

Fernanda Chiarello Stedile

Ag 1/88

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUIMICA

REVISAO DO MODELO DE MIEDEMA PARA A FORMAÇÃO DE  
LIGAS METALICAS

Fernanda Chiarello Stedile

Monografia realizada sob a  
orientação dos Professores  
Euclides R. Fraga (IQ-UFRGS) e  
Israel J.R. Baumvol (IF-UFRGS)  
em preenchimento parcial dos  
requisitos para a obtenção do  
Titulo de Bacharel em Química.

PORTO ALEGRE

1988

## PREFACIO

Historicamente, a primeira abordagem da Metalurgia Química e Física foi apenas experimental. Com o acúmulo de informações, feito ao longo dos trabalhos, foi-se chegando a classificações cada vez mais precisas, baseadas nos diferentes tipos de comportamentos seguidos por grupos de elementos ou compostos. Apareceram, então, as regras empíricas que foram enriquecendo e redirecionando as pesquisas. O primeiro pesquisador que tentou conciliar os aspectos experimentais a um formalismo termodinâmico foi Miedema. Vem daí a sua importância e o interesse em se fazer uma revisão da sua abordagem. As regras por ele propostas representaram um considerável avanço na área, já que o número de exceções diminuiu consideravelmente ao mesmo tempo em que as explicações ficaram mais consistentes, respaldadas pelas considerações termodinâmicas que permitiram uma descrição quantitativa, em termos de entalpias de formação, prevendo tanto a formação quanto a estabilidade das fases.

## SUMARIO

Prefácio .....	III
I-Introdução .....	03
II-Regras anteriores às de Miedema .....	04
III-Bases e objetivo do modelo de Miedema .....	07
IV-Parâmetros que determinam a entalpia de formação.....	09
V-Relações matemáticas e resultados .....	13
VI-Valores absolutos da entalpia de formação .....	22
VII-Ligas líquidas .....	30
VIII-Efeito da diferença de tamanho atômico .....	32
IX-Estimativas quantitativas da transferência de carga .....	37
X-Propriedades magnéticas e transferência de carga .....	41
XI-Observações experimentais de transferência de carga.....	44
XII-Efeitos volumétricos sobre a formação de ligas de dois metais de transição .....	46
XIII-Ionicidade e propriedades físicas de ligas .....	54
XIV-Estabilidades relativas das fases intermetálicas ordenadas num sistema binário.....	58
XV-Comparação do modelo de Miedema com o de Engel-Brewer....	62
XVI-Informações depreendidas do calor de formação .....	64
XVII-Sistemas não-usuais .....	67
a.A valência do Eu e do Yb em ligas .....	67
b.A formação de hidretos metálicos .....	70
c.Segregação superficial em ligas .....	75

d. Silicetos e germanetos de metais de transição .....	78
e. Carbeto, nitrato e boretos de metais de transição...	80
f. Compostos de coordenação .....	82
g. Problemas de metalização na tecnologia de semicondutores .....	83
Tabelas .....	85
Figuras .....	93
Referências .....	107

## I. INTRODUÇÃO

A fusão ou mistura de 2 metais pode levar a diferentes resultados. Às vezes ela não é possível, pois o sistema é imiscível no estado líquido. Como exemplo, temos Fe-Pb e Fe-Bi. Em outros casos, os metais são miscíveis quando líquidos mas não no estado sólido, como Ag e Cu. Também pode ocorrer que os 2 metais formem prontamente compostos intermetálicos, com variadas estequiometrias. Ao contrário do que ocorre na formação de compostos inorgânicos, tais como haletos e óxidos, na formação de compostos a partir de 2 elementos metálicos, o conceito de valência não é relevante. Assim, partindo de La e Ni, podem ser formados 5 compostos:  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{LaNi}_2$  e  $\text{La}_2\text{Ni}_3$ . Para uma dada combinação de 2 metais é possível prever se compostos serão formados ou não, quantos o serão, e dizer algo sobre os efeitos energéticos que ocorrem na formação de um composto a partir dos elementos puros.

## II. REGRAS ANTERIORES AS DE MIEDEMA

Algumas regras que prediziam o comportamento para a formação de ligas ou reatividade de 2 metais já haviam sido propostas, dentro de um certo grau de incerteza. As referências [1] e [2] relatam que a tendência para formar compostos intermetálicos aumenta com a diferença em eletronegatividade dos metais. Como eletronegatividade, entende-se uma medida da afinidade de um elemento químico particular por elétrons, conceito esse introduzido por Pauling. Aplicando esses conhecimentos às ligas intermetálicas, chega-se que quanto maior for a diferença de eletronegatividade entre os 2 metais, maior deverá ser a transferência de carga por átomo e, portanto, maior será o calor de formação (liberado) e a estabilidade da liga. Dos vários exemplos, podemos nos ater à comparação dos diagramas de fase Ca-Ag e Ca-Au (Fig.1). Os dados são que o Ca é o elemento de menor eletronegatividade dos três, e o Au, o mais eletronegativo. Pela regra, então, teríamos que os compostos de Ca com Au seriam mais estáveis, tendo, por isso, pontos de fusão mais elevados. Essa previsão é nitidamente confirmada, havendo até mesmo diminuição do número de compostos intermetálicos formados no sistema Ca-Ag, menos estável. Todavia, notou-se que a eletronegatividade não era o único fator envolvido nesses processos. Outra regra, de Hume-Rothery, prediz que 2 metais que difiram em mais de 15% nos

seus raios atômicos não formarão soluções sólidas. Se os tamanhos são muito diferentes não se formam cristais mistos, pois para tanto os átomos devem estar estatisticamente distribuídos nos sítios da rede cristalina. Entretanto, quando da formação de compostos intermetálicos, os átomos dos metais ocupam sítios que não são equivalentes. A regra dos 15% prediz, por exemplo, a imiscibilidade do sistema Fe-Bi. Muitos outros sistemas foram estudados por Waber et al.[3]; que definiu como boa a solubilidade do metal A no metal B, se o valor fosse maior que 5%, e má, se fosse menor que esse valor. Também notaram que as previsões da regra eram acertadas em 90% dos casos de má solubilidade, mas em somente 50% dos casos de boa solubilidade, e que os resultados poderiam ser melhorados se fosse considerado também o fator eletronegatividade. Para tanto, usaram a regra formulada por L. S. Darken e R. W. Gurry: 2 metais não se dissolverão um no outro se o fator tamanho e/ou se a diferença em eletronegatividade forem muito grandes. No caso da diferença de eletronegatividade ser muito grande, também há a possibilidade de formação de compostos intermetálicos, fato que compete com a solução sólida em estabilidade, podendo reduzir a solubilidade. O método geométrico ilustrado na Fig.2 para o Fe é útil para prever se os vários metais, representados por pontos, dissolver-se-ão numa determinada matriz ou não. Se estiverem no interior da elipse com o Fe no ponto central, cujo eixo horizontal corresponde a uma diferença de 15% no raio atômico e cujo eixo vertical corresponde a uma diferença de eletronegatividade de 0,4

unidades ( escala usada por Teatum et al. [4] ), serão prontamente solúveis em Fe, enquanto no lado de fora permanecerão os que tiverem má solubilidade. 77% dos resultados experimentais comprovam a regra. Entre as dificuldades inerentes a sua aplicação estão a determinação do melhor valor para a eletronegatividade, para o tamanho do átomo e o fato que a não-dissolução e a não-formação de compostos intermetálicos sejam fenômenos distintos.

### III. BASES E OBJETIVO DO MODELO DE MIEDEMA

O modelo de Miedema centraliza as atenções no fenômeno de formação ou não de compostos intermetálicos. Para tanto, tenta atribuir um valor, ou ao menos um sinal, à variação de entalpia de formação,  $\Delta H_{\text{form}}$ , já que, partindo da relação termodinâmica  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  e do fato que, para sistemas sólidos,  $\Delta S$  é quase sempre desprezível, nota-se que a espontaneidade do processo está diretamente relacionada com a entalpia de formação na maneira seguinte: se a reação for espontânea,  $\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta H < 0$ ; se a reação for não-espontânea,  $\Delta G > 0 \Rightarrow \Delta H > 0$ .

Os resultados obtidos com esse tratamento precisaram o comportamento dos sistemas bimetálicos com sucesso em 98% dos casos.

O calor de reação ou formação é de importância central para toda a Química. Apesar de uma grande quantidade de dados experimentais terem sido coletados, tomados todos juntos referem-se somente a uma pequena fração do número de possíveis compostos (<10%). A intenção é deixar claro que, embora não se tenha frequentemente dados experimentais, ainda é possível ter uma predição razoável dos calores de formação de compostos intermetálicos e também de quantidades como os calores de solução dos metais em metais líquidos.

Outro objetivo do modelo é demonstrar que, em princípio, uma análise de grandes quantidades de informações experimentais qualitativas pode levar a uma descrição

quantitativa.

A teoria do efeito energético, que ocorre na fusão de 2 metais A e B, é baseada no modelo da Fig.3. Nesse modelo, dito atômico macroscópico, os átomos são tratados como peças de metal. Uma liga com sítios ordenados A e B, isto é, um composto intermetálico AB, é construída pegando-se células atômicas dos metais puros A e B e colocando-as na liga, mantendo inalterada a distribuição de densidade de carga. Embora isso modifique um pouco o formato das células B - de outra forma não seria possível preencher todo o espaço - o efeito de energia resultante é negligível, desde que o volume atômico permaneça o mesmo.

A suposição básica do modelo é, portanto, que o conceito de Wigner-Seitz de células atômicas continua tendo significado para os 2 tipos de células atômicas numa liga binária, ou, noutra linguagem, que os átomos do metal na liga continuam muito similares aos que estão num metal puro.

#### IV. PARAMETROS QUE DETERMINAM A ENTALPIA DE FORMAÇÃO

Quando da formação de uma liga bimetálica, dois efeitos são notados em primeira instância. Primeiramente, há o efeito da diferença de potencial químico para elétrons,  $\Phi^*$  (ver OBS), que existia para os metais puros A e B (diferença de potencial de contato) e que origina uma camada de dipolo elétrico. A diferença que de fato significa que os elétrons têm preferência por um dos 2 metais, leva a um deslocamento dos elétrons para sítios com potenciais mais negativos e, assim, a um abaixamento da energia da liga. A carga é determinada pela diferença das funções trabalho  $\Delta\Phi$ , enquanto que a alteração na energia é proporcional a  $-(\Delta\Phi)^2$ , primeiro termo, sempre negativo, de uma expansão em série em  $\Delta\Phi$ .

OBS:  $\Phi^*$ , introduzido como potencial químico para elétrons numa célula atômica, também corresponde à posição do nível de Fermi numa escala de energia absoluta. Se for assumido que uma célula atômica possui as mesmas propriedades que um pedaço macroscópico de metal,  $\Delta\Phi^*$  identifica-se com a diferença dos potenciais de contato, sendo equivalente a  $\Delta\Phi$ , diferença entre as funções trabalho dos 2 metais, que pode ser determinada experimentalmente em unidades bem definidas (ver Fig.4). De uma forma não tão inequívoca,  $\Phi^*$  também pode ser relacionado com medidas de eletronegatividade, já que os conceitos de afinidade eletrônica e potencial químico para

elétrons são aproximadamente coincidentes.

A outra contribuição é dada pelo fator densidade eletrônica,  $n_{WS}$ , isto é, o número de elétrons por unidade de volume não deve sofrer descontinuidade nas fronteiras das células de Wigner-Seitz dos metais puros na liga. Para tanto, a célula atômica de menor densidade eletrônica deve ser comprimida e a de maior densidade, expandida. Como o volume atômico original dos metais corresponde a um mínimo de energia, ambas as alterações levam a uma contribuição positiva para o calor de formação, aumentando o  $\Delta H_{form}$ . Varley já havia notado, em 1954, que as condições de fronteira apropriadas a uma célula de Wigner-Seitz no metal puro deveriam ser modificadas quando a mesma célula estivesse na liga. Apesar de o esquema atual não ser formulado em termos de funções de onda, acredita-se que esta modificação esteja associada ao termo positivo de energia, proporcional a  $(\Delta n_{WS})^2$ .

Resumindo, para pequenas diferenças entre os parâmetros, as contribuições para a energia de formação são proporcionais a  $-(\Delta\Phi)^2$  e  $(\Delta n_{WS})^2$ .

A escolha da diferença entre as funções trabalho como parâmetro que governa a transferência de carga é difícil de justificar em bases teóricas, enquanto o mais óbvio contra-argumento é dado pela dependência da  $\Phi$  com as condições de superfície e orientação. Lang e Kohn provaram que  $\Phi$  pode ser escrito como a soma de 2 termos: a função trabalho interna  $-\bar{\mu}$  e a contribuição dipolo superficial D:

$$\Phi = D - \bar{\mu}$$

$\bar{\mu}$  é bem pequena para metais alcalinos, mas torna-se dominante nas altas densidades eletrônicas, apropriadas a metais polivalentes. O valor de D é determinado pela distribuição de carga próxima a superfície.

É sabido a muito tempo (Rother e Bomke, 1933) que a função trabalho correlacio-se bem com a energia de ionização, eletroafinidade e eletronegatividade ( X ), todas elas propriedades atômicas. Da Fig.5, vê-se que existe uma relação aproximadamente linear entre  $X_{\text{Pauling}}$  e  $\Phi$ .

Em 1972, Hodges e Stott trataram o efeito eletroquímico usando a teoria de Hohenberg e Kohn do gás de elétrons heterogêneo (1964). Nessa teoria a função trabalho interna,  $-\bar{\mu}$ , é claramente definida, a transferência de carga,  $\Delta z$ , entre células de igual volume é mostrada ser proporcional a  $\Delta\mu$ , e a energia liberada por átomo da liga é:

$$\Delta H = 1/4 \Delta\mu \Delta z$$

para uma liga equiatômica.

Hodges e Stott encontraram uma relação aproximadamente linear entre os valores de  $\mu$  adequados a um volume atômico padrão e as eletronegatividades de Pauling. Isso sugere que  $\Phi$  e  $\mu$ , ambas relacionadas com a eletronegatividade de Pauling, estejam também relacionadas entre si (Fig.6). Essa relação linear ajusta-se melhor aos dados do que aquelas entre  $\mu$  ou  $\Phi$  e  $X_{\text{Pauling}}$ .

Na Fig.7 faz-se uma comparação da função trabalho com outras escalas de eletronegatividade utilizadas, plotando-as contra a diferença de densidade eletrônica. Os

resultados mostram que a que melhor se ajusta é a escala da função trabalho. Nota-se que existe alguma liberdade na escolha das  $\Phi$  devido a incertezas experimentais, anisotropia observada em monocristais e influências de contaminação superficial, significando que se pode tentar melhorar as correlações mostradas na Fig.7d, permitindo pequenas modificações em  $\Phi$ .

Para a densidade eletrônica na interface,  $n_{WS}$ , entretanto, não se tem nenhuma informação experimental direta, e os resultados teóricos são escassos. No caso dos metais alcalinos, ela pode ser obtida pela densidade eletrônica média (=1 elétron/volume atômico), enquanto para alguns metais polivalentes simples (Al, Cu, Fe) é calculada por métodos teóricos. Tentou-se, então, encontrar uma relação empírica, obtendo-se sucesso ao correlacionar os valores teóricos de  $n_{WS}$  com o módulo-volume  $B$  ou seu inverso, a compressibilidade,  $K$ . Quanto menor for a densidade eletrônica, mais facilmente compressível será o metal. Esse fato foi comprovado experimentalmente para os metais representativos, quando observou-se uma relação linear entre  $(KV_m)^{-1/2}$  e  $n_{WS}$  ou  $(B/V_m)^{1/2}$  e  $n_{WS}$ , com  $V_m$  sendo o volume molar (Fig.8 e 9).

## V. RELAÇÕES MATEMÁTICAS E RESULTADOS

Baseando-se nas informações sobre os parâmetros, chega-se a uma equação para a entalpia de formação de ligas de 2 metais de transição:

$$\Delta H \propto -Pe (\Delta\Phi^*)^2 + Q (\Delta n_{WS})^2 \quad (1)$$

onde  $e$  é a carga eletrônica e  $P$  e  $Q$  são, em princípio, constantes.

A quantidade  $\Delta H$  é determinada não só por esses 2 termos, mas também pelo número total de átomos e a concentração dos átomos A e B presentes.

Uma terceira parcela poderia ser acrescentada se fosse feita uma expansão em série. Ela seria proporcional ao produto  $\Delta\Phi^* \Delta n_{WS}$ , no caso de que as modificações para igualar os 2 potenciais químicos influíssem na diminuição da descontinuidade entre as densidades eletrônicas, isto é, se os fenômenos não fossem independentes. Todavia, esse termo não aparece na prática, devendo ser muito pequeno.

Para demonstrar a aplicabilidade do modelo, numa primeira etapa delimitou-se o estudo em 27 metais de transição (Fig.10). Embora os dados quantitativos fossem difíceis de serem conseguidos para os sistemas binários, qualitativamente puderam ser feitas algumas aferições. Elas interpretaram com sucesso a maioria dos resultados obtidos ao se plotar  $\Delta\Phi^* \times \Delta n_{WS}$ , sendo cada sistema representado por um ponto (Fig.11). No caso de haver formação de composto

intermetálico ou fase ordenada estável a baixas temperaturas, tende-se a uma entalpia de formação negativa (- no gráfico). Para tanto, a diferença entre as funções trabalho dos 2 metais deve ser relativamente grande se comparada à diferença entre as eletronegatividades. Caso contrário não ocorrerá a formação de composto intermetálico e a solubilidade será menor que 10%, tendendo-se a uma entalpia de formação positiva (+ no gráfico). Separando as regiões de  $\Delta H_{\text{form}}$  pode-se traçar uma reta correspondendo a  $\Delta \Phi^* (V) = 0,48 \Delta n_{\text{WS}}$  (unidades de densidade,  $ud \sim 6 \cdot 10^{22}$  elétrons/cm<sup>3</sup>), que deixa os sinais - na parte superior e os + na parte inferior do diagrama. Sua declividade fornece a relação Q/P entre as constantes. Como situações intermediárias, tem-se a não-formação de compostos, apesar da solubilidade ser >10% ao menos por um lado, e a situação em que a solubilidade é >10% a altas temperaturas, mas muito baixa quando ela decresce. No primeiro caso esperar-se-ia uma entalpia próxima de zero. Os dados experimentais (o) estão realmente situados próximos a origem. No segundo, esperar-se-ia uma entalpia positiva, porém pequena(●).

Reorganizando os resultados, chega-se às seguintes conclusões:

- Quando  $\Delta \Phi^* > 0,48 \Delta n_{\text{WS}}$ , os metais de transição formam uma liga, podendo tanto existir compostos intermetálicos quanto uma das solubilidades ser >10%. 240 casos com uma exceção.
- Quando  $\Delta \Phi^* < 0,48 \Delta n_{\text{WS}}$ , não se formam compostos intermetálicos ou fases ordenadas. 105 casos com 4 exceções.

Du invertendo-as:

- Quando ocorre a formação de compostos intermetálicos ou fases ordenadas,  $\Delta\Phi^* > 0,48 \Delta n_{WS}$ . 210 casos com 4 exceções.

- Quando os metais de transição não formam ligas, isto é, quando não aparecem compostos e a solubilidade permanece  $< 10$  átomos%,  $\Delta\Phi^* < 0,48 \Delta n_{WS}$ . 65 casos com 1 exceção.

Ciente dessas regras pode-se, então, prever com grande probabilidade de acerto o comportamento dos outros metais do período 6d, bastando para tanto medir ou estimar 2 parâmetros: um, aproximadamente igual a função trabalho e o outro relacionado com a compressibilidade do metal.

Extendendo a população alvo dos experimentos para outros metais de transição (Cu, Au, Ag) e alguns representativos (Li, Ca, Sr), notou-se que os sistemas continuaram exibindo boa correlação com as regras propostas e os valores de  $\Phi^*$  e de  $n_{WS}$  originalmente escolhidos. Observou-se, porém, que a relação Q/P variou, chegando a  $0,255(\text{eV/ud})^2$  para os sistemas formados com os elementos do grupo IB, e  $0,27(\text{eV/ud})^2$  para os sistemas dos 27 metais de transição com Li, Ca, Sr. A razão P/Q deixou de ser constante, como o era para os 27 metais de transição, aumentando lentamente com a série Na, K, Rb, Cs dos metais alcalinos.

Analisando o comportamento dos mesmos 27 metais de transição com os metais representativos tri, tetra e pentavalentes Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb e Bi chegou-se a outro tipo de resultado ao qual a equação (1) não mais se ajusta (Fig.12). Agora a linha que separa as regiões de entalpia positiva e negativa é um ramo de parábola e a equação mais

simples que se ajusta ao caso é:

$$\Delta H \propto -P (\Delta \Phi^*)^2 + Q (\Delta n_{WS})^2 - R \quad (2)$$

com  $Q/P = 0,175(\text{eV/ud})^2$  e  $R/P = 1,36 \text{ eV}$ .

A contribuição negativa extra à entalpia de formação da liga parece advir da hibridização (interpretação da Teoria de Ligação de Valência) ou interpenetração (interpretação da Teoria do Orbital Molecular) mais efetiva das funções de onda dos elétrons d com as funções de onda dos elétrons p dos metais de transição quando eles estão associados com metais p-típicos, que têm os elétrons de condução nos orbitais p em uma liga. Essa contribuição negativa é aproximadamente constante e virtualmente independente do metal de transição e/ou do metal p-representativo envolvidos.

Os metais divalentes, ainda não considerados, têm R dependente da eletronegatividade dos metais aos quais se ligam. Se eles ligarem-se a Pd, Rh ou Ni, que são muito eletronegativos, perderão 1 elétron, passando a pertencer ao grupo do Cu, Ag, Au, Li, Na e K.

Outra forma de apresentar os resultados é na forma da Fig.13, onde cada metal é representado por um ponto com suas coordenadas  $\Phi^*$  e  $n_{WS}$ . Em tal representação as entalpias de formação também ficam separadas por linhas, sendo que elas passam pelo metal de referência (Mg no caso) e são simétricas em relação a ele. Tal formato provém da relação  $|\Delta \Phi^*| = a \cdot |\Delta n_{WS}|$ . A formação de ligas é espontânea para os sistemas formados pelo metal de referência e aqueles que estiverem nas

partes superior ou inferior do diagrama, e não-espontânea para os que estiverem à direita ou à esquerda, originando somente eutéticos.

É surpreendente ver quão acuradamente uma simples relação descreve o comportamento da formação de ligas dos metais de transição. Primeiramente esperar-se-ia do modelo que o efeito energético fosse proporcional à área total de contato entre células diferentes, uma vez que sugere-se que os efeitos de interação entre átomos metálicos vizinhos mais próximos distintos, em uma liga, são gerados na interface onde células atômicas dos metais A e B estão em contato. Daí, esperar-se-ia que P fosse proporcional a algo como  $V_m^{2/3}$ . Esse fator de área superficial está, na verdade, presente, mas pode ser quase cancelado por outro fator também negligenciado na primeira aproximação feita. Para o calor de solução do metal líquido A no metal líquido B a expressão para a entalpia toma a forma:

$$\Delta \bar{H}_{AemB}^{\circ} = -V_A^{2/3} P (\Delta \phi^*)^2 / (n_{\text{m\u00e9dio}}^{-1/3}) + V_A^{2/3} Q (\Delta n_{WS}^{1/2})^2 \quad (3)$$

O primeiro termo, negativo, representa a energia de uma camada de dipolo, que é proporcional à área da interface (e daí proporcional a  $V_A^{2/3}$  para um mol de átomos de A) e ao quadrado da diferença das funções trabalho dos 2 metais. É inversamente proporcional ao comprimento de blindagem eletrostática médio que, por sua vez, é proporcional ao valor médio de  $n^{-1/3}$ , onde  $n_{WS}$  é a densidade eletrônica na fronteira de uma célula atômica de átomo puro.

A correlação entre volumes molares e densidades eletrônicas é tal que o fator área superficial é quase

cancelado pelo fator densidade, fazendo com que a constante P seja praticamente uma 'constante universal' para sistemas de ligas bem diferentes. O segundo termo, positivo, reflete a exigência de que, numa escala microscópica, a densidade eletrônica seja contínua ao longo da interface A-B. Ela deve ser proporcional à área de contato interfacial ( $V_A^{2/3}$ ) e ao quadrado da diferença em  $n^{1/2}$  para os dois metais. Na relação (3), o termo positivo está escrito numa forma que é bastante comum em ciência de interfaces. Energias interfaciais contêm um termo positivo, que é tomado proporcional a  $(\Delta\gamma^{1/2})^2$ , onde  $\gamma$  é a energia superficial. Para metais sólidos,  $\gamma$  e  $n_{WS}$  estão relacionados de forma aproximadamente linear, sendo relativamente direto escrever  $(\Delta n^{1/2})^2$  na equação (3). Combinando-se os 2 termos, têm-se:

$$\Delta H_{AemB}^{\circ} = [V_A^{2/3} (n_{WS}^{-1/3})_{\text{médio}}] [-P(\Delta\phi)^2 + Q_0 (\Delta n_{WS}^{1/3})^2] \quad (4)$$

Para sistemas de ligas reais, o primeiro fator tende a ser aproximadamente constante. Comparando essa dedução com a anterior, nota-se que um parâmetro que foi primeiramente chamado  $\Delta n_{WS}$  é agora dito  $\Delta n_{WS}^{1/3}$ , mas a descrição em termos das 2 contribuições continua essencialmente a mesma. Apesar disso, a equação (4) é um considerável avanço sobre a equação (1). Se for repetida a análise do sinal da  $\Delta H_{\text{form}}$  em termos de  $\Delta\phi$  e  $\Delta n_{WS}^{1/3}$  para vários tipos de ligas, encontra-se que o valor de  $\Delta\phi / \Delta n_{WS}^{1/3}$  para o qual a entalpia torna-se nula, isto é, quando a razão for igual a  $(Q_0/P)^{1/2}$ , é idêntica para ligas de todos os tipos (líquidas inclusive). Em outras

palavras, enquanto a razão  $Q_0/Fe$  foi inicialmente um parâmetro que teve de ser determinado separada e empiricamente para cada grupo de combinações de 2 metais, tornou-se agora um tipo de constante natural. Uma consequência dessa melhoria é que a descrição original qualitativa dos calores de formação de ligas torna-se quantitativa.

A equação encontrada para ligas de metais de transição com um dos metais p-típicos Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi também pode ser modificada, tornando-se:

$$\Delta H \propto [-P_e(\Delta Q^*)^2 + Q_0(\Delta n_{WS}^{1/3})^2 - R] \quad (5)$$

onde a razão  $P/Q_0$  é a mesma que para todas as outras ligas, e a intersecção da hipérbole com a abscissa é uma medida do valor de R.

A precisão da descrição dos valores experimentais das entalpias é suficientemente boa para mostrar que R possui uma ligeira variação de valores dependendo da valência do metal p. R aumenta regularmente dos metais divalentes Zn, Cd, Hg, passando pelos trivalentes Al, Ga, In, Tl e pelos tetravalentes Si, Ge, Sn, Pb, até os pentavalentes Sb, Bi. Assim, a descrição e predições dos calores de formação de ligas de metais de transição e metais representativos p também adquirem interesse quantitativo.

Dos 481 sistemas com sinais das entalpias conhecidos, a relação (4) tem como exceções apenas 2 valores + na região dos negativos e 4 valores - na região dos positivos, sendo que todos esses sistemas possuem  $\Delta H \sim 0$  (próximos à linha de separação). A declividade corresponde a

$Q_0/P = 9,4(eV)^2/(ud)^{2/3}$ , e os diagramas são semelhantes ao da Fig.11. A relação (4) é capaz de justificar as diferenças de comportamento entre o Au e a Ag com alguns metais, onde o primeiro forma compostos enquanto o segundo não forma ligas sólidas, e inúmeros outros casos.

A Fig.14 mostra o comportamento de ligas líquidas onde  $Q_0/P$  continua sendo 9,4 e a Fig.15, o comportamento dos metais tipo p, que têm as 2 regiões de entalpia separadas por uma hipérbole com a razão  $Q_0/P$  igual a anterior e  $R/P = 2,1(eV)^2$ .

Na Fig.16 distinguem-se, entre si, os metais p (Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi) de acordo com o seu número de elétrons de valência. Também estão incluídos os metais divalentes Zn, Cd, Hg. Encontrou-se que uma representação mais acurada pode ser obtida se o R for variado sistematicamente para metais de diferentes valências.  $Q_0/P$  continua a mesma e R/P vale, em  $eV^2$ :

0,4 para os metais divalentes Mg, Be

1,4 para os metais divalentes Zn, Cd, Hg

1,9 para os metais trivalentes

2,1 para os metais tetravalentes

2,3 para os metais pentavalentes

Uma análise similar a da Fig.15 para ligas líquidas de metais d e p provou que a estrutura cristalina, isto é, efeitos tais como os da Zona De Brillouin, são relativamente sem importância. No estado líquido também, precisa-se de uma constante R adicional para justificar os valores de entalpia

observados. A diferença entre ligas sólidas e líquidas é um valor um pouco menor de R para os últimos, sendo a razão entre elas aproximadamente 0,73, isto é, para ligas líquidas R é reduzido por um fator 0,73. A variação de R com as diferentes valências sustenta a idéia da contribuição negativa extra ser explicada pela hibridização p-d mais efetiva devido às vizinhanças.

As ligas de um metal nobre (Cu, Ag, Au) com um metal p também seguem essa descrição. Já que a contribuição relativa dos elétrons d para a densidade eletrônica nas regiões exteriores da célula atômica é consideravelmente menor para os metais nobres que para a média dos metais de transição, esperar-se-ia que R fosse bastante reduzido, mas ainda significativo. Isto de fato ocorre (Fig.17) onde  $Q_0/P$  é igual aos casos anteriores e  $R/P = 0,42 \text{ eV}^2$ , sendo a redução, de um fator aproximadamente igual a 0,2.

Sumarizando, o calor de formação de ligas binárias baseadas em um ou dois elementos de transição pode ser descrito pela equação (5). Se o parceiro do metal de transição for também de transição ou um dos seguintes: Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Au, Ag, Ca, Sr, Ba, então R será nulo, resultado que vale para ligas de 2 metais representativos, incluindo alcalinos, alcalinos-terrosos e outros representativos polivalentes quando estiverem no estado líquido.

## VI. VALORES ABSOLUTOS DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO

Para chegar-se a predições quantitativas da entalpia de formação ainda falta determinar o valor de  $P$  e as dependências com as concentrações atômicas, embora as razões  $Q_0/P$  e  $R/P$  já sejam conhecidas. Para tanto, vai-se restringir o campo de análise às ligas de 2 metais de transição para as quais  $R=0$  e  $Q_0/P = 9,4(eV)^2/(ud)^{2/3}$ .

