

# UM MODO DE MACLAÇÃO POSSÍVEL NA FASE $\epsilon$ DA LIGA Cu-Sb <sup>(1)</sup>

MICHIYASU DOI <sup>(2)</sup>

## RESUMO

*O autor encontrou somente um plano de simetria, a saber ( $\bar{1}\bar{2}10$ ), no super-reticulado da fase  $\epsilon$  da liga Cu-Sb, supondo uma distribuição ideal de 8 átomos de Sb<sup>3</sup>. Esse plano de simetria coincide com o plano de cisalhamento e é perpendicular ao plano de maclação ( $10\bar{1}1$ ) da macla que foi predita para um reticulado exagonal de relação 0.7947, em trabalho anterior<sup>1</sup>. O autor supôs assim a macla ( $10\bar{1}1$ ) na fase  $\epsilon$  e discutiu os movimentos atômicos correspondentes. A possibilidade de ocorrerem tais maclas parece pequena, cerca de 1/6 (ou menos) da possibilidade de ocorrer a macla do tipo ( $10\bar{1}2$ ) do reticulado hexagonal denso comum. R. W. Cahn confirmou que não há possibilidade de se formar macla num cristal ordenado de Fe<sub>3</sub>Al. Com base nisto, o autor supôs certas condições geométricas para a maclação nos super-reticulados.*

## 1. INTRODUÇÃO

Em trabalho anterior<sup>1</sup>, o autor previu que, se alguma macla se formar num reticulado hexagonal com relação  $c/a=0,795$ , ela terá os índices  $K_1 = (10\bar{1}1)$ ;  $K_2 = (10\bar{1}1)$ ;  $\eta_1 = [\bar{1}012]$  e  $\eta_2 = [10\bar{1}2]$  e o plano de cisalhamento será ( $\bar{1}\bar{2}10$ ). Por outro lado a estrutura da fase  $\epsilon$  da liga-Cu-Sb é um super-reticulado

(1) Contribuição Técnica n.º 396. Apresentada ao XIV Congresso da ABM; Belo Horizonte, 1959. Ausente do País, em viagem de estudos, somente agora o Autor nos remeteu os originais.

(2) Membro da ABM. Físico da Seção de Físico Química Metalúrgica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas; anteriormente, do Laboratório Nishiyama da Universidade de Osaka (Japão).

hexagonal denso, de relação  $c/a = 0,7947$ . O autor discutirá a possibilidade geométrica da formação da macla prevista em tal liga.

## 2. ARRANJO ATÔMICO NA CÉLULA UNITÁRIA DA FASE $\epsilon$ DA LIGA Cu-Sb

Osawa e Shibata<sup>2</sup> estudaram a fase  $\epsilon$  da liga Cu — 30,52% Sb, e mediram os parâmetros do reticulado:  $a_{\epsilon} = 10,836 \text{ \AA}$ ;  $c_{\epsilon} = 8,611(2) \text{ \AA}$ , dando  $c_{\epsilon}/a_{\epsilon} = 0,794(7)$ . Levando em consideração o pêsso específico medido, êsses autores concluíram que a célula unitária contém 45 átomos de Cu e 9 de Sb. Concluíram êles que: 1.º) a fase  $\epsilon$  possui uma célula unitária com os eixos  $a$  e  $c$  quádruplo e dôbro respectivamente dos homônimos da célula hexagonal densa simples de parâmetros  $a = 2,709(0) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,305(6) \text{ \AA}$  e relação  $c/a = 1,589(4)$  daqui por diante chamada célula componente); 2.º) Se o reticulado da fase fosse hexagonal denso ideal, a célula unitária conteria 64 átomos ao invés de 54. Ela se aproxima, entretanto, da ideal.

Recentemente, Boettcher e Thun<sup>3</sup> observaram uma linha de difração nítida do super-reticulado da fase  $\epsilon$ , com distância interplanar igual a  $3,16 \text{ \AA}$ , e supuseram uma distribuição de 8 átomos de antimônio na célula do super-reticulado. A fig. 1 mostra tal distribuição feita em planos  $(0\bar{2}22)_{\epsilon}$  onde o índice “ $\epsilon$ ” denota referência à célula total, com relação  $c_{\epsilon}/a_{\epsilon} = 0,794(7)$ . Parece que o super-reticulado tem sua origem na porção homopolar das forças de ligação dos átomos de Sb, tendo êstes sua distância aumentada para  $3,82 \text{ \AA}$ .

