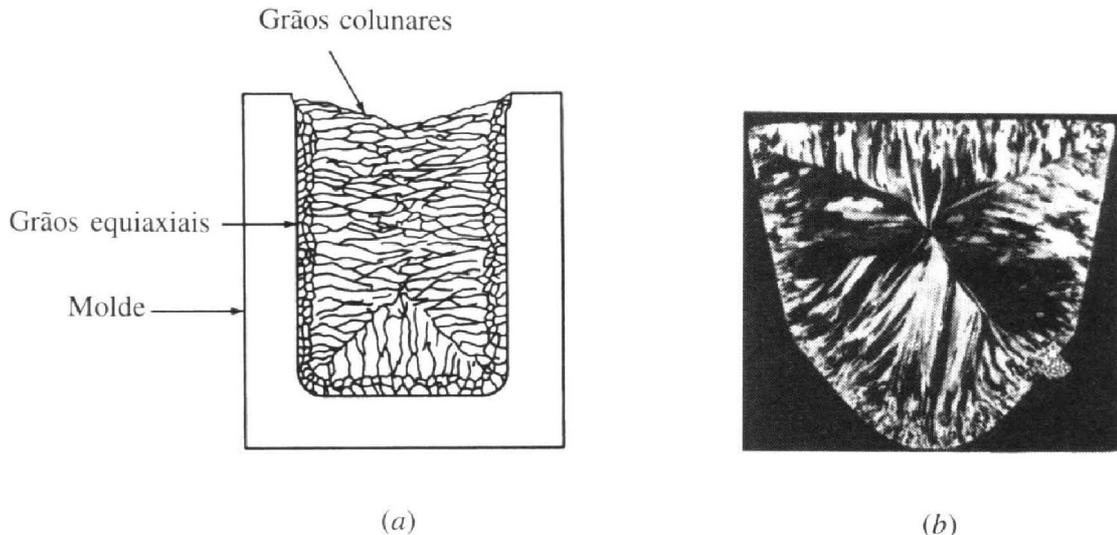
Quando um metal relativamente puro é vazado num molde, sem utilizar refinadores de grão<sup>1</sup>, podem aparecer dois tipos principais de estruturas de grão:

- grãos equiaxiais;
- grãos colunares.

Se as condições de nucleação e crescimento, durante a solidificação de um metal líquido, forem tais que o crescimento dos grãos seja aproximadamente igual em todas as direções, formam-se grãos equiaxiais. Os grãos equiaxiais aparecem, freqüentemente, junto às paredes frias do molde, como se mostra na Figura 6.11. Durante a solidificação, os graus de superresfriamento elevados, que se verificam junto às paredes, originam uma concentração relativamente grande de núcleos, condição necessária para produzir uma estrutura de grãos equiaxiais.

Os grãos colunares são grãos grosseiros, alongados e estreitos, que são originados quando o metal solidifica lentamente, na presença de um gradiente de temperatura acentuado. Quando se formam grãos colunares, existem relativamente poucos núcleos. Na Figura 6.11, podem ver-se grãos equiaxiais e colunares. Note-se que na Figura 6.11b, os grãos colunares cresceram perpendicularmente às paredes do molde, uma vez que, nessas direções, se verificavam gradientes térmicos elevados.

<sup>1</sup> Refinador de grão é um material que é adicionado ao metal fundido, de modo a obter grãos menores na estrutura de grão final.

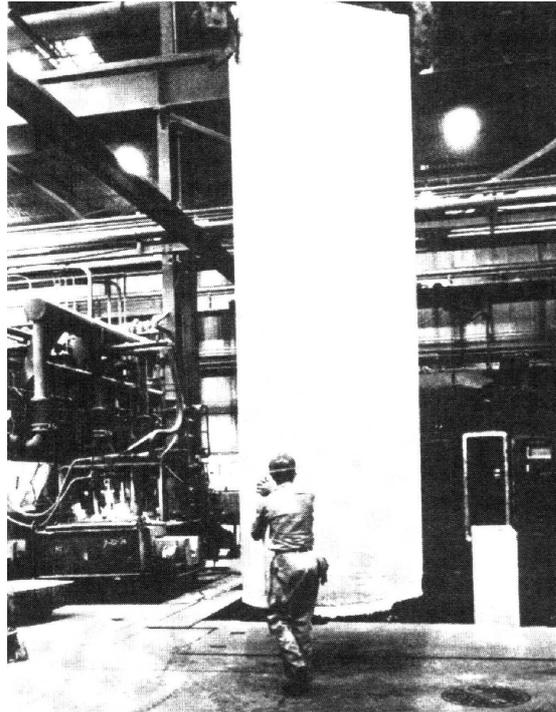


**Figura 6.11** - (a) Esquema da estrutura de grão de um metal solidificado num molde frio. (b) Secção transversal de um lingote da liga de alumínio I100 (99,0% Al) vazado pelo processo Properzi (processo da roda e correia). Note-se a consistência com que os grãos colunares cresceram perpendicularmente a cada uma das paredes do molde.

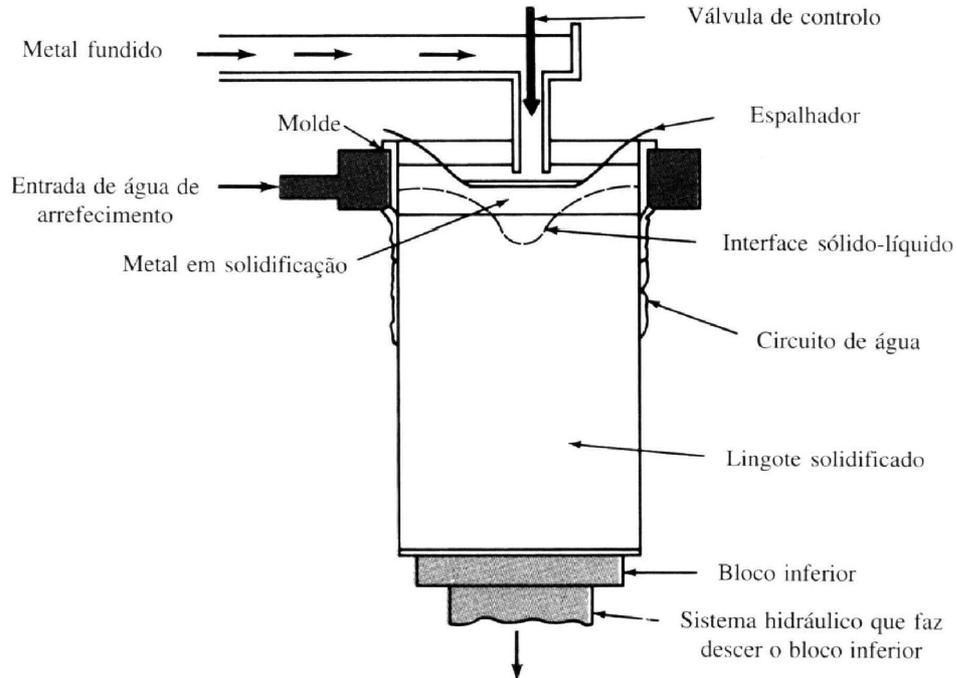
## 6.6 Estrutura de grão nos processos industriais