Na Fig.3 o efeito energético que acompanha a formação da liga foi introduzido como advindo primariamente da mudança das condições de fronteira na transferência de uma célula atômica de um metal puro para uma liga. Isso implica que a área total da superfície de contato entre átomos distintos é uma quantidade relevante. Por essa razão, é útil introduzir o conceito de Concentração Superficial. Para 2 metais A e B numa liga com concentrações  $c_A$  e  $c_B$  e volumes molares  $V_A$  e  $V_B$ , as concentrações superficiais  $c_A^s$  e  $c_B^s$  são definidas por:

$$c_A^s = c_A V_A^{2/3} / (c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3}) \quad (6)$$

$$c_B^s = c_B V_B^{2/3} / (c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3})$$

A razão para introduzir as concentrações superficiais torna-se mais clara quando se observa as Fig.18 e 19. Para átomos com tamanhos diferentes, a área superficial entre A e B não é simplesmente uma função de  $c_A$  e  $c_B$ , com

máximo em  $c_A = c_B = 0,5$ , mas sim, tem um máximo na razão das concentrações atômicas na qual a superfície total dos átomos A ( $\sim c_A V_A^{2/3}$ ) iguala a dos átomos B ( $\sim c_B V_B^{2/3}$ ).

Para soluções sólidas ou líquidas regulares, a dependência da entalpia com a concentração conterá o produto  $c_A^S \cdot c_B^S$ . Para compostos ordenados, a área de contato entre células diferentes será maior que o valor estatístico. Aqui, o fator pode ser encontrado empiricamente, coletando valores experimentais de entalpia para aqueles sistemas binários em que um número de compostos ordenados têm sido estudados. Também o fato que, próximo a composição equiatômica a energia de ordenamento das ligas geralmente tem sido medida como sendo igual a 1/3 do calor total (negativo) de formação, oferece um indicio sobre a diferença na dependência da entalpia com a concentração entre compostos ordenados e soluções regulares. Uma expressão analítica simples, derivada empiricamente, que reproduz aproximadamente essa diferença é:

$$f(c_A^S, c_B^S)_{ord} = c_A^S c_B^S [1 + 8(c_A^S + c_B^S)^2] \quad (7)$$

Considerações sobre a origem física dos 2 termos na relação (4) (camada de dipolo elétrico, compressibilidade,...) indicam que além da função acima, existe um outro fator  $g(c_A, c_B)$ , que varia com a concentração relativa dos 2 metais. Assim:

$$\Delta H/N_0 = f(c_A^S, c_B^S) g(c_A, c_B) [-Pe(\Delta\phi)^2 + Q_0(\Delta n_{WS}^{1/3})^2] \quad (8)$$

onde  $N_0$  é o número de Avogadro e  $\Delta H$  é o calor de formação/átomo-grama de liga.

$g$  representa uma função que varia suavemente, dependendo dos parâmetros  $n_{WS}$ ,  $V_m^{2/3}$  dos metais e das suas

concentrações atômicas. Para uma aproximação razoável, pode-se tratar  $P_g$  como uma constante empírica que vale  $1,05V^{-1}$  para ligas de metais de transição e  $0,85V^{-1}$  para ligas de metais representativos. Numa aproximação mais física, no entanto, na qual  $g$  é derivada a partir da semelhança entre o primeiro termo, negativo, da energia e a energia de uma camada de dipolo elétrico que é gerada quando 2 peças de metais diferentes são postas em contato, chega-se a uma descrição mais acurada:

$$g = 2(c_A v_A^{2/3} + c_B v_B^{2/3}) / [(n_{ws}^A)^{-1/3} + (n_{ws}^B)^{1/3}] \quad (9)$$

O numerador trata da proporcionalidade entre a energia e a área de contato total entre átomos diferentes, enquanto  $f(c_A^s, c_B^s)$  é uma função apenas das concentrações relativas. O denominador representa a espessura de uma camada de dipolo elétrico, a qual está relacionada com o comprimento de blindagem eletrostática, e daí, com a densidade eletrônica. Aproveitando a relação aproximadamente linear existente entre  $n^{1/3}$  e  $v_m^{2/3}$ , pode-se escrever:

$$g = 2(c_A v_A^{2/3} + c_B v_B^{2/3}) / (v_A^{2/3} + v_B^{2/3}) \quad (10)$$

As expressões (8) e (10) juntas têm a vantagem que as concentrações atômicas e os volumes molares ocorrem apenas como funções adimensionais. Entretanto, uma consideração mais detalhada indica que a aproximação de (9) pela (10) não é sempre suficientemente acurada.

Usando as relações (7), (8) e (10), os parâmetros dos metais puros (Tab.I),  $Q_0/P$  acima mencionada e  $P$  como sendo  $1,05V^{-1}$ , pode-se calcular a entalpia de formação. Uma

comparação entre as entalpias experimentais e as calculadas para ligas de 2 metais de transição está na Tab.II. Os valores calculados podem variar bastante de precisão, dependendo do valor  $|\Delta\phi^*/\Delta n_{WS}^{1/3}|$ . Se a razão for  $\sqrt{9,4} = 3,07 \text{ V/(ud)}^{1/3}$ , a predição é  $\Delta H = 0$ , pois os termos positivos e negativos se cancelam. Para sistemas com a razão próxima a esse valor crítico, a entalpia calculada não indica muito mais que o sinal e a ordem de magnitude. Somente quando ela for maior que 3,7 ou menor que 2,4 a precisão será comparável com as incertezas dos valores experimentais.

Os compostos de U estão incluídos no grupo de ligas em que a entalpia calculada é apenas uma aproximação, devido ao seu número variável de elétrons de valência por átomo de U, fazendo com que variem também  $n_{WS}$  e  $\phi^*$ .

Um problema tratado agora, que ainda não foi considerado, é a diferença de volume de um átomo do metal A no metal puro e na liga. A diferença em  $\phi^*$  entre os átomos A e B na liga induzirá à transferência de carga. O número de elétrons transferidos,  $\Delta z$ , será proporcional a  $\Delta\phi^*$ . O metal que aceitar elétrons (A, no caso) aumentará de volume de uma quantidade  $\Delta z/n_{WS}^A$ , enquanto os átomos B ficarão menores por uma quantidade  $\Delta z/n_{WS}^B$ . A Fig.20 mostra que mudanças no volume molar,  $\Delta V_m$ , obtidas subtraindo o volume calculado a partir dos dados de Raio-X daquele obtido da soma dos volumes molares dos átomos puros, pode ser explicada a partir da transferência de carga, isto é,  $\Delta\phi^*$ . Daí, tem-se que se 2 metais em uma liga têm uma grande diferença em  $\phi^*$ , pode haver uma considerável mudança em  $V_A^{2/3}$  e  $V_B^{2/3}$  (e, portanto, em

$c_A^S$  e  $c_B^S$ ) relativamente aos valores para os metais puros. Em princípio, seria melhor utilizar no cálculo da entalpia valores para as concentrações superficiais que refletissem a situação a meio caminho entre a existente antes e depois da transferência de carga. Após estudos sobre essa contração de volume nas ligas, chegou-se a conclusão que se poderiam corrigir os valores de  $V_m^{2/3}$  para metais puros devido a transferência de carga por meio de:

$$(V_A^{2/3})_{\text{liga}} = (V_A^{2/3})_{\text{Apuro}} [1 + a c_B (\Phi_A^* - \Phi_B^*)] \quad (11)$$

onde 'a' vale 0,14 para metais monovalentes;

0,10 para os divalentes;

0,07 para os trivalentes e

para os 3 metais nobres;

0,04 para os outros metais.

A relação (11) e os valores para 'a' são um tanto grosseiros, mas não constituem um problema, já que apenas para  $(\Phi_A^* - \Phi_B^*)$  grandes (ex.: carbetos e nitretos) e metais de baixa valência, a correção é realmente significativa.

Concluindo, deve-se calcular valores numéricos para a entalpia de formação a partir da equação (8), usando a relação (9) e a correção (11).

Para determinar o parâmetro F, compara-se o valor experimental da entalpia com os calculados teoricamente (Fig.21). Plota-se:

$$\Delta H_{\text{exp}} \times f(c) [-e(\Delta \Phi^*)^2 + Q_0/P(\Delta n_{\text{WS}}^{1/3})^2 - R/P] = \Delta H/P$$

onde  $Q_0/P$  e  $R/P$  já são conhecidos. Obtém-se para F, em unidades  $V^{-1} \text{cm}^{-2} (\text{ud})^{-1/3}$ :

0,147 para ligas de 2 metais nobres ou de transição;

0,128 para ligas com 1 metal de transição;

0,111 para todas as outras ligas.

Na Fig.22 faz-se uma comparação entre as entalpias obtidas experimentalmente e as calculadas a partir das relações (8), (9) e (11) com  $P = 0,147 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-2} (\text{ud})^{-1/3}$  para ligas de 2 metais de transição. Na Fig.23 estão as informações sobre compostos de metais de transição e representativos. Agora  $R \neq 0$  na relação (8) e os valores das constantes encontram-se na Tab.III. Pode-se observar, da Fig.23, que a experiência e os cálculos geralmente concordam num intervalo de 4 kcal/at-g, o que, em vista da grande importância do termo da energia de hibridização,  $R$ , é uma boa aproximação, considerando ainda a dispersão causada pelas incertezas experimentais.

Predições para a entalpia de compostos equiatômicos de um metal de transição com metais tetra e pentavalentes estão na Tabela IV. As informações experimentais são raras. Não é obrigatório que exista composto com composição 50/50, o que fica evidente para os casos em que a entalpia é positiva. Na Tabela V estão os  $\Delta H_{\text{calc}}$  para compostos 1:1 dos metais de transição com metais de transição, alcalinos, alcalino-terrosos e metais nobres. Para outras concentrações, uma estimativa do calor de formação pode ser feita com o auxílio da Tab.V e da curva de dependência da concentração da

entalpia, como a da Fig.18. A linha contínua na Fig.18 é só aproximadamente verdadeira para valores experimentais. As contribuições energéticas que dependem da estrutura cristalina não são muito grandes, mas são elas que se tornam significativas quando a questão é quais compostos, num sistema, serão formados. A medida de concordância entre os dados experimentais e os calculados dá uma idéia da precisão que pode ser esperada das predições da Tabela V. .

Em quais sistemas binários os compostos intermetálicos mais estáveis ocorrem ? Tomando como critério de estabilidade muito alta a entalpia exceder a 30 kcal/at-g, prediz-se alta estabilidade para:

Pd com Sc, Zr e Th

Pt com Sc, Zr, Th e Hf

As com Sc, Y, La, Zr, Hf e Th

Sb com Sc, Y, La e Th

Bi com La

Os metais nobres ocupam uma posição especial porque representam o caso intermediário entre os metais de transição e o representativos. Isso torna-se aparente no valor de  $R \neq 0$ , mas consideravelmente reduzido se comparado ao de ligas de metais de transição com metais p. Na seção V, analisando o sinal de  $\Delta H$ , encontrou-se que a redução de  $R$  é aproximadamente por um fator 0,2. Na presente análise, tornou-se evidente que se deve tratar a Ag diferentemente do Cu e do Au, chegando a conclusão que deve existir uma redução por um fator 0,15 para ligas de Ag e 0,3 para as de Cu e Au. Essa diferença entre os metais nobres não é improvável, já

que em muitos aspectos (energia de coesão, propriedades óticas,...) o caráter de metal de transição é menos aparente na Ag do que no Cu e Au. Na Fig.24 comparam-se as entalpias experimentais e calculadas, evidenciando os bons resultados.

## VII. LIGAS LIQUIDAS

Se se quer encontrar uma correlação entre o calor de formação de ligas binárias e  $\Delta \Phi^*$  e  $\Delta n_{WS}$ , o mais conveniente é iniciar com dados de ligas líquidas, onde as outras contribuições energéticas, tais como efeitos da Zona de Brillouin, mudanças no número de coordenação e efeitos da diferença de tamanho, são relativamente pequenos.

Um caso relativamente simples, na discussão da dependência da entalpia com a concentração, é o calor de mistura de ligas líquidas, cujos calores integrais são relativamente pequenos e onde os volumes molares dos 2 metais são similares. Aqui pode-se aplicar a aproximação da solução regular:

$$\Delta H^{mista} = c_A (1-c_A) \Delta \bar{H}_{AemB} \quad (12) \text{ ver rel. (4)}$$

Expresso em palavras, o calor integral de mistura é proporcional à concentração atômica de um dos metais,  $c_A$ , ao calor de solução de A em B a diluição infinita e ao grau com que os átomos A são rodeados por vizinhos B,  $f_B^A$ . Na aproximação da solução regular (desordem completa, átomos de igual tamanho)  $f_B^A$  vale  $(1-c_A)$ .

Na aproximação atômica macroscópica a interpretação acima da relação (12) é amplamente aplicável, como, por exemplo, nos compostos intermetálicos ordenados para os quais:

$$\Delta H^{form} = c_A f_B^A \Delta \bar{H}_{AemB} \quad (13)$$

Tratando-se de 2 metais de transição ou metais

nobres ou ainda 2 metais representativos, o calor de solução será calculado para o estado líquido. Soluções sólidas conterão um termo adicional de desencontro de tamanho elástico, ausente nas ligas líquidas e compostos intermediários ordenados.

Para composições ordenadas, um valor médio para o fator de meio ambiente,  $f_B^A$ , foi obtido empiricamente a partir de uma coleção de dados experimentais (Fig. 25). Valores de  $f_B^A$  são tabelados como funções de  $c_A$ . Nota-se que para ligas ordenadas  $f_B^A$  permanece próximo à unidade até concentrações de 30 át% de A. Também, nas concentrações equiatômicas os átomos de A estão em média 75% em contato com os de B e 25% em contato com vizinhos A.

Da dedução da entalpia de formação de ligas, relações (3), (4) e (12) é obvio que a Fig. 26 não pode ser usada para combinações de metais com tamanhos atômicos muito diferentes. Entretanto, os valores tabulados para  $f_B^A$  ainda valem se a concentração atômica  $c_A$  for substituída pela concentração de área superficial  $c_A^S$ . A introdução de  $c_A^S$  implica que o valor extremo do efeito do calor integral seja obtido na concentração em que a área superficial total das células atômicas A iguale as das células B ( $c_A^V 2/3 = c_B^V 2/3$ ).

Com a introdução de uma curva média para a dependência com a concentração dos calores de formação de ligas ordenadas chega-se a um problema. A curva média aparentemente aplica-se às fases em equilíbrio existentes, mas diz pouco sobre quais serão as fases estáveis.

## VIII. EFEITO DA DIFERENÇA DE TAMANHO ATOMICO

A diferença de tamanho entre átomos de uma liga também contribui para o termo positivo da entalpia de formação. Todavia, efeitos energéticos dependentes da diferença de volumes atômicos podem ser confundidos com efeitos devidos à diferença de densidades, já que metais que diferem consideravelmente em densidade eletrônica na fronteira das células, em geral também diferem consideravelmente em raio atômico. Na Fig.27 esses valores são comparados, mostrando que para elementos representativos a correlação é ainda mais forte. Comparando as razões entre os coeficientes das contribuições negativa e positiva para ligas sólidas e líquidas,  $P/Q$ , que são  $4,4 \cdot 10^{-4}$  e  $9 \cdot 10^{-4}$  elétrons<sup>2</sup>/(ua)<sup>6</sup>V<sup>2</sup> respectivamente, e atribuindo essa diferença à diferença de tamanho, nota-se que as contribuições do tamanho e da densidade têm valores comparáveis.

Como já foi mencionado, a introdução de efeitos caloríficos de liga como um tipo de energia interfacial gerada nas fronteiras exteriores das células atômicas levam a que a predição da solução regular, relação (12), não se aplique se os 2 constituintes metálicos diferirem apreciavelmente em volume atômico. Espera-se que a razão

entre o calor de solução de A em B e o de B em A seja igual a  $(V_A/V_B)^{2/3}$ . A expectativa é comparada com a experiência na Tabela VI. No lado esquerdo foram incluídos sistemas com entalpias de formação de liga positiva, arranjados de modo que sempre  $V_A/V_B > 1$ . Para reduzir o efeito das incertezas experimentais nos valores dos calores de solução, restringiu-se a análise a sistemas em que ambas as entalpias limites excedem  $+10$  kJ/mol de átomos. Da Tabela VI, vê-se que na maioria dos casos a assimetria na entalpia de solução é como a esperada, exceções notáveis sendo os sistemas Cd-Ga e Ag-Cu.

No lado direito da tabela estão os sistemas com calores de solução razoavelmente bem negativos e que têm diferença no volume atômico apreciável:  $(V_A/V_B)^{2/3} > 1,33$ . Para todos esses sistemas  $\Delta \bar{H}_{AemB}$  de fato excede  $\Delta \bar{H}_{BemA}$  numericamente.

A dependência assimétrica da concentração também é encontrada para composições ordenadas. Isso está ilustrado na Fig.19, que contém informações experimentais sobre os calores de formação dos compostos de Th-Co e Th-Ni. Como o volume molar do Th é consideravelmente maior que o do Co e do Ni, a curva tem seu valor extremo em composições próximas a 35 át% Th. Os cálculos das entalpias de formação incluem uma correção para o fato que as células atômicas numa liga podem ter um volume diferente das dos metais puros, como já foi visto na Seção VI.

Os desvios de uma solução regular ou aproximação quasi-química discutidos aqui, deixam claro que uma

aproximação 'par-ligante' (pair-bonding) será inadequada se os 2 tipos de átomos em uma liga diferirem grandemente em tamanho. Por exemplo, numa aproximação de par-ligante espera-se que a temperatura de ordenamento, calor de ordenamento e calor de formação das ligas  $\text{Cu}_3\text{Au}$  e  $\text{Au}_3\text{Cu}$  sejam os mesmos. Contrariamente, no modelo de células atômicas espera-se que essas quantidades difiram por um fator de aproximadamente  $(V_{\text{Au}}/V_{\text{Cu}})^{2/3}$ . Na verdade, o diagrama de fases experimental mostra que o  $\text{Cu}_3\text{Au}$  é o composto mais estável:  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ordena-se a  $390^\circ\text{C}$ , sendo a temperatura correspondente para o  $\text{Au}_3\text{Cu}$  ao redor de  $200^\circ\text{C}$ .

Nota-se que a aproximação do par-ligante não é adequada também nos dados de segregação superficial. Nessa aproximação, a diferença em entalpia ao ter-se um átomo de Cu ou de Au na camada da superfície será uma dada fração do calor de vaporização, fração essa que reflete o número reduzido de átomos vizinhos mais próximos, dos átomos da camada superficial. Daí, na aproximação par-ligante, espera-se que átomos de Cu segreguem ( $\Delta H_{\text{Cu}}^{\text{vap}} = 336 \text{ kJ/mol}$ ;  $\Delta H_{\text{Au}}^{\text{vap}} = 368 \text{ kJ/mol}$ ). No modelo de células atômicas, entretanto, o parâmetro relevante é a razão entre o calor de vaporização e a área superficial molar, quantidade que está relacionada de forma aproximadamente linear com a energia superficial,  $\gamma^s$ , do metal puro sólido. Então, na aproximação da célula atômica ou da energia superficial espera-se que a camada superficial de uma liga de Cu-Au seja enriquecida com Au, pois:

$$(\Delta H^{\text{vap}}/V_m^{2/3})_{\text{Cu}} = 91 \text{ kJ/cm}^2$$

$$\gamma_{\text{Cu}}^s = 1,85 \text{ kJ/m}^2$$

$$(\Delta H^{\text{vap}}/V_m^{2/3})_{\text{Au}} = 78 \text{ kJ/cm}^2$$

$$\gamma_{\text{Au}}^s = 1,55 \text{ kJ/m}^2$$

Experiências feitas por Mc David e Farin com espalhamento de elétrons Auger demonstraram que a camada superficial da liga está enriquecida com Au, ilustrando o último ponto de vista. A curva média para a dependência com a concentração da entalpia de formação das composições estáveis num sistema binário, dá alguma indicação sobre a magnitude relativa da interação do vizinho mais próximo seguinte com o vizinho mais próximo. Desenhando as células atômicas para dois tipos de átomos de igual tamanho na estrutura do CsCl, pode-se pensar que no modelo atômico macroscópico só haja interações com os vizinhos mais próximos. Entretanto a interface terá uma certa largura que fará com que a magnitude da interação com a célula vizinha mais próxima seguinte seja novamente uma questão aberta. O valor de  $f_B^A$  na composição 50/50 (Fig.25) dá uma resposta:  $f_B^A = 0,75$  indica que a interação com o vizinho mais próximo seguinte é 1/3 da interação com o mais próximo (desde que a curva média da Fig.25 também seja aplicável ao caso especial da estrutura do CsCl com células atômicas de igual tamanho). A razão 1/3 tem consequências para as temperaturas de ordenamento esperadas para ligas tipo Heussler (ligas Heussler são ligas ternárias de composição  $ABC_2$  com superestrutura CsCl). Novamente para átomos de igual tamanho espera-se que a temperatura de ordenamento de A e B no composto  $ABC_2$  seja ao redor de 1/3 daquela do composto binário AB na estrutura CsCl. Com a ajuda dos valores tabelados  $f_B^A$  e  $f_A^B$  na Fig.25 também é possível,

em princípio, dizer algo sobre a temperatura de ordenamento de ligas Heussler no caso geral de átomos de diferentes tamanhos.

Na Fig.28 tem-se um exemplo de um composto AB em que os átomos A são muito menores que os átomos B. O exemplo serve para ilustrar que, para átomos de tamanhos diferentes, o número de coordenação de rede perde seu significado como uma caracterização do número de vizinhos mais próximos. Nominalmente, a coordenação seria 4 nessa representação bidimensional. Para os átomos A menores, completamente rodeados por átomos B, ele é, na verdade, 4 ; para os átomos B, no entanto, o número de coordenação é 8 e não 4.

Na aproximação macroscópica todas as alterações nas propriedades, relativamente ao volume do metal puro, são esperadas serem proporcionais ao grau com que as condições de fronteira de uma célula atômica são modificadas. Tanto o calor de formação de liga por átomo A quanto a transferência de carga por átomo A ou o deslocamento isomérico Mossbauer por átomo A variam com a concentração de acordo com o valor de  $f_B^A$ , grau com que os átomos do tipo A são rodeados por vizinhos diferentes do tipo B.

## IX. ESTIMATIVAS QUANTITATIVAS DA TRANSFERENCIA DE CARGA

A idéia da transferência de carga dominada pela diferença das funções trabalho está implícita na nossa análise, mas duas dificuldades devem ser resolvidas antes de uma descrição mais quantitativa. Primeiramente, os fatores determinantes da  $\Phi$  e que a correlacionaram com as propriedades atômicas não são bem compreendidos, não permitindo que se formule um modelo rigoroso no qual  $\Phi$  tenha o papel decisivo que empiricamente lhe cabe. Em segundo lugar, não está clara qual a definição fisicamente mais significativa da carga transferida  $\Delta z$ , e por isso, o significado da quantidade de carga formalmente derivada não é óbvio.

Uma definição puramente geométrica de  $\Delta z$  foi elaborada por Inglesfield (1969,72) e Hodges e Stott (1972). Depois, os últimos aprimoraram o modelo considerando as diferenças de volume atômico. Primeiro, deixaram as células de Wigner-Seitz dos constituintes com o mesmo volume, construindo, então, a liga com essas células e depois deixaram a distribuição de carga relaxar nas fronteiras. A transferência de carga é definida como a quantidade que cruza a fronteira da célula no processo de relaxação. Essa construção é adequada a um tratamento quantitativo: a energia

associada com as mudanças de volume pode ser calculada a partir das compressibilidades, as células podem ser trabalhadas, as funções trabalho internas,  $\mu$ , podem ser determinadas numa aproximação esférica, e o ganho em energia associado à transferência de carga é dado, para ligas equiatômicas, por:

$$\Delta H = 1/4 e \Delta\mu \Delta z_v \quad (14)$$

onde o sinal de  $\Delta z$  é positivo quando a carga flui para o metal mais eletronegativo e o subíndice  $v$  refere-se à condição de volumes atômicos iguais na liga.

Do artigo de Hodges e Stotts vem a proporcionalidade entre  $\Delta z$  e  $\Delta\mu$ :

$$\Delta z_v \simeq -\Delta\mu/A \quad (15)$$

que substituída na equação (14) fica:

$$\Delta H \simeq -e(\Delta\mu)^2/4A \quad (16) \text{ , com } A \simeq 8V$$

Varley generalizou o conceito de raio iônico para o caso de ionização parcial, ao tentar levar em consideração as diferenças de tamanho dos átomos e o fato que os íons negativos são maiores e os positivos menores que os átomos neutros. Ele assinalou que a transferência de carga e os efeitos da diferença de tamanho não são independentes, já que se o átomo doador é grande, a tensão é aliviada pela transferência de carga e vice-versa. Foi definido  $\Delta z$ , permitindo que os átomos crescessem enquanto englobavam cargas (Fig. 29). Essa definição resulta em valores de  $\Delta z$  maiores que os da definição geométrica.

É importante compreender que, se uma definição de

volumes atômico e iônico pode ser encontrada para a qual  $\Phi$  é o parâmetro de eletronegatividade, para os casos em que o termo de diferença de densidade é negligível, uma equação similar à (14) aparece imediatamente, a partir de uma expansão da energia em potências. Então, chega-se à expressão para a energia de formação por fórmula unitária:

$$2 \Delta H = -e \Phi_A \Delta z + e \Phi_B \Delta z + 1/2 eM(\Delta z)^2 \quad (17)$$

O valor de equilíbrio para  $\Delta z$  vem da minimização da equação (17) com respeito a  $\Delta z$ :

$$\partial \Delta H / \partial \Delta z = -e \Phi_A + e \Phi_B + 1/2 eM 2 \Delta z = 0$$

$$e(\Phi_B - \Phi_A + M \Delta z) = 0$$

$$-\Delta \Phi + M \Delta z = 0$$

$$\Delta z = \Delta \Phi / M \quad (18) \quad , \quad \text{com} \quad \Delta \Phi = \Phi_A - \Phi_B$$

Substituindo (17) na equação  $\Delta H = -1/4 e \Delta \Phi \Delta z$  obtém-se:

$$\Delta H = -e (\Delta \Phi)^2 / 4M \quad (19)$$

A fim de determinar a transferência de carga a partir da relação (18), tem-se, antes, que determinar o valor da constante M. Isso pode ser conseguido a partir de dados experimentais postos num gráfico  $\Delta H \times (\Delta \Phi)^2$  [vide rel.(19)], onde a declividade pode fornecer tanto M quanto P [da rel.(1)], se só forem utilizados sistemas em que o termo positivo, contendo  $\Delta n_{WS}$  for relativamente pequeno (Fig.30). O valor grosseiro encontrado para M foi de 1,35 eV. O fato de a reta não ter passado exatamente sobre a origem revela a pequena, mas existente, contribuição positiva para a entalpia de formação. Nota-se também o grande número de pontos próximos da entalpia nula e  $\Delta \Phi=0$ , indicando novamente que

$\phi$  descreve bem os efeitos eletroquímicos.

Uma análise similar feita com ligas líquidas e sólidas leva a valores de M um pouco menores, próximos a 0,8V, indicando que a transferência de carga, para uma dada diferença de potencial, deverá ser maior.

Outro modo de estimar M para ligas líquidas é estimar Q [rel. (1)] para as ligas equiatômicas em que  $\Delta\phi$  é pequeno relativamente a  $\Delta n_{WS}$  (Fig.31). Conhecendo o valor da razão P/Q e a relação  $F = e/M$ , obtém-se M.

Apesar de definirem  $\Delta z$  de modo diferente, a descrição de Hodges e Stotts e essa última não são consistentes. Comparando as relações (16) e (19) com  $A = 8V$ ,  $M = 0,8V$ , vê-se que as contribuições eletroquímicas ao calor de formação tornam-se iguais se  $(\Delta\mu)^2 = 10(\Delta\phi)^2$ , enquanto que da Fig.6 vem que  $(\Delta\mu)^2/(\Delta\phi)^2 = 9,3$ . Comparando as relações (15) e (18) vê-se que os valores de  $\Delta z$  diferem por um fator 3.

## X. PROPRIEDADES MAGNETICAS E TRANSFERENCIA DE CARGA

E de suma importância notar que o termo negativo no calor de formação de ligas está relacionado com a transferência de elétrons, e daí, com a ionicidade. Então, como a parte negativa, a transferência de carga por átomo também será uma função da concentração e da  $\Delta\Phi^*$ . Expressando  $\Phi^*$  em unidades adequadas, temos que a contribuição iônica contida em  $\Delta H$  é:

$$\Delta H = - P f(c) (\Delta\Phi^*)^2 \quad (20)$$

Outra expressão diz que a carga total deslocada,  $c_A$  e  $\Delta z_A$  ( $c_A$ =concentração do metal A e  $\Delta z_A$ =carga por átomo A na liga) é, na média, transferida em meia diferença de potencial,  $\Delta\Phi^*/2$ , já que durante a transferência de carga a diferença de potencial é gradualmente reduzida de  $\Delta\Phi^*$  até 0.

$$\Delta H = - c_A e \Delta z_A \Delta\Phi^*/2 \quad (21)$$

Igualando (20) e (21):

$$\Delta z_A = 2 \Delta\Phi^* f(c) P' / c_A$$

que para soluções sólidas torna-se:

$$\Delta z_A = 2 \Delta\Phi^* (1 - c_A) P' \quad (22)$$

O valor de  $P'$  pode ser obtido de expressões em que  $\Delta z_A$  se manifeste de outra forma que não a redução de energia, tal como propriedades magnéticas.

Na Fig.10 os 3 grupos de metais de transição 3d, 4d, 5d foram citados conjuntamente, com valores apropriados de  $\Phi^*$ . A camada d parcialmente preenchida indica que, para

esses metais, os subníveis d têm uma contribuição considerável na densidade de estados na superfície de Fermi. Isto está relacionado com uma contribuição relativamente grande para o termo linear no calor específico dos metais e a uma contribuição grande para a suscetibilidade (paramagnética de Pauli) independente da temperatura, para metais 4d, 5d e alguns 3d, ou comportamento ferromagnético, para outros metais 3d.

A transferência de carga pode ter efeitos consideráveis no comportamento magnético das ligas. Por exemplo, na formação do  $\text{Pd}_3\text{Y}$ , formado pelo último e pelo primeiro metais de transição da série 4d, o Y doa elétrons deslocando-se mais para a esquerda no sistema periódico perdendo, assim, seu caráter de metal de transição, enquanto que o Pd recebe elétrons, deslocando-se mais para a direita, preenchendo completamente o nível d e tornando-se diamagnético como a Ag. Como resultado, a liga não tem as propriedades de um metal de transição (alta suscetibilidade).