Como, entretanto, a célula contém mais de 8 átomos, aqueles autores supuseram que os excedentes podem ocupar posições em planos paralelos ao basal a alturas iguais a  $c/2$  e  $c$  ou  $c/4$  e  $3c/4$ . Além disso supuseram êles que os vazios podem se arranjar ordenadamente, por exemplo nos planos  $(2022)_{\epsilon}$ , os quais se alternam com os planos  $(10\bar{1}1)_{\epsilon}$  ocupados pelos átomos de Sb, como se pode ver pela fig. 1. Todavia, as posições corretas dos vazios permanecem desconhecidas.

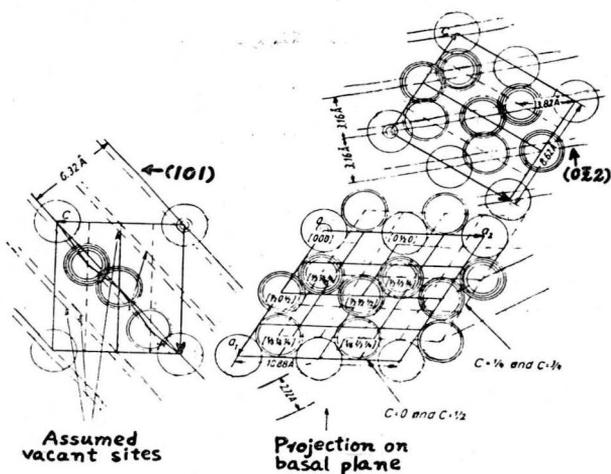


Fig. 1 — Distribuição ideal de 8 átomos de Sb na célula do super-reticulado da fase  $\epsilon$  da liga Cu-Sb.<sup>2</sup>

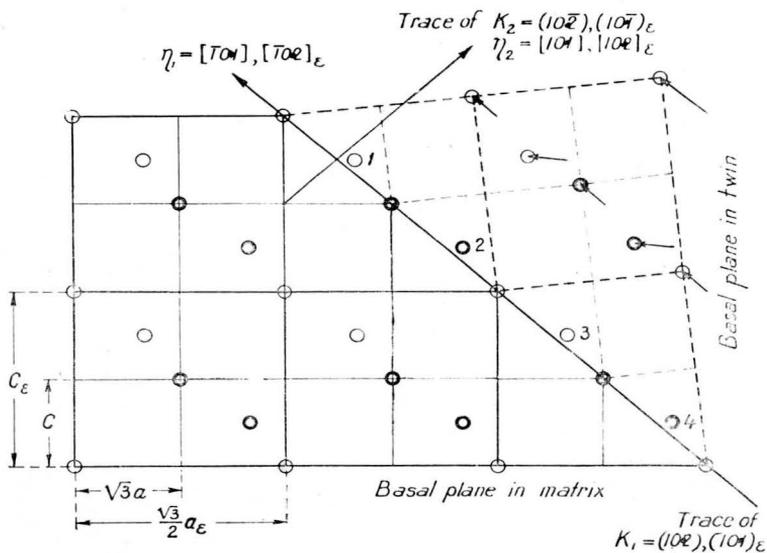


Fig. 2 — Projeção de átomos de Sb sobre o plano de cisalhamento  $(1210)_\epsilon$  e respectivos movimentos na maclação na fase  $\epsilon$  da liga Cu-Sb. Círculos em linha fina e grossa representam átomos de Sb situados respectivamente sobre, acima e abaixo do plano de cisalhamento (plano da figura).

### 3. MOVIMENTOS DOS ÁTOMOS NA MACLAÇÃO

Consideraremos agora a macla predita para a fase  $\epsilon$  como segue:  $K_1 = (10\bar{1}1)_\epsilon$ ;  $K_2 = (10\bar{1}1)_\epsilon$ ;  $\eta_1 = [\bar{1}012]_\epsilon$  e  $\eta_2 = [\bar{1}012]_\epsilon$ .

Suponhamos por simplicidade a distribuição ideal dos átomos de Sb como indica a fig. 1. Vê-se por essa figura que só há um plano de simetria,  $(\bar{1}2\bar{1}0)_\epsilon$ , dentre os que pertencem à família  $\{\bar{1}2\bar{1}0\}_\epsilon$ , no que concerne aos arranjos dos átomos de Sb, bem como dos de Cu. Segue-se daí que êle pode vir a ser o plano de cisalhamento da macla acima.

A fig. 2 mostra a projeção de átomos de Sb sôbre o plano de cisalhamento,  $(\bar{1}2\bar{1}0)_\epsilon$ , e os respectivos movimentos ocorridos durante a maclação e alí indicados por flechas. Os movimentos de tais átomos são semelhantes àqueles que ocorrem no sistema hexagonal denso, como por exemplo em Zr.