Na indústria, os metais e ligas são vazados com diversas formas. Se, após o vazamento, o metal vai ser transformado, produzem-se, em primeiro lugar, formas simples que posteriormente são transformadas em produtos semi-acabados. Por exemplo, na indústria do alumínio, as formas mais vulgares para posterior transformação são os lingotes para chapa (Figura 6.12), que têm seção reta retangular, e os lingotes para extrusão<sup>2</sup>, que têm seção reta circular. Em algumas aplicações, o metal fundido é vazado na sua forma praticamente final, como, por exemplo, no caso dos pistões para automóveis. O lingote para chapa, de grandes dimensões, de uma liga de alumínio, apresentado na Figura 6.12, foi vazado por um processo semicontínuo de fundição em coquilha. Neste método de vazamento, o metal fundido é vazado num molde, que tem na base um bloco móvel, o qual é descido lentamente depois de o molde estar cheio (Figura 6.13). O molde é arrefecido por uma caixa de água, sendo também pulverizada água lateralmente na superfície solidificada do lingote.

<sup>2</sup> Extrusão é o processo de transformação de um lingote de metal em peças de seção reta uniforme, obrigando o metal sólido plástico a passar através de uma matriz ou orifício com o contorno da seção pretendido.



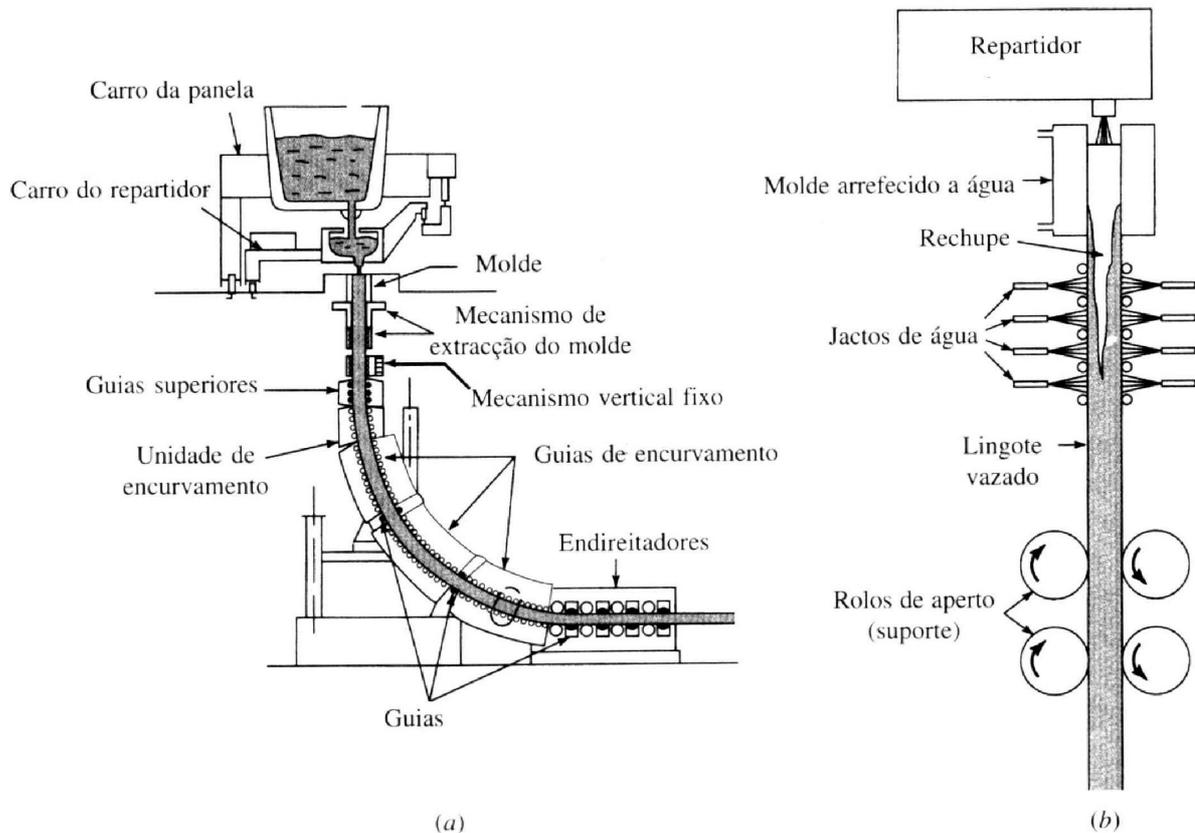
**Figura 6.12** - Um lingote de grandes dimensões de uma liga de alumínio, vazado semi-continuamente, está sendo removido do molde (cavidade) de vazamento. Lingotes deste tipo são, posteriormente, laminados a quente e a frio, para obter chapa grossa ou folha.



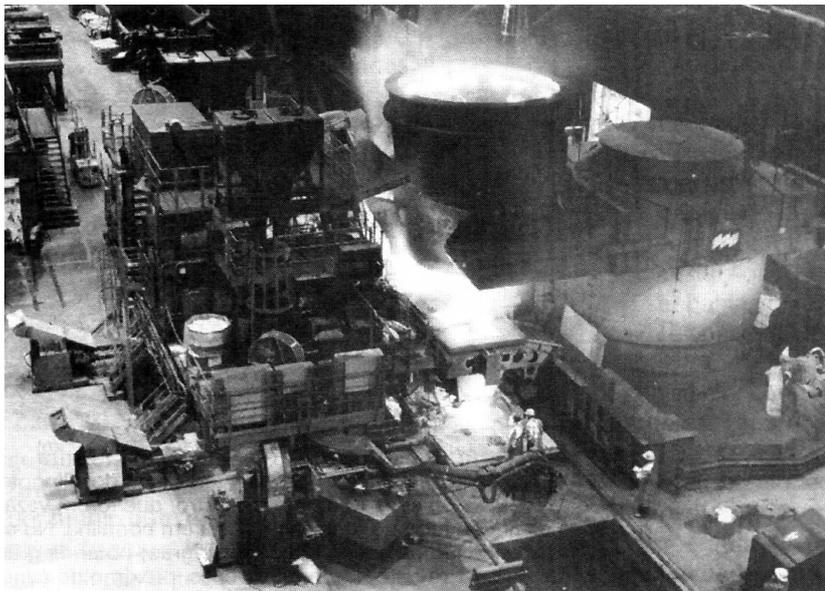
**Figura 6.13** - Esquema do vazamento de um lingote de uma liga de alumínio, numa unidade semicontínua de fundição em coquilha.