Essa mudança de propriedades quando o número de elétrons d torna-se muito pequeno ou aproxima-se de 10 permite estimar a transferência de carga.

A suscetibilidade magnética de soluções de Zr em Pd decresce acentuadamente com o aumento da concentração de Zr, tendendo a um valor diamagnético para 12,5 át % Zr. Usando a relação (22) e conhecendo  $\phi$  para os 2 metais, o número de vacâncias no nível d do Pd puro,  $\Delta z = 0,35$ , e a natureza diamagnética do  $\text{Pd}_{87,5}\text{Zr}_{12,5}$ , calcula-se  $P' = 0,55 \text{ V}^{-1}$ . Na

média com outros sistemas tem-se  $P' \approx 0,6 \text{ V}^{-1}$ .

A transferência de carga também pode ser estimada de experiências em fluorescência de Raios-X. Wenger obteve valores da mudança no número de elétrons  $d$  nos sítios de Co e Fe em compostos com Al. Nesse caso, novamente,  $P' \approx 0,6 \text{ V}^{-1}$ .

O valor encontrado para  $P'$  corresponde a uma transferência de carga relativamente grande. Em um composto desordenado AB com  $\Delta\Phi = 1$ , obtem-se da rel. (22) que a carga é  $A^{-0,6} B^{+0,6}$ . Deve-se lembrar que valores ainda maiores de  $\Delta\Phi^*$  podem ser encontrados na prática, enquanto  $\Delta z$  pode ser 1,5 vezes maior para ligas ordenadas AB, isto é, compostos.

A diferença nos valores de  $P'$  quando calculados baseados em dados puramente energéticos não significa que o modelo esteja errado, mas sim que a escala de  $\Phi^*$  deve ser aumentada por um fator 1,4 ( $0,6 \text{ V}^{-1} \cdot 1,4 = 0,84 \text{ V}^{-1}$ ), para o potencial químico ser expresso em unidades corretas. Esse resultado sugere que exista uma proporcionalidade entre a função trabalho de um metal,  $\Phi$ , a descontinuidade  $D$  em potencial, existente devido a presença de uma camada de dipolo elétrico na superfície do metal, e o potencial químico  $\Phi^*$ , relacionado com o interior do metal. A diferença entre  $P$  e  $P'$  sugere que:

$$\Phi : D : \Phi^* = 1 : 0,4 : 1,4$$

poderia ser uma relação geral para todos os elementos metálicos.

## XI. OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Já foi mostrado que tomando-se um modelo de célula atômica de formação de ligas, pode-se relacionar diretamente a transferência de elétrons ao seu efeito energético correspondente e que esse efeito é, em geral, grande.

Evidências da existência de transferência de carga podem ser encontradas, por exemplo, em observações de grandes efeitos do campo cristalino axial ( $\sigma$  = desdobramentos quadrupolares nucleares) em compostos com estrutura cúbica, para os quais os efeitos não aparecem na ausência da transferência de carga. Exemplificando, usando o modelo de carga puntual, tem-se que pela análise dos dados experimentais chega-se ao resultado  $Tm^{3+}Al_3^{-}$ , indicando a ocorrência de forte ionização.

Outras formas, mais diretas, de evidenciar a transferência de carga são as medidas do deslocamento Knight e o deslocamento isomérico Mossbauer. Todavia, elas só consideram os elétrons 's' e, só nos experimentos Mossbauer com  $^{197}Au$ , tem-se uma correlação direta entre mudanças no deslocamento isomérico e transferência de carga (Fig.32).

Os valores altos para transferências de carga dão predições claras sobre as propriedades magnéticas das ligas de elementos do lado esquerdo da série de transição ( $Sc, Y, Re, Zr, Hf$   $\chi = 3,0 \rightarrow 3,8$  V) com os mais eletronegativos do

lado direito (Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir  $\Phi = 5,0 \rightarrow 6,0$  V). Se a transferência de carga dos primeiros para os segundos for forte o suficiente para esvaziar a camada d de um deles e preencher a do outro, o composto resultante não terá nenhuma das propriedades dos metais de transição, como já foi visto na seção anterior (ver Tab.VII), e seu calor de formação será fortemente negativo. As baixas suscetibilidades magnéticas encontradas para esses compostos sugerem que a transferência de elétrons deve ser da ordem de alguns elétrons por átomo, para preencher ou esvaziar os subníveis d.

Por fim, considera-se a ionização das ligas Pd-Y e Pd-Zr. Apesar do volume molar do Y ( $= 19,9 \text{ cm}^3$ ) ser consideravelmente maior que o do Zr ( $= 14,0 \text{ cm}^3$ ), a expansão da rede do Pd quando da formação da liga com o Zr é maior do que com o Y. O fato é explicado descrevendo a expansão como sendo a aceitação de elétrons pela matriz de Pd, já que o número de elétrons aceitados do Y é limitado a 3, enquanto esse número é maior para o Zr.

## XII. EFEITOS VOLUMETRICOS SOBRE A FORMAÇÃO DE LIGAS DE 2 METAIS DE TRANSIÇÃO

Quando se forma uma liga binária a partir dos metais puros, geralmente ocorre uma alteração no volume total. Ela pode ser devida a mudanças na estrutura cristalina, já que o volume molar de um metal varia com o número de coordenação atômico. Para metais de transição, no entanto, efeitos volumétricos dependentes da estrutura tendem a ser pequenos, como é aparente das diferenças volumétricas entre alótropos de metais puros [5]. Como consequência, efeitos volumétricos apreciáveis em ligas de metais de transição são de origem química, sendo essencialmente os mesmos para ligas tanto sólidas como líquidas.

Para compostos iônicos com calor de formação grande negativo, há uma relação, entre a contração de volume e o valor numérico da entalpia, bem estabelecida, como pode ser observado na Fig.33. Se incluídos, os compostos intermetálicos de 2 metais de transição tenderiam a estar na região de valores de entalpia relativamente baixos. Nessa seção, investigar-se-á em que extensão os efeitos iônicos podem também explicar efeitos volumétricos nos intermetálicos, como já foi sugerido [6,7]. Se as contrações de volume nos compostos intermetálicos de metais de transição puderem ser interpretadas em termos de transferência de carga, pode-se esperar que a carga transferida,  $\Delta z$ , dos átomos A para os átomos B esteja relacionada com a diferença

das 2 eletronegatividades ( $\Phi_B^* - \Phi_A^*$ ). A transferência de carga também é proporcional ao grau com que os átomos A estão rodeados por vizinhos B diferentes. Com a transferência de  $\Delta z$  elétrons de uma região onde a densidade eletrônica característica é  $n_{WS}^A$  para uma região com densidade eletrônica  $n_{WS}^B$ , o efeito volumétrico por átomo A será proporcional a:

$$\Delta V_m (\text{por fórmula unitária } AB_n) \propto \Delta z [(n_{WS}^B)^{-1} - (n_{WS}^A)^{-1}] \quad (23)$$

ou, como  $\Delta z$  é aproximadamente proporcional a  $\Delta \Phi^*$ :

$$\Delta V_m (\text{por fórmula unitária } AB_n) \propto \Delta \Phi^* \Delta (n_{WS}^{-1}) \quad (24)$$

A validade da rel. (24) para compostos intermetálicos com estrutura do tipo  $Cu_3Au$ ,  $MgCu_2$  e  $CsCl$  está ilustrada na Fig. 34. Na ordenada está a diferença em volume molar dos compostos (por fórmula unitária) e a soma dos volumes molares dos metais constituintes. A linha reta obtida tem declividade crescente indo da estrutura do  $CsCl$  para a do  $MgCu_2$  e para a do  $Cu_3Au$ , que é devida à diferença no grau com que os átomos minoritários são cercados por vizinhos diferentes. Na estrutura do  $Cu_3Au$ , os átomos de Au estão completamente rodeados pelos de Cu; na rede do  $CsCl$  existe alguma interação entre os segundos vizinhos. Machlin [7] notou que essa figura levava a um conceito de transferência de carga direcional e 'raios atômicos anisotrópicos'. Do precedente, é óbvio que só pode haver transferência de carga entre átomos distintos. Então, espera-se que as distâncias entre átomos similares vizinhos mais próximos variem relativamente menos.

As relações (23) e (24) implicam que, no que toca

aos efeitos volumétricos, só o primeiro termo na fórmula empírica para o calor de formação, que é negativo, importa:

$$\Delta H(\text{por fórmula unitária } AB_n) = \Delta H^{\text{neg}} + \Delta H^{\text{pos}} =$$

$$= \left\{ f_{B/A}^A V^{2/3} / [(n_{WS}^A)^{-1/3} + (n_{WS}^B)^{-1/3}] \right\} [-P(\Delta\sigma)^2 + Q(\Delta n_{WS}^{1/3})^2]$$

(25)

Aqui,  $f_{B/A}^A$  representa o grau com que os átomos A estão rodeados por vizinhos B. Seus valores aparecem na Fig. 25 em termos da concentração de área superficial,  $c_A^S$ , do metal A.

Não é autoevidente que o segundo termo, o qual, no modelo atômico, é um efeito da diferença entre as densidades eletrônicas na fronteira das células, não influencie os volumes das ligas. A figura utilizada no estabelecimento da equação (23) é a de que na formação da liga a transferência de carga ocorre primeiro, enquanto as densidades eletrônicas são equalizadas sob a condição de volume atômico constante, por modificação da configuração eletrônica interatômica. Por exemplo, na intertroca de estados eletrônicos tipo d de metais de transição por tipo s, a densidade eletrônica aumentará na fronteira da célula. Isso é apoiado por uma análise recente de dados experimentais sobre o deslocamento isomérico Mossbauer para núcleos de Au, Pt, Ir e Ru [9,11].

A presente análise firma-se na relação entre as contrações volumétricas e o termo negativo no calor de formação.

Ao relacionar tanto  $\Delta z$  quanto  $\Delta H^{\text{neg}}$  com  $\Delta\sigma$ , de fato foi assumido que o termo negativo no calor de formação é um termo de transferência de carga, proporcional tanto ao

número de elétrons transferidos quanto a diferença média em potencial químico sobre o qual foram transferidos. Isso pode ser expresso pela fórmula:

$$\Delta z \propto \Delta H^{\text{neg}} / \Delta \Phi^* \quad (26) \text{ v. Seção IX}$$

Combinando a relação (23) com (26):

$$\Delta V_m (\text{por átomo A}) \propto (\Delta H^{\text{neg}} / \Delta \Phi^*) \Delta (n_{\text{WS}}^{-1}) \quad (27)$$

Substituindo a (25):

$$\Delta V_m (\text{por mol de A}) = -P_0 f_B^A V_B^{2/3} \frac{(\Phi_A^* - \Phi_B^*) [(n_{\text{WS}}^A)^{-1} - (n_{\text{WS}}^B)^{-1}]}{[(n_{\text{WS}}^A)^{-1/3} + (n_{\text{WS}}^B)^{-1/3}]} \quad (28)$$

onde os parâmetros  $\Phi^*$ ,  $n_{\text{WS}}$  e  $V_m^{2/3}$  podem ser encontrados na Tab.I. A constante  $P_0$  representa um parâmetro empírico a ser encontrado para um melhor ajuste com o experimento. Com  $\Delta V_m$  e  $V_A$  em  $\text{cm}^3$ ,  $\Phi^*$  em V,  $n_{\text{WS}}$  em ud, o valor recomendado para  $P_0$  é 1,5.

Valores calculados para  $\Delta V_m$  para ligas de 2 metais de transição no caso de  $f_B^A = 1$  estão na Tab.VIII. Combinando as informações da Fig.25 e da Tab.VIII torna-se fácil prever efeitos volumétricos para compostos binários ordenados de composição arbitrária.

Nas Fig.35 e 36 são comparados os cálculos com a experiência para as 3 estruturas cristalinas principais  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{CsCl}$  e  $\text{MgCu}_2$ . Os dados experimentais são os mesmos da Fig.34. Entretanto, nas Fig.35 e 36 a reta representa  $\Delta V_m (\text{calc}) = \Delta V_m (\text{exp})$ , enquanto que na Fig.34 ela representa o melhor ajuste para uma relação linear para aquela estrutura em particular. A coincidência é bastante satisfatória, com pouca dispersão dos pontos e com a concentração volumétrica

observada excedendo um pouco a calculada. Essa tendência pode ser aceita se for considerado que para as 2 estruturas CsCl e  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , a situação ideal com respeito ao tamanho atômico é a de serem iguais. Diferenças em tamanho induzirão a alguma energia de desencontro de tamanho elástica que, embora de menor importância que no caso de soluções sólidas binárias, terá algum efeito de compressão dos átomos maiores e dilatação dos menores. No exemplo da Fig.35, tipicamente o  $\text{YPd}_3$  na rede  $\text{Cu}_3\text{Au}$  e o  $\text{ScRh}$  na rede CsCl, o átomo maior (também depois da transferência de carga) é como regra o mais compressível elasticamente. Daí, a razão de tamanho ideal de um levar a uma contração de volume adicional pequena.

Nota-se que tendo 2 estruturas tipicamente metálicas com o requerimento de tamanho similar na Fig.35, a dispersão dos pontos é de fato mantida excepcionalmente pequena. Para a média, a inexatidão das predições de  $\Delta V_m$  por mol de A será grosseiramente da ordem de  $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ( $\sim 3\%$ ). Incertezas dessa ordem de magnitude são observadas na Fig.36, onde contrações de volume experimentais para a estrutura do  $\text{MgCu}_2$  são comparadas com os valores preditos. Nesse caso, a dispersão dos pontos só pode ser parcialmente explicada em termos dos requerimentos de razão de tamanho ideal. Não há razão que justifique o desvio dos compostos com Cr, Mo, W, Ru, Os ou Ir.

Das predições mostradas na Tab.VIII pode-se concluir que, para obter um efeito volumétrico apreciável na formação da liga, deve haver tanto uma grande diferença em eletronegatividade quanto uma grande diferença em densidade

eletrônica entre os 2 componentes. Dentre os metais de transição, as contrações de volume podem chegar a  $7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para ligas de La com metais 5d fortemente eletronegativos. Os efeitos volumétricos conectados com mudanças de valência de metais terras raras (Ce, Eu, Yb ou Actinídeos) não foram considerados. Como exemplo, Yb puro pode ser considerado como um metal alcalino terroso com um volume molar comparável ao do Ca, mas em ligas com metais de transição ele pode tornar-se um membro normal da série terras raras com um volume muito menor.

Efeitos de volume preditos são, como regra, contrações volumétricas, pois os metais mais eletronegativos também tendem a ter maior densidade eletrônica.

Pode-se concluir que a relação entre contração volumétrica e calores de formação mostrada na Fig.33 só é aplicável porque aqui consideram-se apenas compostos com calores de formação grandes negativos. Nessa situação o termo iônico na verdade domina o valor da entalpia. Para compostos intermetálicos de  $\Delta H$  pequeno negativo e imaginários com  $\Delta H$  positivo, a relação na Fig.33 não mais se aplica. Na verdade essa afirmação é difícil de ser verificada experimentalmente, embora tenha relevância para ligas amorfas e líquidas ou ligas metaestáveis implantadas.

É interessante que a sustentação para a possibilidade de ter contrações volumétricas em combinação com valores de entalpia positivos venham do lado teórico. Moruzzi et al. [12] recentemente calcularam

autoconsistentemente a estrutura de banda, energia coesiva e parâmetros de rede de ligas de 2 metais de transição 4d. Para os poucos compostos equiatômicos 4d-4d com calor de formação positivo, uma comparação entre as contrações volumétricas obtidas a partir de cálculos de estrutura de banda e as derivadas das presentes considerações está na Tab.IX. Embora a concordância quantitativa não seja tão boa, há uma completa concordância sobre a possibilidade de ter um efeito de volume negativo em combinação com uma entalpia positiva.

Enfatiza-se que o efeito volumétrico incluído na Tab.VIII é o resultado líquido de 2 efeitos de sinais opostos. O decréscimo de volume do metal eletropositivo, por exemplo, pode ser consideravelmente maior que a contração volumétrica líquida. Entretanto, há uma relação linear entre os dois.

O grande efeito volumétrico incidentalmente predito para ligas de metais eletropositivos como Sc, Y, Zr e de metais terras raras levam à conclusão que as soluções sólidas baseadas nesses metais com solutos fortemente eletronegativos podem bem serem intersticiais ao invés de substitucionais. Isso é ilustrado por meio da Tab.X. Embora no exemplo do La com o Fe a diferença em volume possa, por si mesma, ser suficiente para fazer soluções sólidas intersticiais de Fe e La, há uma contração volumétrica adicional que reduz o volume molar aparente do Fe no La para  $3,9 \text{ cm}^3$ , isto é, o volume excedente associado com o Fe intersticial na matriz de La, que induz a uma tensão elástica na matriz. Para os outros exemplos na Tab.X também, o volume aparente dos átomos de

soluto é pequeno (claramente menor que 50% do dos átomos da matriz), de forma que se espera a preferência pelas posições intersticiais. Embora para a maioria dos exemplos a solubilidade sólida seja muito pequena, as soluções serão relevantes como ligas implantadas. Também em relação à difusão em metais a questão de ter solução sólida substitucional ou intersticial é de central importância.

### XIII. IONICIDADE E PROPRIEDADES FISICAS DE LIGAS

O postulado inicial na procura de dados quantitativos para a relação entre a transferência de carga por átomo e a diferença em eletronegatividade era que se podia obter informações sobre a ionicidade tanto de efeitos energéticos quanto de propriedades magnéticas de ligas, por exemplo. No modelo, foi assumido que a distribuição de carga eletrônica na rede cristalina de uma liga podia ser obtida tomando primeiramente, a distribuição de carga para os 2 tipos de metais puros e então aplicando uma correção (fazendo  $\Phi^*$  igual) nessa distribuição. No caso das ligas Pd-Zr assumia-se que os estados eletrônicos (funções de onda) da liga poderiam ser representados em boa aproximação como uma combinação linear de estados tipo-Pd e tipo-Zr. Uma possível explicação qualitativa é a de que a sobreposição dos estados eletrônicos de átomos vizinhos é relativamente pequena numa rede de átomos de metais de transição, isto é,  $n_{WS}$  é pequena comparada com a densidade média dos elétrons  $d$  na célula atômica. Pensando nos metais como sendo formados por átomos livres, inicialmente distantes e gradualmente aproximados, os metais de transição são do tipo em que os átomos livres ainda não foram muito aproximados. Como a sobreposição é ainda pequena, esperar-se-ia que as propriedades dos átomos

livres (nas ligas, as dos átomos diferentes) poderiam ser reconhecidas no metal. Em metais representativos,  $n_{WS}$  não é pequena comparada com a densidade média dos elétrons  $d$ , e a natureza atômica é perdida. Apesar de tudo, essa descrição atômica das propriedades físicas das ligas de metais de transição tem dado resultados surpreendentemente bons na prática. Por exemplo, ficou possível dar uma expressão simples para o calor específico a baixas temperaturas,  $\gamma$ , que é uma medida da densidade de estados eletrônicos na superfície de Fermi, para soluções sólidas de metais de transição. Assume-se primeiro que  $\gamma$  tem natureza atômica:  $\gamma$  é determinado principalmente por  $z$ , número de elétrons de valência por átomo. Em segundo lugar, para ligas dos metais A e B:

$$\gamma_{\text{liga}} = c_A \gamma_A + c_B \gamma_B \quad (29)$$

onde  $\gamma_A$  é o valor de  $\gamma$  para átomos de A na liga, dependentes do número de elétrons de valência.

Esse número de elétrons de valência na liga é encontrado a partir do número  $z_0$ , do metal puro e da transferência de elétrons  $\Delta z$  na liga:  $z = z_0 + \Delta z$  (30)

Para Ti, Zr e Hf (IV B)  $z_0 = 4$ ; para V, Nb e Ta (V B)  $z_0 = 5$ ; para Cr, Mo e W  $z_0 = 6$ . O valor de  $\Delta z$  vem da equação (22) com  $P' = 0,6 V^{-1}$ . Todavia, antes de usá-la deve-se conhecer a relação entre  $\gamma$  e  $z$  (Fig. 37, 38).

Uma descrição atômica similar serve para a temperatura de transição para supercondutividade em soluções sólidas de 2 metais de transição. A suposição que estados eletrônicos dos metais A e B possam ser adicionados corresponde a adição dos  $[\ln(T_c/\theta_D)]^{-1}$  dos metais na teoria

da supercondutividade, onde  $T_c$  é a temperatura de transição é medida em relação à Temperatura Debye  $\theta_D$  para vibrações da rede. A equação (29) fica:

$$[\ln(T_c/\theta_D)]^{-1}_{\text{liga}} = c_A [\ln(T_c/\theta_D)]^{-1}_A + c_B [\ln(T_c/\theta_D)]^{-1}_B \quad (31)$$

A dependência de  $T_c/\theta_D$  com  $z$  é mostrada na Fig.39.

Os resultados obtidos são novamente muito bons quando comparados com os calculados. Por exemplo o Nb puro, cujo  $z_0=5$  e que fica num ponto da curva em que a derivada é grande, pode ter seu  $z$  modificado dependendo do metal que seja nele dissolvido. Se esse último retirar elétrons do Nb, isto é, se for mais fortemente eletronegativo, ou tiver maior  $\Phi^*$ ,  $T_c/\theta_D$  decrescera. Se o soluto doar elétrons,  $T_c$  aumentará. Baseados nisso, espera-se que uma mudança na temperatura de transição de ~~uma solução~~ sólida diluída de Nb seja determinada primordialmente pela  $\Delta\Phi^*$  entre os metais. A confirmação a essa assertiva é dada pela Fig.40, onde são graficados a mudança na  $T_c$  com a concentração do metal adicionado, contra  $\Delta\Phi^*$ . Para o Nb, quanto maior for a função trabalho do metal adicionado, maior será a redução da  $T_c$ . Para o Ti vale o contrário.

Voltando a discussão teórica, não há nenhuma razão óbvia no uso da descrição atômica para ligas de metais representativos, apenas, que parece descrever os efeitos energéticos. Assim, é mais difícil justificar o uso de células de Wigner-Seitz para essas ligas. Uma definição razoável para fronteira entre células atômicas vizinhas de metais de transição é o mínimo em densidade eletrônica como

função da posição, o que não é possível para metais representativos, tornando difícil o tratamento de transferência eletrônica. Entretanto, a existência da transferência de carga pode ser observada indiretamente, como já foi visto, na mudança do volume total no processo de formação da liga de 2 metais de transição, pelo aparecimento de gradientes de campo elétrico (com RMN) ou por medidas de deslocamento isomérico em experiências de efeito Mossbauer (o deslocamento é uma medida da probabilidade dos elétrons se chegarem ao núcleo). Apesar de não ser possível converter uma alteração no deslocamento isomérico em uma transferência de carga, é possível ver que a ionicidade traz consequências para propriedades físicas, extensíveis também para outros metais que não os de transição.

#### XIV. AS ESTABILIDADES RELATIVAS DAS FASES INTERMETÁLICAS

##### ORDENADAS NUM SISTEMA BINÁRIO

Nesta seção, faz-se uma análise estatística da ocorrência de fases binárias ordenadas, que pode eventualmente levar a uma descrição quantitativa da contribuição, relativamente pequena, dependente da estrutura para o calor de formação.

Na Tab.XI tem-se a relação entre o número médio de fases intermetálicas estáveis num sistema binário e o valor calculado do calor de formação da composição ordenada equiatômica para sistemas binários de 2 metais de transição. Quando o parâmetro de interação tem um valor pequeno negativo, como  $\Delta H^{\text{form}}(\text{AB}) > -4\text{kJ/at-g}$ , o número médio de fases intermetálicas em equilíbrio é menor que um, e assim por diante. A relação média pode ser reproduzida se assumir-se que as diferenças de estabilidades relativas entre as primeiras poucas composições mais estáveis e estruturas cristalinas que possam ocorrer, em princípio, forem da ordem de alguns kJ/at-g. Isto está ilustrado na Fig.41. Assume-se que as diferenças de entalpia determinadas pela estrutura são aditivas às contribuições de entalpia incluídas no modelo de interação de contato.

Assim, as várias fases intermediárias possíveis

estão a distâncias fixas com respeito às curvas de entalpia média versus concentração, não importando a amplitude da curva. Da Fig.41 pode-se ver que para as 3 situações desenhadas ( $\Delta H$  pequeno, grande negativo e intermediário) o número de fases que são estáveis a baixas temperaturas varia de 1 a 5, como era esperado.

Se uma fase estável existirá ou não, numa combinação favorável dada de composição atômica e estrutura cristalina, dependerá das pequenas variações relativas no termo da entalpia dependente da estrutura para uma fase daquela composição, relativa a de fases vizinhas competidoras. Quanto menor a amplitude da curva do calor de formação, maior será a probabilidade de, a uma dada composição, uma fase ser ausente. A probabilidade é também maior para composições em que a curva média varia linearmente com a concentração atômica do que para composições onde  $\Delta H^{\text{form}}$  atinge seu mínimo ( $c_A v_A^{2/3} = c_B v_B^{2/3}$ ). Daí, se os átomos A e B têm tamanhos semelhantes, há uma probabilidade relativamente elevada de encontrar uma fase intermediária com composição AB. Se, entretanto, os átomos tipo A são consideravelmente maiores que os B, como  $v_A^{2/3} = 2v_B^{2/3}$ , a composição mais provável será próxima a  $AB_2$ . A última expectativa é corroborada numa análise da ocorrência de ligas com composições  $AB_2$  em sistemas binários de 2 metais de transição (v.Fig.42). O uso de valores calculados para o calor de formação ao invés dos experimentais (dos quais somente um número limitado é disponível) não é uma grande desvantagem, como fica claro na

Fig.43. Na Fig.42 observa-se: que não existem círculos cheios acima da linha horizontal que representa entalpia nula; que os círculos abertos, indicativos de solução sólida desordenada ao redor da concentração  $AB_2$ , tendem a se concentrar próximos a origem ( $\Delta H^{\text{form}}(AB)=0$ ,  $V_A/V_B=1$ ), e que na região de entalpias negativas e  $(V_A/V_B)^{2/3} > 1,5$  os círculos cheios tendem a dominar. As observações confirmam o que era esperado. Se o sinal da entalpia for predito corretamente pelos cálculos do modelo, não pode haver compostos ordenados que sejam estáveis a baixas temperaturas quando os calores calculados forem positivos. O resultado que valores de  $|\Delta H^{\text{form}}|$  baixos e pequenas diferenças de tamanho sejam essenciais para obter uma boa solução sólida também não é novo. Isso pode ser examinado como uma observação da aplicabilidade da, já abordada (seção II), Regra dos 15% de Hume-Rothery para diferenças em raio atômico dos metais que podem formar soluções sólidas, ou, mais precisamente, como uma reformulação do gráfico de Darken-Gurry em termos da entalpia de formação e diferença de tamanho e não em termos de diferença de tamanho e eletronegatividade. A diferença de tamanho aparece porque quando ela for apreciável, a energia elástica, que não estava presente nas predições para o calor de formação de ligas ordenadas, opor-se-á às soluções sólidas. O calor de formação entra porque, quando ele for suficientemente grande negativo, a tendência de ser rodeado por tantos vizinhos diferentes quanto for possível favorecerá o ordenamento. A terceira observação mencionada sustenta que a probabilidade de encontrar uma composição ordenada será

maior próxima a concentração correspondente a

$$c_A V_A^{2/3} = c_B V_B^{2/3}$$

Na Fig.42 os dados mais interessantes são os inesperados, como os sistemas em que a entalpia é claramente negativa e para os quais a razão  $(V_A/V_B)^{2/3}$  é claramente maior que a unidade (como >1,3), e que, no entanto, não existem compostos  $AB_2$  ordenados. Esse grupo de exceções contém 9 sistemas (Tab.XII). Parece que todos os sistemas contêm, como metal B, um elemento que tem preferência pela estrutura fcc como metal puro. Obviamente a fase competidora no lado B-enriquecido do diagrama de fase é  $AB_3$  com estrutura do  $Cu_3Au$ . Outro grupo de interesse é o dos círculos preenchidos na região de  $V_A/V_B < 0,75$ . Aqui, o fato de existirem compostos  $AB_2$  implica na presença de alguma estabilidade estrutural especial relativa às fases competidoras. Os 17 círculos fechados também estão na Tab.XII. Nota-se que o metal A é eletropositivo, formando óxidos muito estáveis, enquanto que o metal B é muito eletronegativo. As estruturas cristalinas são predominantemente do tipo  $Ti_2Ni$  (fcc) ou  $Al_2Cu$  (bct). É interessante notar que para alguns desses compostos foi sugerido que, em princípio, eles fossem metaestáveis então estabilizados na situação experimental por pequenas quantidades de oxigênio. Essa estabilização por oxigênio seria uma explicação simples do porquê desses compostos formarem um grupo especial nessa análise.

## XV. COMPARAÇÃO DO MODELO DE MIEDEMA COM O DE ENGEL-BREWER

Brewer e Wengert estudaram o calor de formação de compostos com uma não usual alta estabilidade [13], dados esses que constam na Tab. II. Os autores consideram que a existência da alta estabilidade dentre os compostos binários, formados por um metal de transição do lado esquerdo da série de transição com outro que tenha o subnível d quase completamente preenchido, é um forte argumento a favor da aplicabilidade da Teoria de Engel dos metais. A essência da teoria de Engel-Brewer para ligas é que em ligas de Y, Zr e Hf com Rh, Ir, Pd ou Pt, o número de elétrons d nos átomos de Zr ou Y é aumentado, enquanto que o de Rh e Pd é diminuído. Assim, o número máximo possível de elétrons ligantes será alcançado, o que leva a um composto altamente estável.

Essa descrição não pode ser conciliada com o presente modelo: ou a descrição Engel-Brewer é não-física para ligas ou os resultados apresentados são somente acidentais.

No modelo de Miedema, carga negativa é transferida dos metais eletropositivos Y e Zr para os átomos de Rh ou Pd, reduzindo, assim, o número de elétrons d do Y e do Zr e completando os subníveis d do Rh e Pd. Além de reproduzir os usuais altos calores de formação, o modelo também explica as

propriedades magnéticas das ligas Pd-Y, Rh-Y e Pd-Zr.

Já que a correta predição de onde, na Tabela Periódica, ocorreriam ligas de alta estabilidade tem sido considerada uma importante prova experimental da validade da descrição de Engel-Brewer, é importante verificar que o presente modelo também descreve esses resultados experimentais e, de fato, numa forma muito mais quantitativa.