No modelo ideal acima supõe-se que tanto os átomos de Cu como os de Sb se situam em posições corretas do reticulado hexagonal denso, de acôrdo com a hipótese de Boettcher e Thun<sup>3</sup>. Segue-se daí que os átomos de Cu se deslocarão para suas novas posições da mesma maneira que os de Zr que possui relação axial 1,589(5), praticamente igual à da célula componente da fase  $\epsilon$ . Na fig. 2 os índices de maclação sem sub-índices se referem a esta célula componente.

Consideremos agora o arranjo dos átomos no contôrno da macla da fase  $\epsilon$ . Thompson e Millard<sup>4</sup> sugeriram um arranjo no contôrno de macla em cádmio representado na fig. 3. Êste foi obtido por um ou dois pequenos reajustamentos de posições atômicas das duas metades do reticulado junto ao plano comum  $(10\bar{1}2)$ , com o fito de estabelecer a simetria do contôrno de macla e de aliviar as discordâncias mais evidentes.

Se o arranjo de átomos acima for realizado, os átomos de Sb viriam para a mesma interface de macla como indica a fig. 2; como conseqüência, a ordem e ligação de átomos sofreriam quaisquer mudanças no contôrno da macla. Pode-se perguntar se tais irregularidades estruturais locais podem ser toleradas

na maclação de compostos de ligação eletrônica, como é o caso da fase  $\epsilon$  da liga Cu-Sb, que é um estado ordenado em toda a faixa de temperatura.

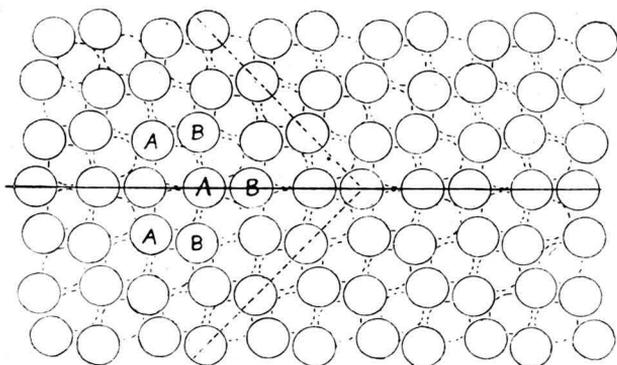


Fig. 3 — Arranjo dos átomos no plano de maclação no reticulado hexagonal denso de Cd. A linha cheia é o traço do plano de maclação  $(10\bar{1}2)$ , e as linhas pontilhadas são os traços dos planos basais no plano de cisalhamento  $(1\bar{2}10)$  que coincide com o plano da figura.<sup>4</sup>

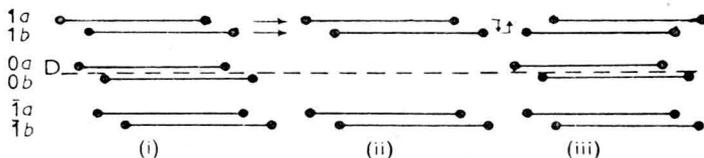


Fig. 4 — Mecanismo de troca e arranjo final dos átomos na maclação de um reticulado múltiplo constituído por pares de planos separados por estreito vazio. A linha tracejada representa a interface da macla hipotética.<sup>5</sup>

Jaswon e Dove<sup>5</sup> sugeriram uma outra possibilidade de arranjo atômico no contorno da macla em reticulados múltiplos, como é o caso do hexagonal denso. A fig. 4 mostra este arranjo, onde a interface de macla é indicada por uma linha tracejada e é o plano hipotético especular a meia distância entre os pares  $0a$  e  $0b$  separados por pequeno espaço.

Após a maclação, os planos  $0a$  e  $0b$  moveram-se para posições de compromisso entre matriz e macla, mas o equilíbrio

de empilhamento dêstes planos é seguramente mantido. Em consequência, a energia do contôrno da macla pode ser atribuída principalmente aos desacordos entre os planos vizinhos largamente distanciados 0b, 1a e 0a, 1b, tal como foi sugerido por aqueles autores.

O arranjo de átomos acima descrito parece mais plausível do que o representado na fig. 3, dada a manutenção do estado ordenado no contôrno da macla.

#### 4. DISCUSSÃO

No parágrafo precedente o autor sugeriu um modo possível de maclação na fase  $\epsilon$  da liga Cu-Sb, supondo a distribuição ideal de 8 átomos de Sb na célula unitária, tal como foi sugerido por Boettcher e Thun<sup>3</sup>. Como ficou descrito no item 2, a célula unitária contém realmente 9 átomos de Sb e, portanto, pequenos ajustamentos devem ser efetuados após o movimento da maclação. Além disso a célula unitária contém vazios cujas posições corretas permanecem desconhecidas. Por essa razão no presente trabalho êles foram ignorados.