Deste modo, podem vazarse continuamente lingotes com cerca de 4,5 m de comprimento, conforme se mostra na Figura 6.13. Na indústria do aço dos EUA, cerca de 85% do aço bruto é obtido pelo processo contínuo. Nas Figuras 6.14a a 6.14d, mostra-se em (a) o esquema geral do vazamento contínuo do aço, em (b) um

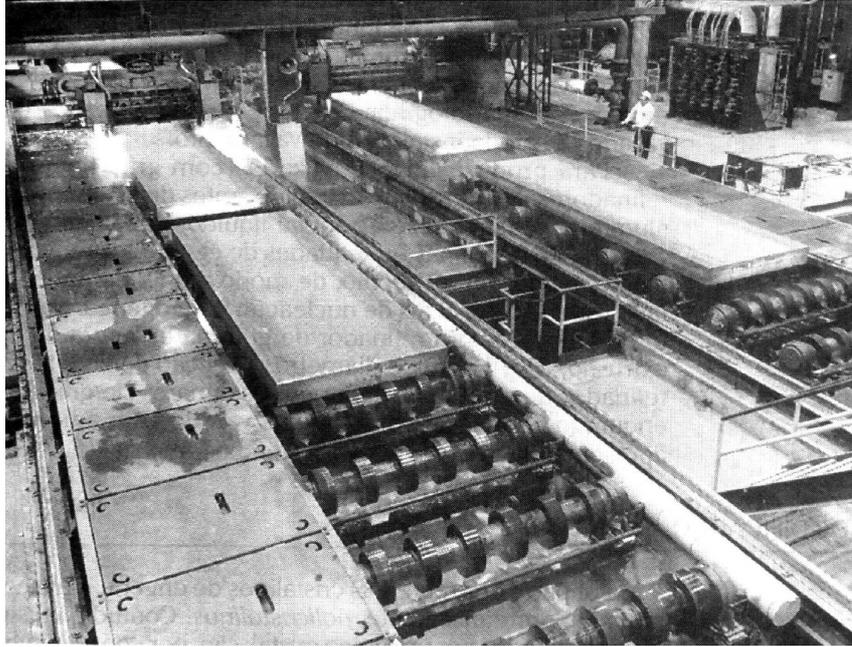
pormenor da disposição do molde, em (c) uma fotografia do processo real e em (d) uma fotografia dos blocos vazados a sair da instalação de vazamento.



**Figura 6.14** - Vazamento contínuo de lingotes de aço. (a) Esquema geral; (b) Pormenor da disposição do molde.

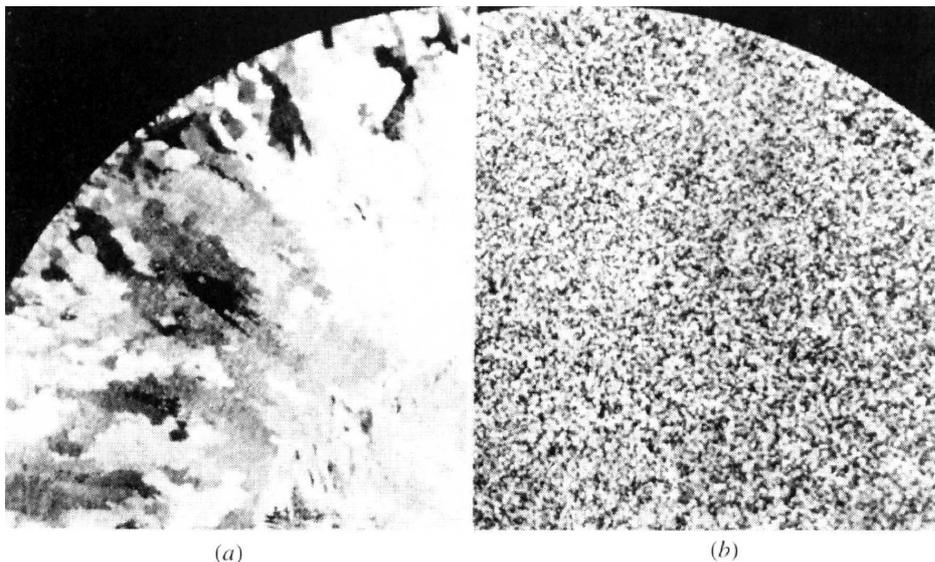


**Figura 6.14c** - Vazamento contínuo de aço. Note-se a panela, contendo o aço fundido, na parte média superior da fotografia.



**Figura 6.14d** - Blocos de aço obtidos por vazamento contínuo sendo cortados, com o comprimento pretendido, por meio de um maçarico automático.

Para produzir lingotes vazados com grão fino, adicionam-se geralmente refinadores de grão ao metal líquido, antes de este ser vazado. No caso das ligas de alumínio, adicionam-se ao metal líquido, imediatamente antes da operação de vazamento, pequenas quantidades de elementos refinadores de grão, tais como o Titânio, o Boro ou o Zircônio, de modo a que, durante a solidificação, exista uma fina dispersão de locais de nucleação heterogênea. Na Figura 6.15, pode ver-se o efeito da adição de um refinador de grão na estrutura de lingotes de alumínio para extrusão, com 15 cm de diâmetro. A seção do lingote vazado sem adição de um refinador de grão apresenta grãos colunares de grandes dimensões (Figura 6.15a), enquanto que a seção do lingote vazado com adição de um refinador de grão apresenta uma estrutura de grão fino e equiaxial (Figura 6.15b).