De acordo com o presente modelo, a razão para a alta estabilidade dos compostos de Y, Zr ou Hf com Rh, Ir, Pd ou Pt é bem simples. Grosseiramente falando, os valores de  $\Phi^*$  e  $n_{WS}$  para elementos metálicos estão correlacionados. Os metais fortemente eletronegativos ( $\Phi^*$  grande) têm também grandes densidades. Em geral, ligas para as quais  $\Delta\Phi^*$  é grande também têm grandes valores para  $\Delta n_{WS}^{1/3}$ , de forma que os 2 termos, no calor de formação, ao menos se compensam um ao outro parcialmente. A exceção a essa regra é encontrada nas ligas altamente estáveis (Fig.44). Dentro de uma série de metais de transição,  $\Phi^*$  aumenta monotonamente, enquanto  $n_{WS}^{1/3}$  atinge um máximo no meio da série (como ocorre com o módulo-volume, ponto de ebulição e energia de coesão). Quando reagem elementos do lado esquerdo da Fig.44 com outros da extrema direita, chega-se a rara situação de um grande  $\Phi^*$  e bem pequeno  $n_{WS}^{1/3}$ . Isso explica de forma simples a ocorrência de compostos intermetálicos de muito alta estabilidade.

## XVI. INFORMAÇÕES DEPREENDIDAS DO CALOR DE FORMAÇÃO

Os exemplos ilustrativos que serão analisados a partir de agora mostrarão que, apesar de não se poder justificar rigorosamente o esquema em bases teóricas, o seu significado vai além da sua utilidade, pois dá uma compreensão física muito clara dos efeitos que governam a estabilidade das ligas e abre a possibilidade de relacionar as informações empíricas disponíveis ao tratamento teórico desses efeitos.

Os valores ~~mais~~ negativos da Tab.V vão até  $-100\text{kJ/at-g}$  e os maiores positivos estão na região dos  $+100\text{kJ/at-g}$ . O efeito negativo grande para a combinação Pt-Zr, por exemplo, diz que esses elementos reagirão violentamente, podendo tornar a mistura perigosa se forem utilizadas quantidades consideráveis dos metais. O calor específico dos sólidos e líquidos fica na região de  $3R$  por átomo-grama ( $R$  é a constante dos gases, igual a  $8,3\text{ J}$ ). Um calor de reação de  $100\text{ kJ/at-g}$  então implica que a temperatura pode chegar a  $4000^\circ\text{C}$  se o calor da reação não for removido. Como os metais são geralmente fundidos antes de iniciar a reação, a temperatura nesse caso rapidamente alcançará o ponto de ebulição desses metais.

Se a entalpia é fortemente negativa, há uma

probabilidade relativamente alta de existir mais de uma liga ordenada (compostos) para o sistema. Os efeitos energéticos não incluídos no modelo, que estão conectados com a estrutura cristalina ou com, por exemplo, o número de elétrons de condução por fórmula unitária, tem menos influência na medida em que os termos que realmente fazem parte do modelo dão como resultado um maior  $H$ . Em tais casos o  $\Delta H$  como função da concentração tenderá a seguir uma curva suave, de forma que mais compostos possam ser estáveis ao mesmo tempo. Na Fig.56 essa correlação é demonstrada para todas as combinações binárias contidas na Tab.V.

Um valor positivo grande, como o da combinação Cr-Na, não só indica que não pode existir qualquer composto, mas também diz algo sobre a solubilidade mútua dos 2 metais. Por exemplo, a concentração  $c$  de Cr em Na líquido é dada por :

$$c_{Cr} = \exp(-\Delta H_{Cr}/RT)$$

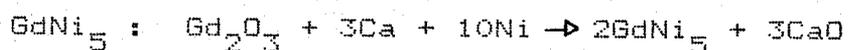
com  $\Delta H_{Cr} = +260\text{kJ}$  (de acordo com a Fig.18 o calor de solução é 2,6 vezes o calor de formação da tabela).

A solubilidade a 1000 K é igual a  $\exp(-30)$ , quantia absolutamente negligível.

Para os valores de entalpia pequena e positiva na Tab.V, algum tipo de predição sobre a miscibilidade dos líquidos (sobre toda a região de concentração ou não) pode ser feita a partir dos valores numéricos. Se  $\Delta H$  é maior que  $+20\text{kJ/at-g}$ , então a miscibilidade completa dos metais líquidos é improvável mesmo a  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Calores de formação são importantes na preparação de compostos intermetálicos. Analisa-se se a soma dos calores

de formação dos produtos é mais negativa que a dos reagentes. Caso positivo, a reação dar-se-á espontaneamente, como no caso da redução do  $Gd_2O_3$  com Ca na presença de Ni para formar



É interessante observar a marcante diferença de comportamento entre a Ag e o Au. Considerando os valores de entalpia da Tab.V para metais como V, Cr, Fe, Nb, Ta, U, Cu e K, eles são positivos para compostos com Ag e negativos para compostos com Au. O comportamento experimental está em concordância com isso. Em todos os casos, o Au forma ligas ordenadas, enquanto a Ag não, podendo ainda originar, em alguns casos, separação de fases no líquido.

## XVII. SISTEMAS NAO USUAIS

### a. A valência do Eu e do Yb em ligas

Como uma aplicação da dependência da concentração média da entalpia de formação das fases em equilíbrio ordenadas num sistema binário (Fig.25), faz-se a discussão de 2 exemplos: os diagramas de fase do Yb e Eu com metais de transição e os dos metais de transição com o H.

Os diagramas de fase do Yb com alguns metais de transição (Fig.45) incluem alguns compostos estáveis, o que indica que o parâmetro de interação é claramente negativo. Entretanto, no estado liquido parece haver imiscibilidade durante um intervalo grande de concentrações atômicas. Uma explicação foi dada por Boer et al.[14,15], também valendo para o Eu [16], enfatizando que o Eu e o Yb podem diferir dos metais terras-raras comuns devido a sua configuração eletrônica.

Como regra, os elementos da série dos terras-raras no estado sólido têm 3 elétrons de condução (família IIIB). Exceções a essa regra são o Eu e o Yb. Como elemento terra-rara normal, o Eu deve ter, além dos 3 elétrons de condução, outros 6 na camada 4f, a qual, embora não completamente preenchida, pertence ao núcleo iônico. Porém, com 7 elétrons,

a camada 4f fica semi-preenchida. Como o semi-preenchimento apresenta uma configuração atômica favorável, o Eu elementar fica com somente 2 elétrons de condução e 7 elétrons na camada 4f. Da mesma forma o Yb, que normalmente teria 13 elétrons 4f fica com 14, deixando o subnível completamente preenchido. Com 2 elétrons de condução, Eu e Yb realmente pertencem ao grupo do Ca, Sr e Ba. Isso torna-se aparente a partir do volume molar: nos terras-raras ele gradualmente decresce de  $22,5 \text{ cm}^3$  para o La via  $19,9 \text{ cm}^3$  para o Gd até  $17,8 \text{ cm}^3$  para o Lu (conhecida como a Contração Lantanídea), mas o volume do Eu fica fora, com  $28,9 \text{ cm}^3$  e o Yb com  $24,9 \text{ cm}^3$ . Assim, Eu e Yb têm mais semelhança com Ca ( $26,2 \text{ cm}^3$ ). Embora Eu e Yb sejam divalentes (entenda-se por valência o número de elétrons fora do núcleo iônico que podem ser contados entre os elétrons de condução) como elementos metálicos, isso não significa que o metal não possa existir com 3 elétrons de valência. Essa forma simplesmente possui maior conteúdo energético. O intervalo de energia correspondente pode ser encontrado com a ajuda dos calores de formação de, por exemplo, óxidos ou cloretos nos quais Eu (ou Yb) tornou-se aparentemente membro dos elementos terras-raras. Assim, Eu com oxigênio forma, além do composto  $\text{EuO}$ , o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  em analogia com  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,... O calor de formação do  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  é claramente menos negativo que os dos outros óxidos semelhantes, explicando-se o fato pensando na formação do óxido ocorrendo em 2 etapas: na primeira, o metal trivalente é formado a partir do Eu tipo-Ca; esse Eu encaixa-se na série dos elementos terras-raras, e só então

forma-se o óxido. Conhecendo a energia do segundo estágio e repetindo essa análise para outros compostos comparáveis chega-se a um valor médio para a diferença de energia entre as 2 modificações do Eu : 95 kJ/mol. Para Yb esse calor de conversão é aproximadamente 33 kJ/mol.

A Fig.46 ilustra o efeito da formação da liga, usando calores de formação calculados para o sistema Yb-Ni, que é experimentalmente muito similar aos sistemas da Fig.45. O Yb divalente reagirá como se fosse similar ao Ca (curva 2 na Fig.46) ; Yb trivalente reagirá como um metal terra-rara ordinário (curva 3 na Fig.46). Essa curva mostra calores de formação muito mais negativos. No entanto, isso deve ser corrigido pela entalpia de transformação acima mencionada de 33 kJ/mol, já que o estado de referência quando se faz as curvas de  $\Delta H$  na Fig.46 é o metal puro divalente. Incluindo a entalpia de transformação chega-se à curva 3<sup>corr.</sup>

Se o calor de formação de um composto EuM (M = metal) é muito mais negativo que aquele do composto correspondente do metal M com Ca, então o Eu será trivalente na liga. Para esse ser o caso, a diferença por mol de Eu deve exceder o calor de conversão de 95 kJ/mol mencionado anteriormente. Na Fig.47 pode-se ver que isso vale para compostos em que se conhece a valência do Eu de experimentos e para aqueles em que a diferença no calor de formação foi calculada a partir do modelo.

A valência do Eu pode ser derivada experimentalmente do parâmetro de rede do composto (Eu

bivalente tem um volume atômico maior), a partir do comportamento magnético (só Eu com 7 elétrons 4f tem momento magnético atômico) e de medidas do Efeito Mossbauer (que determina a densidade eletrônica no núcleo atômico). Na Fig.47, a valência de um dos compostos é dada como 2,5. Refere-se ao  $\text{EuPt}_2$  para o qual, diferentes investigadores encontraram diferentes valores de parâmetros de rede.

Casos duvidosos em que os 2 estágios do Eu ou do Yb têm a mesma energia são importantes porque acoplamentos magnetoelásticos excepcionalmente fortes ou voltagens termoelétricas elevadas podem ocorrer. A partir das entalpias da Tab.V é possível prever em que sistema metálico e a que concentração de Yb ou Eu esses casos limites podem ser encontrados. A quantidade de detalhes que essas previsões podem fornecer aparecem no exemplo das ligas Yb-Ni (v. Fig.46 e 48). Vê-se que no lado rico em Ni, as modificações trivalentes são as mais estáveis, mas que quando a concentração de Yb supera 80% as divalentes têm menor entalpia. Apesar disso, a previsão é que não existirão compostos de Yb divalente. Quando uma liga de 80% de Yb é dissociada em uma com 60% de Yb e Yb puro, a entalpia é abaixada (linha tracejada na Fig.46). Isso é exatamente o que ocorre experimentalmente, como pode ser visto no diagrama de fase do sistema Yb-Ni (Fig.48).

#### b. A formação de Hidretos Metálicos

Outro exemplo de uma contribuição importante a

partir da entalpia de transformação é o da formação de hidretos de metais de transição. Deve-se notar que se trabalha com estados de referência experimentais, numa análise termodinâmica com Hidrogênio molecular, enquanto que os cálculos são feitos para Hidrogênio metálico.

Se o H fosse um metal normal, o calor de formação de hidretos metálicos poderia ser representado por uma curva suave (curva a na Fig.49) fazendo com que os hidretos fossem estáveis em valores arbitrários de concentração atômica de H,  $c_H$ . A curva a aplica-se ao sistema Ti-H. A entalpia de transformação adiciona à curva suave um termo :

$$\Delta H^{\text{trans}} = c_H \Delta H (1/2 H_2 \rightarrow H_{\text{met}})$$

que é a curva b na Fig.49. O resultado é a curva c, donde se vê que os hidretos com concentrações à direita do ponto P são instáveis. Um valor teórico para a diferença em entalpia entre  $H_{\text{met}}$  e molecular é 100kJ/at-g H. Em princípio, a Fig.49 só é aplicável no zero absoluto, entretanto, pode ser utilizada a temperaturas maiores se a entalpia de transformação for substituída pela energia livre de transformação, adicionando  $T \Delta S$  à  $\Delta H^{\text{trans}}$ , onde  $\Delta S$  é aproximadamente a entropia do H gasoso na temperatura considerada.

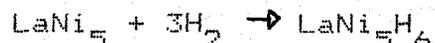
Pode-se observar que ambas as curvas a e b (e portanto também c) são lineares com a concentração de H para valores de  $c_H$  baixos. No que toca à curva a, que é equivalente à dependência da concentração tabulada na Fig.25, considerando o tamanho reduzido relativo dos átomos de H,

isso ocorre devido ao fato de, a concentrações atômicas baixas, as células atômicas de H estarem completamente rodeadas por átomos vizinhos distintos. Se, numa série de hidretos ordenados a concentração de H for gradualmente aumentada, numa certa concentração, os contatos entre as células de H não poderão mais serem evitados, e a curva a começará a se desviar da linha reta inicial. A posição do ponto P está relacionada com o valor da concentração no qual a curvatura de a torna-se apreciável, e essa concentração será razoavelmente independente do metal de transição se for expressa na forma de concentração de área superficial (v. relação (6)). Conclui-se que a concentração máxima de H a ser encontrada num sistema binário com hidretos relativamente estáveis dependerá do metal parceiro de forma simples. Quanto maior for o volume molar do metal de transição, maior será a concentração limite de H, mas se expressar-se como concentração de área superficial (ou como uma concentração de volume similar) essa concentração limite fica aproximadamente constante para diferentes sistemas.

Outra conclusão é que a diferença entre os metais de transição formadores de hidretos estáveis e os que não formam é gradual. E uma questão de magnitude relativa da amplitude da curva a na Fig.46 relativamente ao termo de transformação, curva b. Isso é ilustrado pela Fig.50 combinada com a 49, onde as diferenças entre os sistemas Re-H, Rh-H, Cr-H e Ti-H são graduais.

Alguns compostos intermetálicos de metais de transição têm a propriedade de serem capazes de absorver

grandes quantidades de H da fase gasosa. A reação :



é reversível à temperatura ambiente numa pressão de equilíbrio de H na região de  $10^5$  Pa (1 atm). Como pode ser visto na Fig.51, os 6 átomos de H por molécula são todos absorvidos a virtualmente a mesma pressão, o que é muito importante na prática. A pressão aumenta rapidamente com o aumento da temperatura.

O efeito de absorção de H foi estudado em detalhe para compostos da família do  $\text{LaNi}_5$ . As posições dos átomos de H na rede cristalina do  $\text{LaNi}_5$  são conhecidas, e o comportamento quando outros metais são completa ou parcialmente substituídos por Ni ou La também o é. O conhecimento dos calores de formação das ligas possibilita que se possa iniciar a explicar esses efeitos. Parte-se de 3 suposições. A primeira é que a entalpia de reação pode ser predita com equações do tipo da acima. Uma pressão de equilíbrio de uma atmosfera significa, por definição, que para essa reação a mudança  $\Delta G$  em energia livre é igual a zero

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

O efeito entrópico para a formação do hidreto a temperatura ambiente está bem estabelecido. No lado esquerdo da equação tem-se H gasoso com alta entropia, que não está presente para H na fase sólida. Isso significa que  $\Delta S$  é aproximadamente igual à conhecida entropia do gás à temperatura ambiente ( $\sim 120$  kJ/mol  $\text{H}_2$ ). A condição  $\Delta G = 0$  a 300 K então corresponde a  $\Delta H = - 36$  kJ/mol  $\text{H}_2$ .

A segunda suposição é que os H nos compostos intermetálicos ficarão ao redor do átomo que, como elemento, formar o hidreto binário mais estável. Ele é A na Fig.52 e La no  $\text{LaNi}_5$ . O La forma um hidreto muito estável  $\text{LaH}_2$  ou  $\text{LaH}_3$ , enquanto o Ni apenas reage com o H.

Em terceiro lugar supõe-se que o H, quando no composto intermetálico, torna-se ele mesmo metal, como o Li, com um elétron de condução. Para H metálico as regras anteriores ainda são válidas: efeitos energéticos ocorrem quando átomos distintos são adjacentes.

O diagrama da Fig.52 pode agora ser usado para estimar o  $\Delta H$  do hidreto ternário. A Fig.52a mostra um diagrama esquemático da estrutura do  $\text{LaNi}_5$ , que deve o seu calor de formação negativo aos contatos entre os átomos A(=La) e B(=Ni). No hidreto  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ , representado esquematicamente na Fig.52b, os átomos B estão cobertos por um manto de átomos de H. Agora há contatos entre átomos A e H e entre átomos B e H, mas os contatos inicialmente presentes entre átomos A e B desapareceram. Chega-se assim, a seguinte expressão para a entalpia de formação do  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  a partir de  $\text{LaNi}_5$  e  $\text{H}_2$  (gás):

$$\Delta H = \Delta H (\text{LaH}_3) + \Delta H (\text{Ni}_5\text{H}_3) - \Delta H (\text{LaNi}_5) \quad (32)$$

ou, de forma mais geral, para a formação de  $\text{AB}_n\text{H}_{2m}$  a partir de  $\text{AB}_n$  e  $m\text{H}_2$ :

$$\Delta H = \Delta H (\text{AH}_m) + \Delta H (\text{B}_n\text{H}_m) - \Delta H (\text{AB}_n)$$

A distribuição simétrica de H para La e Ni é um tanto arbitrária, de forma que o resultado da equação (32) pode ser apenas uma estimativa. Contudo a estimativa é útil,

por exemplo, para descrever o efeito da substituição parcial do La ou Ni por outros metais.

Aplicando (32), usam-se valores de  $\Delta H$  para hidretos que foram estabelecidos experimentalmente antes e também predições do modelo para os compostos iniciais. Para o  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  o resultado não é geral, mas da mesma ordem de grandeza do esperado. Substituindo Y por La o primeiro e o segundo números não se modificam muito, enquanto que o terceiro diminui marcadamente. Lembrando o sinal negativo, quanto maior for o terceiro valor menos estável será o hidreto (Fig.51). Como foi notado anteriormente, o Gd aproximar-se-á mais do Y enquanto que o Nd ficará entre o Gd e o La. Na Fig.53 aparecem os resultados da substituição do Ni do  $\text{LaNi}_5$  por Pt, Pd, Co, Fe ou Cr, ou do La por Th ou Zr. Em todos os casos os dois primeiros termos da equação (32) sofrem pequenas modificações, de forma que o resultado é determinado principalmente pelas variações no terceiro termo. (Observar os valores da Tab.V).

A aproximação utilizada aqui para predizer se os hidretos de compostos intermetálicos serão estáveis ou não, também foi aplicada para compostos fora do grupo  $\text{LaNi}_5$ , revelando-se bem razoável e levando à descoberta de um grande número de materiais absorvedores de H.

### c. Segregação superficial em ligas

A composição da primeira camada atômica na

superfície de uma liga pode ser consideravelmente diferente da composição média. Em si mesmo o efeito é autoevidente. Formar parte da superfície é algo como evaporação parcial, já que células atômicas da primeira camada são só parcialmente rodeadas por outros átomos de metal. Consequentemente, um átomo na superfície adquire mais energia. Uma suposição razoável é que a diferença de energia seja 1/3 do calor latente de vaporização. Numa liga, o metal com menor calor latente de vaporização será o mais disposto a ocupar uma posição na superfície, de forma que a concentração desse metal na primeira camada pode ser maior que no interior do material. A Fig.54 tem o perfil de concentração do Cu dissolvido em Fe [17]. A composição no interior é  $\text{Cu}_4\text{Fe}_{96}$ , enquanto que na primeira camada há muito mais Cu ( $\text{Cu}_{98}\text{Fe}_2$ ).

Para ligas diluídas Meijering mostrou que:

$$c_1^A / c_\infty^A = \exp[(\Delta H_{\text{sol}}^A - E_v^A + E_v^B) / 3RT] \quad (33)$$

onde  $c_1^A$  é a concentração do metal A na primeira camada

$c_\infty^A$  é a concentração do metal no interior do material

$\Delta H_{\text{sol}}^A$  é o calor de solução de A em B

$E_v^A$  e  $E_v^B$  são os calores latentes de vaporização dos dois metais.

O fator 3 no denominador indica que um átomo na superfície perde 1/3 do seu contato com os átomos vizinhos, i.e. , 1/3 da sua energia de ligação.

Para uma solução de Cu em Fe temos  $E_v^A = 336$  kcal/mol e  $E_v^B = 415$  kcal/mol, enquanto o calor de solução do Cu no Fe (Tab.V) é positivo e igual a 56 kJ/mol. Como o calor de vaporização do Cu é menor que o do Fe,  $c_1^A$  tenderá a ser

maior que  $c_{\infty}^A$ . Esse efeito é reforçado pelo calor de solução positivo: o Cu não quer estar rodeado por Fe. O fato do Cu na realidade se dissolver no Fe (até 4%) está relacionado com a redução de entropia associada. Para  $T = 1000\text{K}$  (i.e.  $3RT=25\text{kJ}$ ) encontra-se  $c_1^A/c_{\infty}^A = \exp 6$ , que é um aumento considerável na concentração de Cu na primeira camada.

Se for tomado o problema inverso: uma solução diluída de Fe em Cu, encontra-se que as duas contribuições se opõem. Por um lado, os átomos minoritários (Fe) agora evitam a superfície devido ao seu maior calor de vaporização, e por outro, o Fe na superfície estará menos circundado pelos átomos de Cu, o que abaixa a energia da liga devido ao calor de solução positivo. Tem-se, então,  $c_1^{\text{Fe}}/c_{\infty}^{\text{Fe}} = \exp(-1.6)$ . Embora exista agora um abaixamento da concentração de Fe na superfície, o efeito é relativamente pequeno. A marcante assimetria encontrada aqui enfatiza o importante papel desempenhado pelo calor de solução no problema da segregação.

A segregação superficial pode ser observada experimentalmente de várias formas. Um exemplo é a composição da primeira camada atômica em ligas de Cu-Au, como as obtidas a partir de medidas da intensidade das linhas Auger [18]. A Fig.55 mostra que em toda a região de concentrações o conteúdo de Au na primeira camada é consideravelmente maior que nas zonas mais profundas. O interessante é que, a primeira vista, ele não corresponde aos calores de vaporização: o do Au (367 kJ/mol) é maior que o do Cu (336 kJ/mol). A explicação está na diferença de tamanho dos átomos

de Au e Cu, que chega a 1,44 em volume (no exemplo anterior o Fe e o Cu tinham o mesmo tamanho). Para cobrir uma determinada superfície com Cu, necessita-se mais átomos do que para cobri-la com Au. A equação (33) deve então ser corrigida para:

$$c_1^A / c_\infty^A = \exp \{ [ H_{sol}^A - E_V^A (V_B/V_A)^{2/3} + E_V^B ] / 3RT \} \quad (34)$$

onde  $V_A$  e  $V_B$  são os volumes atômicos dos 2 metais.

O perfil de concentrações e as variações das propriedades associadas podem ter efeitos nas propriedades de corrosão e adesão das ligas, no valor das sua função trabalho, na energia para a formação de vacâncias e na energia dos contornos de grão.

Predições dos calores de mistura de metais líquidos também têm grande valor prático. Um exemplo é no controle da Pressão de vapor sobre metais líquidos (Hg principalmente) para aplicações em lâmpadas fluorescentes. Outro, é na tecnologia de circuitos refrigerantes (reatores nucleares,...) onde o refrigerante é um metal líquido.

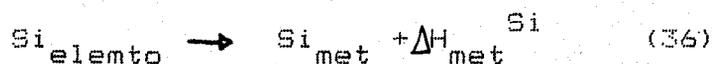
#### d. Silicetos e Germanetos de Metais de Transição

Pode-se perguntar se a descrição acima do calor de formação de ligas de metais p e d também vale para Si e Ge. Por um lado, os silicetos e germanetos são bastante similares a outros compostos de metais de transição-metais p, muitos deles sendo metálicos. Por outro lado, os elementos puros Si e Ge são diferentes por serem semicondutores com uma grande lacuna de energia próximo ao nível de Fermi. O fato de haver

4 elétrons de valência por átomo e a estrutura cristalina tipo diamante fazem do Si e do Ge sólidos incomuns no tocante a sua energia de coesão. Isso torna-se claro se são comparadas as entalpias (ou entropias) de fusão com as de outros metais representativos (Tab.XVI). Como metais ordinários, os calores de fusão do Si e do Ge deveriam ser 4 e 2 kcal/at-g, respectivamente, de modo que deve haver uma energia especial dependente da estrutura presente no Si e Ge elementares de aproximadamente 8 e 6 kcal/at-g, respectivamente. Boom et al. [19], analisando o calor de formação de ligas líquidas e utilizando valores para  $\Phi^*$  e  $n_{WS}^{1/3}$  da Tab.XVI encontraram que Si e Ge líquidos comportam-se exatamente como metais representativos ordinários. Do acima exposto espera-se que o calor de formação de silicetos e germanetos de metais de transição seja descrito pela relação

$$\Delta H/N_O = f(c_A^s, c_B^s) g P [-e(\Delta \Phi^*)^2 + (Q_O/P)(\Delta n_{WS}^{1/3})^2 - R/P] \quad (35)$$

com os mesmos valores para os parâmetros P, Q<sub>O</sub> e R usados para compostos de outros metais tetravalentes (Sn e Pb), mas com uma contribuição adicional positiva, que é uma constante por at-g de Si ou Ge, devida a reação:



Outro problema é encontrar o volume molar para o Si e o Ge numa estrutura cristalina metálica ordinária. Decidiu-se utilizar um fator de correção de volume próximo ao do conhecido para Sn metálico, aproximadamente 1,3. Na Tab.XIII a expectativa de encontrar uma contribuição positiva

adicional ao  $\Delta H$  calculado é confirmada. Em todos os casos os  $\Delta H$  calculados, não incluindo a correção da relação (36), são menores que os experimentais, sendo deslocados de aproximadamente 4 kcal/at-g liga (equivalente a 8 kcal/at-g Si), como era esperado.

Então, deve-se calcular a entalpia de formação para silicetos e germanetos a partir das relações (35) e (36), utilizando  $\Delta H_{\text{met}}^{\text{Si}} = 8 \text{ kcal/at-g}$  e  $\Delta H_{\text{met}}^{\text{Ge}} = 6 \text{ kcal/at-g}$ . Na Fig.57 estão comparados os valores de  $H$  experimentais e calculados. A concordância é aceitável mas não muito boa, indicando, além da dispersão devido às incertezas experimentais, que talvez as energias dependentes da estrutura (efeitos da Zona de Brillouin,...) sejam mais relevantes aqui do que nos outros compostos de metais de transição. As predições são corretas na formação de compostos intermetálicos estáveis de Si com todos os metais de transição e na não existência de compostos de Ge com W.

#### e. Carbetos, Nitretos e Boretos de Metais de Transição

Como os carbetos de metais de transição são geralmente metálicos, tende-se a acreditar que eles também sigam o presente formalismo. Como no caso do Si e do Ge, haverá um termo,  $\Delta H_{\text{met}}^{\text{C}}$ , relacionado com o fato de o C, como metal, ser distinto do C com estrutura do diamante ou do grafite, ambas com energia de coesão semelhantes. A contribuição positiva adicional ao calor de formação dos carbetos pode ser estimada a partir do calor de fusão, o

qual, para C elementar, fica entre 25 e 30 kcal/at-g C. Daí,  
 $\Delta H_{\text{met}}^{\text{C}} \approx 24$  kcal/at-g C.

Entretanto outros problemas surgem no caso dos carbetos. Enquanto os parâmetros  $\Phi^*$  e  $n_{\text{WS}}^{1/3}$  foram obtidos para Si e Ge usando informações do calor de mistura de ligas líquidas e calculando  $n_{\text{WS}}^{1/3}$  teoricamente para o volume molar estimado, isto é muito mais difícil para o C. Pode-se dizer, para comparação com a escala de eletronegatividade de Pauling, que  $\Phi^*$  para o C estará próximo ao do metal de transição mais eletronegativo. O volume molar do C pode ser estimado corrigindo o volume molar na estrutura do diamante pelo mesmo fator 1,3. Então,  $n_{\text{WS}}$  pode ser estimado pela soma das densidades de carga eletrônicas dos átomos. Em qualquer caso, entretanto, a margem de valores dentre os quais os parâmetros podem ser escolhidos é larga.

Na Tab. XIV comparam-se os valores dos calores de formação experimentais e os calculados a partir de  $\Phi^* = 6,2$  V ;  $n_{\text{WS}}^{1/3} = 1,9$  (ud)<sup>1/3</sup> e  $v_m^{2/3} = 1,8$  cm<sup>2</sup> para C metálico. Os resultados são razoáveis. A não existência de dados experimentais para a entalpia de formação dos carbetos de Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir e Pt e as informações conflitantes da existência ou não de carbetos estáveis desses metais, concordam com a predição do calor de formação quase nulo.

O cálculo dos  $\Delta H$  para nitretos é direto, a partir das relações (35) e (36), usando valores de P,  $Q_0/P$  e R/P encontrados para compostos de outros metais pentavalentes As, Sb, Bi (Tab. III). Agora,  $\Delta H_{\text{met}}^{\text{N}}$ , na relação (36)

representa a diferença em entalpia entre o gás  $N_2$  molecular e N metálico a temperatura ambiente. Usando para N metálico  $\phi^* = 7,0$  V ;  $n_{WS}^{1/3} = 1,6$  (ud) $^{1/3}$  e  $V_m^{2/3} = 2,2$  cm $^2$  chega-se a uma concordância quase perfeita com dados experimentais quando se define  $H_{met}^N = 57$  kcal/at-g . Além disso, prediz-se corretamente a metaestabilidade ou a não-existência dos nitretos de Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir e Pt .

Os boretos de metais de transição parecem ser relativamente simples . Não há nenhuma energia adicional ,  $\Delta H_{met}^B$  , de forma que os compostos de metais de transição com Boro podem ser tratados exatamente do mesmo modo que os dos outros metais trivalentes Al, Ga, In ou Tl . Usou-se  $\phi^* = 4,75$  V ;  $n_{WS}^{1/3} = 1,55$  (ud) $^{1/3}$  e  $V_m^{2/3} = 2,8$  cm $^2$  para o B , em concordância com valores experimentais da função trabalho eletrônica e o volume aparente do B nos compostos . Sabe-se que os boretos para os quais não existem informações experimentais existem e são estáveis.