Consideremos agora a possibilidade de se detectar maclas de tipo considerado. Como descrito no item 2, somente o plano  $(12\bar{1}0)_\epsilon$  dentre os de sua família, é de simetria para o reticulado em discussão. Além disso, somente o plano  $(10\bar{1}1)_\epsilon$  pode ser plano de maclação dentre os de sua família, sendo perpendicular ao plano de cisalhamento. Por outro lado a macla da família  $\{10\bar{1}2\}$  pode se formar no sistema hexagonal denso de relação inferior a  $(3)^{1/2}$  somente quando deformada na direção próxima ao eixo  $c$ , como demonstraram Schmid e Boas<sup>6</sup>.

Considerando as restrições acima, parece que a macla sugerida dificilmente será detectada, sendo a probabilidade de sua formação cêrca de 1/6 da possibilidade da formação de macla no sistema hexagonal denso comum na família  $\{10\bar{1}2\}$ .

Finalmente, será discutida a formação de macla num cristal ordenado de  $Fe_3Al$ . Dado que esta liga possui estrutura cúbica de corpo centrado, consideraremos somente a macla da família  $\{112\}$ . R. W. Cahn confirmou que não há possibilidade de formação de macla neste super-reticulado. Êste fato parece sugerir a condição geométrica que deve ser satisfeita na maclação

dos super-reticulados, a saber, a necessidade de estabelecimento de simetria do contôrno da macla para tôdas as espécies de átomos componentes. A fig. 5 mostra que a condição acima não pode ser estabelecida neste super-reticulado.

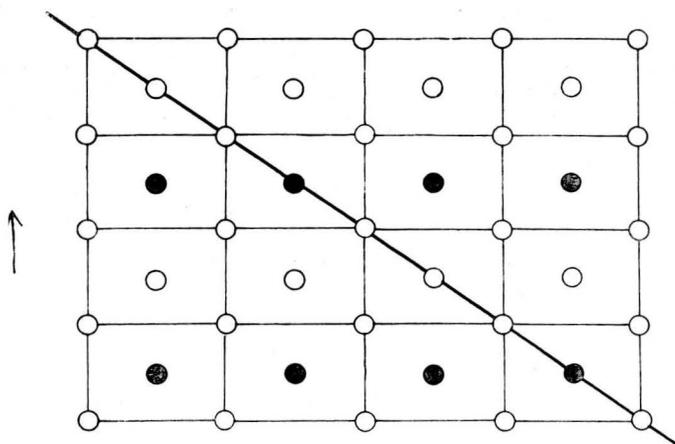


Fig. 5 — Projeção de átomos sôbre o plano  $(\bar{1}\bar{1}0)$  de um cristal ordenado de  $Fe_3Al$ . Os círculos vazios e cheios representam átomos de Fe e Al respectivamente; a linha cheia é o traço do plano  $(112)$ .

Uma outra razão que pode ser evocada é a seguinte: a ordem e ligação dos átomos pode sofrer quaisquer mudanças no contôrno da macla e é provável que tais irregularidades estruturais sejam intoleravelmente grandes na maclação de grande cisalhamento. Esta hipótese deve, todavia, ser posta à prova na liga ordenada FeAl, em cuja maclação a condição de simetria acima é satisfeita.

Ao contrário, a macla suposta na fase  $\epsilon$  da liga Cu-Sb envolve um pequeno cisalhamento  $(0,172)$ , comparável àquele que ocorre em Zr. Deve ser observado ainda que a fase  $\epsilon$  envolve ligação de natureza parcialmente homopolar, contrariamente aos super-reticulados das ligas Fe-Al.

#### AGRADECIMENTOS

O autor deseja expressar sua gratidão para com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, pelo apoio ao trabalho, e ao Eng. Jorge A. Cintra, pelo auxílio e conselho prestados.

BIBLIOGRAFIA

1. DOI, M. — Boletim da Associação Brasileira de Metais, vol. 15, n.º 57, pág. 655, 1959.
2. OSAWA, A. e SHIBATA, N. — Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ., vol. 28, pág. 1, 1939.
3. BOETTCHER, A. e THUN, R. — Z. a norg. Chem., vol. 283, pág. 26, 1956.
4. THOMPSON, N. e MILLARD, D. J. — Phil. Mag., vol. 43, pág. 422, 1952.
5. JASWON, M. A. e DOVE, D. B. — Acta Cryst., vol. 9, pág. 62, 1956; vol. 10, pág. 14, 1957.
6. SCHMID, E. e BOAS, V. — Plasticity of Crystals, págs. 96, 1950.