**Figura 6.15** - Regiões das seções transversais de dois lingotes da liga 6063 (Al - 0,7% Mg - 0,4%Si) com 15 cm de diâmetro, que foram vazados por um processo semi-contínuo de fundição direta em coquilha. No caso do lingote (a) não foi

adicionado qualquer refinador de grão; notar os grãos colunares e as colônias de cristais com a forma de penas, próximo do centro da seção. O lingote (b) foi vazado com adição de um refinador de grão pelo que apresenta uma estrutura de grão fino e equiaxial. (Reagente de Tucker; tamanho real)

## 6.7 Soluções sólidas metálicas

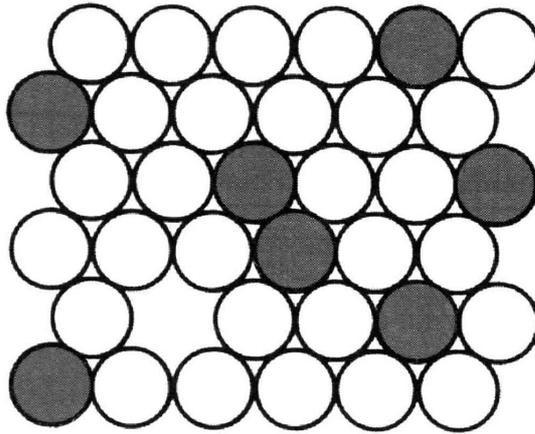
Ainda que poucos metais sejam utilizados no estado puro ou quase puro, alguns deles são usados numa forma praticamente pura. Por exemplo, o cobre de elevada pureza (99,99% Cu) é usado para fios em eletrônica e eletrotécnica, devido à sua elevada condutibilidade elétrica. O alumínio de elevada pureza (99,99% Al) (designado alumínio superpuro) é usado com fins decorativos, porque pode ser acabado com uma superfície metálica muito brilhante. Contudo, a maior parte dos metais de engenharia é combinada com outros metais ou não-metais, de modo a proporcionar maior resistência mecânica, maior resistência à corrosão ou outras propriedades desejadas.

Uma liga metálica, ou simplesmente liga, é uma mistura de dois ou mais metais ou de um metal (metais) e um não-metal (não-metais). As ligas podem ter estruturas relativamente simples, como é o caso do latão para cartuchos, que é essencialmente uma liga binária (dois metais) de 70% Cu e 30% Zn. No entanto, as ligas podem ser extremamente complexas, como é o caso da superliga de níquel Inconel 718, usada para fazer diversas peças dos motores a jato, que tem na sua composição nominal cerca de 10 elementos.

O tipo mais simples de liga é a solução sólida. Uma solução sólida é um sólido constituído por dois ou mais elementos dispersos atômicamente numa única fase. Geralmente, existem dois tipos de soluções sólidas: substitucionais e intersticiais.

### 6.7.1 Soluções sólidas substitucionais

Nas soluções sólidas substitucionais formadas por dois elementos, os átomos de soluto podem substituir os átomos de solvente na rede cristalina deste. Na Figura 6.16, mostra-se um plano (1 1 1) da rede cristalina CFC, no qual alguns átomos de soluto de um dado elemento substituíram átomos de solvente do elemento-base. A estrutura cristalina do elemento-base, ou solvente, mantém-se, mas a rede pode ficar distorcida pela presença dos átomos de soluto, especialmente se existir uma diferença significativa entre os diâmetros atômicos do soluto e do solvente.



**Figura 6.16** - Solução sólida substitucional. Os círculos escuros representam um tipo de átomos e os brancos outro. O plano atômico é o plano (111) de uma rede cristalina CFC.

A fração de átomos de um dado elemento possível de se dissolver em outro pode variar entre uma percentagem atômica próxima de zero e 100% e está limitada pela regra de Hume-Rothery mostrada na Figura 6.17.

### Exemplo : Si- Ge

	Si	Ge	Diferença
Regra 1: Diferença no raio atômico	1,17 Å	1,22Å	4,1%
Regra 2:Diferença em eletronegatividade	1,090	1,01	5,5%
Regra 3:Diferença no estado de valência	4	4	nenhuma
Regra 4: Estrutura cristalina	Mesma do diamante	Mesma do diamante	nenhuma

esperamos que o Si e o Ge formem a uma solução sólida substitucional sobre uma gama larga das composições. De fato o Si e o Ge se substituem mutuamente em toda a escala de composições

**Figura 6.17** - Impurezas substanciais e as regras de Hume-Rothery.

Uma grande solubilidade, no estado sólido, de um elemento em outro é favorecida pelas seguintes condições:

- Os diâmetros atômicos dos elementos não devem diferir mais que cerca de 15%.
- Os dois elementos devem apresentar a mesma estrutura cristalina.
- As eletronegatividades dos dois elementos não devem ser consideravelmente diferentes, de modo a não se formarem compostos.
- Os dois elementos devem ter a mesma valência.

Se os diâmetros atômicos dos dois elementos que formam a solução sólida forem diferentes, ocorre distorção da rede cristalina. Dado que a rede atômica pode sofrer uma contração ou expansão limitadas, a diferença de raios atômicos não pode ultrapassar certo limite, para que a solução sólida mantenha a mesma estrutura

cristalina. Quando os diâmetros atômicos diferirem mais do que 15% o "fator tamanho" torna-se desfavorável à existência de uma grande solubilidade no estado sólido.

### 6.7.1.1 Sistemas isomorfos

São sistemas nos quais existe solubilidade ilimitada (ou total) entre os componentes (elementares ou substâncias químicas). Como consequência, no estado sólido tais sistemas são constituídos de uma única fase. Cu-Ni, NiO-MgO e  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$  são exemplos de sistemas isomorfos (ver Tabela 2). Água álcool tem total solubilidade.

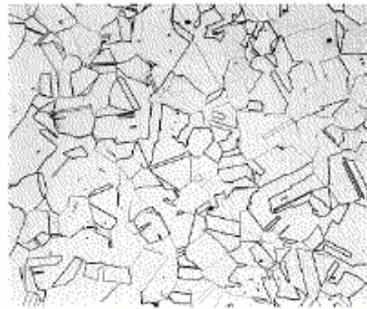
**Tabela 6.2** - Solubilidade e regras de Hume-Rothery.

	valência	eletronegatividade	estrutura	raios ( $10^{-8}$ cm)	$\Delta r/r$	Solubilidade Total
Ag-Au	ambos = 1*	E <sub>ag</sub> =1,9 E <sub>au</sub> =2,4 similar	ambos CFC	R <sub>ag</sub> =1,445 R <sub>au</sub> =1,442	0,2% (<15%)	Sim
Cu-Ni	Cu=+1e+2 Ni=+2	E <sub>cu</sub> =1,9 E <sub>ni</sub> =1,8	ambos CFC	R <sub>cu</sub> =1,28 R <sub>ni</sub> =1,25	2,4 % (<15%)	Sim
Al-Si		E <sub>al</sub> =1,5 E <sub>si</sub> =1,8	Al é CFC Si não			Não
Ca-Al		E <sub>ca</sub> =1,0 E <sub>al</sub> =1,5		R <sub>ca</sub> =1,97 R <sub>al</sub> =1,43	37,8% (>15%)	Não
K-Ba	K=1 Ba=2	E <sub>k</sub> =0,8 E <sub>ba</sub> =0,9				Não
Ag-Cu	ambos=1*	E <sub>ag</sub> =1,9 E <sub>cu</sub> =1,9 similar	ambos CFC	R <sub>ag</sub> =1,445 R <sub>cu</sub> =1,28	12,9% (<15%)	NÃO (**)

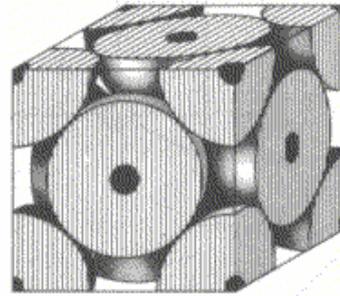
\* ambos na mesma coluna da tabela periódica.