#### f. Compostos de coordenação

Os termos de energia incluídos na relação (35) são independentes da estrutura cristalina , só interessando a área de contato entre átomos distintos . Por isso, os compostos intermetálicos de 2 metais representativos , para os quais os termos energéticos determinados pela estrutura podem ser significativos, não são incluídos aqui (ex.: semicondutores  $A^{III}B^V$ ).

Para compostos de metais de transição também

existem indicações que efeitos especiais de dependência estrutural tornem-se importantes em alguns casos . Um exemplo, são os compostos de coordenação , constituídos de átomos grandes encaixados em um número relativamente grande de átomos menores . No presente modelo , o calor de formação permanece relativamente baixo . Uma comparação das predições com experimentos é feita na Tab.XV , explicitando a importância desse efeito de 'grande número de coordenação' . Vê-se que os valores experimentais são geralmente mais negativos que os calculados , mas que o efeito é grande somente para compostos de Be.

#### g. Problemas de Metalização na Tecnologia de Semicondutores

O esquema da Fig.13 (seção V) também pode ser aplicado para o Au e o Al (v. Fig.58). Uma aplicação muito útil é encontrada nos problemas de metalização na tecnologia de semicondutores . No acabamento de componentes semicondutores é importante que as camadas de Au vapor-depositadas que estão em contato com outros metais não formem compostos intermetálicos com eles, embora alguma solubilidade seja desejada para dar adesão . Na Fig. 58 pode-se ver que o Mo e o W são uma boa escolha , pois o valor dos  $\Delta H$  é pequeno e positivo, permitindo que a altas temperaturas a solubilidade seja plena .

Na metalização também é importante saber quais os metais que não reagem fortemente com o Al . Para se

demonstrar visualmente no diagrama , são traçadas 2 parábolas (e não mais 2 retas), tendo a posição do Al como centro . O Al reagirá bem com todos os metais que ficarem nas regiões superior e inferior , agora interconectadas e , de acordo com os fatos , não há um único metal de transição nos setores esquerdo ou direito . Pergunta-se , então , com quais metais tem-se os compostos menos estáveis , i.e. , qual metal de transição será menos reativo com o Al . Da Fig.58 , vê-se que em primeiro lugar o W e depois o Mo , de forma que a combinação Al-Mo-Au ou Al-W-Au são as mais atraentes para os problemas de metalização .

TABLE 1 em ref [22]

The parameters needed in the relationship (3), (5) or (8) for the heats of formation of alloys.  $\varphi^*$  represents the chemical potential for electrons (the electronegativity parameter),  $n_{ws}$  is the density of electrons at the boundary of a Wigner-Seitz atomic cell and  $V_m$  is the molar volume. The units of  $n_{ws}$  are such that the density is near 1 for Li; one density unit is derived from  $(B/V_m)^{1/3} = 10^2 \text{ kg}^{1/3} \text{ cm}^{-5/2}$

	$\varphi^*$ (Volt)	$n_{ws}^{1/3}$	$V_m^{2/3}$ ( $\text{cm}^2$ )		$\varphi^*$ (Volt)	$n_{ws}^{1/3}$	$V_m^{2/3}$ ( $\text{cm}^2$ )
Sc	3.25	1.27	6.1	Li	2.85	0.98	5.5
Ti	3.65	1.47	4.8	Na	2.70	0.82	8.3
V	4.25	1.64	4.1	K	2.25	0.65	12.8
Cr	4.65	1.73	3.7	Rb	2.10	0.60	14.6
Mn	4.45	1.61	3.8	Cs	1.95	0.55	16.8
Fe	4.93	1.77	3.7	Cu	4.55	1.47	3.7
Co	5.10	1.75	3.5	Ag	4.45	1.39	4.8
Ni	5.20	1.75	3.5	Au	5.15	1.57	4.8
Y	3.20	1.21	7.3	Ca	2.55	0.91	8.8
Zr	3.40	1.39	5.8	Sr	2.40	0.84	10.2
Nb	4.00	1.62	4.9	Ba	2.32	0.81	11.3
Mo	4.65	1.77	4.4	Be	4.20	1.60	2.9
Tc	5.30	1.81	4.2	Mg	3.45	1.17	5.8
Ru	5.55	1.87	4.1	Zn	4.10	1.32	4.4
Rh	5.40	1.76	4.1	Cd	4.05	1.24	5.5
Pd	5.60	1.65	4.3	Hg	4.20	1.24	5.8
La	3.05	1.09	8.0	Al	4.20	1.39	4.6
Hf	3.55	1.43	5.6	Ga	4.10	1.31	5.2*
Ta	4.05	1.63	4.9	In	3.90	1.17	6.3
W	4.80	1.81	4.5	Tl	3.90	1.12	6.6
Re	5.50	1.90	4.3	Sn	4.15	1.24	6.4
Os	5.55	1.89	4.2	Pb	4.10	1.15	6.9
Ir	5.55	1.83	4.2	Sb	4.40	1.26	6.6*
Pt	5.65	1.78	4.4	Bi	4.15	1.16	7.2*
Th	3.30	1.28	7.3	Si	4.70	1.50	4.2*
U	4.05	1.56	5.6	Ge	4.55	1.37	4.6*
Pu	3.80	1.44	5.2				

TABLE 2 em ref [22]

\* Volume reduced for unusual crystal structure, i.e., the fact that the metal contracts upon melting.

The heat of formation of intermetallic compounds between two transition metals: comparison of experimental and model values.  $\Delta G$  instead of  $\Delta H$  is indicated by \*. The accuracy of  $\Delta H_{calc}$  depends on the value of  $|\Delta\varphi^*/\Delta n_{ws}^{1/3}|$ .

Compound	$\Delta H_{exp}$ (kcal/g-at.)	$\Delta H_{calc}$ (kcal/g-at.)	Ref. exp.	Compound	$\Delta H_{exp}$ (kcal/g-at.)	$\Delta H_{calc}$ (kcal/g-at.)	Ref. exp.
$ \Delta\varphi^*/\Delta n_{ws}^{1/3}  > 3.7$				$ \Delta\varphi^*/\Delta n_{ws}^{1/3}  > 3.7$			
TiCr <sub>2</sub>	-0.8	-3.0	9	NbRe <sub>3</sub>	>-8*	-9.3	22
FeTi	-4.8	-6.9	10	NbIr <sub>3</sub>	<-8*	-12.4	22
NiTi	-8.1	-14.4	10	NbPt <sub>3</sub>	<-8*	-15.1	22
FeV	-2.0	-2.7	11	ThRu	-15.3	-14.1	17
TaCr <sub>2</sub>	-2.1	-2.1	12	PuRu <sub>2</sub>	-7.7	-10.5	17
NbCr <sub>2</sub>	-1.7	-2.5	12	HfRh <sub>3</sub>	<-14*	-15.7	22
NiMn	-3.5	-3.4	10	ThRh <sub>2</sub>	-20*	-18.3	17
Fe <sub>2</sub> Zr	-5.9	-8.0	10	HfIr <sub>3</sub>	<-14*	-16.2	22
Fe <sub>2</sub> Nb	-5.7	-5.2	13	HfPt <sub>3</sub>	$\approx$ -24	-21.0	22
TaFe <sub>2</sub>	-4.7	-4.7	14	TaPt <sub>3</sub>	<-9*	-14.2	22
FePt <sub>3</sub>	-3.8	-2.7	10	ThIr <sub>2</sub>	<-10*	-18.0	22
Co <sub>2</sub> Nb	-4.6	-8.6	10, 18	$3.4 <  \Delta\varphi^*/\Delta n_{ws}^{1/3}  < 3.7$			
TaCo <sub>2</sub>	-6.1	-7.8	19	ThRe <sub>2</sub>	-13.9	-10.0	21
Co <sub>3</sub> W	-2.5	-0.4	20	ThOs <sub>2</sub>	-9	-12.8	17
CoPt	-3.2	-2.6	10	PuFe <sub>2</sub>	-2.2	-2.1	17
CoTh	-11.2	-8.6	15				
NiNb	-5.4	-11.0	10				
NiPt	-2.2	-1.7	10				
NiTh	-10.8	-11.3	15	$3.07 <  \Delta\varphi^*/\Delta n_{ws}^{1/3}  < 3.4$			
YIr <sub>2</sub>	<-11*	-15.7	22	and U-compounds			
YPt	<-17*	-24	22	ThFe <sub>3</sub>	-5.9	-2.7	15
ZrRu	-21.5*	-21.2	22	YRe <sub>2</sub>	-11.8	-6.7	21
ZrRh	<-7*	-23.4	22	LaIr <sub>2</sub>	-15.7	-8.9	26
ZrPd <sub>3</sub>	<-11*	-27	22	URu <sub>3</sub>	-13.4	-8.8	25
ZrRe <sub>2</sub>	>-15*	-16	22	URh <sub>3</sub>	-15.3	-9.5	25
ZrOs	<-11*	-20	22	UPd <sub>3</sub>	-15.5*	-15.0	17
ZrIr <sub>3</sub>	<-11*	-18.5	22	UOs <sub>2</sub>	-11.3	-10.0	22
ZrPt <sub>3</sub>	-27	-23.6	23, 24	UIr <sub>2</sub>	-17	-12.7	17
				UFe <sub>2</sub>	-2.6	-3.0	16

TABLE III em ref. [6]

The "constants"  $P$ ,  $Q_0$  and  $R$  in relationship (2) for binary alloys in which the first metal is a transition metal

Second metal	$R/P$ (eV <sup>2</sup> )	$P$ V <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> (d.u.) <sup>-1/3</sup>	$Q_0/P$ eV <sup>2</sup> /(dens.un.) <sup>2/3</sup>
transition metal	0	0.147	9.4
Cu, Ag, Au			
Ca, Sr, Ba	0	0.128	9.4
alkali metal			
Be, Mg	0.4	0.128	9.4
Zn, Cd, Hg	1.4	0.128	9.4
B, Al, Ga, In, Tl	1.9	0.128	9.4
C, Si, Ge, Sn, Pb	2.1	0.128	9.4
N, As, Sb, Bi	2.3	0.128	9.4

TABLE IV em ref. [6]

Predictions for the heat of formation,  $\Delta H$  (in kcal/g-at.), of equiatomic compounds of transition metals and polyvalent non-transition metals. X stands for S, Ge, Sn, Pb (left hand side) and As, Sb, Bi (right hand side). If  $\Delta H$  carries the positive sign, the prediction is that no binary compounds will exist in that system

ScX -24	TiX -19	VX -11	CrX -7	MnX -10	FeX -6	CoX -7	NiX -8
-25 -37	-18 -29	-8 -17	-3 -11	-8 -16	-2 -10	-4 -11	-5 -11
-25 -32	-15 -20	-5 -7	-1 -2	-6 -8	-0 -1	-4 -4	-5 -5
-23 -26	-11 -13	+1 -1	+5 +4	-2 -3	+6 +4	+2 +0	+0 -1
YX -23	ZrX -24	NbX -15	MoX -7	TcX -8	RuX -8	RhX -10	PdX -14
-26 -38	-24 -36	-11 -22	-2 -11	-3 -10	-3 -10	-7 -14	-12 -18
-27 -35	-22 -28	-7 -11	+2 +1	-3 -2	-3 -2	-9 -8	-16 -15
-26 -30	-18 -21	-0 -3	+10 +8	+4 +3	+4 +3	-2 -4	-11 -12
LaX -20	HfX -22	TaX -14	Wx -6	ReX -7	OsX -7	IrX -10	PtX -14
-25 -36	-21 -33	-10 -21	+0 -9	-1 -8	-2 -9	-5 -12	-10 -16
-28 -36	-19 -24	-6 -10	+4 +3	-0 -1	-11 -0	-6 -5	-13 -11
-29 -32	-14 -17	+1 -2	+12 +11	+8 +5	+7 +5	+1 -0	-6 -8
	ThX -24	UX -16	PuX -18				
	-26 -39	-13 -24	-17 -27				
	-27 -34	-10 -15	-15 -20				
	-25 -28	-5 -7	-12 -14				

**Table X** Model calculation of the heats of formation of intermetallic compounds AB of transition metals (A) with transition metals, alkali and alkaline-earth and noble metals (B).  $\Delta H$  in units kJ/g.at (1 kcal = 4.19 kJ). Predictions of this form are also available for other atomic concentrations ( $AB_2$ ,  $AB_3$ ,  $AB_4$ ,  $A_2B$ ,  $A_3B$ ,  $A_4B$  and  $A_5B$ ), for alloys of transition metals with p metals, including B, C, N, Si and Ge, and for the heats of mixing and heats of solution of all binary liquid alloys. The model cannot be used for solid alloys of two non-transition metals.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
3d metals																
Sc	+	8	+10	+1	-12	-17	-42	-55	+1	+5	+24	+15	-57	-64	-89	-127
Ti	+8		-3	-13	-16	-28	-47	-57	+17	0	+4	-6	-63	-71	-86	-108
V	+10	-3		-3	-1	-11	-21	-27	+24	-5	-2	0	-32	-37	-44	-53
Cr	+1	-13	-3		+3	-2	-7	-10	+15	-17	-11	+1	-13	-17	-20	-22
Mn	-12	-16	-1	+3		+0	-8	-12	-2	-23	-7	+7	-12	-16	-24	-34
Fe	-17	-28	-11	-2	+0		-1	-2	-2	-36	-25	-3	-5	-7	-8	-6
Co	-42	-47	-21	-7	+8	-1		0	-30	-59	-38	-7	0	-1	-3	-2
Ni	-55	-57	-27	-10	-12	-2	-0		-43	-71	-46	-11	+1	+1	-1	0
4d metals																
Y	+1	+17	+24	+15	-2	-2	-30	-43		+12	+40	+34	-41	-48	-77	-121
Zr	+5	0	-5	-17	-23	-36	-59	-71	+12		+6	-8	-79	-88	-107	-138
Nb	+24	+4	-2	-11	-7	-25	-38	-46	+40	+6		-9	-56	-63	-71	-83
Mo	+15	-6	-0	+1	+7	-3	-7	-11	+34	-8	-9		-17	-22	-22	-22
Tc	-57	-63	-32	-13	-12	-5	0	+1	-41	-79	-56	-17		0	+1	+6
Ru	-64	-71	-37	-17	-16	-7	-1	+1	-48	-88	-63	-22	-0		+2	+9
Rh	-89	-86	-44	-20	-24	-8	-3	-1	-77	-107	-71	-22	+1	+2		+3
Pd	-127	-108	-53	-22	-34	-6	-2	-0	-121	-138	-83	-22	+6	+9	+3	
5d metals																
La	+11	+38	+50	+43	+19	+28	-3	-17	+5	+31	+71	+70	-7	-14	-48	-98
Hf	+6	0	-3	-13	-18	-30	-51	-62	+15	0	+6	-5	-69	-77	-95	-122
Ta	+24	+3	-2	-10	-6	-22	-35	-43	+40	+5	0	-7	-52	-59	-67	-78
W	+14	-9	-1	+1	+9	0	-2	-5	+34	-13	-13	0	-10	-15	-14	-10
Re	-54	-65	-34	-15	-12	-6	+1	+3	-36	-80	-60	-20	+1	+0	+4	+14
Os	-57	-67	-35	-16	-13	-6	+0	+2	-40	-82	-61	-21	+0	+0	+3	+12
Ir	-91	-93	-52	-27	-27	-13	-5	-2	-76	-114	-82	-32	-2	-1	+1	+9
Pt	-131	-122	-68	-36	-43	-20	-11	-7	-121	-151	-104	-42	-5	-2	-2	+3
actinides and noble metals																
Th	-0	+9	+12	+3	-11	-15	-41	-54	+2	+5	+26	+18	-56	-64	-90	-130
U	+7	-3	+1	-3	-5	-14	-28	-36	+20	-7	+1	+2	-42	-48	-60	-77
Pu	-1	-1	+6	+2	-5	-9	-27	-37	+6	-6	+11	+12	-38	-44	-62	-86
Cu	-43	-27	+6	+20	+5	+22	+13	+10	-40	-43	-3	+29	+18	+17	+2	-14
Ag	-50	-21	+19	+36	+15	+39	+26	+22	-50	-43	+11	+50	+35	+34	+14	-10
Au	-111	-84	-29	-0	-17	+12	+11	+11	-109	-115	-54	+5	+21	+23	+11	+0

La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Th	U	Pu	Cu	Ag	Au	Li	Na	K	Ca	Sr	Ba	
+11	+6	+24	+14	-54	-57	-91	-131	-0	+7	-1	-43	-50	-111	+18	+51	+81	+25	+35	+39	Sc
+38	+0	+3	-9	-65	-67	-93	-122	+9	-3	-1	-27	-21	-84	+44	+87	+113	+53	+65	+69	Ti
+50	-3	-2	-1	-34	-35	-52	-68	+12	+1	+6	+6	+19	-29	+55	+102	+122	+60	+71	+74	V
+43	-13	-10	+1	-15	-16	-27	-36	+3	-3	+2	+20	+36	-0	+50	+97	+113	+51	+61	+64	Cr
+19	-18	-6	+9	-12	-13	-27	-43	-11	-5	-5	+5	+15	-17	+29	+68	+83	+26	+35	+37	Mn
+28	-30	-22	-0	-6	-6	-13	-20	-15	-14	-9	+22	+39	+12	+38	+86	+101	+34	+45	+47	Fe
-3	-51	-35	-2	+1	+0	-5	-11	-41	-28	-27	+13	+26	+11	+12	+55	+67	+3	+12	+14	Co
-17	-62	-43	-5	+3	+2	-2	-7	-54	-36	-37	+10	+22	+11	+1	+44	+56	-10	-1	+0	Ni
+5	+15	+40	+34	-36	-40	-76	-121	+2	+20	+6	-40	-50	-109	+11	+41	+72	+16	+25	+28	Y
+31	-0	+5	-13	-80	-82	-114	-151	+5	-7	-6	-43	-43	-115	+38	+81	+115	+50	+63	+68	Zr
+71	+6	-0	-13	-60	-61	-82	-104	+26	+1	+11	-3	+11	-54	+72	+128	+158	+85	+100	+105	Nb
+70	-5	-7	-0	-20	-21	-32	-42	+18	+2	+12	+29	+50	+5	+72	+131	+155	+78	+92	+96	Mo
-7	-69	-52	-10	+1	+0	-2	-5	-56	-42	-38	+18	+35	+21	+12	+67	+83	+2	+13	+15	Tc
-14	-77	-59	-15	+0	+0	-1	-2	-64	-48	-44	+17	+34	+23	+8	+62	+77	-5	+6	+8	Ru
-48	-95	-67	-14	+4	+3	+1	-2	-90	-60	-62	+2	+14	+11	-20	+27	+40	-39	-30	-28	Rh
-98	-122	-78	-10	+14	+12	+9	+3	-130	-77	-86	-14	-10	+0	-59	-21	-11	-89	-82	-82	Pd
+36	+36	+71	+73	+2	-4	-42	-90	+13	+48	+24	-29	-43	-92	+2	+20	+43	+2	+6	+8	La
+71	+5	-11	-56	-57	-78	-99	-99	+7	-4	-3	-34	-31	-99	+41	+87	+119	+53	+66	+71	Hf
+73	-9	-11	-14	-15	-24	-30	-30	+26	+2	+11	-0	+15	-49	+72	+129	+159	+85	+100	+105	Ta
+2	-70	-56	-14	+0	-1	-0	-0	+17	+1	+12	+36	+60	+17	+74	+138	+162	+81	+95	+99	W
-4	-73	-57	-15	+0	-1	-1	-1	-53	-43	-37	+24	+45	+30	+21	+80	+98	+11	+23	+26	Re
-42	-102	-78	-24	-1	-1	+1	+1	-57	-44	-39	+21	+41	+27	+16	+73	+90	+6	+17	+20	Os
-90	-136	-99	-30	-0	-1	+1	+1	-93	-67	-65	+7	+23	+19	-13	+40	+55	-31	-21	-19	Ir
+13	+7	+26	+17	-53	-57	-93	-136	+8	-0	-42	-49	-115	-115	+20	+58	+93	+28	+40	+44	Th
+48	-4	+2	+1	-43	-44	-67	-92	+8	+3	-6	+5	-53	-53	+51	+107	+138	+61	+75	+80	U
+24	-3	+11	+12	-37	-39	-65	-94	-0	+3	-18	-15	-67	-67	+31	+71	+96	+35	+45	+49	Pu
-29	-34	-0	+36	+24	+21	+7	-10	-42	-6	-18	+2	-9	-9	-15	+13	+22	-27	-22	-22	Cu
-43	-31	+15	+60	+45	+41	+23	-0	-49	+5	-15	+2	-7	-7	-26	-0	+8	-44	-41	-42	Ag
-92	-99	-49	+17	+30	+27	+19	+7	-115	-53	-67	-9	-7	-7	-55	-21	-13	-86	-82	-82	Au

Table VI em ref. [24]

Experimental information on the asymmetry of the heats of solution (in kJ/mole of atoms) in binary liquid metal systems of either two transition or two non-transition metals. (a) Systems for which both  $\Delta\bar{H}_{AmB}^0$  and  $\Delta\bar{H}_{BmA}^0$  exceed +10 kJ/mole of atoms. (b) Systems for which both  $\Delta\bar{H}_{AmB}^0$  and  $\Delta\bar{H}_{BmA}^0$  are lower than -10 kJ/mole of atoms while in addition  $(V_A/V_B)^{2/3} > 1.33$ .

A-B system	$(\frac{V_A}{V_B})^{2/3}$	$\Delta\bar{H}_{AmB}^0$	$\Delta\bar{H}_{BmA}^0$	Ref. exp.	System	$(\frac{V_A}{V_B})^{2/3}$	$\Delta\bar{H}_{AmB}^0$	$\Delta\bar{H}_{BmA}^0$	Ref. exp.
(a)					(b)				
Al-Zn	1.06	+11	+11	11	Bi-Li	1.39	-172†	-68†	11, 17
In-Zn	1.43	+18	+11	11	Na-Hg	1.41	-81	-50	11
Tl-Zn	1.51	+29	+17	11	K-Hg	2.19	-82†	-25†	11
Pb-Zn	1.58	+23	+20	11	K-Tl	1.91	-42	-20	11
Cd-Al	1.19	+29	+25	11	Ca-Ag	1.87	-100†	-74†	18
In-Al	1.35	+29	+21	11	Ca-Zn	2.01	-84†	-50†	19
Tl-Al	1.44	+60	+45	12	Y-Fe	1.99	-27	-23	20
Sn-Al	1.38	+25	+15	11	Ti-Ni	1.37	-190	-105	21
Pb-Al	1.49	+42	+27	11					
Bi-Al	1.66	+22	+20	11					
Cd-Ga	1.07	+13	+15	11, 13					
Tl-Ga	1.28	+23	+18	11					
Cu-Fe	1.00	+46	+39	11, 14					
Cu-Ni	1.05	+17	+17	15					
Ag-Cu	1.28	+16	+20	11, 16					

† $\Delta G^{\text{excess}}$  instead of  $\Delta\bar{H}^0$ .

em ref. [21]

Table VII Magnetic susceptibilities of the 4d transition elements compared with those of strongly ionic transition element compounds. Data are from Harris and Norman (1968), Norman and Harris (1969) and Tamminga (1972, private communication)

	$\chi \times 10^6$ (emu/g at)		$\chi \times 10^6$ (emu/g at)		$\chi \times 10^6$ (emu/g at)		$\chi \times 10^6$ (emu/g at)*
Y	+190	Tc	+270	Pd <sub>3</sub> Y	-15	RhY	+8
Zr	+120	Ru	+43	Pd <sub>3</sub> Sc	+10	RhSc	+20
Nb	+210	Rh	+150	Pd <sub>3</sub> RE	-21	RuHf	+14
Mo	+85	Pd	+560	Pd <sub>4</sub> Y	-20	NiAl	+5
				Pd <sub>3</sub> Zr	-25	PdIn	-20
				Pd <sub>4</sub> Zr	-8		

Table VIII em ref. [10]

"Chemical" volume effects\* in intermetallic compounds of metals A and B sufficiently rich in B that A atoms are completely surrounded by B atoms. Units are cm<sup>3</sup>/mol of A atoms

B/A	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru
Sc		-0.4	-1.2	-1.8	-1.3	-2.3	-2.4	-2.5	-0.0	-0.1	-1.0	-2.2	-3.3	-3.5
Ti	-0.4		-0.3	-0.6	-0.3	-0.8	-0.8	-0.9	-0.8	-0.1	-0.2	-0.8	-1.3	-1.4
V	-1.6	-0.3		-0.1	+0.0	-0.2	-0.2	-0.2	-2.5	-0.8	-0.0	-0.1	-0.3	-0.4
Cr	-2.5	-0.7	-0.1		-0.0	-0.0	-0.0	-0.0	-3.8	-1.4	-0.2	+0.0	-0.1	-0.1
Mn	-1.8	-0.3	+0.0	-0.0		-0.1	-0.2	-0.2	-2.8	-0.9	+0.0	-0.1	-0.3	-0.4
Fe	-3.1	-1.0	-0.2	-0.0	-0.1		+0.0	+0.0	-4.6	-1.9	-0.3	+0.0	-0.0	-0.0
Co	-3.3	-1.0	-0.2	-0.0	-0.2	+0.0		+0.0	-5.1	-2.0	-0.3	+0.0	-0.0	-0.0
Ni	-3.4	-1.1	-0.2	-0.0	-0.2	+0.0	+0.0		-5.1	-2.1	-0.3	+0.0	-0.0	-0.0
Y	-0.0	-0.6	-1.6	-2.3	-1.7	-2.8	-2.9	-3.1		-0.2	-1.4	-2.8	-4.1	-4.3
Zr	-0.1	-0.1	-0.6	-1.0	-0.6	-1.3	-1.4	-1.5	-0.3		-0.5	-1.3	-2.1	-2.2
Nb	-1.2	-0.2	-0.0	-0.1	+0.0	-0.3	-0.3	-0.3	-1.9	-0.5		-0.2	-0.5	-0.6
Mo	-2.6	-0.8	-0.1	+0.0	-0.1	+0.0	+0.0	+0.0	-4.0	-1.6	-0.2		-0.0	-0.1
Tc	-3.8	-1.3	-0.3	-0.1	-0.3	-0.0	-0.0	-0.0	-5.7	-2.5	-0.5	-0.0		-0.0
Ru	-4.1	-1.5	-0.4	-0.1	-0.3	-0.0	-0.0	-0.0	-6.0	-2.7	-0.6	-0.1	-0.0	
Rh	-3.8	-1.2	-0.3	-0.0	-0.2	+0.0	-0.0	-0.0	-5.6	-2.4	-0.4	+0.0	+0.0	+0.0
Pd	-3.4	-0.9	-0.1	+0.1	-0.1	+0.1	+0.0	+0.0	-5.1	-2.0	-0.2	+0.2	+0.0	+0.0
La	-0.1	-0.7	-1.8	-2.6	-1.9	-3.2	-3.3	-3.5	-0.0	-0.3	-1.6	-3.2	-4.6	-4.7
Hf	-0.3	-0.0	-0.4	-0.8	-0.4	-1.0	-1.1	-1.1	-0.6	-0.0	-0.3	-1.0	-1.6	-1.7
Ta	-1.3	-0.2	-0.0	-0.1	+0.0	-0.2	-0.2	-0.2	-2.0	-0.6	-0.0	-0.2	-0.4	-0.5
W	-3.0	-0.9	-0.2	-0.0	-0.1	+0.0	+0.0	+0.0	-4.5	-1.8	-0.3	-0.0	+0.0	-0.0
Re	-4.2	-1.5	-0.4	-0.1	-0.4	-0.1	-0.0	-0.0	-6.1	-2.8	-0.7	-0.1	-0.0	+0.0
Os	-4.2	-1.5	-0.4	-0.1	-0.4	-0.1	-0.0	-0.0	-6.1	-2.7	-0.7	-0.1	-0.0	+0.0
Ir	-4.3	-1.6	-0.4	-0.1	-0.4	-0.1	-0.1	-0.0	-6.3	-2.8	-0.7	-0.1	-0.0	+0.0
Pt	-4.2	-1.5	-0.3	-0.1	-0.3	-0.0	-0.0	-0.0	-6.2	-2.7	-0.6	-0.0	+0.0	+0.0
Cu	-1.3	+0.0	+0.1	-0.1	+0.0	-0.2	-0.3	-0.4	-2.2	-0.4	+0.2	-0.1	-0.6	-0.7
Ag	-0.8	+0.2	+0.1	-0.2	+0.0	-0.4	-0.5	-0.6	-1.6	+0.0	+0.3	-0.2	-0.9	-1.0
Au	-2.4	-0.4	+0.1	+0.2	+0.1	+0.1	+0.0	-0.0	-3.9	-1.2	+0.2	+0.2	-0.1	-0.1

\*Structure dependent and magnetically induced volume effects have not been considered here.

Table VIII (continued)

Rh	Pd	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Cu	Ag	Au	A/B
-3.2	-3.0	-0.1	-0.3	-1.2	-2.7	-3.8	-3.6	-3.8	-4.0	-0.9	-0.7	-2.5	Sc
-1.2	-1.0	-1.1	-0.0	-0.2	-1.0	-1.6	-1.5	-1.6	-1.6	+0.0	+0.3	-0.5	Ti
-0.3	-0.1	-3.1	-0.5	-0.0	-0.2	-0.5	-0.5	-0.5	-0.4	+0.1	+0.2	+0.2	V
-0.0	+0.1	-4.6	-1.0	-0.1	-0.0	-0.2	-0.2	-0.2	-0.1	-0.1	-0.2	+0.2	Cr
-0.3	-0.1	-3.5	-0.6	+0.0	-0.1	-0.5	-0.4	-0.5	-0.4	+0.0	+0.0	+0.1	Mn
+0.0	+0.1	-5.6	-1.4	-0.3	+0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.0	-0.2	-0.5	+0.1	Fe
-0.0	+0.1	-5.9	-1.5	-0.3	+0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.0	-0.3	-0.6	+0.0	Co
-0.0	+0.0	-6.2	-1.6	-0.3	+0.0	-0.0	-0.0	-0.1	-0.0	-0.4	-0.7	-0.0	Ni
-4.0	-3.9	-0.0	-0.4	-1.5	-3.3	-4.6	-4.4	-4.7	-4.9	-1.4	-1.2	-3.3	Y
-2.0	-1.7	-0.4	-0.0	-0.5	-1.6	-2.4	-2.3	-2.3	-2.4	-0.3	+0.0	-1.2	Zr
-0.4	-0.2	-2.4	-0.3	-0.0	-0.3	-0.7	-0.6	-0.6	-0.6	+0.2	+0.3	+0.2	Nb
+0.0	+0.2	-4.8	-1.1	-0.2	-0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.0	-0.1	-0.2	+0.2	Mo
+0.0	+0.0	-6.8	-1.9	-0.5	+0.0	-0.0	-0.0	-0.0	+0.0	-0.5	-0.9	-0.1	Tc
+0.0	+0.0	-7.2	-2.1	-0.6	-0.0	+0.0	+0.0	+0.0	+0.0	-0.6	-1.0	-0.1	Ru
	+0.0	-6.8	-1.8	-0.4	+0.1	+0.0	+0.0	-0.0	-0.0	-0.5	-0.9	-0.1	Rh
+0.0		-6.2	-1.5	-0.1	+0.2	+0.0	+0.0	-0.0	-0.0	-0.4	-0.8	-0.1	Pd
-4.5	-4.4		-0.6	-1.7	-3.7	-5.1	-4.9	-5.2	-5.5	-1.6	-1.5	-3.8	La
-1.5	-1.3	-0.8		-0.3	-1.2	-1.9	-1.8	-1.9	-1.9	-0.1	+0.1	-0.8	Hf
-0.4	-0.1	-2.6	-0.4		-0.3	-0.6	-0.6	-0.6	-0.5	+0.2	+0.3	+0.2	Ta
+0.1	+0.2	-5.4	-1.4	-0.3		-0.1	-0.0	-0.0	+0.0	-0.2	-0.4	+0.2	W
+0.0	+0.0	-7.4	-2.2	-0.6	-0.1		+0.0	+0.0	+0.0	-0.6	-1.1	-0.2	Re
+0.0	+0.0	-7.3	-2.2	-0.6	-0.0	+0.0		+0.0	+0.0	-0.6	-1.1	-0.2	Os
-0.0	-0.0	-7.6	-2.2	-0.6	-0.0	+0.0	+0.0		+0.0	-0.6	-1.2	-0.2	Ir
-0.0	-0.0	-7.5	-2.1	-0.5	+0.0	+0.0	+0.0	+0.0		-0.6	-1.2	-0.2	Pt
-0.6	-0.5	-2.9	-0.2	+0.2	-0.2	-0.7	-0.7	-0.8	-0.8		-0.0	-0.2	Cu
-0.9	-0.8	-2.1	+0.2	+0.3	-0.4	-1.1	-1.0	-1.2	-1.3	-0.0		-0.4	Ag
-0.1	-0.1	-4.8	-0.8	+0.2	+0.2	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2	-0.1	-0.4		Au

Table IX em ref. [10]

Comparison of the present model predictions with those based on self-consistent band-structure calculations [8] for non-existing compounds with a positive heat of formation. Calculations are for the AuCu structure, per formula unit

Compound	$\Delta V_m$ band str. (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta V_m$ present (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta H$ empirical (kJ/mol at.)
YZr	-1.9	-0.2	+12
YNb	-3.6	-1.2	+40
YMo	-4.2	-2.5	+35
AgNb	-1.0	+0.2	+11
AgMo	-0.2	-0.8	+50
AgTc	-0.7	-0.9	+35
AgRu	-0.8	-0.7	+34
AgRh	-0.7	-0.3	+14

Table X em ref. [10]

Apparent molar volumes of solute metals in situations where the difference in size between solute and matrix atoms becomes extremely large

Alloy	$V_{matrix}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_{solute}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_{solute}^{corr}$ (cm <sup>3</sup> /mol)
LaFe	22.5	7.1	-3.2	3.9
YFe	19.9	7.1	-2.8	4.3
ScFe	15.1	7.1	-2.3	4.9
ZrFe	14.0	7.1	-1.3	5.8
LaIr	22.5	8.5	-5.2	3.3
LaRu	22.5	8.2	-4.7	3.5
LaPt	22.5	9.1	-5.5	3.6
LaCu	22.5	7.1	-1.6	5.5
LaAu	22.5	10.2	-3.8	6.4
LaAg	22.5	10.3	-1.5	8.8

V. Ref. [8]

Table XI em ref. [24]

The average number of intermediate phases, occurring in the binary systems of two transition metals, as a function of the calculated heat of formation of the equiatomic compound.

$\Delta H_{calc}^{eq}(AB)$ (kJ/g-at.)	Number of phases
+5 > $\Delta H$ > 0	0.1
0 > $\Delta H$ > -4	0.6
-4 > $\Delta H$ > -10	1.1
-10 > $\Delta H$ > -20	2.1
-20 > $\Delta H$ > -40	2.8
-40 > $\Delta H$ > -75	3.9
-75 > $\Delta H$	5.0

Table XII em ref. [24]

Special cases in fig. 9.

$\Delta H^{eq}$ negative ( $V_A/V_B)^{2/3} > 1.5$ , no AB <sub>2</sub> compound	ScPt <sub>2</sub>	ZrNi <sub>2</sub>	ZrCu <sub>2</sub>	
	TiPt <sub>2</sub>	HfNi <sub>2</sub>	HfCu <sub>2</sub>	
	ZrPt <sub>2</sub>	NbNi <sub>2</sub>	HfIr <sub>2</sub>	
$\Delta H^{eq}$ negative ( $V_A/V_B)^{2/3} < 0.75$ , compound AB <sub>2</sub> exists	Sc <sub>2</sub> Co	Sc <sub>2</sub> Ni	Zr <sub>2</sub> Rh	Zr <sub>2</sub> Pd
	Ti <sub>2</sub> Co	Ti <sub>2</sub> Ni	Hf <sub>2</sub> Rh	Hf <sub>2</sub> Pd
	Zr <sub>2</sub> Co	Zr <sub>2</sub> Ni	Zr <sub>2</sub> Ir	Zr <sub>2</sub> Pt
	Hf <sub>2</sub> Co	Hf <sub>2</sub> Ni	Hf <sub>2</sub> Ir	Hf <sub>2</sub> Pt
		Ta <sub>2</sub> Ni		

TABLE XIII em ref. [6]

Comparison of experimental values [7, 12 - 15] for the heat of formation,  $\Delta H$ , of some equiatomic silicides with the values calculated by means of relationship (2). Si is considered to be a tetravalent metal similar to Sn and Pb

Compound	$\Delta H_{exp}$ (kcal/g-at.)	$\Delta H_{calc}$ (kcal/g-at.)
TiSi	-15.5; -19	-23.5
CrSi	-6.4	-11.2
MnSi	-7.2	-14.0
FeSi	-9.4	-10.4
CoSi	-11	-11.4
NiSi	-10.7	-12.0
HfSi	-17	-26.1

TABLE XIV em ref. [6]

Comparison of predictions for the heat of formation of transition metal borides, carbides and nitrides with experimental data.  $\Delta H$  in kcal/g-at. The first number is predicted, the second one the experimental value (if available). References to experimental work are 8, 13, 15 (general) and 20 - 22 (borides), 23 - 25 (carbides) and 26 (nitrides)

ScB <sub>2</sub> -20	TiB <sub>2</sub> -17 -22	VB -12	CrB <sub>2</sub> -8 -9	MnB <sub>2</sub> -10 -6	FeB -8 -8	CoB -9	NiB -10 -12
ScC <sub>2</sub> -18	TiC -18 -22	VC -12 -13	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> -5 -5	Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub> -5 -3	Fe <sub>2</sub> C -3 +2	Co <sub>2</sub> C -2 +1	Ni <sub>3</sub> C -1 +2
ScN -43 -37	TiN -37 -40	VN -21 -26	CrN -10 -13	Mn <sub>5</sub> N <sub>2</sub> -10 -7	Fe <sub>2</sub> N -4 -0	Co <sub>2</sub> N -1 +0	Ni <sub>3</sub> N -0 +0
YB <sub>2</sub> -20	ZrB -20 -20	NbB <sub>2</sub> -15 -14	MoB -9 -8	TcB <sub>2</sub> -9	RuB -9	RhB -11	Pd <sub>3</sub> B <sub>2</sub> -11
YC <sub>2</sub> -16 -11	ZrC -20 -23	NbC -17 -17	MoC -9 -2	TcC -1	RuC -1	RhC +0	PdC +2
YN -42 -36	ZrN -44 -44	NbN -30 -28	Mo <sub>2</sub> N -9 -6	TcN +4	RuN +4	RhN +5	PdN +5
LaB <sub>2</sub> -17	HfB <sub>2</sub> -20 -26	TaB <sub>2</sub> -14 -14	WB -8 -8	ReB <sub>2</sub> -9	OsB -9	IrB -11	PtB -13
LaC <sub>2</sub> -11	HfC -19 -26	TaC -16 -18	WC -7 -5	ReC -1	OsC -1	IrC +0	PtC +1
LaN -39	HfN -40 -44	TaN -28 -29	W <sub>2</sub> N -6 -6	Re <sub>2</sub> N +3	Os <sub>2</sub> N +3	IrN +8	PtN +8
	ThB <sub>3</sub> -16 -10	UB <sub>2</sub> -15 -12	PuB -16				
	ThC -17 -15	UC -14 -12	PuC -14 -6				
	ThN -43 35	UN 28 -35	PuN -32 -35				

Tab. XII em ref. [6]

Comparison of predicted and experimental values [13, 27 - 29] for the heat of formation of a number of typical high-coordination number compounds containing a transition metal. The difference between  $\Delta H_{\text{calc}}$  and  $\Delta H_{\text{exp}}$  gives an idea of the magnitude of the coordination number effect

Compound	$\Delta H_{\text{exp}}$ (kcal/g-at.)	$\Delta H_{\text{calc}}$ (kcal/g-at.)
YBe <sub>13</sub>	-3.8*	+0
ZrBe <sub>13</sub>	-11.9 -4.0*	-1
ZrBe <sub>6</sub>	-10.0 -4.7*	-2
UBe <sub>13</sub>	-2.7 -0.7	-1
PuBe <sub>13</sub>	-2.6	-1
Y <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	-4.5*	-5
LaZn <sub>11</sub>	-6	-4
U <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub>	-2.3	-2
Pu <sub>8</sub> Zn <sub>92</sub>	-4.1	-2
LaCd <sub>11</sub>	-4.6	-2
PuCd <sub>11</sub>	-2.5	-1

\*  $\Delta G$  instead of  $\Delta H$ .

TABLE XVI em ref. [6]

Preferred values for the chemical potential for electrons,  $\phi^*$ , and the density of electrons at the atomic cell boundary,  $n_{ws}$  (corrections and additions to Table 1 of Part I). Information is also included on the molar volume,  $V_m$ , and the heat of melting,  $\Delta H^f$

Metal	$\phi^*$ (V)	$n_{ws}^{1/3}$ (d.u.) <sup>1/3</sup>	$V_m^{2/3}$ (cm <sup>3</sup> )	$\Delta H^f$ (kcal)
Ru	5.40	1.83	4.1	
Pd	5.45	1.67	4.3	
Re	5.40	1.86	4.3	
Os	5.40	1.85	4.2	
B	4.75	1.55	2.8	(6)
C	6.20	1.90	1.8	(26)
Si	4.70	1.50	4.2	12.0
Ge	4.55	1.37	4.6	7.6
N	7.00	1.60	2.2	
As	4.80	1.44	5.2	

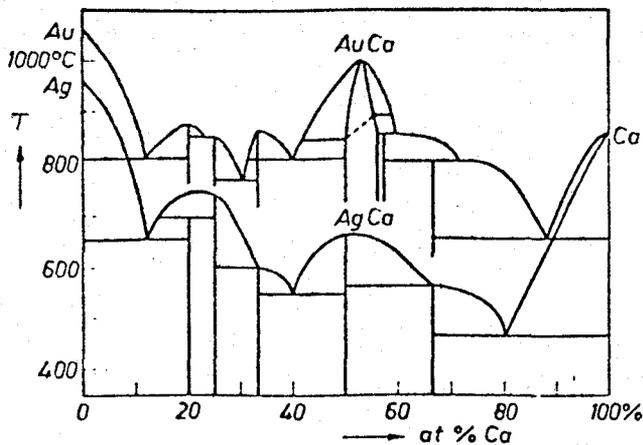


Fig. 1. Comparison of the phase diagrams of calcium and silver with that of calcium and gold. The greater difference in electro-negativity between Ca and Au leads to relatively higher melting points (after W. Hume-Rothery<sup>[22]</sup>). em ref. [2]

Fig. 2. Darken-Gurry diagram, the electronegativity  $X$  plotted against the atomic radius  $r_{12}$  for iron (after J. J. Waber *et al.*<sup>[18]</sup>). The rule here is that the elements that dissolve well in iron lie inside the ellipse around Fe with the axes 0.20 Å atomic-radius difference and 0.4 difference in electronegativity. The other metals will not readily dissolve (R.E. represents the elements of the rare-earth group.)

The scale used for the electronegativity  $X$  is that given by E. Teatum *et al.*<sup>[6]</sup>. It is shown later on in this article that the best electronegativity scale for metals differs slightly from this. em ref. [2]

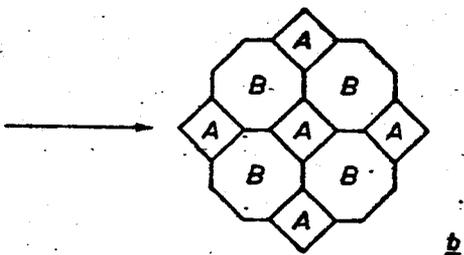
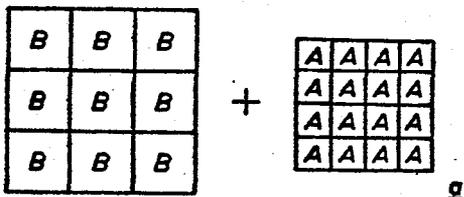
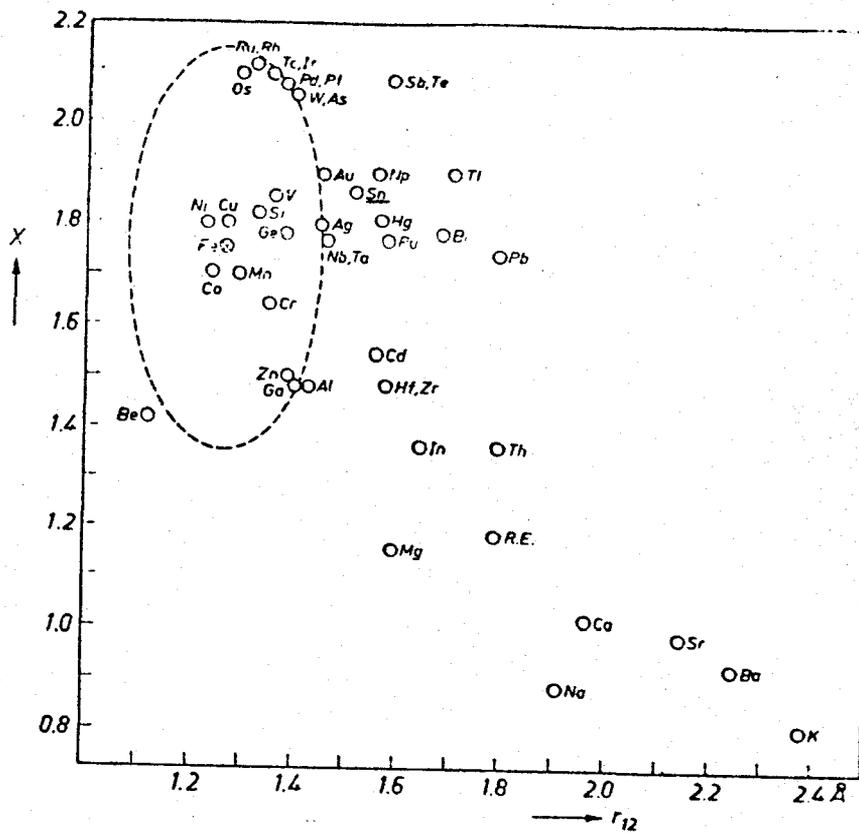


Fig. 3. Atoms in metals (a) and alloys (b). The alloy AB is considered to be composed of atomic cells that resemble those of the pure metals A and B. In the equalization of the electron chemical potential, electrons are transferred so that the volume of the B atoms increases and that of the A atoms decreases (c); the transfer here is from B to A. em ref. [23]

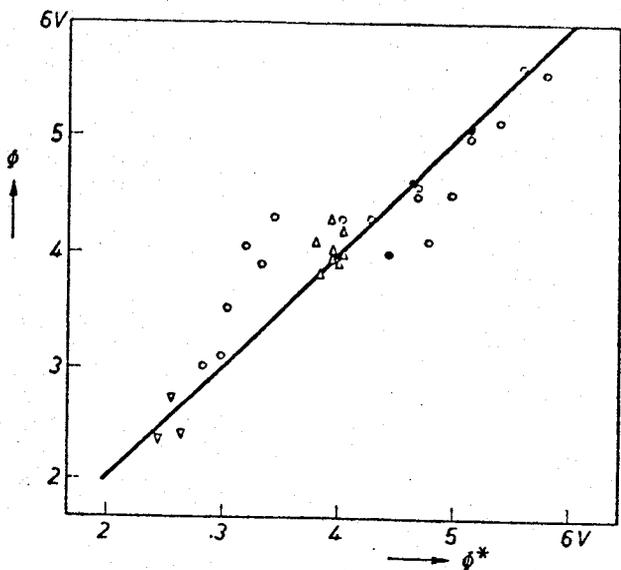


Fig. 4. Comparison between the parameter recommended here for the electronegativity of a metallic element,  $\phi^*$ , and experimental values for the work function  $\phi$ .  
 ○ transition metals } Experimental values given by D. E. Eastman<sup>(10)</sup>.  
 ● Cu, Ag, Au }  
 ▽ Li, Ca, Sr } Experimental values given by H. B. Michaelson<sup>(11)</sup> and V. S. Fomenko<sup>(12)</sup>. em ref. [2]

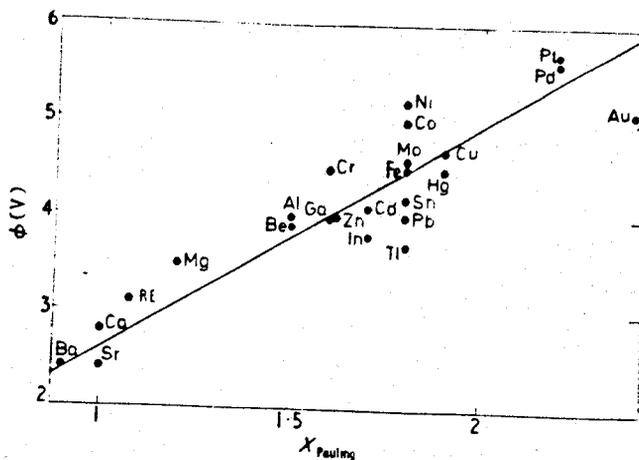


Figure 5. The correlation between the experimental work function  $\phi$  and Pauling's electronegativity  $X$ . The straight line drawn corresponds to  $\phi = 2.6X + 0.3$ . All  $\phi$  values of interest to this paper have been included (see also table 1). em ref. [21]

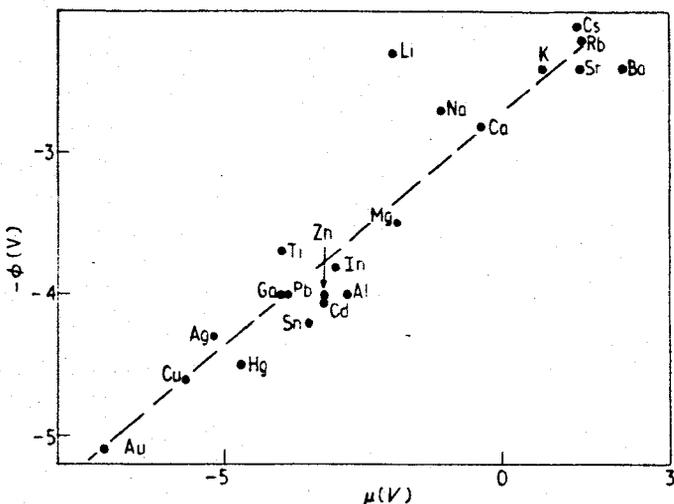


Figure 6. The correlation between the experimental work function  $\phi$  and Hodges and Stott's electrochemical parameter  $\mu$ . The latter represents the chemical potential of electrons if pure metals are brought to a standard molar volume. The straight line drawn is  $-\mu = 3.05\phi - 8.3$ . em ref. [21]

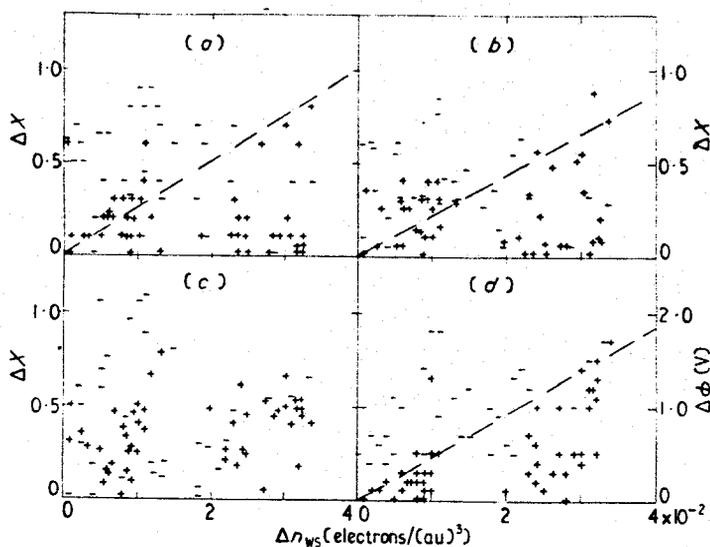


Figure 7. Comparison of four electronegativity scales. Following figure 6 we indicate the sign of the heat of mixing of binary liquid alloys as a function of the difference in electronegativity and electronic density at the cell boundary for the two elements. Only  $|\Delta H_m|$  values larger than 0.03 eV/at have been included. (a) Pauling (1939, 1960), (b) Teatum *et al* (1963), (c) Relative compactness electronegativities (see Sanderson (1967)), (d) work function. em ref. [21]

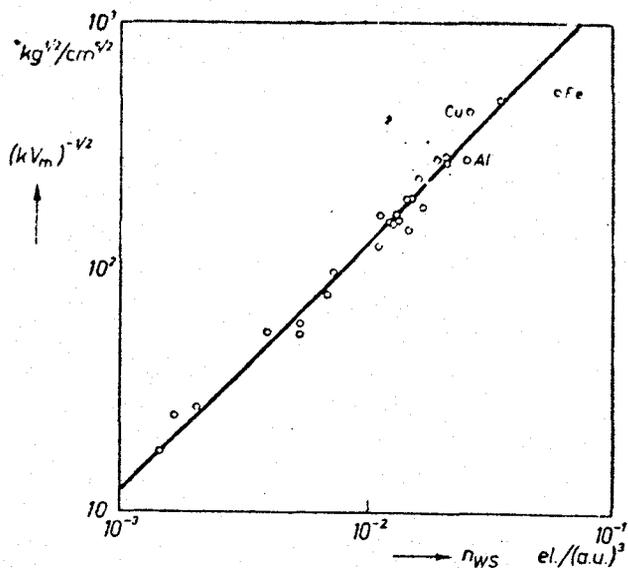


Fig. 8. Empirical relation between the product of the compressibility  $K$  and the molar volume  $V_m$  of pure metals and the theoretically calculated value for non-transition metals for the electron density at the boundary of the atomic cell,  $n_{ws}$ . Each point represents one metal; all non-transition metals are included. The three points for Cu, Fe and Al derive from another source (see text). The solid line corresponds to a linear relationship between  $(KV_m)^{-1/2}$  and  $n_{ws}$ . The abbreviation a.u. stands for 'atomic unit'; 1 a.u. = 0.572 Å. em ref. [8]

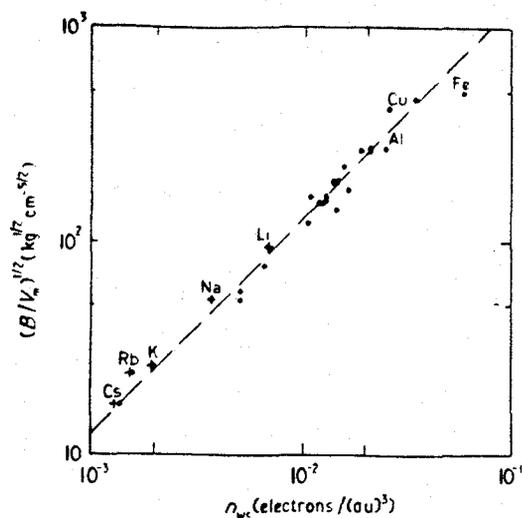


Figure 9. Relation between the electronic charge density at the boundary of the atomic cell and the bulk modulus and atomic volume for some metallic elements. The values for  $n_{ws}$  (+) for the alkali metals are derived under the assumption of a uniform charge distribution, the data for Al, Cu and Fe are from band structure calculations. The second point for Al is derived from experimental x ray form factors. The full circles correspond to non transition elements for which  $n_{ws}$  has been obtained from atomic wave function data. The straight line drawn is given by  $n_{ws} = 0.82 \times 10^{-4} (B \cdot V_m)^{1/2}$  ( $B$  in  $\text{kg cm}^{-2}$ ,  $V_m$  in  $\text{cm}^3$ ,  $n_{ws}$  in electrons  $(\text{a.u.})^3$ ). Bulk modulus and molar volumes are from Gschneidner (1964). em ref. [21]

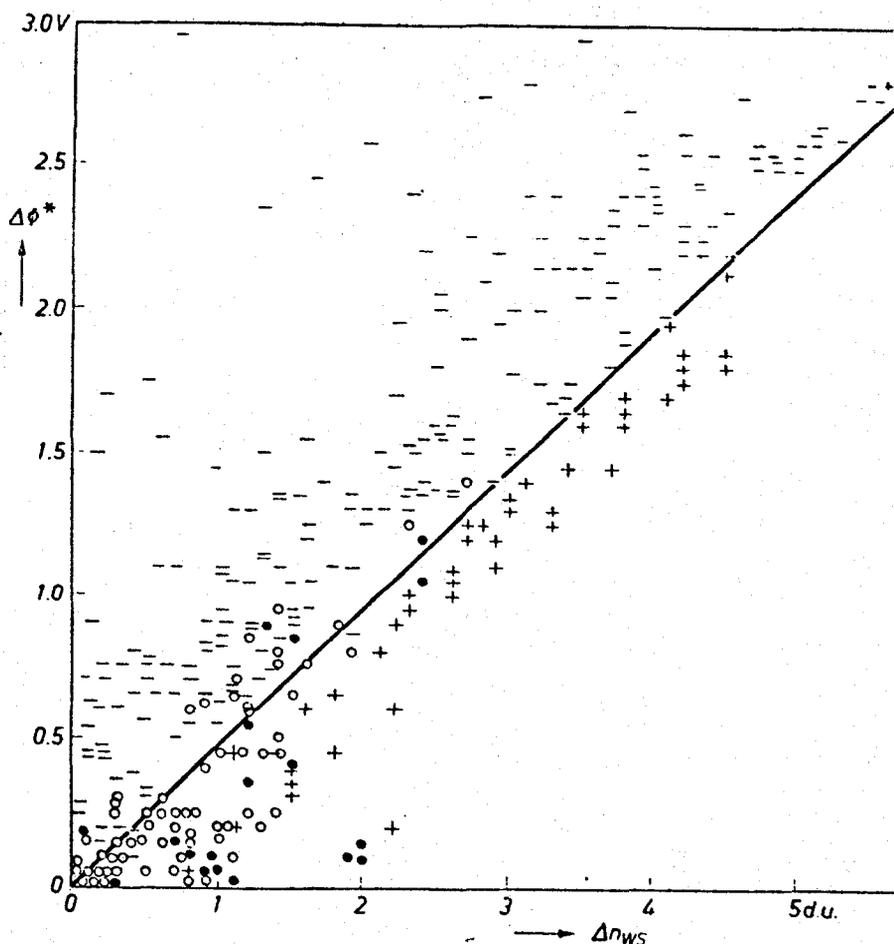
3d	Sc 3.0	Ti 3.4	V 4.25	Cr 4.65	Mn 4.75	Fe 4.93	Co 5.1	Ni 5.35
4d	Y 2.95	Zr 3.15	Nb 4.0	Mo 4.65	Tc 5.3	Ru 5.55	Rh 5.4	Pd 5.75
5d	La 2.8	Hf 3.3	Ta 4.05	W 4.8	Re 5.6	Os 5.55	Ir 5.55	Pt 5.55
6d	Th 3.05	U 4.2	Pu 3.35					

Fig. 10. The 27 transition metals considered in this section, arranged in their order in the periodic system. The numbers give the values of  $\psi^*$  (in volts) that are relevant to the treatment of the magnetic properties of transition metals, discussed in Part II. em ref. [8]

Fig. 11. Demonstrating the usefulness of equation (1). Each point corresponds to a system of two transition metals that can be characterized by  $\Delta\psi^*$  and  $\Delta n_{ws}$ . The magnitude of  $\Delta n_{ws}$  is expressed in density units (d.u.); 1 d.u. is equivalent to  $6 \times 10^{22}$  electrons per  $\text{cm}^3$ .

- Intermetallic compounds are present (or a stable third phase);  $\Delta H$  is therefore negative.
- + No compounds occur, and the mutual solubility is smaller than 10 at %;  $\Delta H$  positive.
- There are no stable compounds, but the solubility on at least one side of the phase diagram is greater than 10 at %.
- No stable compounds, solubility at high temperature greater than 10 at % but not at low temperature.

em ref. [8]



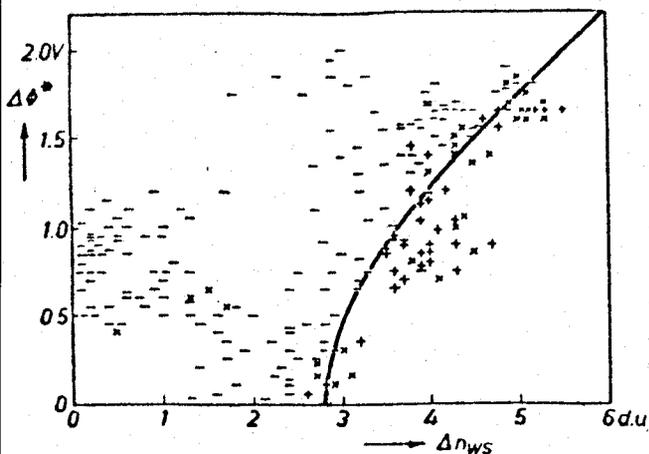


Fig. 12. Analysis of binary phase diagrams, based on one transition metal with Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb or Bi. The case of no compounds occurring when one of the solubilities is greater than 10 at% is not found.