\*\* embora o sistema Ag-Cu preencha as condições, não há solubilidade total, sendo exceção

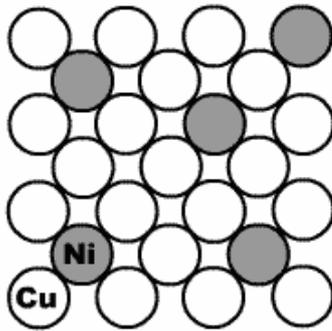
Uma vez que no sistema isomorfo há solubilidade total entre seus componentes, no estado sólido qualquer composição apresenta uma única fase. Para detalhar melhor a constituição da microdureza e da estrutura resultantes em um sistema isomorfo, observe-se a Figura 6.18.



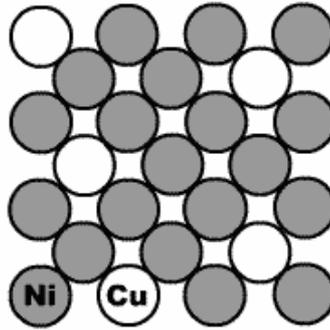
(a) Microestrutura



(b) Célula CFC



(c) Estrutura da liga 20% Ni



(d) Estrutura da liga 80% Ni

(a) ilustra a microestrutura típica de tais ligas (escala do microscópio óptico). Note-se a presença de vários grãos (material policristalino), embora todos os grãos sejam constituídos da mesma estrutura (mesma fase, CFC sendo portanto, monofásico). Os sistemas isomorfos são monofásicos e todas as ligas do sistema apresentam mesma microestrutura.

(b) ilustra a o reticulado cristalino da estrutura CFC (escala atômica). Os grãos (fig "a"), são constituídos de milhares destes reticulados dispostos de modo ordenado dentro de cada grão. (c) e (d) ilustram uma vista frontal da célula CFC (fig. "b").

Nestas figuras ilustra-se a diferença estrutural entre duas ligas (uma com 20 % at Ni e outra com 80% at Ni). Em ambos os casos os átomos de Cu e de Ni ocupam posições equivalentes (posições de átomos substitucionais) e a diferença entre as ligas está apenas na quantidade relativa de cada elemento químico.

**Figura 6.18** - Alguns aspectos de uma liga Cu-Ni.

**Exemplo 2:** Usando os dados da Tabela abaixo, compare o grau de solubilidade, no estado sólido, dos seguintes elementos no cobre: (a) zinco; (b) Chumbo; (c) Silício; (d) Níquel; (e) alumínio; (f) Berílio. Use a escala seguinte: muito alto, 70-100%; alto, 30-70%; moderado, 10-30%; baixo, 1-10%; e muito baixo, <1%.

Elemento	Raio atômico (nm)	Estrutura cristalina	Eletronegatividade	Valência
Cobre	0,128	CFC	1,8	+2
Zinco	0,133	HC	1,7	+2
Chumbo	0,175	CFC	1,6	+2, +4
Silício	0,117	Cúbica diamante	1,8	+4
Níquel	0,125	CFC	1,8	+2
Alumínio	0,143	CFC	1,5	+3
Berílio	0,114	HC	1,5	+2

Resolução: Um cálculo simples permite determinar a diferença entre os raios, por exemplo, no sistema Cu-Zn.

$$\text{diferença de raios atômicos} = \frac{\text{raio final} - \text{raio inicial}}{\text{raio inicial}} =$$

$$= \frac{R_{Zn} - R_{Cu}}{R_{Cu}} (100\%) = \frac{0,133 - 0,128}{0,128} (100\%) = +3,9\%$$

As previsões podem ser feitas a partir, principalmente, da diferença dos raios atômicos. No caso do sistema Cu-Si, a diferença de estruturas cristalinas é importante. Para todos os sistemas, a diferença de eletronegatividade é pequena. As valências são as mesmas, exceto para o Al e para o Si. Na análise final, devem referir-se os valores experimentais.

Sistema	Diferença de raios atômicos (%)	Diferença de eletronegatividade	Grau previsto de solubilidade no estado sólido	Solubilidade máxima observada no estado sólido (%)
Cu-Zn	+3,9	0,1	Alto	38,3
Cu-Pb	+36,7	0,2	Muito baixo	0,1
Cu-Si	-8,6	0	Moderado	11,2
Cu-Ni	-2,3	0	Muito alto	100
Cu-Al	+11,7	0,3	Moderado	19,6
Cu-Be	-10,9	0,3	Moderado	16,4

Se os átomos de soluto e de solvente tiverem a mesma estrutura cristalina, isso é favorável a uma grande solubilidade no estado sólido. Se os dois elementos apresentarem, qualquer que seja a proporção, uma solubilidade total no estado sólido, então é porque têm a mesma estrutura cristalina. Também não deverá existir uma diferença demasiado grande entre as eletronegatividades dos dois elementos que formam a solução sólida, pois, caso isto aconteça, o elemento mais eletropositivo perderá elétrons, o mais eletronegativo adquirirá elétrons e haverá formação de um composto. Finalmente, a solubilidade no estado sólido será favorecida se os dois elementos tiverem a mesma valência. Se houver um déficit de elétrons nos átomos, a ligação entre eles será contrariada, resultando daí condições desfavoráveis à solubilidade no estado sólido.

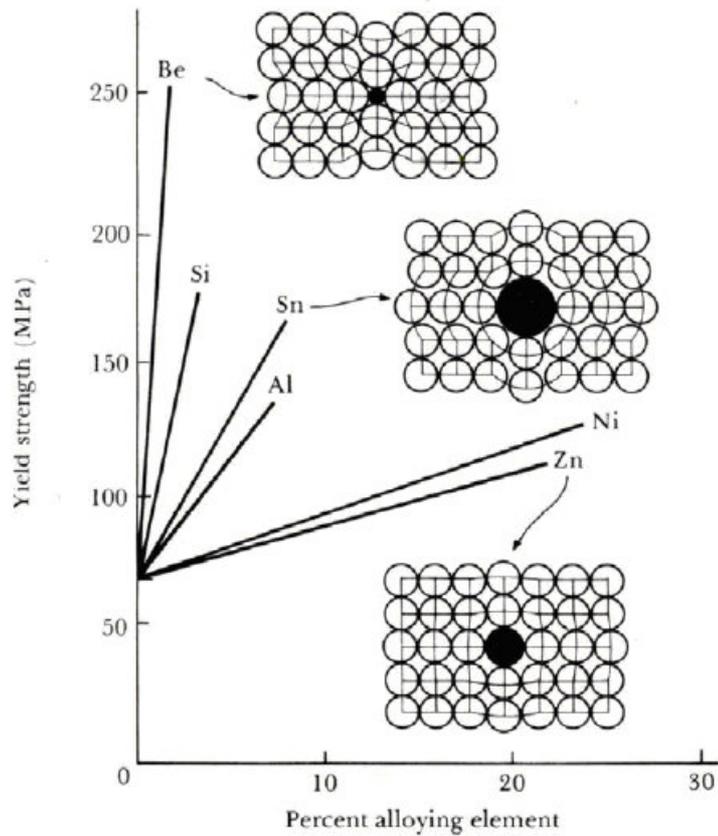
Na Figura 6.19 é mostrada a influência da presença de átomos na rede cristalina.

**SOLUÇÃO SÓLIDA**

A presença de átomos de tamanho distinto do solvente gera distorções no reticulado que por sua vez elevam a tensão de Peierls.

Quanto maior a diferença entre o tamanho dos átomos do soluto em relação ao solvente, maior o efeito endurecedor, tal como ilustrado na figura ao lado.

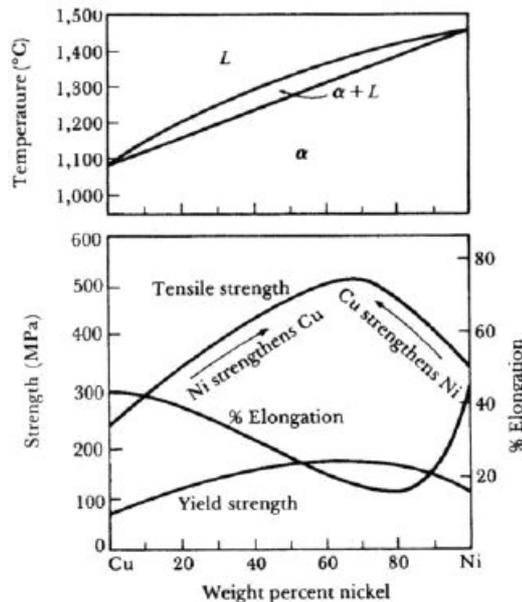
Neste sentido, átomos intersticiais tem maior efeito endurecedor do que átomos substitucionais.



**FIGURE** The effects of several alloying elements on the yield strength of copper. Nickel and zinc atoms are about the same size as copper atoms, but beryllium and tin atoms are much different from copper atoms. Both increasing atomic size difference and amount of alloying element increase solid solution strengthening.

A figura abaixo ilustra o efeito da adição de níquel no cobre em termos de limite de resistência, limite de elasticidade e alongamento.

Na parte superior da figura abaixo tem-se o diagrama de equilíbrio cobre-níquel indicando tratar-se de sistema monofásico e, portanto, o efeito do níquel sobre o cobre é pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida (e não, por exemplo, por partículas de segunda fase).



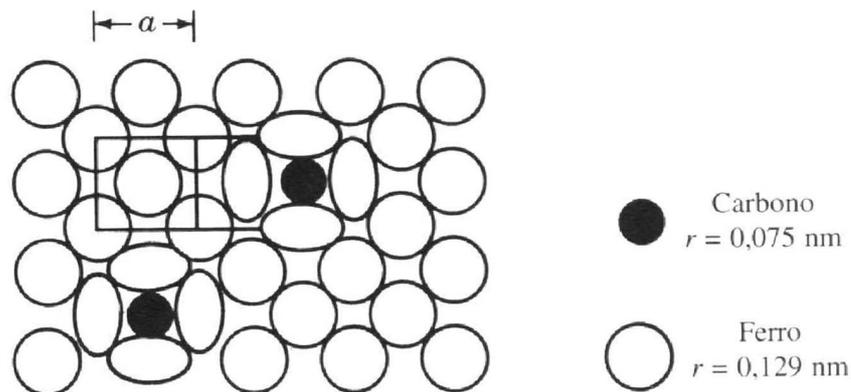
**FIGURE** The mechanical properties of copper-nickel alloys. Copper is strengthened by up to 60% Ni and nickel is strengthened by up to 40% Cu.

**Figura 6.19** - Influência da presença de átomos na rede cristalina.

### 6.7.2 Soluções sólidas intersticiais

Nas soluções intersticiais, os átomos de soluto ocupam os espaços entre os átomos de solvente. Estes espaços ou cavidades são designados por interstícios. As soluções sólidas intersticiais podem formar-se quando os átomos de um tipo são muito maiores do que os do outro. Exemplos de átomos que, devido ao seu pequeno tamanho, podem formar soluções sólidas intersticiais são o hidrogênio, o carbono, o nitrogênio e o oxigênio.

Um exemplo importante de solução sólida intersticial é a formada pelo carbono no ferro- $\gamma$  CFC, que é estável entre 912 e 1394 °C. O raio atômico do ferro- $\gamma$  é 0,129 nm e o do carbono 0,075 nm, a diferença de raios atômicos é de 42%. Contudo, apesar desta diferença, o ferro só pode dissolver intersticialmente um máximo de 2,08% de carbono, a 1148 °C. Na Figura 6.20a, ilustra-se isto esquematicamente, mostrando-se a distorção da rede do ferro- $\gamma$  em torno dos átomos de carbono. O raio do maior interstício no ferro- $\gamma$  CFC é 0,053 nm (ver problema resolvido 6.3), e uma vez que o raio atômico do carbono é 0,075 nm, não é de surpreender que a solubilidade máxima do carbono no ferro- $\gamma$  seja apenas 2,08%. No ferro- $\alpha$  CCC, o raio do maior interstício é apenas de 0,036 nm e, como resultado, imediatamente abaixo de 723 °C, apenas pode dissolver intersticialmente 0,025% de carbono.