— Stable compounds.  
 + No compounds and mutual solubility less than 10 at%.  
 × No information on the phase diagram available. em ref. [8]

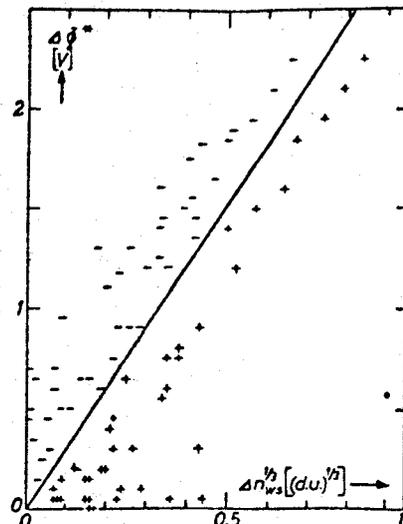


Fig. 14 The sign of the heat of mixing of liquid alloys of two non-transition metals plotted as a function of  $\Delta\phi^*$  and  $\Delta n_{ws}^{1/3}$ .

— heat of mixing at the 50/50 composition measured to be  $\leq -600$  kcal/g - at.  
 + either  $\Delta H > +600$  kcal/g - at. at 50/50 composition or there is liquid immiscibility.

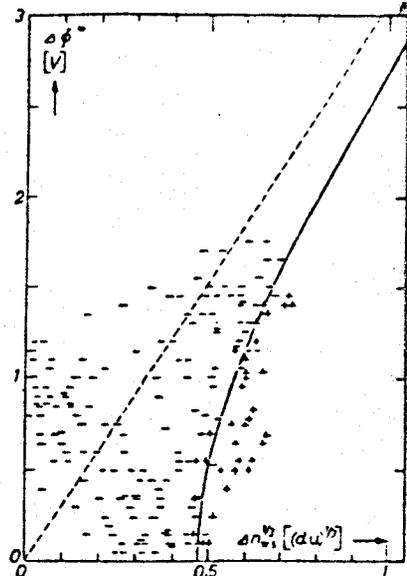


Fig. 15 Phase diagram analysis for binary alloys of 27 transition metals with one of the metals, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb or Bi (—: intermetallic compounds; +: no compounds). The combination of no compounds and a mutual solid solubility  $> 10\%$  does not occur. em ref. [22]

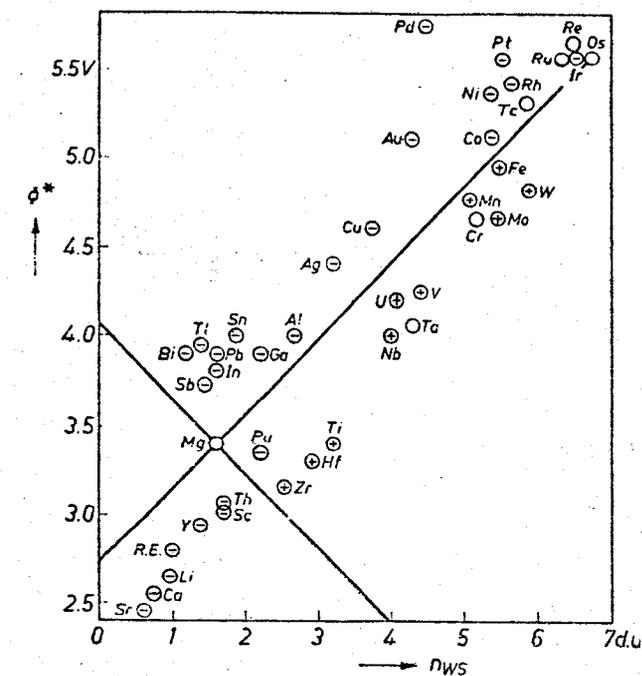


Fig. 13. Survey of the alloying behaviour of Mg. The minus sign indicates that intermetallic compounds with Mg exist, the plus sign means that no stable alloys are known. There is no information about Tc, Ru, Os, Re, Cr and Ta. When the values  $\phi^* = 3.4$  V and  $n_{ws} = 1.6$  d.u. are assigned to Mg (i.e. virtually the experimental values), it is seen that  $\Delta H$  is given by equation (1). The lines  $|\Delta\phi^*| = a|\Delta n_{ws}|$  separate the metals that alloy well with Mg (upper and lower sectors) from the metals that do not (left- and right-hand sectors). em ref. [8]

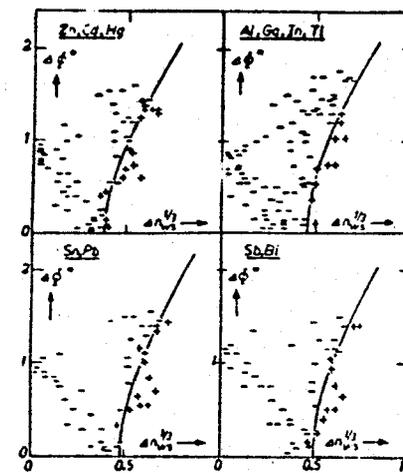
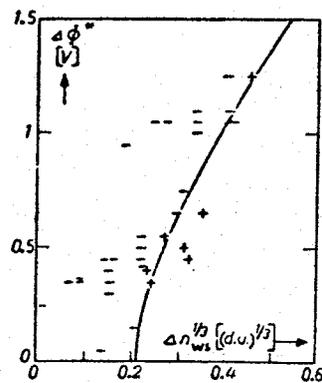


Fig. 16 Phase diagram analysis for binary alloys of a transition metal and a polyvalent non-transition metal. Non-transition metals of different valence have been analysed separately which, in terms of relationship (5), results in somewhat different values for the negative energy contribution,  $R$ .

Fig. 17 Phase diagram analysis for binary alloys of Cu, Ag or Au with one of the metals, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb or Bi. The number of data points is insufficient to permit a more detailed analysis, such as that of Fig. 7. em ref. [22]



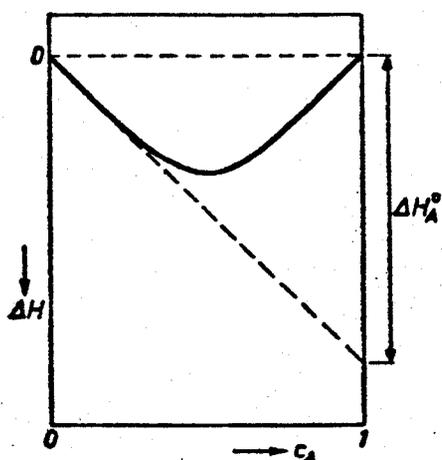


Fig. 3. The solid line indicates the concentration dependence of the heat of formation for a series of ordered compounds in a binary system A-B.  $\Delta H_A^0$  is the heat of solution of A in solvent B. In this example it is assumed that atoms A and B are the same size.  
em ref. [23]

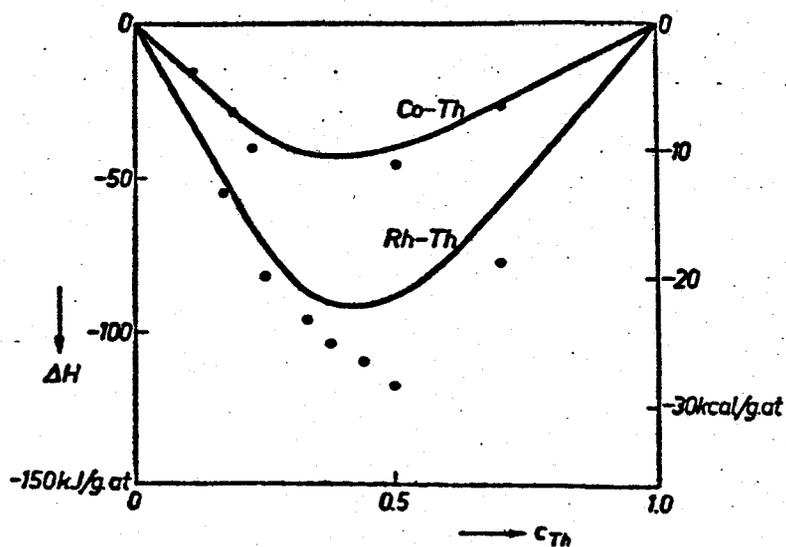
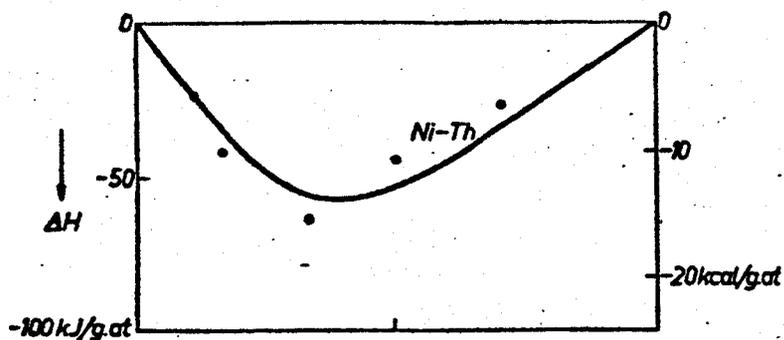


Fig. 4. Concentration dependence of the heat of formation  $\Delta H$  for the systems Ni-Th, Co-Th and Rh-Th. (The experimental data are due to W. H. Skelton *et al.*<sup>(6)</sup> and to M. Murabayashi and H. Kleykamp<sup>(7)</sup>.) The curves give the results of the model calculations. The minimum in  $\Delta H$  does not lie at the concentration 0.50, as in fig. 4, because the atomic volume of Th (19.8 cm<sup>3</sup>) is much greater than that of Ni (6.6 cm<sup>3</sup>), Co (6.7 cm<sup>3</sup>) and Rh (8.3 cm<sup>3</sup>).  
em ref. [23]

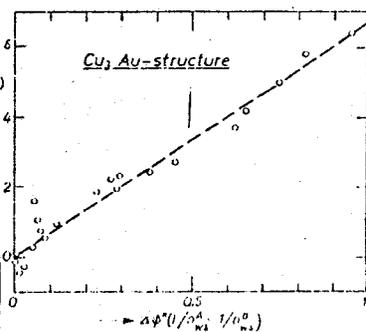


Fig. 20. Volume contractions in intermetallic compounds of two transition metals that have the Cu<sub>3</sub>Au structure.  $\Delta V_m$  is obtained by subtracting the molar volume, as calculated from X-ray data [6], from that obtained by summation of the pure metal molar volumes. One may see that volume contractions can be explained in terms of a transfer of charge ( $-\Delta\phi^*$ ) from atoms B (with density  $n_{ws}^B$ ) to atoms A (with density  $n_{ws}^A$ ). For other structures (i.e., CsCl and Laves phases) the results are similar.

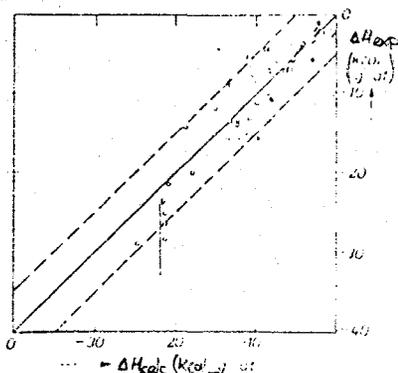


Fig. 22. Comparison between experimental and calculated values for the enthalpy of formation,  $\Delta H$ , of alloys of two transition metals.  
em ref. [6]

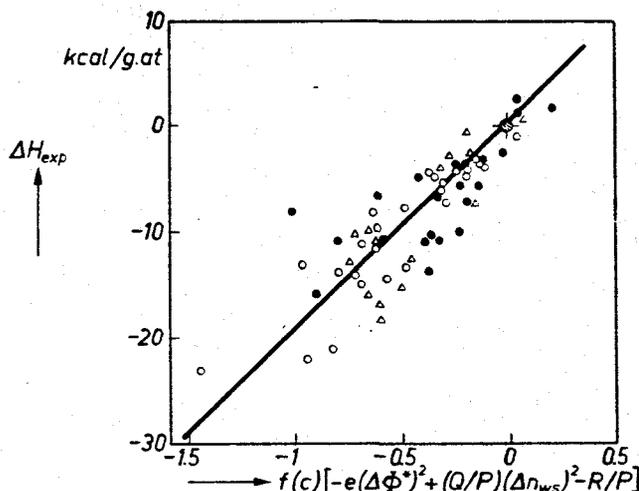


Fig. 24. Determination of the parameter  $P$  in the ionic energy contribution  $-Pe(\Delta\phi^*)^2$ . The value of  $P$  can be derived from the slope of the straight line through the origin giving the best fit to the plotted points. ● Alloys of two transition metals. ○ Alloys of transition metals with non-transition metals of valency greater than 2. △ Hydrides of transition metals.  
em ref. [20]

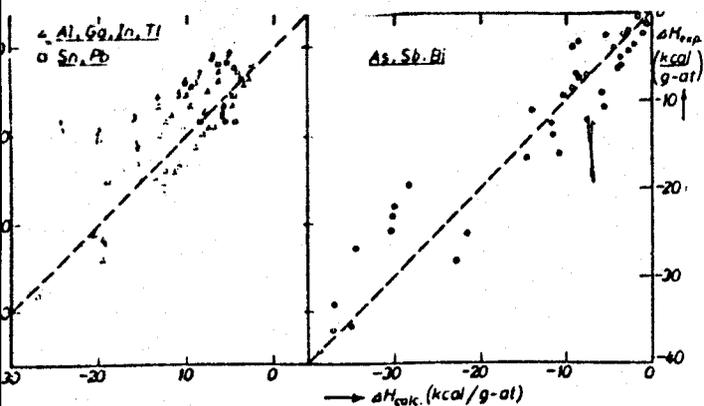


Fig. 23 The heat of formation of alloys of transition metals and non-transition metals. Comparison between experimental values and the one calculated by means of relationship (2) with  $P = 0.128V^{-1} \text{cm}^{-2} (\text{dens.un.})^{-1/3}$ . The lines drawn represent  $\Delta H_{\text{exp}} = \Delta H_{\text{calc}}$ . Data points that agree less satisfactorily than others are 1, PbTh; 2, PbTh<sub>2</sub>; 3, TiAl; 4, Ti<sub>2</sub>Al; 5, MnAl; 6, VAl; 7, Fe<sub>2</sub>Al; 8, Mn<sub>2</sub>Sn; 9, MnSn<sub>2</sub>.

em ref. [6]

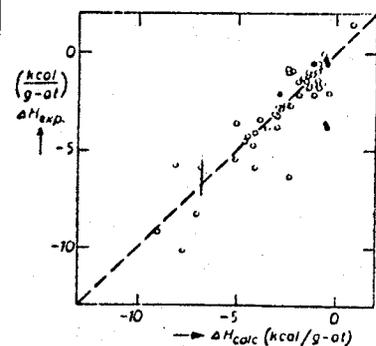


Fig. 24 The heat of formation of ordered alloys containing a non-transition metal and one of the noble metals Cu, Ag, Au. For filled points, the experimental value represents  $\Delta G$  rather than  $\Delta H$ .

em ref. [6]

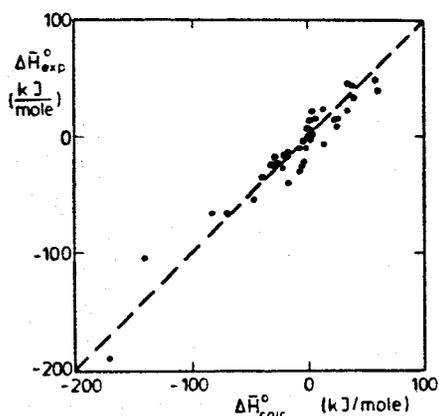


Fig. 26 Comparison of experimental and predicted values for the enthalpy of solution,  $\Delta H^\circ$ , of liquid transition-metal solutes in transition-metal solvents.

em ref. [24]

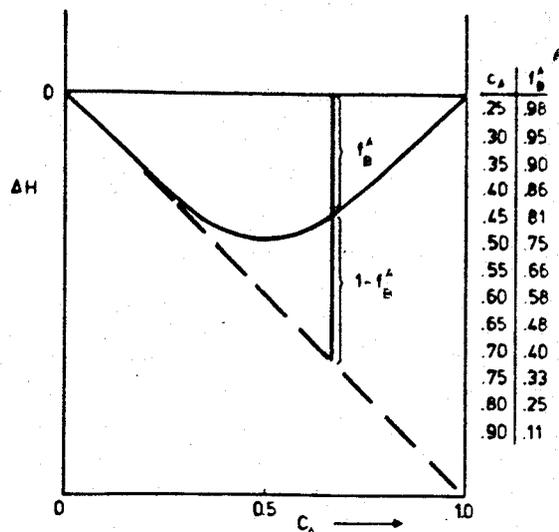


Fig. 25 The average concentration dependence of the heat of formation of equilibrium ordered compositions in a binary system. The figure and table apply to metals of equal molar volumes. The solid curve has been obtained empirically, [5]. The corresponding degree of environment by dissimilar neighbours,  $f_B^A$ , is found from the ratio of the integral heat of formation and the initial slope of the curve (heat of solution). If metal volumes differ, the tabulated values of  $f_B^A$  still apply if the atomic concentration  $c_A$  is replaced by the surface area concentration  $c_A^s$  [5]. Values of  $f_B^A$  are found by going from  $c_A$  to  $1 - c_A$  in the table.

em ref. [24]

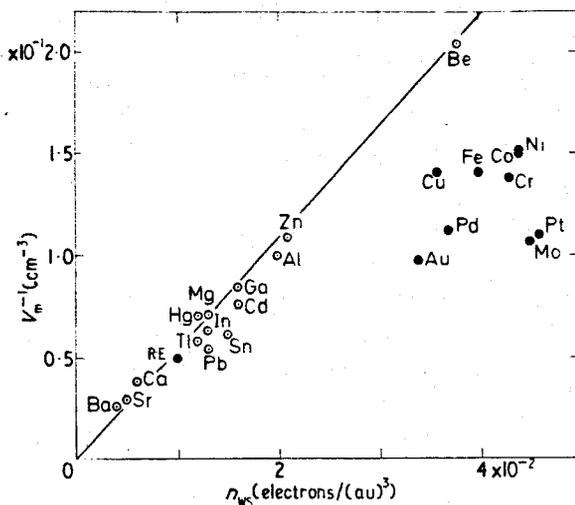


Figure 27. Comparison of  $n_{ws}$  (electron density at the boundary of the Wigner-Seitz cell) and atomic volumes for the metals discussed in this paper (table 1). ○ non transition metals; ● transition metals. Cu and Au included.

em ref. [21]

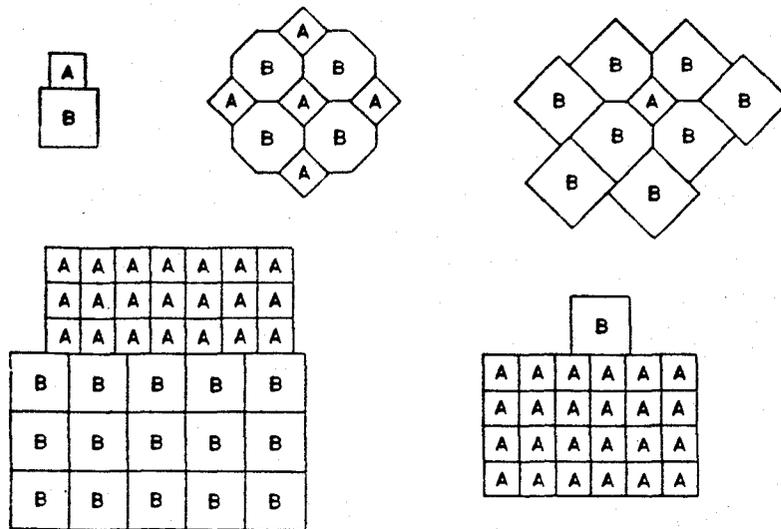


Fig. 28 Metallic adhesion on microscopic and macroscopic scales. The figure is intended to suggest that there are relations between the heat of formation of intermetallic compounds AB (relative to the pure metals), the heat of solution of liquid A in liquid B, the interfacial energy between two crystals of A and B, the heat of adsorption of A on a substrate of B, and the heat of formation of intermetallic molecules AB (relative to pure metal dimers). For discussion of these interrelations see refs. 7 and 8. em ref. [24]

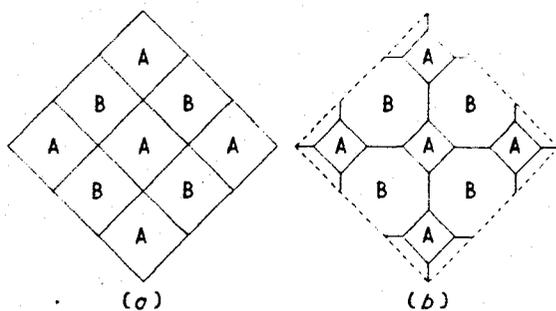


Figure 29 Visualization of charge transfer in alloys. The two metals are supposed to have equal atomic volumes before electron transfer. Note that the  $\Delta z$  values will be considerably reduced if we do not take into account volume effects.

em ref. [21]

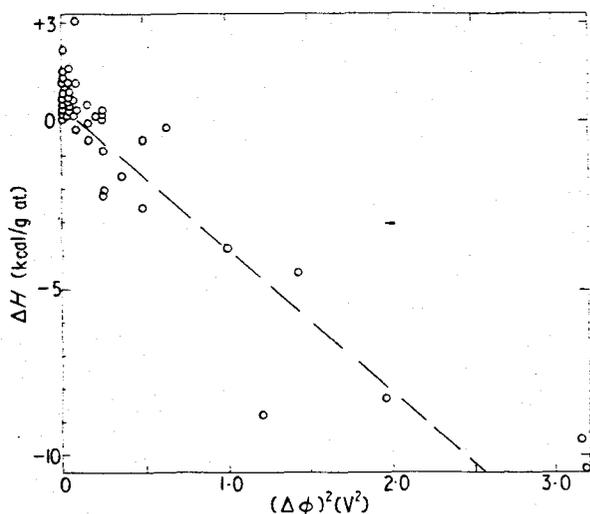


Figure 30 The linear relation between the heat of mixing and  $(\Delta\phi)^2$  for liquid alloys of non transition elements at the equiatomic concentration. By leaving out data for all Be compounds and for the compounds for which the  $\Delta n_{ws}$  values are not relatively small we can obtain a value for the proportionality constant  $P$  (in equation (5)) or  $M$  (in equation (11)) by drawing the best straight line.

em ref. [21]

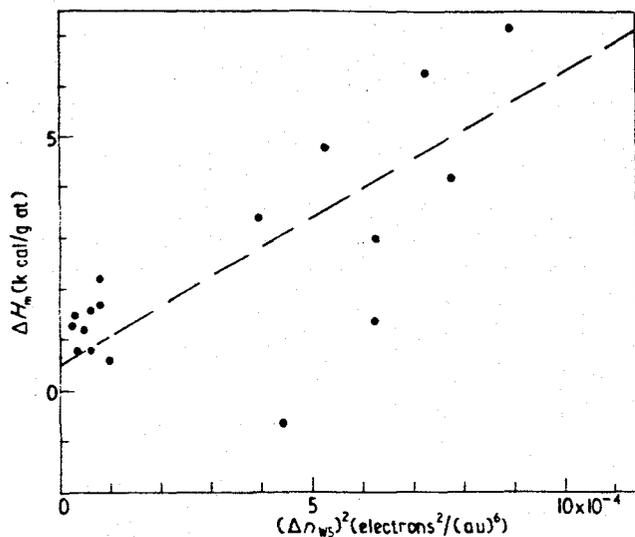


Figure 31 The relation between the heat of mixing and  $(\Delta n_{ws})^2$  for equiatomic liquid alloys for which  $\Delta\phi$  is relatively small. If the 50/50 alloy has not been reported experimentally a  $c(c-1)$  dependence of  $\Delta H$  on concentration is assumed. The best straight line gives an estimate for  $Q$  in equation (5). Also data for Bi have been included; most data are from Predel and Sandig (1969).

em ref. [21]

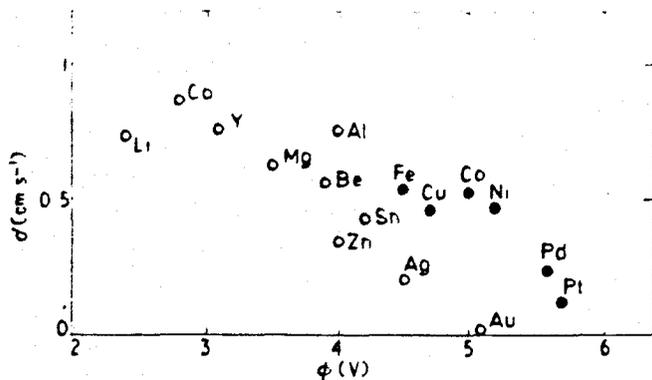


Figure 32 The correlation between the isomer shift of  $Au^{197}$ , dissolved (0.2-1%) in a number of metals, and the work function of these metals. For the heavy dots elastic energies, reducing the atomic volume of Au, will also play a role (solid solutions for which the host atoms have a smaller atomic volume than that of Au)  
em ref. [21]

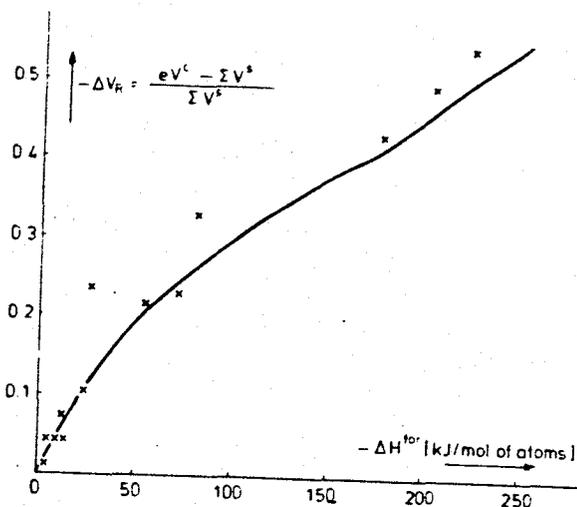


Fig. 33 The relation between volume contraction and heat of formation for ionic compounds of a CsCl-type of structure. The measured molecular volume  $V^s$  has been scaled to the molecular volume of a compound of closest packing by a factor  $e$  which is equal to 0.95 for the CsCl type lattice. The contraction bears a relation to the sum of the atomic volumes of the two components  $\Sigma V^s$  (from Kubaschewski and Alcock [2]).  
em ref. [10]

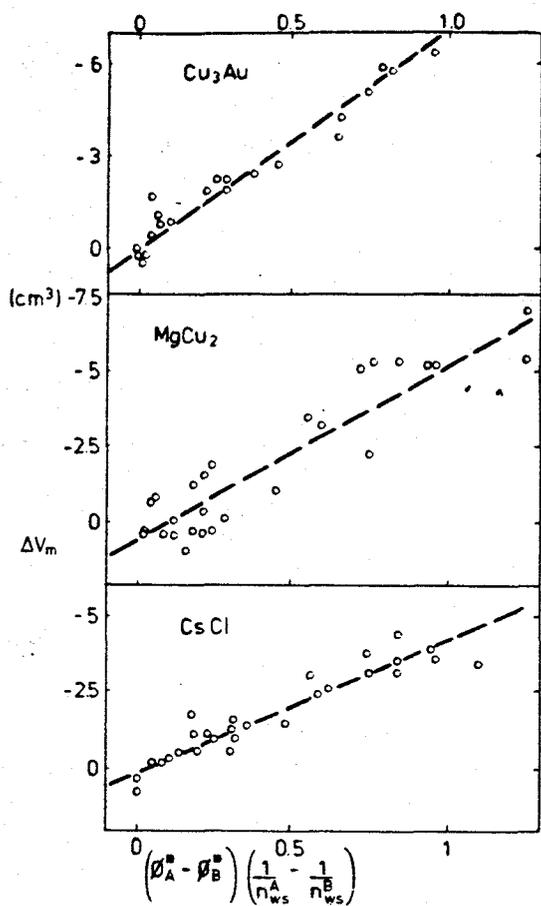


Fig. 34 Volume contractions in intermetallic compounds of two transition metals with the  $Cu_3Au$ ,  $MgCu_2$  and  $CsCl$  type of crystal structure. The volume contractions are shown to correlate with expectations based on charge transfer. The value of  $\Delta V_m$  is the difference between the molar volume (per formula unit) and the volume of the pure metal constituents. The lines drawn represent a best fit to  $\Delta V_m(\text{exp.}) = \Delta V_m(\text{calc.})$  for each structure.  
em ref. [10]

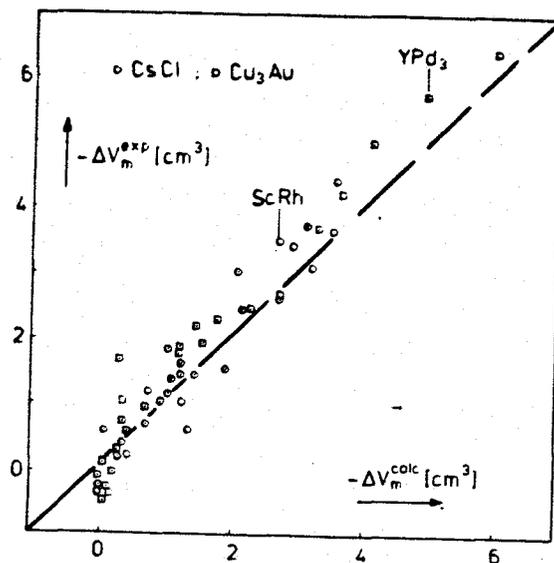


Fig. 35 Comparison between experimental volume effects and the ones calculated by means of relation (7) for compounds of two transition metals with the CsCl and  $Cu_3Au$  type of crystal structure. The straight line represents  $\Delta V_m(\text{exp.}) = \Delta V_m(\text{calc.})$ .  
em ref. [10]

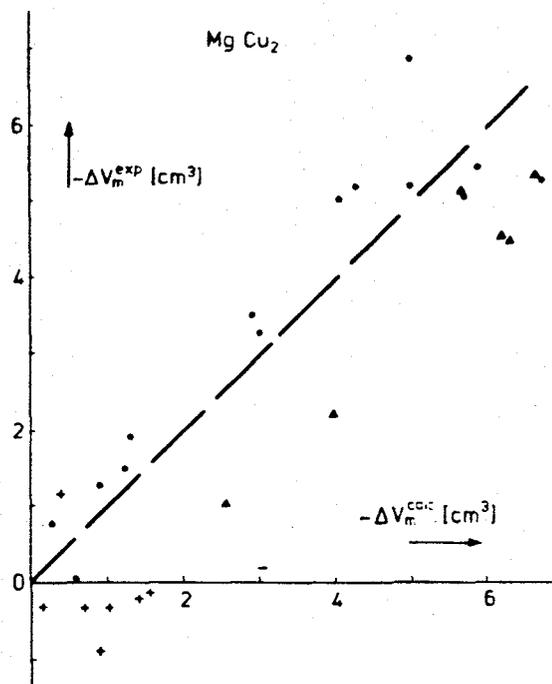


Fig. 36 As fig. 35 but now for compounds with the  $MgCu_2$ -type of crystal structure. Compounds where one of the constituents is Ru, Os or Ir are indicated by  $\Delta$ , while those where one of the constituents is Cr, Mo or W are indicated by +. em ref. [10]