**Figura 6.20** - Esquema mostrando um plano (100) de uma solução sólida intersticial de carbono em ferro- $\gamma$  CFC, imediatamente acima de 912 °C. Note-se a distorção dos átomos de ferro (raio = 0,129 nm) em volta dos átomos de carbono (raio = 0,075 nm), os quais ocupam interstícios com 0,053 nm de raio.

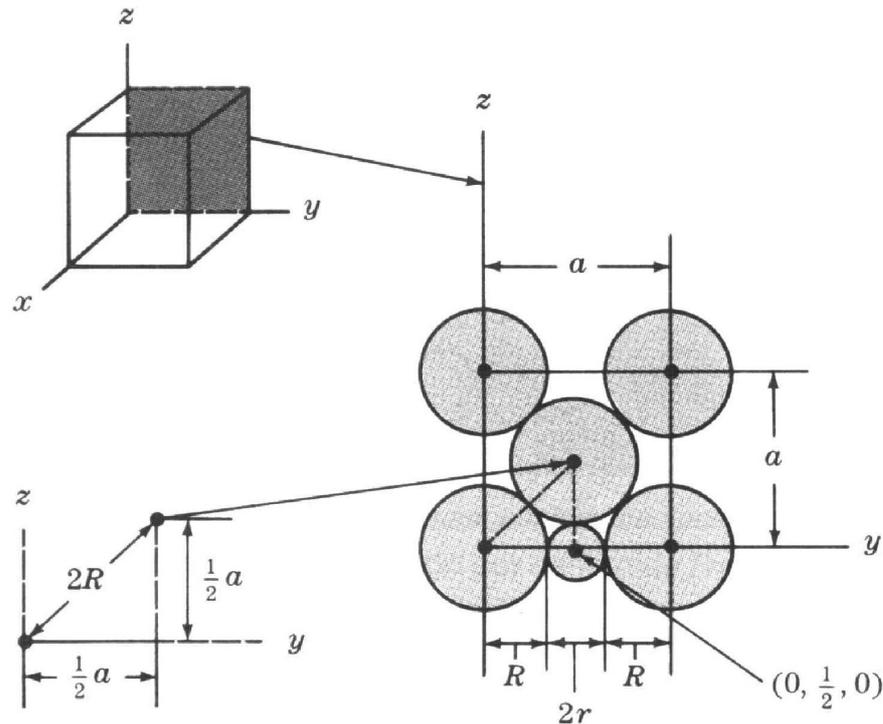
**Exemplo 3:** Calcule o raio do maior interstício na rede do ferro- $\gamma$  CFC. O raio atômico do ferro na rede CFC é 0,129 nm e os maiores interstícios surgem em posições do tipo  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $(0, 0, \frac{1}{2})$ , etc.

Resolução: Na Figura 6.21b, está representado, no plano yz, um plano (100) da rede CFC. Designemos o raio atômico do ferro por R e o raio do interstício na posição  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  por r. Então, a partir da Figura 6.20b,

$$2R + 2r = a$$

Também a partir da Figura 6.20b,

$$(2R)^2 = (\frac{1}{2} a)^2 + (\frac{1}{2} a)^2 = \frac{1}{2} a^2$$



**Figura 6.21** - Plano (100) da rede CFC, com um átomo intersticial na posição de coordenadas  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ .

Resolvendo-se para  $a$ , obtém-se

$$2R = \frac{1}{\sqrt{2}} a \quad \text{ou} \quad a = 2\sqrt{2}R$$

Combinando as equações, obtém-se

$$2R + 2r = 2\sqrt{2}R$$

$$r = (\sqrt{2} - 1)R = 0,414R = (0,414)(0,129\text{nm}) = 0,053\text{nm}$$

## 6.8 Resumo

A maior parte dos metais e ligas é fundida e vazada em formas acabadas ou semi-acabadas. Durante a solidificação de um metal num molde, formam-se núcleos que crescem, formando grãos, o que origina uma estrutura de grão policristalina no metal solidificado. Na maior parte das aplicações industriais, é desejável um tamanho de grão pequeno. Na indústria, raramente se obtêm monocristais de grandes dimensões. Os monocristais de silício de grandes dimensões, utilizados na indústria dos semicondutores, constituem uma exceção. Para conseguir produzir monocristais, são necessárias condições especiais de solidificação e silício de muito elevada pureza.

## 6.9 Referências bibliográficas do capítulo

ASSOCIATION OF IRON AND STEEL ENGINEERS. **Making, shaping, and treating of steel**. 10. ed.

BARRETT, C. R.; NIX, W. D.; TETELMAN, A. S. **The principles of materials engineering**. Prentice-Hall, 1973.

CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 4. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997.

DAVIS, R.E.; GAILEY, K. D.; WHITTEN, K. W. **Principles of chemistry**. CBS College Publishing, 1984.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**, 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

MILLER, F. M. **Chemistry: structure and dynamics**. McGraw-Hill, 1984.

SCHACKELFORD, J. F. **Ciencia de materiales para ingenieros**. PHH, 1995.

SMITH, W. F. **Princípio de ciência e engenharia dos materiais**. 3 ed. Portugal: McGraw-Hill, 1998.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de ciência dos materiais**. Edgar Blucher, 1984.

## Exercícios

1. Descreva e ilustre o processo de solidificação de um metal puro, em termos de nucleação e crescimento de cristais.
2. Defina Nucleação heterogênea e de cristais num metal e Nucleação homogênea de cristais num metal puro.
3. Na solidificação de um metal puro quais são as energias envolvidas na transformação? Escreva a equação da variação total de energia livre na transformação de núcleo esférico a partir de um fundido. Ilustre num gráfico essas energias em função de  $r$ . Demonstre que o raio crítico para nucleação homogênea é  $r^* = -2\gamma/\Delta G_v$  lembre que nesta equação  $\gamma$  é a energia livre específica de superfície e  $\Delta G_v$  é a energia livre de volume.
4. Na solidificação qual é a diferença entre embrião e núcleo? O que é raio crítico de uma partícula?
5. Se utilizarmos a aproximação de que  $\Delta C_p = C_{p\text{ líquido}} - C_{p\text{ cristal}} = 0$ , então  $\Delta G_v = \Delta H_L \Delta T/T_f$ , sendo  $\Delta H_L$  o calor latente de solidificação,  $T_f$  a temperatura de fusão em graus Kelvin, e  $\Delta T$  o grau de superresfriamento em que o núcleo se forma. Calcule o raio crítico em cm do núcleo de chumbo puro, quando ocorre nucleação homogênea. Dados para o chumbo: estrutura FCC, parâmetro de rede,  $a=0,495\text{nm}$ ,  $T_f=327^\circ\text{C}$ ;  $\Delta T=0,2T_f$ ;  $\Delta H_L=-280\text{J/cm}^3$ ;  $\gamma_{\text{Ag}}=33,3 \times 10^{-7}\text{J/cm}^2$ .
6. Como pode ocorrer (mecanismos) a nucleação em metais?
7. O que é raio crítico de um núcleo cristalino? Como varia (esquematize em gráfico) o raio crítico em função da variação de temperatura (subresfriamento)?
8. Supondo que os núcleos formados, na solidificação de um metal qualquer, sejam esféricos e de raio  $r$  e que a variação de energia livre seja dado pelo balanço energético:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - 4/3\pi r^3 \Delta g_v$$