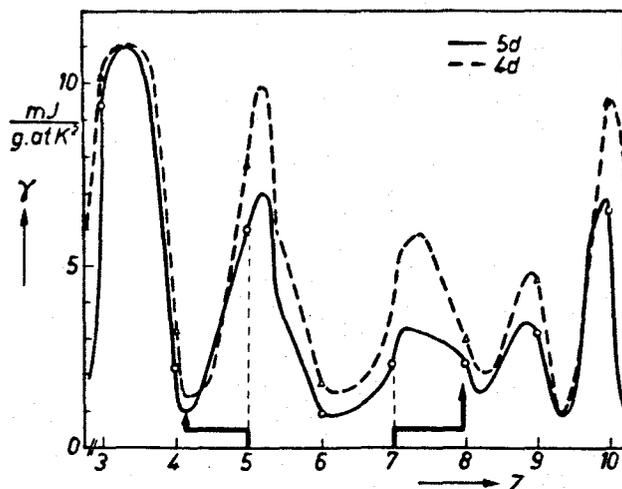


Fig. 37 The coefficient  $\gamma$  of the linear term in the specific heat of metals, plotted against the number of valence electrons per atom  $Z$  for the 4d and 5d metals. To give an example of the way in which equation (7) is applied the figure shows the  $Z$  values for Ta and Re in an alloy  $Ta_{50}Re_{50}$  that does not in fact exist as a solid solution. The value  $Z_0$  of  $Z$  for the metals in the pure state is 5 for Ta and 7 for Re. em ref. [20]

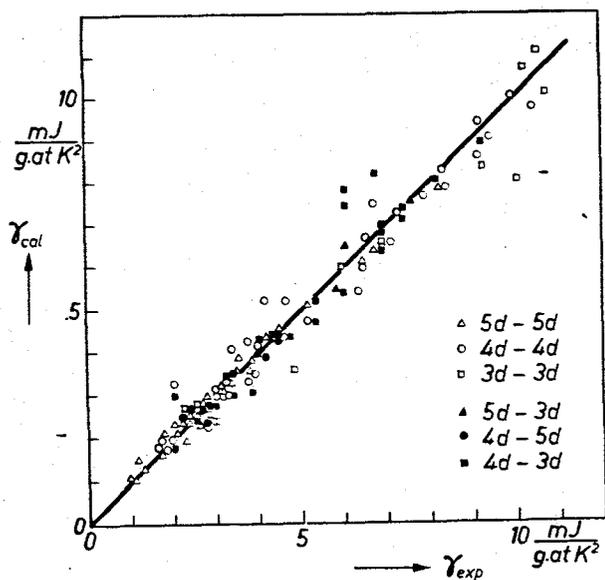


Fig. 38 Comparison of experimental data on  $\gamma$  for solid solutions of two transition metals with the values  $\gamma_{cal}$ , calculated from equation (7). The points lie close to a straight line of slope 1. The figure shows which types of alloy the various kinds of points in the figure refer to. em ref. [20]

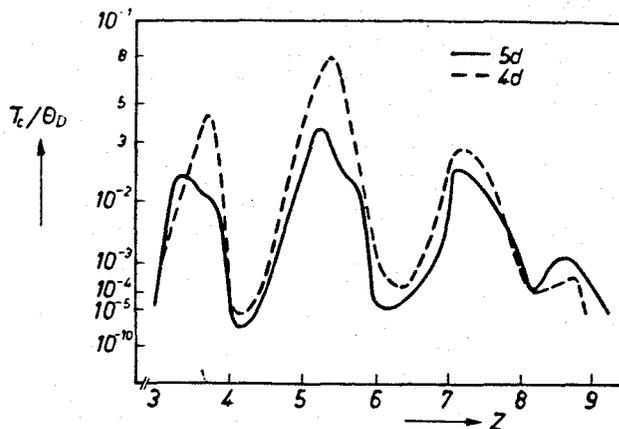


Fig. 39 The ratio  $T_c/\Theta_D$  of the temperature at which a transition metal becomes superconducting and its Debye temperature, plotted against  $Z$ , the number of valence electrons per atom. The solid curves apply for 5d metals, and the other curves for 4d metals. em ref. [20]

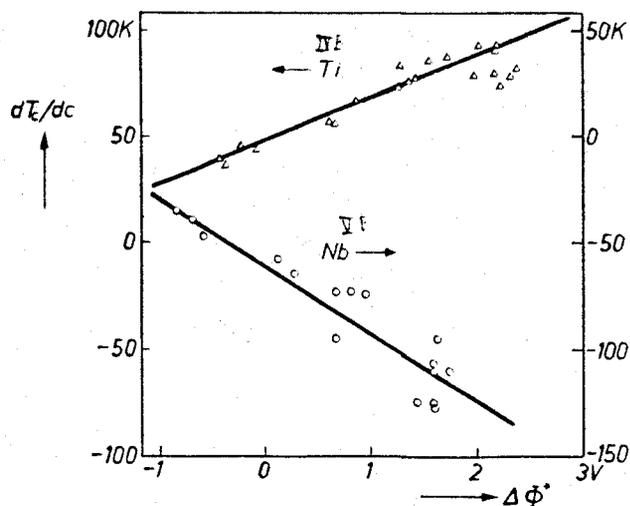


Fig. 40. The derivative of the transition temperature for superconduction  $T_c$  with respect to the concentration  $c$ , plotted against the difference in electronegativity  $\Delta\Phi^*$  for diluted Nb<sup>(111)</sup> and Ti alloys [20]. (The Ti alloys had 5% of Rh added to stabilize the b.c.c. structure.) For each of these alloys the points lie very nearly on a straight line; the line for the Ti alloys rises for increasing  $\Delta\Phi^*$ , the other one falls. em ref. [20]

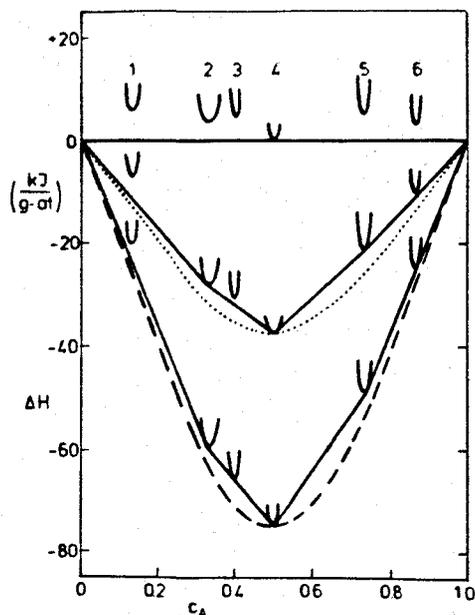


Fig. 41. An imaginary set of possible intermediate phases that reproduces the phase diagram information of table II. It is assumed that structure-determined energy differences between the six intermediate phases shown are additive to the structure-independent term which is given three different values (solid, dotted and dashed curves). em ref. [24]

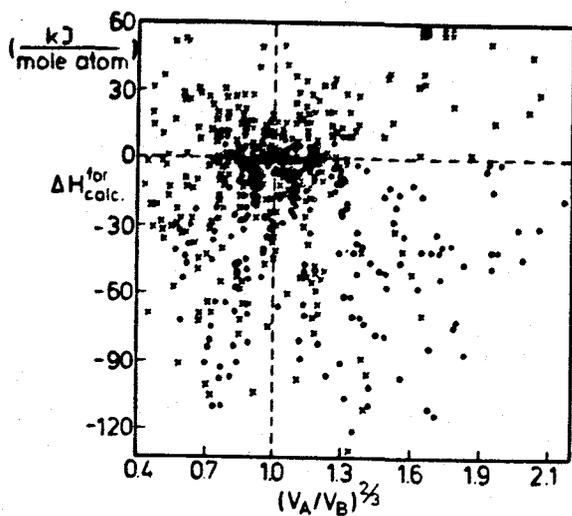


Fig. 42. The occurrence of intermediate phases at the  $AB_2$  composition in a binary system of 27 transition metals (Sc, ..., Cu, Y, ..., Ag, La, ..., Au). Crosses mean no stable  $AB_2$  alloys, filled circles stand for a stable  $AB_2$  compound, and open circles stand for solid solutions. The parameters of the diagram are the model prediction for the heat of formation of the  $AB_2$  compound and the size difference, which is plotted as  $(V_A/V_B)^{2/3}$ . em ref. [24]

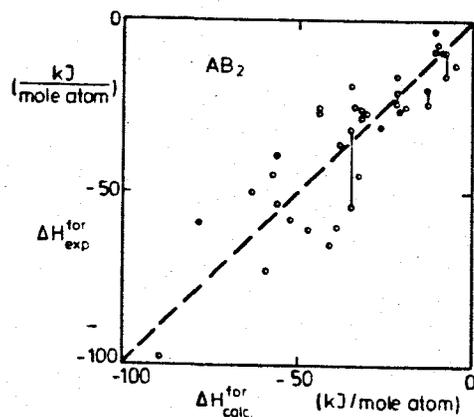


Fig. 43. Comparison of experimental data and model predictions of the heat of formation of  $AB_2$  ordered alloys of two transition metals. Filled circles indicate that the experimental value represents the free enthalpy,  $\Delta G$ , rather than the enthalpy,  $\Delta H$ . Vertical lines connect two different experimental data for the same compound. em ref. [24]

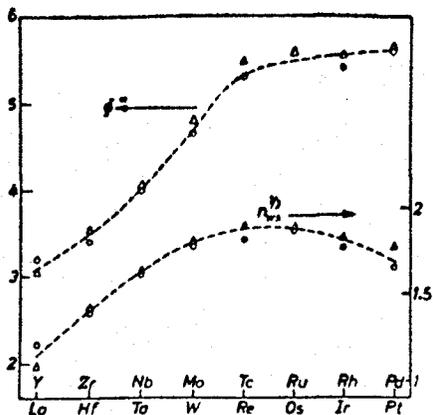


Fig. 44 The variation of the electronegativity parameter,  $\phi^*$ , and the density parameter,  $n_{ws}^{1/3}$ , for the 4d (circles) and 5d-transition metals (triangles). Note that  $n_{ws}^{1/3}$  shows a maximum near the middle of the series that is absent in  $\phi^*$ . em ref. [22]

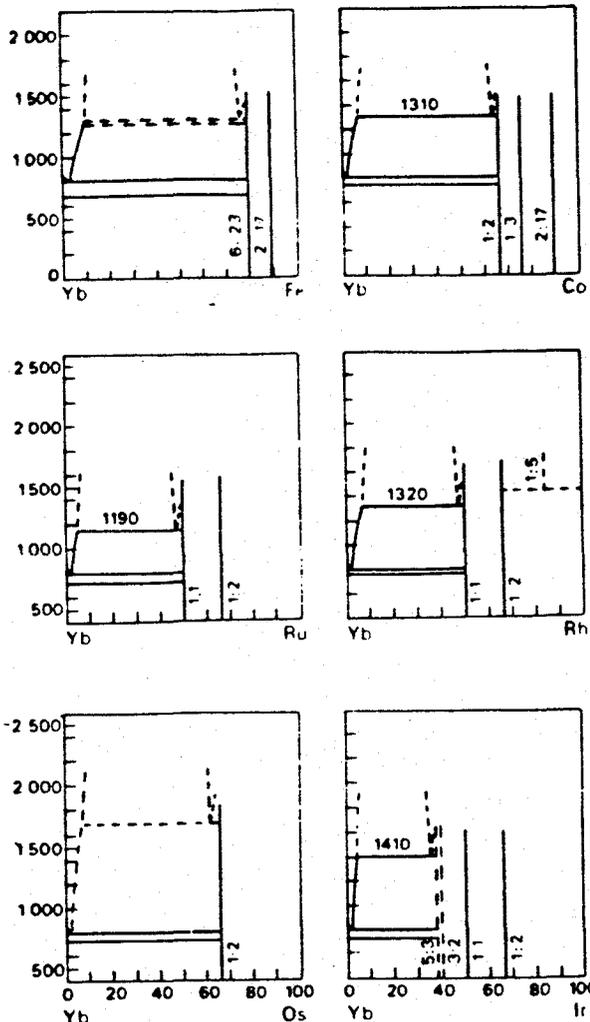


Fig. 45 Phase diagrams of some Yb-transition metal binary systems as reported by Iandelli and Palenzona [27]. Drawing taken from the thesis of Mattens [29]. em ref. [24]

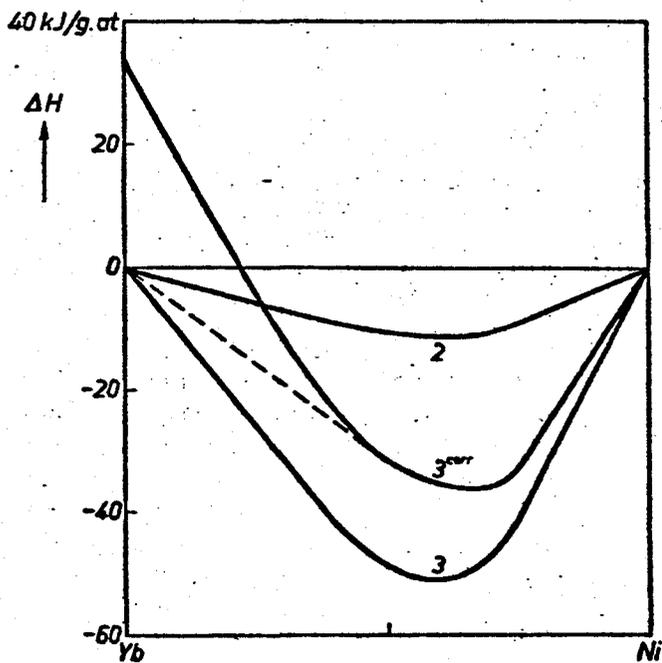


Fig. 46 Comparison of the stability of divalent and trivalent intermetallic compounds of Yb in the system Yb-Ni. The figure shows  $\Delta H$  (in kJ/g.at alloy) for divalent Yb, for trivalent Yb and for trivalent Yb compounds, corrected with a value of 33 kJ/Yb for the heat of conversion from divalent to trivalent Yb. The prediction is that intermetallic compounds of trivalent Yb will exist at the Ni-rich side of the system; on the Yb-rich side of the system there are no stable alloys. em ref. [23]

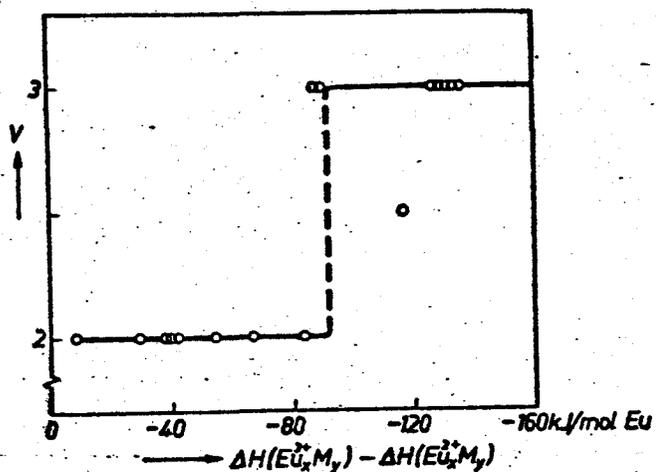


Fig. 47 The relation between the number of conduction electrons  $V$  for Eu atoms in intermetallic compounds and the calculated difference in heat of formation for compounds of the divalent (Ca-type) and trivalent (Y-type) form. It can be seen that there is a critical value for the difference in  $\Delta H$  (about  $-90$  kJ/g.at Eu), which separates the divalent from the trivalent Eu compounds. em ref. [23]

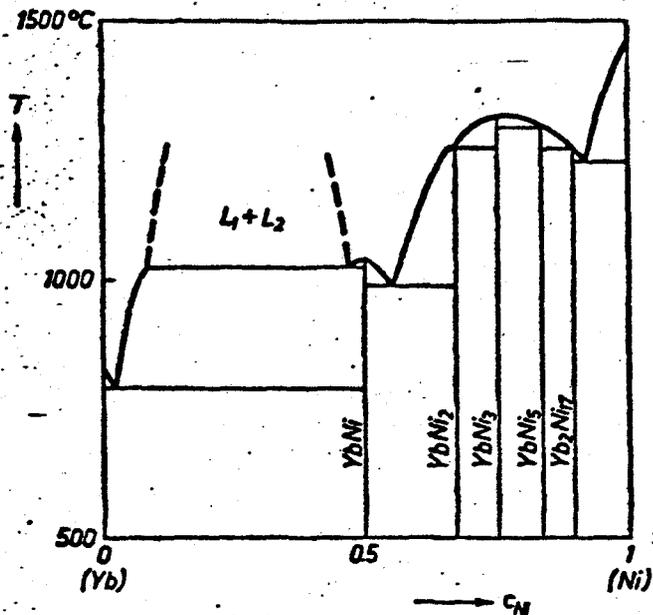


Fig. 48. Phase diagram of the system Yb-Ni, drawn from data reported by A. Palenzona and S. Cirafici [17]. There are five intermetallic compounds, in which Yb is magnetic and acquires the volume possessed by the other rare-earth metals in compounds of this type (i.e. trivalent Yb). In complete accordance with the prediction in fig. 9 phase separation occurs in the liquid on the Yb-rich side (liquid  $L_1$  with about 8% Ni and liquid  $L_2$  with 45% Ni at 1050°C). Systems also exist in which Yb is always divalent (Yb-Ag) or in which Yb changes valency in mid-system (Yb-Au).

em ref. [23]

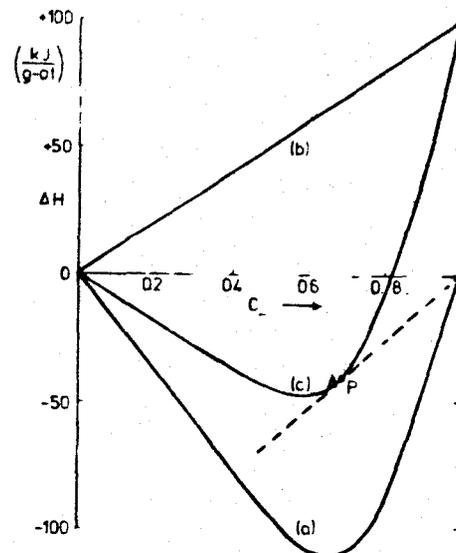


Fig. 49. Enthalpy versus composition curves for a metal-hydrogen system, in this case the Ti-H system, for which an experimental point is included. If H were a metal the enthalpy of ordered hydrides could be described by curve (a), see Bouten et al. [33]. Curve (b) represents the transformation enthalpy from gaseous  $H_2$  to metallic H, while curve (c) represents the sum of (a) and (b). Point P gives a maximum composition for a stable hydride. em ref. [24]

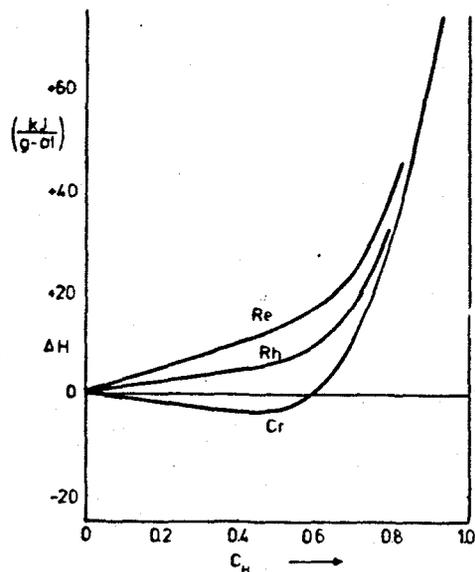


Fig. 50. Calculated enthalpy of formation curves [33] for some binary systems in which there are only weakly stable or unstable hydrides.

em ref. [24]

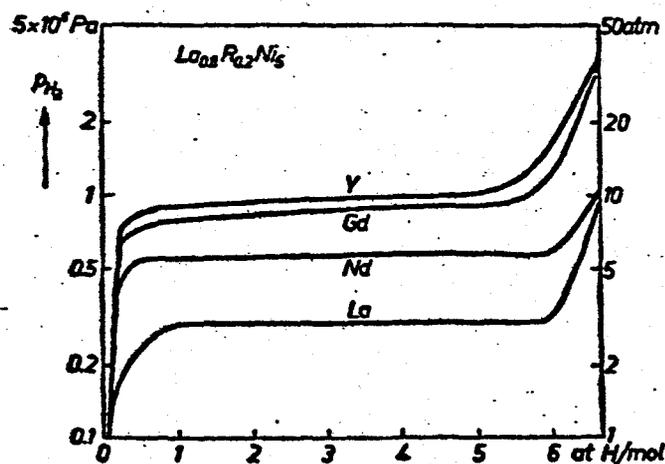


Fig. 51. The absorption of hydrogen at 40°C by  $LaNi_5$  and by analogous compounds in which 20% of the La is replaced by Y, Gd or Nd. Experimental data from H. H. van Mal [19]. For  $LaNi_5$  at 40°C the equilibrium pressure is  $3 \times 10^5$  Pa (i.e. 3 atm).

em ref. [23]

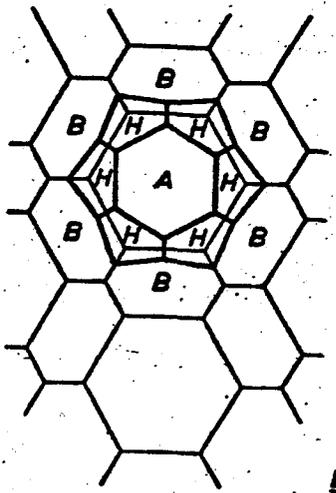
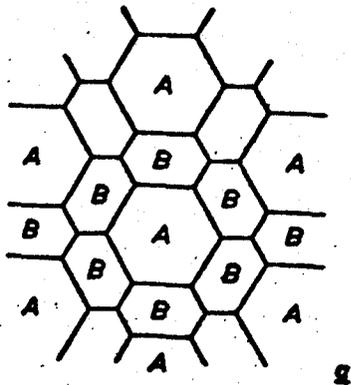


Fig. 52. Schematic representation of the formation of a ternary hydride, starting from a binary compound  $AB_n$  ( $n \geq 1$ ) of transition metals. It is assumed that metal A is strongly attractive to hydrogen, and B much less so. On absorbing hydrogen the lattice expands, but diffusion of A and B atoms is not possible because of the low temperature. em ref. [23]

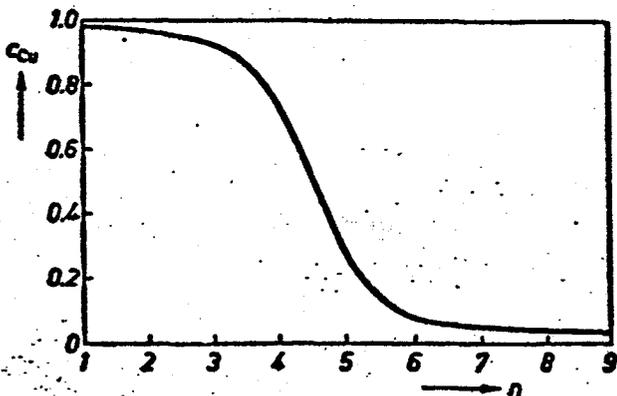


Fig. 54. Concentration profile for the copper content at the surface of an iron-rich alloy of copper and iron ( $Fe_{93}Cu_4$ ). The calculation (due to J. L. Meijering<sup>(24)</sup>) applies in principle to a (100) surface.  $n$  refers to the numbering of the atomic layers, starting from the surface. em ref. [23]

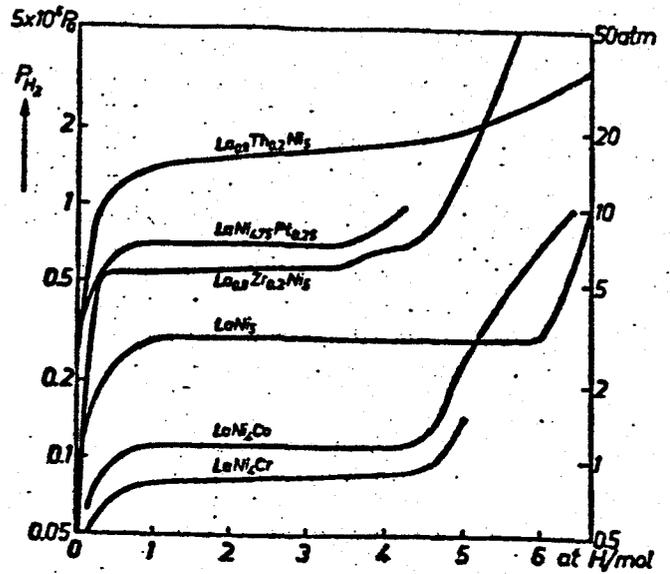


Fig. 53. The change in the equilibrium pressure for hydrogen absorption in  $LaNi_5$  on partial replacement of Ni by Cr, Co or Pt, or partial replacement of La by Zr or Th. em ref. [23]

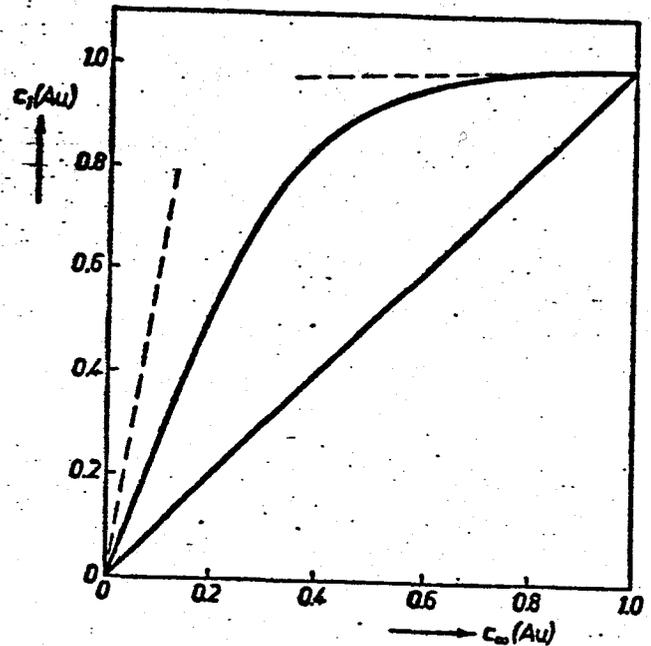


Fig. 55. The concentration of Au in the first atomic layer at the surface of Cu-Au alloys, compared with the concentration in the bulk of the material. The experimental curve was derived from Auger measurements by J. M. McDavid and S. C. Fain<sup>(25)</sup>, the dashed lines were calculated from equation (10) for dilute alloys. In addition to the values for  $E_v^A$ ,  $E_v^B$  and  $(V_A/V_B)^{2/3}$ , mentioned in the text, the calculation was made for  $\Delta H_{sol} = -20$  kJ/mol and  $T = 600$  K. em ref. [23]



## REFERENCIAS

- [1] W.HUME-ROTHERY , In: Phase stability in metals and alloys (ed. P.S.Rudman, J.Stringer e R.I.Jaffee) Mc Graw-Hill 1967, p.3
- [2] O.KUBASCHEWSKI, E.I.EVANS e C.B.ALDOCK Metallurgical thermochemistry , 4<sup>a</sup> ed , Pergamon , Oxford 1967
- [3] J.T.WABER, K.GSCHNEIDNER JR., A.C.LARSON e M.Y.PRINCE Trans.Metall.Soc. AIME 227 , 717 , 1963
- [4] E.TEATUM, K.A.GSCHNEIDNER JR. e J.T.WABER U.S.Atomic Energy Comm.Rept. LA - 2345 (Los Alamos Sci.Lab.) , 1960
- [5] W.B.PEARSON Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals , vol.2 , Pergamon Press , Oxford , 1967
- [6] A.R.MIEDEMA J.Less-Common Met. 46 , 67 , 1976
- [7] E.S.MACHLIN , in Theory of Alloy Phase Formation, L.D.BENNETT , ed. Metallurgical Soc. AIME 1979 p.127
- [8] A.R.MIEDEMA Philips tech.Rev.33, No.6, 149 , 1973
- [9] A.R.MIEDEMA e F. VAN DER WOUDE Physica 100B , 145 , 1980
- [10] A.R.MIEDEMA e A.K.NIESSEN Physica 114B , 367 , 1982
- [11] F. VAN DER WOUDE e A.R.MIEDEMA Solid State Communications 39 , 1097 , 1981
- [12] V.L.MORUZZI, C.D.GELATT e A.R.WILLIAMS private communication , 1981
- [13] L.BREWER e P.R.WENGERT Met.Trans. 4 , 83 , 1973
- [14] F.R. DE BOER, W.H.DIJKMAN, W.C.M.MATTENS e A.R.MIEDEMA J.Less-Common Metals 64 , 241 , 1979
- [15] M.C.M.MATTENS , thesis , University of Amsterdam , 1980

- [16] A.R.MIEDEMA J.Less-Common Metals 46 , 167 , 1976
- [17] J.L.MEIJERING Acta met. 14 , 251 , 1966
- [18] J.M.McDAVID e S.C.FAIN JR. Surface Sci.52 , 161 , 1975
- [19] R.BOOM, F.R. DE BOER e A.R.MIEDEMA J.Less Common  
Met. , submitted (1976)
- [20] A.R.MIEDEMA Philips tech. Rev. 33 , No.7 , 196 , 1973
- [21] A.R.MIEDEMA, F.R. DE BOER e P.F. DE CHATEL J.Phys.F :  
Metal Phys. 3 , 1558 , agosto 1973
- [22] A.R.MIEDEMA, R.BOOM e F.R. DE BOER J.Less-Common Met. ,  
41 , 283 , 1975
- [23] A.R.MIEDEMA Philips tech. Rev. 36 , No.8 , 217 , 1976
- [24] A.R.MIEDEMA F.R. DE BOER E R. BOOM Physica 103B ,  
67 , 1981
- [25] F.R.DE BOER, R. BOOM e A.R.MIEDEMA Physica 113B ,  
18 , 1982