Qual o raio crítico ( $r_c$ ) e a energia de ativação crítica ( $\Delta G_c$ ) necessários para vencer a barreira termodinâmica de nucleação homogênea? Demonstre matematicamente a partir da equação dada. Se o mecanismo de nucleação fosse heterogêneo e o ângulo de contato ou de molhamento  $90^\circ$ , qual seria a energia de ativação crítica necessária para vencer a barreira termodinâmica de nucleação?

9. Quais os fatores que governam o crescimento de cristais?
10. Calcule o número de átomos presentes no núcleo de tamanho crítico de chumbo puro.
11. a) Calcule o raio crítico em cm do núcleo de prata pura, quando ocorre nucleação homogênea. Dados para a Prata: estrutura FCC, parâmetro de rede,  $a=0,409\text{nm}$ ,  $T_f=962^\circ\text{C}$ ;  $\Delta T=0,2T_f$ ;  $\Delta H_L=-1097\text{J/cm}^3$ ;  $\gamma_{Ag}=126 \times 10^{-7}\text{J/cm}^2$ . b) Calcule o número de átomos presentes nesse núcleo de tamanho crítico.
12. A equação da variação total de energia livre para a formação de um embrião ou núcleo esférico de raio,  $r$ , formado durante a solidificação de um metal puro é  $W = 4/3\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$ . Explique a origem das energias envolvidas. Desenhe um gráfico para representar essas energias em função de  $r$ .
13. Assumindo uma calota esférica de raio  $r$ , demonstre que para a formação de um núcleo cristalino (c), a partir de um líquido superresfriado (l), sobre um substrato (f), o ângulo de contato de equilíbrio ( $\theta$ ) obedece a equação seguinte:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{lf} - \sigma_{cf}}{\sigma_{cl}}$$

onde  $\sigma_{lf}$ ,  $\sigma_{cf}$  e  $\sigma_{lc}$  são as energias livres interfaciais por unidade de área entre líquido-substrato (agente nucleante), cristal-substrato, e líquido-cristal, respectivamente.

14. Diga quais as técnicas especiais usadas para produzir monocristais. Descreva como são produzidos os monocristais de silício com grandes dimensões, para a indústria de semicondutores.
15. Distinga entre solução sólida substitucional e solução sólida intersticial.
16. Quais são as condições que são favoráveis à existência de uma grande extensão de solubilidade de um elemento em outro, no estado sólido?
17. Usando os valores da tabela abaixo, preveja a extensão de solubilidade relativa, no estado sólido, dos seguintes elementos no alumínio:
- cobre
  - manganês
  - magnésio
  - zinco
  - silício

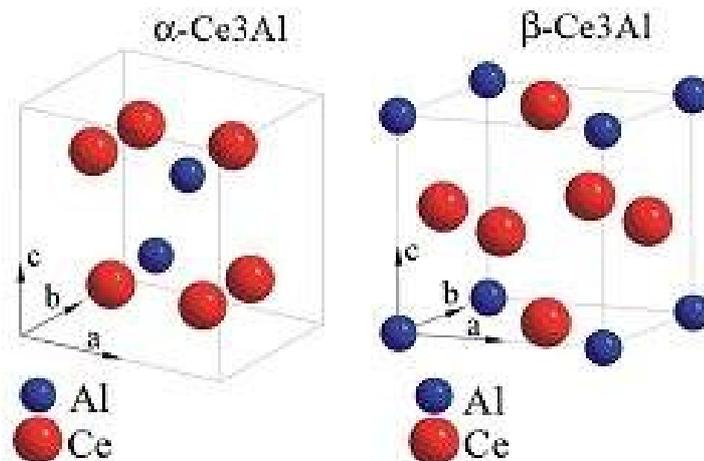
Elemento	Raio atômico (nm)	Estrutura cristalina	Eletronegatividade	Valência
Alumínio	0,143	CFC	1,5	+3
Cobre	0,128	CFC	1,8	+2
Manganês	0,112	Cúbica	1,6	+2, +3, +6, +7
Magnésio	0,160	HC	1,3	+2
Zinco	0,133	HC	1,7	+2
Silício	0,117	Cúbica diamante	1,8	+4

18. Calcule o raio do maior interstício na rede CCC do ferro- $\alpha$ . Nesta rede, o raio atômico do ferro é 0,124 nm e os maiores interstícios ocorrem em posição do tipo:  $(1/4, 1/2, 0)$ ;  $(1/2, 3/4, 0)$  e  $(1/2, 1/4, 0)$ .

## Anexo I

### Liga metálica considerada impossível agora é possível

Site Inovação Tecnológica – 10/03/2009



Pesquisadores suecos demonstram que é possível fazer algo que até hoje era considerado impossível - fazer uma liga metálica entre dois elementos químicos incompatíveis.

### Experimentos de alta pressão

A equipe do professor Rajeev Ahuja resolveu verificar se suas previsões teóricas estavam certas, estudando uma amostra de  $Ce_3Al$  utilizando um aparato de laboratório para experimentos de altíssima pressão.

"Nós ficamos surpresos ao verificar que o cério e o alumínio formaram uma liga de substituição sob alta pressão. A produção dessas ligas tem sido limitada a elementos quimicamente próximos até agora," diz o professor Ahuja.

### Raio cristalográfico e eletronegatividade

A pressão diminuiu a diferença entre os raios cristalográficos e a eletronegatividade do cério e do alumínio. Tanto os cálculos teóricos iniciais quanto a verificação da amostra por difração de raios X mostraram a pressão como sendo a causa determinante da aproximação do raio e da eletronegatividade dos dois elementos.

"Esta descoberta abre a possibilidade da criação de novas ligas com outros raios entre o cério e o alumínio, assim como ligas do cério com outros elementos incompatíveis. Essas novas ligas poderão ter propriedades mecânicas, eletrônicas e magnéticas que poderão ser muito interessantes e muito úteis," diz o pesquisador.

**Referência**

Qiao-Shi Zeng et al. Substitutional alloy of Ce and Al. Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 106, n. 8 p. 2515-2518, February 24, 2009